

## RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgra inż. Piotra Cyganowskiego pt. *Impregnowane suspensyjne kopolimery do sorpcji metali szlachetnych*

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska ma formę dopuszczoną Ustawą o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia z dnia 14 marca 2003 r. wraz z poprawkami (tekst ujednolicony, Dz.U. 2016 poz. 882), w szczególności z §13 p. 2, w którym jest mowa, że „Rozprawa doktorska może mieć formę (...) spójnego tematycznie zbioru artykułów opublikowanych lub przyjętych do druku w czasopismach naukowych (...)”. Na rozprawę składają się streszczenia w języku polskim i angielskim, sześć kopii artykułów naukowych o tematyce zgodnej z tytułem rozprawy, opublikowanych w międzynarodowych czasopismach naukowych (publikacje A-F), rozdział o tytule *Komentarz* liczący 23 str., oświadczenie promotor pracy oraz części zatytułowanej *Załączniki*. Załączniki zawierają oświadczenia współautorów publikacji A-F, deklarujące ich udziały autorskie, wykaz dorobku naukowego doktoranta obejmujący 15 artykułów opublikowanych lub zgłoszonych do opublikowania oraz rozdziału w monografii, których współautorem jest Doktorant. Ponadto wykaz dorobku obejmuje patent oraz dwa zgłoszenia patentowe z Jego udziałem autorskim oraz 15 wystąpień konferencyjnych. W tej części rozprawy zawarte są także informacje o udziale Doktoranta w projektach badawczych (5 projektów w tej w jednym z nich w roli kierownika) oraz inne informacje, m.in. o odbytym stażu naukowym, krajowej i międzynarodowej współpracy naukowej, a także o wyróżnieniach, uzyskanych przez Niego w trakcie realizacji pracy doktorskiej. Rozprawę zamykają kopie trzech kolejnych publikacji w znanych międzynarodowych czasopismach naukowych, w których Doktorant był „autorem korespondencyjnym”. Prace te były nieco luźniej związane tematycznie z tematyką rozprawy w porównaniu do artykułów A-F.

Moją ocenę pracy przedstawiam w trzech punktach:

1. Znaczenie i innowacyjność podjętej tematyki badawczej.

Prof. dr hab. inż. Henryk Galina, prof. zw. PRz, Katedra Technologii i Materiałoznawstwa Chemicznego

2. Sposób realizacji przyjętych zamierzeń i fachowość w doborze metod badawczych oraz interpretacji ich wyników.
3. Sposób zredagowania rozprawy.

Ad. 1. Współczesne technologie, w szczególności technologie informatyczne, a także nowoczesne rozwiązania techniczne, sprzyjające oszczędności energii, coraz szerzej sięgają do zasobów Ziemi, które występują w jej skorupie jedynie w ograniczonych ilościach. Dotyczy to głównie minerałów zawierających cenne metale, i to nie tylko te, które są zaliczane do grupy metali szlachetnych. Działania takie powodują, że metale, o których mowa, ulegają stopniowemu rozproszeniu, w większym stopniu, niż miało to miejsce w minionych epokach. Jako przykłady posłużyć mogą rosnące zapotrzebowanie na lit, nieodzowny w produkcji nowoczesnych akumulatorów, ind, niezbędny w wyświetlaczach i innych urządzeniach high-tech, metale szlachetne: rod, pallad, platynę, wykorzystywane jako katalizatory do masowego wytwarzania chemikaliów i zużywające się przechodząc do tych produktów w nieodzyskiwalnych ilościach piko- i femtogramowych, czy też złoto, kiedyś wykorzystywane głównie do wyrobu biżuterii, czyli wyrobów łatwych do ponownego przetworzenia, a dziś zużywane w dużej skali w formie ultracienkich przewodów w układach scalonych oraz innych elementach układów elektronicznych wysokiej integracji. We wszystkich tych zastosowaniach cenne metale występują w bardzo małym stężeniu, a więc niezbędne staje się opanowanie technik ich selektywnego wyodrębniania. Zagadnień recyklingu takich metali, zwłaszcza złota, dotyczy, jak rozumiem, recenzowana praca. Zawarty w niej cykl publikacji poświęcony jest syntezie i badaniu właściwości, w tym właściwości sorpcyjnych nowych sorbentów polimerowych wobec metali szlachetnych. Przedstawione w rozprawie publikacje są zatem ściśle związane z próbami opracowania syntezy materiałów, które mogą przysłużyć się do rozwiązania problemu odzysku cennych metali z odpadów zawierających, m.in. zużyte elementy elektroniczne. Tak podjęta tematyka badawcza jest, moim zdaniem, aktualna i wartościowa, a wynik przeprowadzonych badań uwieńczony został zgłoszeniami patentowymi dotyczącymi, jak rozumiem, metod wytwarzania sorbentów dedykowanych problemowi odzysku cennych metali w wydajny i selektywny sposób. Kluczową ideą przyjętą przez Autora rozprawy było wykorzystanie chlorku winylobenzylu do syntezy nośników polimerowych, monomeru, który w kopolimeryzacji z

monomerem sieciującym: diwinylobenzenem pozwolił na otrzymanie prekursorów, z których w jednej operacji podstawienia atomów chloru uzyskać można gotowy sorbent chelatujący. Kolejnym nowatorskim rozwiązaniem było opanowanie techniki wytwarzania porowatych sorbentów o strukturze typu rdzeń-otoczka. Cel ten osiągnął Autor wykorzystując komercyjne, porowate kopolimery styrenu i diwinylobenzenu jako nośniki, na których, lub raczej z wykorzystaniem których, wytworzona została warstwa powierzchniowa porowatego kopolimeru chlorku winylobenzylu i diwinylobenzenu. Scharakteryzował On także strukturę porowatą otrzymanych polimerów oraz wykazał, że, mimo braku wyraźnej granicy faz pomiędzy rdzeniem, a otoczką wskutek interpenetracji sieci polimerowych, stężenie grup czynnych w końcowych produktach wyraźnie potwierdza założoną budowę jonitów. Tak otrzymane nośniki typu rdzeń-otoczka zostały zmodyfikowane aminami o budowie gwarantującej możliwość tworzenia kompleksów z cennymi metalami, przy czym najlepsze wyniki uzyskał Autor stosując 1-(2-aminoetylo)piperazynę. Efektywność wykorzystania grup chlorometylowych, wprowadzonych podczas syntezy w procesie podstawienia chloru aminami, także była przedmiotem oceny. Z kolei Doktorant zbadał właściwości sorpcyjne otrzymanych anionitów polimerowych typu rdzeń-otoczka, wykazując, że kinetyka sorpcji złota na tych anionitach ma korzystniejszą charakterystykę w porównaniu z sorpcją na analogach otrzymanych bez udziału rdzenia. Autor badał także zdolność do sorpcji wybranych metali szlachetnych z roztworów modelowych oraz możliwość redukcji metali szlachetnych do nano i mikrocząstek przy użyciu swoich produktów. Szczególnie korzystne były zdolności sorpcyjne otrzymanych produktów wobec jonów złota, selektywnie i wydajnie wiązanych także mimo obecności w roztworze innych metali. Wreszcie Autor wykazał przydatność opracowanych przez Siebie materiałów do wyodrębniania złota z roztworów uzyskanych w wyniku ługowania elementów elektronicznych wodą królewską. Reasumując tę część recenzji uważam, że tematyka podjęta w pracy doktorskiej mgra inż. Piotra Cyganowskiego jest nowoczesna, aktualna i poszerza zakres wiedzy na temat technik recyklingu metali szlachetnych, proponując oryginalne i nowatorskie rozwiązania.

Ad. 2. Podczas realizacji zaplanowanych badań, w których, jak to zwykle bywa, podejmowanie poszczególnych działań wynikało z uzyskanych wcześniej wyników, na uwagę zasługują, moim zdaniem, następujące osiągnięcia i sukcesy Doktoranta. Po pierwsze za sukces uważam

opracowanie skutecznej metody impregnacji sorbentu Amberlite XAD-4 wraz z przeprowadzeniem polimeryzacji suspensyjnej, prowadzącej do otrzymania nośnika typu rdzeń otoczka. Niestety fotografie zamieszczone w publikacjach B i C nie ilustrują szczególnie wyraźnie problemów syntetycznych, z którymi musiał zmagać się Autor, ale moje własne doświadczenie na temat polimeryzacji suspensyjnej pozwala mi docenić Jego kunszt. Kolejnym osiągnięciem jest wykazanie, że jonity rdzeń-otoczka, mimo, że ich pojemność wymienna jest mniejsza, niż pojemność materiału otrzymanego z samego tylko kopolimeru chlorku winylobenzylowego i diwinylobenzenu, są łatwiejsze do modyfikacji aminami oraz wykazują korzystniejszą kinetykę sorpcji.

Wreszcie, na uwagę zasługuje szeroki zakres przeprowadzonych badań, wskazujących na dobre przygotowanie Doktoranta w wielu rozbieżnych dziedzinach technologii chemicznej: od syntezy i modyfikacji polimerów, poprzez badanie ich morfologii, fizykochemię procesów sorpcyjnych do analityki złożonych układów powstających wskutek ługowania elementów urządzeń elektronicznych. W swoich badaniach Doktorant korzystał z nowoczesnych metod badawczych. Zostały one prawidłowo, moim zdaniem, dostosowane do problemów, jakie musiał rozwiązywać. W szczególności, mimo napotkanych problemów udało mu się wykazać, że w proponowanej przez Doktoranta metodzie impregnacji porowatego sorbentu XAD-4 istotnie otrzymuje się produkty typu rdzeń-otoczka.

Wprawdzie wykorzystanie specjalistycznej aparatury i interpretacja wyników pomiarów nie mogą być zapewne przypisane w całości Doktorantowi, wszak zawsze wymaga to współpracy ze specjalistami, analiza oświadczeń współautorów załączonych publikacji świadczy, że dobór metod badawczych był w całości autorstwa zespołu Doktorant-Promotor.

Lektura każdej pracy naukowej poszerzającej istniejącą wiedzę nasuwa szereg dodatkowych pytań i sugestii. W odniesieniu do procesu kopolimeryzacji, nie doczytałem się informacji, czy Autor analizował współczynniki reaktywności chlorku winylobenzylowego w kopolimeryzacji z diwinylobenzenem, a także, czy obecność labilnego chloru w monomerze nie zakłóciła przebiegu polimeryzacji, np. opóźniając punkt żelowania mieszaniny. Być może mógłby na tej podstawie wyciągnąć wnioski na temat niejednorodności sieci polimerowej, jaka powstaje w procesie kopolimeryzacji. To z kolei mogło rzutować na dostępność grup chlorometylowych i stopień ich

podstawienia aminą. Także nasunęło mi się pytanie, czy wprowadzenie pewnej ilości styrenu, jako trzeciego monomeru zastosowanego podczas impregnacji XAD-4, nie mogło ułatwić tego procesu, a także, być może, zmodyfikować sieć polimeru w kierunku dalszej poprawy właściwości materiału.

Podsumowując tę część mojej oceny rozprawy mgra inż. Piotra Cyganowskiego stwierdzam, że z punktu widzenia fachowości realizowania pracy badawczej, spełnia On z nawiązką oczekiwania stawiane w tym zakresie kandydatom do stopnia naukowego doktora nauk chemicznych.

Ad. 3. Forma rozprawy przyjęta przez Doktoranta – zbiór zbliżonych tematycznie publikacji naukowych – w znacznej części ogranicza rolę recenzenta jako oceniającego Jego przygotowanie do pisania tekstów naukowych. Wynika to z faktu, iż załączone artykuły naukowe przeszły weryfikacje redakcyjne i wszelkie niedoskonałości oryginalnego tekstu zostały już usunięte. Z kolei komentarz do treści w nich zawartych, przygotowany przez Doktoranta, nie budzi żadnych zastrzeżeń. Jest zwięzły, dobrze skonstruowany i napisany. Całą rozprawę wyróżnia wszakże fakt, że wszystkie publikacje A-F stanowiące jej zasadniczą treść, a także kopie artykułów będących załącznikami 3-5 zostały napisane przez Doktoranta. We wszystkich jest On autorem „korespondencyjnym”. W mojej karierze zawodowej, podczas której byłem promotorem w ośmiu przewodach doktorskich i miałem przyjemność recenzować blisko 30 prac doktorskich, po raz pierwszy spotkałem się z takim bogactwem dorobku naukowego ocenianego Doktoranta, a zwłaszcza z faktem, iż dorobek ten został wypracowany w zasadzie przez Niego w całości. Mogę się wprawdzie „pryczepić” do wyboru czasopism o IF sięgającym jedynie ok. 2, ale wg Scopusa prace te były już cytowane 25 razy.

Z obowiązku recenzenta wspomnę jedynie, że w publikacji A, zapewne pierwszej pisanej przez Doktoranta, pierwszy akapit wstępu można było pominąć, jest on zbyt ogólny i nie wnosi istotnych informacji, a wspomniane już wcześniej rysunki 1 i 2 w pracy B i rys. 1 w pracy C są mało przejrzyste.

Te drobne uwagi, jak również przedstawione powyżej sugestie w żadnym razie nie obniżają mojej bardzo wysokiej oceny rozprawy przedłożonej do oceny i przygotowania doktoranta do pracy naukowej.

**Uważam, że przedstawiona do recenzji rozprawa z nawiązką spełnia ustawowe i zwyczajowe kryteria, jakie są stawiane tego typu opracowaniom. Dlatego z pełnym przekonaniem zwracam się do Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej o dopuszczenie mgra inż. Piotra Cyganowskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.**

Biorąc również pod uwagę znakomity i wyróżniający się dotychczasowy dorobek naukowy Doktoranta, umiejętność samodzielnego publikowania w międzynarodowych czasopismach naukowych i inne Jego osiągnięcia naukowe, także o charakterze praktycznym, wnoszę również o wyróżnienie rozprawy.

Rzeszów, 29 czerwca 2017 r.

KIEROWNIK KATEDRY  
Technologii i Materiałoznawstwa Chemicznego



Prof. dr hab. inż. Henryk Galina