

Lublin, 25.03.2024

RECENZJA

rozprawy doktorskiej Pana mgr. inż. Łukasza Stali
pt.: „Żywice poliamfolitowe pochodne polialkilenopoliamin i kwasu dimetylofosfinowego
oraz ich zastosowanie jako sorbentów kationów metali”

Ogólna charakterystyka rozprawy doktorskiej

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr. inż. Łukasza Stali zrealizowana na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej pod kierunkiem naukowym dr hab. inż. Izabeli Polowczyk, prof. uczelni oraz dr inż. Justyny Ulatowskiej dotyczy otrzymywania poliamfolitów pochodnych polialkilenopoliamin i kwasu dimetylofosfinowego oraz ich zastosowania jako sorbentów wybranych kationów metali. Uważam, że tematyka rozprawy doskonale wpisuje się w obszar aktualnych i ważnych problemów badawczych. Rozprawa doktorska Pana mgr. inż. Łukasza Stali została przygotowana w postaci monografii. To opracowanie, uwzględniające wyniki prac własnych, ma klasyczny, prawidłowy „układ”. Dysertacja liczy 148 stron, zawiera 30 tabel, 68 schematów, 9 wykresów, 165 pozycji literaturowych uporządkowanych w kolejności alfabetycznej. Tytuł rozprawy został sformułowany poprawnie i odpowiada przedstawionym wynikom badań. Kolejność rozdziałów oraz podział treści jest właściwy. Na początku opracowania Doktorant umieścił wprowadzenie oraz jasno sformułowany cel pracy z podziałem na etapy jego realizacji. Następnie Doktorant przedstawił kolejno przegląd literaturowy dotyczący poliamfolitów, wyniki i ich dyskusję, podsumowanie wyników i wnioski, stosowane procedury laboratoryjne, materiały i metody analityczne, spis literatury cytowanej w rozprawie oraz w Załączniku wykaz skrótów i symboli, a także dorobek naukowy.

Dorobek naukowy Doktoranta

Jak wynika z przedłożonej dokumentacji, Doktorant jest współautorem 6 publikacji naukowych znajdujących się w bazie Journal Citation Reports (4 z nich dotyczą dysertacji). Łączny Impact Factor prac jest wysoki i wynosi 44,413, co daje średni IF= 7,4 na pracę. Taki wynik jest imponujący. Bardzo bogaty jest również dorobek patentowy Doktoranta, bowiem



jest On współautorem 8 patentów i 6 zgłoszeń patentowych, z których jedno dotyczy dysertacji. Na uwagę zasługuje także fakt odbycia przez Doktoranta czteromiesięcznego stażu naukowego w ramach programu Erasmus+ w zespole hydrometalurgii przemysłowej prof. Samiego Virolainena w Lappeenranta University of Technology w Finlandii. Niestety Doktorant nie zamieszcza w pracy swojego dorobku konferencyjnego, który zapewne posiada. Podobnie jest z udziałem w projektach badawczych, które również nie zostały wymienione. Na udział Doktoranta wskazuje wykaz zgłoszeń patentowych, będących wynikiem pracy zespołowej w projektach badawczych pod kierunkiem dr. hab. inż. Mirosława Soroki, dr Magdaleny Klakocar-Ciepacz oraz dr. hab. inż. Piotra Falewicza.

Celowość podjęcia tematu badawczego

Recenzowana rozprawa dotyczy otrzymywania poliamfolitów pochodnych polialkiloamin i kwasu dimetylofosfinowego oraz zastosowania ich do wiązania wybranych kationów, a w szczególności Cu(II).

Zagadnienia związane z usuwaniem jonów czy też różnych związków są obszerną dziedziną, ale wciąż rozwijającą się. Stale prowadzone są badania w kierunku poszukiwania nowych, tańszych, bardziej wydajnych, efektywnych materiałów zdolnych do regeneracji i ponownego wykorzystania. Dlatego temat poszukiwania nowych sorbentów jest jak najbardziej na czasie. Dodatkowo wybór poliamfolitów, jako klasy polimerów na bazie kwasu dimetylofosfinowego i amin jest dobrym kierunkiem, ponieważ są to związki stosunkowo proste do syntezy, nie wymagają złożonych procesów i operacji jednostkowych. Ważny jest także fakt, że substraty do ich wytwarzania są łatwo dostępne i tanie, czyli kwas fosfinowy, formaldehyd oraz związki zawierające co najmniej dwie grupy aminowe. Ponadto te poliamfolity mogą być funkcjonalizowane dowolnymi podstawnikami, na przykład sulfonowymi, iminodiectowymi, karboksylowymi i fosfonowymi. Jak wynika z przedstawionego w części teoretycznej przeglądu stanu wiedzy i rynku poliamfolitów, są one stosowane głównie jako reagenty analityczne lub materiały do usuwania jonów metali w niewielkiej skali. Zatem zasadne było podjęcie takiego tematu rozprawy doktorskiej, aby



otrzymać w prostych syntezach w skali laboratoryjnej poliamfolity i wykazać ich możliwości aplikacyjne.

Ocena merytoryczna rozprawy doktorskiej

Doktorant dobrze przemyślał i zaplanował swoje działania wyodrębniając etapy pracy, w których uwzględnił wszystkie istotne punkty i kolejność ich realizacji zmierzając do wyznaczonego celu. Na wstępie dokonał przeglądu literatury dotyczącej wybranej tematyki, uzasadniając tym samym wybór tematu rozprawy doktorskiej. Doktorant przedstawił rys historyczny i przytoczył dane literaturowe dotyczące syntezy poliamfolitów począwszy od roku 1907. W kolejnym rozdziale Doktorant przedstawił przykłady otrzymywania poliamfolitów pochodnych polialkiloamin i kwasu dimetylofosfinowego, a także opisane w literaturze możliwości ich wykorzystania oraz charakterystykę. Zwrócił również uwagę na grupę poliamfolitów z podstawnikami aminowymi, fosfonowymi i karboksylowymi.

Rozdział 3.4. stanowi zwięzłą analizę literatury dotyczącą zastosowania poliamfolitów do usuwania kationów metali, w tym Cu(II). Odrębny rozdział Doktorant poświęca przeglądowi baz Espacenet oraz Chemical Abstract pod kątem aktualnego stanu wiedzy na temat syntezy i różnorodnego zastosowania poliamfolitów: jako flokulantów, środków odbarwiających i impregnatów do materiałów skórzanych, w technologiach oczyszczania ścieków, jako dodatki do gleby pełniące funkcję jej kondycjonerów, a także jako sorbenty jonów metali.

W części badawczej, na wstępie Doktorant umieszcza opis syntezy żywie poliamfolitowych oraz zebrane informacje na ich temat w tabelach. Otrzymanych zostało 19 różnych poliamfolitów. W dalszej części dysertacji kolejno przedstawiane są wyniki i ich interpretacja dotycząca praktycznego już wykorzystania otrzymanych poliamfolitów jako sorbentów przede wszystkim dla jonów miedzi, ale także kobaltu, wapnia i niklu. Doktorant analizuje wpływ różnych czynników na wielkość sorpcji: temperatury, stężenia początkowego, czasu kontaktu oraz obecności jonów współtowarzyszących. Otrzymane wyniki Doktorant porównuje z dwoma handlowymi polimerami: Puralite S950 i Lewatit S100. W podsumowaniu Doktorant stwierdza, że w prosty sposób otrzymał w skali laboratoryjnej i półtechnicznej

poliamfolity pochodne polialkilenopoliamin i kwasu dimetylofosfinowego oraz ich pochodnych, które skutecznie wiążą jony miedzi(II). Poliamfolity te charakteryzują się wysoką pojemnością i są zdolne do regeneracji. Zatem stawiany sobie cel Doktorant zrealizował w pełni.

Uwagi do redakcyjnej i merytorycznej strony rozprawy doktorskiej

Obowiązkiem recenzenta jest również wskazanie niedokładności, niejasności, błędów czy też fragmentów polemicznych, które występują w pracy. W treści rozprawy można doszukać się literówek, czy też błędów korektorskich, których nie będę przytaczać. Pozwolę sobie wymienić tylko najistotniejsze bądź dyskusyjne zagadnienia:

1. Dlaczego jony Cu(II) zostały wybrane do badań? Czy Doktorant kierował się tym, że uzyskał najwyższą efektywność otrzymanych poliamfolitów dla tych jonów?
2. Schemat 32 na stronie 32 – podpis sugeruje, że powinny być dwie struktury: poliamfolity ANKF-80 i ANKF-86, a jest jedna.
3. „Jednak w Espacenet nie znaleziono ani jednego dokumentu patentowego, który dotyczył poliamfolitów i kationów metali. Dlatego przeglądnięto wszystkie 113 dokumentów patentowych z Espacenet i wybrano tylko te, w których znaleziono również zastosowania dotyczące kationów metali” niezrozumiałe sformułowanie, czy są te dokumenty czy ich nie ma?
4. W tabeli 2 na stronie 45 i tabeli 3 na stronie 46 zamiast kropek powinny być przecinki w wartościach liczb dziesiętnych. Wartości pojemności jonowych dla poszczególnych poliamfolitów handlowych powinny zawierać wartość pH lub przedział pH, dla którego pojemności jonowe zostały wyznaczone.
5. W tabelach 4-7 użyto sformułowania „Liczność”, którego jednostką jest mol/kg, może lepiej brzmiało by po prostu „stężenie” lub „zawartość”.
6. Co Doktorant rozumie pod pojęciem „forma surowa” poliamfolitów lub „forma soli sodowej”, chyba „forma sodowa” poliamfolitów?

7. Moim zdaniem, wyniki dotyczące wiązania kationów Cu(II) przez poszczególne poliamfolity powinny znaleźć się w tekście pracy, a nie w załączniku. Ułatwiłoby to analizę danych i śledzenie tekstu dysertacji.
8. W tabelach 8-12 podpis kolumn jest niekompletny i niezrozumiały - co oznacza słowo: „Grup”. Co Doktorant rozumie pod określeniem „Zdolność wiązania” - czy jest to pojemność jonowa?
9. Strona 61 „... konieczność syntezy itermediatów” - proszę o wyjaśnienie zwrotu.
10. W tabeli 20 na stronie 66 zamiast zwrotu: „liczność odzyskanych kationów miedzi(II) [mmol]” może lepiej podać „procent odzysku [%]”
11. W tabeli 23 Doktorant używa „ C_{eq} ”, co odnosi się do stężenia równowagowego, a w tekście jest odniesienie do stężenia końcowego. Co Doktorant rozumie pod pojęciem stężenie końcowe? Z kolei we wzorze [1] $K_d = q_{Me}/C_{Me}$ Autor jako stężenie równowagowe stosuje oznaczenie C_e . Uważam, że należy ujednoczyć zapis i konsekwentnie go w całej pracy stosować. Podobnie jest z wykresem 7 i 8 - na jednym z nich jest stosowane C_{eq} w odniesieniu do stężenia kationów Cu(II), a na kolejnym C_t .
12. Doktorant używa określenia „Stopień związania kationów miedzi (R)”, co może kojarzyć się z siłą i trwałością wiązania jonów. Wydaje mi się, że może lepiej stosować „procent sorpcji” lub „procent usunięcia jonów miedzi”.

Podsumowanie

Uważam, że przedstawioną do recenzji rozprawę doktorską cechuje obszerny zakres zrealizowanych prac badawczych. Dysertacja posiada walory poznawcze i aplikacyjne. Wskazuje to na fakt, że wymagało to od Doktoranta dużego przygotowania merytorycznego, a także umiejętności w planowaniu i samodzielnym prowadzeniu pracy naukowej. Uzyskane wyniki zawierają elementy nowości naukowej, poszerzające naszą wiedzę z zakresu badań nad otrzymywaniem poliamfolitów i ich zastosowaniem do wiązania jonów miedzi. Zatem cel pracy został przez Doktoranta osiągnięty i praca posiada elementy nowości. Uwagi

i komentarze, jakie przedstawiłam w recenzji, mają charakter formalny lub polemiczny i nie zmieniają mojej pozytywnej opinii o przedstawionej mi do oceny rozprawie.

Wniosek końcowy

Uznając walory merytoryczne ocenianej dysertacji stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr. inż. Łukasza Stali spełnia wszystkie wymagania stawiane tego typu pracom, zgodnie z ustawą z dnia 20 lipca 2018 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki. Wnoszę zatem do Rady Dyscypliny Naukowej Inżynierii Chemicznej Politechniki Wrocławskiej o dopuszczenie Pana mgr. inż. Łukasza Stalę do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Dodatkowo, z uwagi na obszerny zakres prac badawczych, jakość uzyskanych wyników o wysokim poziomie naukowym, a także bogaty dorobek publikacyjny (8 patentów, 6 zgłoszeń patentowych, IF publikacji wynoszący 44,413) wnoszę o wyróżnienie ocenianej przeze mnie rozprawy doktorskiej Pana mgr. inż. Łukasza Stali.

Agnieszka Gładysz-Plaska