



Zachodniopomorski  
Uniwersytet Technologiczny  
w Szczecinie

**WYDZIAŁ TECHNOLOGII I INŻYNIERII CHEMICZNEJ**  
Katedra Inżynierii Materiałów Katalitycznych i Sorpcyjnych

**Kierownik prof. dr hab. inż. Beata Michalkiewicz**

Szczecin, 19.12.2024 r.

**Recenzja rozprawy doktorskiej Pana mgr. inż. Krzysztofa Jana Legawca  
|pt.: „Nanostruktury celulozy jako modyfikatory właściwości granic międzyfazowych w  
układach dyspersyjnych zawierających drobne cząstki ciała stałego” wykonanej pod  
kierunkiem dr hab. inż. Izabeli Polowczyk, prof. uczelni oraz dr. inż. Mateusza  
Kruszelnickiego**

Podstawą opracowania recenzji jest uchwała nr 35/3/RDND05/2024-2028 Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Chemiczna z dnia 13 listopada 2024 r. w sprawie wyznaczenia recenzentów w postępowaniu w sprawie nadania stopnia doktora w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych, w dyscyplinie inżynieria chemiczna Panu mgr. inż. Krzysztofowi Legawcowi.

Recenzowana rozprawa doktorska mgr. inż. Krzysztofa J. Legawca przedstawia nowatorskie badania nad zastosowaniem aminowanych nanostruktur celulozy w procesach flotacji i flokulacji drobnych cząstek mineralnych. Praca powstała na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej, pod opieką dr hab. inż. Izabeli Polowczyk, prof. uczelni oraz dr. inż. Mateusza Kruszelnickiego.

W ciągu ostatnich dziesięcioleci, w wyniku dynamicznego postępu technologicznego, rozwoju przemysłu oraz zaostrzenia przepisów środowiskowych, zaszły istotne zmiany w podejściu do pozyskiwania i separacji surowców. Kluczowym wyzwaniem stało się nie tylko zapewnienie dostępu do odpowiednich substancji chemicznych, ale również optymalizacja procesów ich wydzielania z uwzględnieniem ekonomicznych i ekologicznych aspektów działalności przemysłowej.



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie  
Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej  
Katedra Inżynierii Materiałów Katalitycznych i Sorpcyjnych  
ul. K. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin  
tel. 91 449 42 47, e-mail: beata.michalkiewicz@zut.edu.pl

Rosnące globalne zapotrzebowanie na metale i surowce mineralne, wynikające z gwałtownego rozwoju infrastrukturalnego oraz technologicznego, prowadzi do konieczności eksploatacji złóż o coraz niższej zawartości pożądaných minerałów. Surowce te charakteryzują się często znacznym rozproszeniem mineralizacji, co wymusza stosowanie zaawansowanych procesów rozdrabniania i mielenia. Celem tych działań jest uwolnienie cennych składników mineralnych i umożliwienie ich dalszej separacji. W efekcie powstają jednak zawiesiny wodne, które ze względu na wyjątkowo drobny rozmiar cząstek ciała stałego charakteryzują się wysoką stabilnością i znaczną trudnością w ich zagęszczaniu oraz oczyszczaniu.

Procesy separacyjne, takie jak flotacja, napotykaą w związku z tym liczne ograniczenia. Flotacja, będąca jednym z kluczowych procesów wzbogacania rud, jest najbardziej efektywna dla cząstek o odpowiednich rozmiarach – zbyt małe drobiny ciała stałego mają bowiem niewielkie prawdopodobieństwo kolizji z pęcherzykami gazu, co znacząco obniża skuteczność formowania agregatów flotacyjnych. Problem ten staje się jeszcze bardziej złożony w kontekście współczesnych wymagań wydajnościowych oraz ograniczeń środowiskowych, które obligują przemysł do minimalizacji zużycia wody, energii i reagentów chemicznych.

Odpowiedzią na te wyzwania są nowoczesne technologie i metody usprawniające procesy separacji. Współczesne badania koncentrują się na opracowywaniu innowacyjnych technik, takich jak modyfikacja właściwości powierzchniowych cząstek stałych czy zastosowanie zaawansowanych reagentów flotacyjnych o selektywnym działaniu.

Wykorzystanie do tego celu polimerów syntetycznych i związków powierzchniowo czynnych budzi poważne obawy środowiskowe. Wiele z nich charakteryzuje się trudną biodegradowalnością i potencjalną toksycznością dla organizmów wodnych i lądowych, co stawia pod znakiem zapytania ich długofalowe stosowanie w kontekście zrównoważonego rozwoju. W obliczu rosnących wymogów legislacyjnych oraz społecznych nacisków na ograniczenie negatywnego wpływu przemysłu na ekosystemy, konieczne jest poszukiwanie bardziej ekologicznych i przyjaznych alternatyw dla tradycyjnych reagentów chemicznych.

Praca doktorska Pana mgr. inż. Krzysztofa J. Legawca stanowi próbę rozwiązania tego problemu poprzez zastosowanie biopolimerów, które są obecnie uznawane za jedne z najbardziej obiecujących materiałów w kontekście zrównoważonego rozwoju i ochrony środowiska. Przede wszystkim charakteryzują się wysoką biodegradowalnością. Nie mniej istotną cechą struktur o rdzeniu biopolimerowym jest odnawialność surowcowa. Biopolimery, takie jak celuloza, skrobia, chitozan czy alginian, pochodzą z roślin, glonów lub



mikroorganizmów, co sprawia, że ich produkcja nie wyczerpuje zasobów nieodnawialnych i wpisuje się w ideę gospodarki o obiegu zamkniętym. W porównaniu z konwencjonalnymi materiałami opartymi na polimerach petrochemicznych, które są produktem wyczerpujących się złóż kopalnych, biopolimery stanowią ekologiczną alternatywę. Struktury biopolimerowe można funkcjonalizować, aby dostosować je do specyficznych zastosowań. Dzięki temu zyskują nowe właściwości, takie jak hydrofobowość, czy zdolność adsorpcji różnych substancji.

Badania wskazują, że biodegradowalne nanostruktury celulozowe, ze względu na swoje unikalne właściwości, takie jak wysoka powierzchnia właściwa, stabilność mechaniczna i możliwość funkcjonalizacji powierzchni, mogą stanowić skuteczne flokulanty do agregacji drobnych cząstek stałych. Poprzez odpowiednie modyfikacje chemiczne, nanoceluloza może zyskać właściwości umożliwiające efektywne oddziaływanie z minerałami, co zwiększa skuteczność procesu separacji. Doniesienia naukowe wskazują na możliwość wykorzystania nanostruktur celulozowych jako ekologicznych kolektorów flotacyjnych, które mogą zastąpić tradycyjne surfaktanty.

Celem rozprawy przedstawionej do recenzji było opracowanie sposobu wytwarzania i zbadanie wpływu aminowanych nanostruktur celulozy o kontrolowanej hydrofobowości i stopniu podstawienia aminami alifatycznymi na przebieg procesów flokulacji i flotacji drobnych cząstek kwarcu oraz pirytu. Autor skupił się na zbadaniu wpływu aminowanych nanostruktur celulozy na układy dwu- i trójfazowe, aby wskazać potencjalne kierunki zastosowań w procesach flokulacji i flotacji.

Sformułowano dwie hipotezy badawcze:

H1: Aminowane nanostruktury celulozy zwiększają stopień usunięcia drobnych cząstek mineralnych z zawiesin

H2: Aminowane nanostruktury celulozy mogą skutecznie modyfikować stan granic fazowych w układzie faz gaz – ciało stałe – ciecz, zwiększając efektywność flotacji drobnych cząstek ciała stałego.

Praca doktorska liczy 164 strony (wliczając prezentację dorobku). Składa się z trzech zasadniczych części: części literaturowej, celu pracy oraz części doświadczalnej. Części te poprzedza wprowadzenie pozwalające czytelnikowi na szybkie zapoznanie się z tematyką pracy. Autor oparł się na ponad dwustu pozycjach literaturowych, głównie anglojęzycznych. Literatura jest bardzo aktualna. Kilka pozycji zostało opublikowanych w 2024 roku. W części literaturowej Autor przybliżyli wszystkie istotne zagadnienia, niezbędne z punktu widzenia prowadzonych badań. Opisał rolę procesów agregacyjnych drobnych cząstek ciała stałego we



Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie  
Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej  
Katedra Inżynierii Materiałów Katalitycznych i Sorpcyjnych  
ul. K. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin  
tel. 91 449 42 47, e-mail: beata.michalkiewicz@zut.edu.pl

współczesnym przemyśle, w tym flok-flotację. Przedstawił kierunki poszukiwania alternatyw dla konwencjonalnych odczynników agregacyjnych ze szczególnym uwzględnieniem nanostruktur. Zapoznał czytelnika z metodami modyfikacji powierzchniowej włókien celulozy. Na koniec omówił podstawy fenomenologiczne procesów agregacyjnych i termodynamiki układów dyspersyjnych, a mianowicie: zwilżanie powierzchni, energię powierzchniową ciała stałego, oddziaływania między cząstkami w układach koloidalnych. W krótkiej części zatytułowanej cel pracy przedstawił zasadniczy cel pracy, trzy cele główne oraz bardziej szczegółowe cele cząstkowe.

W części doświadczalnej zostały bardzo dokładnie opisane metody syntezy celulozy 2,3-dialdehydowej oraz jej redukcji do formy aminowej. Przedstawiony został zastosowany w badaniach plan eksperymentu. Otrzymane materiały, a także stosowane minerały zostały scharakteryzowane licznymi metodami: spektrometria dynamicznego rozpraszania światła, transmisyjna mikroskopia elektronowa, spektroskopia rozproszonego odbicia w zakresie środkowej podczerwieni, spektroskopia jądrowego rezonansu magnetycznego, rentgenowska dyfraktometria proszkowa, sorpcja azotu w temperaturze 77 K, fluorescencyjna spektrometria rentgenowska z dyspersją energii. Doktorant przeprowadził również badanie potencjału elektrokinetycznego (potencjału dzeta), gęstości właściwej metodą piknometryczną, rozkładu wielkości cząstek. Zastosowanie tak dużej liczby technik wymagało od doktoranta dużej wiedzy teoretycznej, a także praktycznej niezbędnej przy interpretacji otrzymanych wyników. Należy dodać, że oprócz charakterystyki materiałów celulozowych oraz minerałów zostały przeprowadzone badania dotyczące flotacji i flokulacji.

Utlenianie celulozy prowadzono z wykorzystaniem z nadjodanu sodu stosując wcześniej opisany plan eksperymentu. Zmiennymi były temperatura, czas oraz stosunek molowy nadjodanu sodu do liczności anhydroglukozy. Na podstawie analizy literatury zaproponowano odpowiednie ich wartości. Zostały przedstawione modele opisujące wydajność i zawartość aldehydów na podstawie tych parametrów. Do syntezy form aminowych celulozy wytypowano materiały o zawartości aldehydów wynoszącej około 1,5, 3,0 oraz 4,5 mmol·g<sup>-1</sup>. W wyniku redukcji grup aldehydowych otrzymano celulozy 2,3-dietylo-, -dibutylo- oraz -diheksyloaminowane, czyli w sumie 9 materiałów. Materiały te były również charakteryzowane z wykorzystaniem technik wymienionych powyżej.

Zastosowano je do badania procesów agregacyjnych w układzie dwufazowym (ciecz-ciało stałe) w wykorzystaniem kwarcu i pirytu. Wykazano, że wprowadzenie aminowanych nanostruktur celulozy do zawiesin zawierających drobne cząstki kwarcu i pirytu, skutkuje zmianą w stabilności tych układów. Skuteczność tego procesu zależy od pH środowiska,



długości alkilowego łańcucha przyłączonego do nanostruktury biopolimeru, stopnia podstawienia odpowiednią aminą, dawki nanostruktur. Stwierdzono również wpływ tych samych parametrów na wielkości agregatów cząstek pirytu i kwarcu.

Doktorant przeprowadził również badania procesów agregacyjnych w układzie trójfazowym gaz-ciecz-ciało stałe, czyli określił wpływ aminowanych nanostruktur celulozy na modyfikację granic fazowych w układzie trójfazowym. Stwierdził, że spadek napięcia powierzchniowego ma miejsce tylko przy wysokim stężeniu aminowanych nanostruktur celulozy ( $1,0 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) oraz, że wraz z długością łańcucha alkilowego do 6 węgli zdolność do redukcji napięcia powierzchniowego nieco rośnie.

Aby ocenić potencjalne zastosowanie aminowanych nanostruktur celulozy jako odczynników flotacyjnych zbadał odpowiedź flotacyjną układów zawierających kwarc oraz piryt. W przypadku kwarcu największy uzysk wynosił 56,4%, a pirytu 78,2%. Dla każdego z minerałów najbardziej korzystne okazało się zastosowanie innej struktury celulozowej i innego stężenia. Analiza kąta pokrycia pęcherzyka oraz kąta zwilżania wskazała, że dodatek większości aminowanych nanostruktur celulozy bez względu na ich stężenie powodował podwyższenie tych wartości, co jest korzystne w kontekście flotacji.

Przedstawiona do recenzji praca doktorska stanowi bogaty materiał badawczy. Zauważyłam też kilka błędów czy niedociągnięć.

Wbrew temu co twierdzi Autor w tabeli 5.3 zabrakło wartości powierzchni właściwej dla kwarcu i pirytu. Skoro zbadano przebieg izoterm sorpcji azotu należałoby krótko skomentować jaki jest to typ izotermy, na co taki przebieg wskazuje oraz podać całkowitą objętość porów. Podpis osi x na rysunku 5.7 nie jest poprawny.

Na rysunku 5.8 przedstawiono sygnały pochodzące od wzorców kwarcu oraz pirytu, zabrakło jednak informacji o numerach odpowiednich kart JPDS (Joint Powder Diffraction Standards) czy może nowszych PDF (Powder Diffraction File).

Zasadnym byłoby zamieścić wyniki eksperymentów zrealizowanych zgodnie z podanym w tabeli 5.1 planem doświadczeń.

Przypuszczam, że w tabeli 6.5 wartości wahające się od 1,45 do 4,54 to zawartości aldehydów, a nie jak podano wydajność. Natomiast wartości oscylujące wokół 80 to wartości wydajności reakcji.

Mimo kilku krytycznych uwag pracę doktorską mgr. inż. Krzysztofa Jana Legawca oceniam bardzo dobrze. Doktorant osiągnął postawione sobie cele badawcze. Opracował bardzo dobrze sposób wytwarzania aminowanych nanostruktur celulozy. Zbadał wpływ aminowanych nanostruktur celulozy o kontrolowanej hydrofobowości i stopniu podstawienia



aminami alifatycznymi na przebieg procesów flokulacji i flotacji drobnych cząstek kwarcu oraz pirytu. Tym samym zrealizował również trzy cele główne:

- otrzymał aminowane nanostruktury celulozy o kontrolowanych właściwościach
- zbadał wpływ aminowanych nanostruktur celulozowych na procesy agregacyjne w układzie dwufazowym ciec-z-ciało stałe
- zbadał wpływ aminowanych nanostruktur celulozy na układ trójfazowy gaz-ciec-z-ciało stałe.

Sformułowane na wstępie dwie hipotezy badawcze zostały potwierdzone. Doktorant wykazał, że otrzymane aminowane nanostruktury celulozy skutecznie zwiększają efektywność przyczepiania się zagregowanych cząstek kwarcu i pirytu do pęcherzyków gazu, co w konsekwencji prowadzi do poprawy ogólnej wydajności procesu flotacji. Dzięki systematycznie przeprowadzonym badaniom uzyskana została nowa perspektywa dotycząca wpływu badanych struktur na właściwości granic międzyfazowych.

Dorobek naukowy mgr. inż. Krzysztofa J. Legawca liczy sześć współautorskich publikacji w czasopismach znajdujących się w wykazie czasopism naukowych i recenzowanych materiałów z konferencji międzynarodowych. W trzech z nich mgr inż. Krzysztof J. Legawiec jest pierwszym autorem. Jest również współautorem czterech rozdziałów w monografiach naukowych. Wziął czynny udział w dwunastu konferencjach naukowych oraz pięciu projektach badawczych, w tym jednego z nich był kierownikiem. Jest również współautorem trzech opracowań technologicznych dla otoczenia społeczno-gospodarczego. Odbył cztery staże badawcze, w tym jeden zagraniczny.

Rozprawa doktorska mgr. inż. Krzysztofa J. Legawca jest pracą o istotnych walorach naukowych i praktycznych. Autor wykazał się solidną znajomością zagadnień teoretycznych związanych z tematem pracy oraz umiejętnościami w zakresie planowania i realizacji eksperymentów, jak również analizy uzyskanych rezultatów. Dzięki szeroko zakrojonym badaniom osiągnął zamierzony cel naukowy. Praca doktorska wnosi oryginalne rozwiązania do dyscypliny inżynieria chemiczna, szczególnie w obszarze syntezy aminowanych nanostruktur celulozy i ich właściwości. Praca wnosi również istotny wkład w rozwój zrównoważonych technologii separacyjnych, oferując innowacyjne rozwiązanie w postaci aminowanych nanostruktur celulozy. Wyniki badań są obiecujące zarówno dla zastosowań przemysłowych, jak i dalszych eksploracji naukowych.

Podsumowując stwierdzam, że przedłożona do recenzji rozprawa doktorska spełnia warunki określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2023 r., poz. 742 z późn. zm.), wnioskuję zatem do Rady Dyscypliny



Naukowej Inżynierii Chemicznej Politechniki Wrocławskiej o dopuszczenie Pana mgr. inż. Krzysztofa J. Legawca do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Ponadto, biorąc pod uwagę bardzo pozytywną ocenę zamieszczoną powyżej, znaczny dorobek publikacyjny oraz fakt, że praca doktorska Pana mgr. inż. Krzysztofa J. Legawca prezentuje nowe, autorskie rozwiązania technologiczne w dyscyplinie inżynierii chemicznej mające znaczenie naukowe i potencjalne technologiczne zwracam się do Rady Dyscypliny Naukowej Inżynierii Chemicznej Politechniki Wrocławskiej z wnioskiem o wyróżnienie.

Michelle

