

Lublin, 13.01.2025 r.

Recenzja**rozprawy doktorskiej Pana mgr. inż. Krzysztofa Legawca
pt. „Nanostruktury celulozy jako modyfikatory właściwości granic międzyfazowych
w układach dyspersyjnych zawierających drobne cząstki ciała stałego”**

Praca została wykonana pod kierunkiem dr hab. inż. Izabeli Polowczyk, prof. uczelni jako promotora oraz dr. inż. Mateusza Kruszelnickiego jako promotora pomocniczego w Katedrze Inżynierii Procesowej i Technologii Materiałów Polimerowych i Węglowych na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej.

Globalne zmiany klimatyczne oraz wyczerpywanie się zasobów surowców mineralnych, sprawia, że nieustannie udoskonala się rozwiązania i technologie, które w skuteczny, ekonomiczny i przede wszystkim przyjazny dla środowiska sposób pozwolą na efektywną eksploatację kopalni, czy też odzysk i odnowę wody. Jedną z częściej stosowanych technik w oczyszczaniu wody i ścieków, a także wzbogacaniu rud metali jest proces flotacji. Polega on na separacji zawieszin rozdrobnionych cząstek mineralnych o charakterze hydrofobowym poprzez unoszenie ich na powierzchnię cieczy za pomocą drobnych pęcherzyków powietrza. W dzisiejszych czasach istotnym wyzwaniem przemysłu wydobywczego stało się przetwarzanie materiałów drobnoziarnistych, co związane jest z koniecznością wykorzystania coraz mniej zasobnych złóż, charakteryzujących się wysokim stopniem rozproszenia pożądaných minerałów. Wymusza to znaczne rozdrobnienie surowca, który tworzy wysoce stabilne zawiesiny wodne, w związku z czym jego separacja na drodze flotacji staje się coraz bardziej utrudniona. W celu poprawy parametrów rozdziału stosuje się substancje chemiczne (odczynniki flotacyjne), które spełniają funkcje kolektorów, modyfikatorów oraz speniaczy. Wśród substancji modyfikujących właściwości fizykochemiczne granic faz w takich układach ważną grupę stanowią surfaktanty i polimery. Realizowane obecnie strategie zrównoważonego rozwoju skłaniają do zastosowania surowców naturalnych pochodzących ze źródeł odnawialnych, co nie stwarza zagrożenia dla środowiska naturalnego. W kontekście procesu flotacji ten wymóg może być spełniony poprzez wykorzystanie w roli odczynników wspomagających proces rozdziału np. polimerów naturalnych, takich jak celuloza. Ten w pełni biodegradowalny polimer może być poddany różnym modyfikacjom i posiada wiele interesujących właściwości, które mogą stanowić

rozwiązanie problemów, pojawiających się przy flotacyjnym rozdziale wysoko zdyspergowanych zawiesin.

Tego właśnie zagadnienia dotyczy rozprawa doktorska Pana mgr. inż. Krzysztofa Legawca. Zasadniczym jej celem było opracowanie sposobu wytwarzania aminowanych nanostruktur celulozy (ANC) o kontrolowanej hydrofobowości i stopniu podstawienia aminami alifatycznymi (etylo-, butylo- oraz heksyloaminą) oraz zbadanie wpływu ich obecności na procesy agregacji i flotacji drobnych cząstek wybranych minerałów – tlenkowego (kwarcu) oraz siarczkowego (pirytu). Wpisuje się to bardzo dobrze w trend poszukiwania nowych bardziej ekologicznych rozwiązań separacji cząstek ciała stałego o niewielkich rozmiarach, tworzących stabilne zawiesiny na różnych etapach procesów przetwórczych surowców mineralnych. W związku z tym Autor skupił się po pierwsze na zdefiniowaniu mechanizmów destabilizacji (na drodze flokulacji mostkowej i neutralizacji ładunku powierzchniowego) drobnych cząstek wytypowanych minerałów na skutek dodatku aminowanych nanostruktur celulozy, a po drugie wykorzystał te informacje do wyjaśnienia zjawisk zachodzących na granicy faz gaz-ciało stałe-ciecz, które przyczyniają się do zwiększenia efektywności flotacji w badanych układach zawierających ANC. Pozwoliło to uporządkować i usystematyzować bardzo znikomą wiedzę w temacie wykorzystania nanostruktur o rdzeniu biopolimerowym w procesie flotacji z poprzedzającym go procesem flokulacji w odniesieniu do zawiesin minerałów charakteryzujących się wysokim stopniem zdyspergowania.

Bardzo wartościowym osiągnięciem jest zastosowanie statystycznego planowania eksperymentu, w wyniku którego opracowano model matematyczny reakcji otrzymania celulozy 2,3-dialdehydowej (DAC) w regioselektywnym procesie utleniania celulozy nadjodanem sodu, którą następnie poddawano redukcji (przy użyciu 2-pikolino boranu) do celulozy aminowanej (zawierającej ugrupowania etylo-, n-butylo- i n-heksyloaminowe o różnej długości łańcucha alifatycznego). Zaproponowany model opisywany wielomianami drugiego stopnia pozwolił przewidzieć stopnie utlenienia (zawartości ugrupowań aldehydowych) DAC oraz wydajności tej reakcji bez konieczności przeprowadzania czasochłonnej analizy fizykochemicznej. W wyniku jego zastosowania określono optymalne wartości parametrów procesowych, takich jak temperatura, ilość utleniacza oraz czas prowadzenia reakcji, które umożliwiły uzyskanie DAC o żądanej zawartości grup [-CHO], tj. 1,5; 3,0 i 4,5 mmol/g. Korzystając z tego samego modelu wyznaczono ilości reagentów potrzebnych do drugiego etapu syntezy. Takie podejście wpisuje się bardzo dobrze w trendy zielonej chemii, gdyż ogranicza znacznie zużycie odczynników chemicznych, a także jest uzasadnione ekonomicznie ze względu na obniżenie kosztów i skrócenie czasu wytworzenia modyfikowanej celulozy.



Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska Pana mgr. inż. Krzysztofa Legawca napisana jest w języku polskim, posiada klasyczny układ i liczy 164 strony. Rozpoczyna się *Streszczeniem*, przedstawionym także w języku angielskim jako *Abstract*. W dalszej kolejności zamieszczono *Wprowadzenie*, w którym Autor trafnie uzasadnił wybór tematyki prac eksperymentalnych oraz sformułował dwie hipotezy badawcze, które zawierały stwierdzenie, że aminowane nanostruktury celulozy przyczynią się do zwiększenia efektywności zarówno usunięcia drobnych cząstek zawiesiny, jak i procesu flotacji. Przegląd literatury zamieszczono na 40 stronach w ramach 4 rozdziałów. Obejmuje on charakterystykę procesów agregacyjnych drobnych cząstek ciała stałego we współczesnym przemyśle, prezentację kierunków poszukiwania alternatyw dla konwencjonalnych odczynników agregacyjnych ze szczególnym uwzględnieniem materiałów nanostrukturalnych, przedstawienie sposobów modyfikacji powierzchniowej włókien celulozy oraz opis podstaw fenomenologicznych procesów agregacyjnych i termodynamiki układów dyspersyjnych. Omówienie najważniejszych zagadnień związanych z tematyką rozprawy stanowi bardzo dobre wprowadzenie do dyskusji uzyskanych wyników. Warto także podkreślić, że ta część opracowania oparta jest na aktualnych doniesieniach literaturowych, zawiera zestawienia i porównania danych uzyskanych przez inne grupy badawcze, a także kolorowe rysunki i wykresy, które stanowią w przeważającej części opracowania własne Autora. Takie podejście ułatwia lekturę pracy i stanowi cenny zbiór informacji na temat procesu flotacji, aktualnie pojawiających się problemów w tej dziedzinie, kierunków jej rozwoju i wdrażania innowacyjnych rozwiązań wspomagających proces rozdziału.

Najobszerniejszy fragment pracy poświęcony części badawczej liczy 92 strony i rozpoczyna się rozdziałem *Cel rozprawy doktorskiej*, w którym wyróżniono trzy cele szczegółowe, mianowicie: 1) otrzymanie materiału ANC o kontrolowanych właściwościach powierzchniowych, 2) zbadanie wpływu ANC na procesy agregacyjne kwarcu i pirytu w układzie dwufazowym ciecz-ciało stałe oraz 3) zbadanie wpływu ANC na efektywność flotacji kwarcu i pirytu w układzie trójfazowym gaz-ciecz-ciało stałe. W kolejnym rozdziale zatytułowanym *Część eksperymentalna* scharakteryzowano materiały i metody, przedstawiono wyniki pomiarów i ich dyskusję, a także podsumowanie i przyszłe kierunki badań. Uzyskane wyniki zostały czytelnie zaprezentowane (także w formie licznych rysunków i tabel), wyczerpująco omówione, a ich rezultaty porównane z dostępnymi danymi literaturowymi. Przedstawiono również bogatą charakterystykę fizykochemiczną i powierzchniową otrzymanych aminowanych nanostruktur celulozy, a także zastosowanych minerałów. Dokonano tego w oparciu o całą gamę technik, między innymi: spektroskopię odbicia rozproszonego w zakresie środkowej podczerwieni (DRIFT), spektroskopię magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR), rentgenowską



dyfraktometrię proszkową (XRD), fluorescencyjną spektrometrię rentgenowską z dyspersją energii (ED-XRF), porozymetrię opartą na pomiarach niskotemperaturowych izoterm adsorpcji/desorpcji azotu, metodę tensjometryczną odrywania pierścienia do pomiaru napięcia powierzchniowego, dopplerowską elektroforezę laserową z wykorzystaniem statycznego rozpraszania światła (SLS) prowadzącą do wyznaczenia potencjału elektrokinetycznego, dyfrakcję laserową z dynamicznym rozpraszaniem światła (DLS) umożliwiające określenie wielkości agregatów oraz rozkładu wielkości cząstek, transmisyjną mikroskopię elektronową (TEM) oraz technikę siedzącej kropli (goniometr optyczny) do pomiaru kąta zwilżania i swobodnej energii powierzchniowej. Z kolei badania procesów agregacji i flokulacji w układzie dwufazowym ciecz-ciało stałe zrealizowano stosując technikę statycznego wielokrotnego rozpraszania światła (SMLS) z użyciem aparatu Turbiscan LabExpert, natomiast proces flotacji prowadzono w zmodyfikowanym jednopęcherzykowym flotowniku Hallimonda.

Wnioski wynikające z przeprowadzonych doświadczeń zostały poprawnie sformułowane i zamieszczone w części *Podsumowanie i perspektywy*. Końcowe fragmenty pracy zawierają *Literaturę* (łącznie 223 pozycje) oraz *Charakterystykę dorobku naukowego* Autora.

Przedstawiony przez Pana mgr. inż. Krzysztofa Legawca materiał doświadczalny, a także interpretacja uzyskanych wyników jasno wskazują na element nowości naukowej wniesiony w obecny stan wiedzy odnoszący się do opracowywania innowacyjnych flokulantów pochodzenia naturalnego intensyfikujących proces flotacji minerałów. Jest to bardzo istotne w obliczu stale malejących zasobów ropy naftowej, będącej źródłem węglowodorów, których pochodne wykorzystywane są do syntezy odczynników flotacyjnych. Uzyskane przez Autora aminowane nanostruktury celulozy to wielofunkcyjny materiał, którego szkielet stanowi biopolimer, a przyłączone grupy aminowe umożliwiają skuteczną adsorpcję na powierzchni cząstek minerałów (powodując ich destabilizację na drodze flokulacji) i jednocześnie modyfikują hydrofobowość takiego bioflokulantu, co wywiera wysoce pozytywny wpływ na efektywność procesu flotacji. Wszystkie postawione cele szczegółowe pracy zostały poprawnie i w pełni zrealizowane, a hipotezy badawcze zweryfikowane i potwierdzone. W mojej ocenie bardzo ważnym osiągnięciem Autora jest zaproponowanie najbardziej prawdopodobnych mechanizmów oddziaływań w badanych układach dwufazowych i trójfazowych, które pozwalają zrozumieć ich naturę i co więcej skutecznie kontrolować procesy zachodzące podczas flotacji drobnych cząstek ciała stałego. Było to możliwe dzięki kompleksowym i systematycznym badaniom, począwszy od przeprowadzenia modyfikacji celulozy i charakterystykę uzyskanych nanostruktur bioflokulantu oraz zastosowanych minerałów, poprzez testy agregacyjne, aż po eksperymenty flotacyjne. Stanowi to dowód na bardzo dojrzałe podejście Doktoranta do podjętego zagadnienia



badawczego. Zaprezentowane w rozprawie doktorskiej badania odznaczają się oryginalnością, szczególnie w odniesieniu do przebiegu procesów w układzie drobne cząstki zawiesiny-modyfikowane nanostruktury celulozy. Dodatkowo ich rezultaty mają duży potencjał aplikacyjny z punktu widzenia stale rosnącego zapotrzebowania na nowe rozwiązania i udoskonalanie metod separacji minerałów, co stanowi odpowiedź nie tylko na zmieniające się uwarunkowania prawne dotyczące ograniczania negatywnego wpływu przemysłu na środowisko, ale również konieczność eksploatacji mniej zasobnych złóż minerałów i rud metali.

W mojej ocenie recenzowana rozprawa doktorska stanowi wartościowe opracowanie naukowe o dużym znaczeniu dla rozwoju dyscypliny naukowej inżynieria chemiczna, co przejawia się poprzez:

- 1) otrzymanie aminowanych nanostruktur celulozy o kontrolowanych właściwościach powierzchniowych, takich jak hydrofobowość i stopień podstawienia aminą alifatyczną;
- 2) opracowanie modeli matematycznych pozwalających dobrać optymalne parametry procesowe (temperatura, ilości reagentów, czas) reakcji utleniania celulozy, a następnie reakcji aminowania jej aldehydowej formy, bez konieczności przeprowadzenia czasochłonnej analizy fizykochemicznej produktów obu etapów funkcjonalizacji biopolimeru;
- 3) zdefiniowanie mechanizmu oddziaływań aminowanych nanostruktur celulozy z cząstkami mineralnymi (kwarcu, pirytu) w ich zawiesinie wodnej i wskazanie dominującej roli oddziaływań elektrostatycznych, co związane było ze zmianą ładunku zarówno w obrębie podwójnej warstwy elektrycznej cząstek ciał stałych, jak i na powierzchni ANC (na skutek deprotonacji grup aminowych) wraz ze wzrostem pH roztworu;
- 4) wykazanie, że wzrost stopnia podstawienia aminą alifatyczną w strukturze celulozy skutkuje wzrostem hydrofobowości biopolimeru, co powoduje bardziej skuteczną destabilizację zawiesin kwarcu i pirytu;
- 5) udowodnienie, że dodatek nanostruktur ANC (szczególnie tych zawierających dłuższe łańcuch alkilowe w ugrupowaniu aminowym) w zakresie wyższych jej stężeń obniża napięcie powierzchniowe na granicy faz gaz-ciecz;
- 6) potwierdzenie, że w określonych warunkach (pH roztworu, dawka bioflokulantu, stopień podstawienia aminą w makrocząsteczce polimeru) dodatek zmodyfikowanego nanomateriału opartego na celulozie wpływa pozytywnie na uzysk flotacyjny minerałów zwiększając go o 45% w przypadku kwarcu i o 70% dla pirytu;



- 7) wykazanie, że uzyskane aminowane nanostruktury celulozy mają obiecujące właściwości jako modyfikatory przebiegu zjawisk międzyfazowych w kontekście ich przyszłego zastosowania na szerszą skalę w procesach flotacji drobnych cząstek ciał stałych.

Obowiązkiem recenzenta jest również wskazanie pewnych nieścisłości oraz kwestii dyskusyjnych, których oczywiście bardzo trudno uniknąć podczas opracowywania tak obszernego materiału badawczego. W czasie lektury rozprawy doktorskiej, nasunęły mi się pewne uwagi, wątpliwości i pytania, które przytoczyłam poniżej oraz proszę o odniesienie się do nich podczas publicznej obrony pracy.

- 1) Jako elektrolit podstawowy zastosowano KCl o stężeniu $1 \cdot 10^{-3}$ mol-dm⁻³. Jakie były powody takiego właśnie wyboru?
- 2) Jakie równanie wykorzystano do obliczenia wartości potencjału dzeta korzystając ze zmierzonych wartości ruchliwości elektroforetycznej w trakcie wykonywania pomiarów elektrokinetycznych?
- 3) Podczas testów agregacyjnych w układzie ciecz-ciało stałe ustalano żądaną wartość pH zawiesiny, a następnie dodawano określoną ilość ANC. Czy wprowadzenie biopolimeru nie powodowało zmian pH układu, co mogło mieć wpływ na przebieg procesu agregacji?
- 4) Na str. 93, w odniesieniu do celulozy Autor pisze: „... im wyższy jest stopień utlenienia, tym mniejsza jest ilość grup hydroksylowych (-OH) na powierzchni materiałów, które przyjmują ładunek ujemny w miarę wzrostu zasadowości środowiska”. Jest to dość zaskakujące stwierdzenie, gdyż funkcyjne grupy hydroksylowe występujące w makrocząsteczkach polimerowych wykazują charakter niejonowy, w odróżnieniu od grup hydroksylowych obecnych np. na powierzchni materiałów tlenkowych, które mają właściwości amfoteryczne i mogą oddysocjować lub przyłączać proton, ulegając w ten sposób jonizacji (tak jak podano słusznie na stronach 103 i 104). Bardzo proszę o wyjaśnienie tego zagadnienia.
- 5) Na wykresach przedstawiających zależności potencjału dzeta od pH roztworu nie zamieszczono słupków błędów. Jest to szczególnie istotne w przypadku krzywych, które położone są bardzo blisko siebie lub wręcz się pokrywają. Jaki był zatem błąd pomiarowy podczas wyznaczania potencjału elektrokinetycznego?
- 6) Na rys. 6.21 (str. 110) przedstawiono zależności parametru destabilizacji od dawki ANC dla zawiesin kwarcu otrzymane przy różnych wartościach pH? W komentarzu do uzyskanych zależności Autor ograniczył się tylko do wskazania zaobserwowanych tendencji, bez zaproponowania najbardziej prawdopodobnych mechanizmów stabilności



w tych układach, biorąc pod uwagę odczyn środowiska. Proszę o bardziej szczegółowe omówienie tego zagadnienia.

- 7) W kontekście przyszłych badań warto byłoby rozważyć wykonanie pomiarów obejmujących wyznaczenie ładunku powierzchniowego cząstek minerałów. Dostarczyłoby to dodatkowych informacji na temat znaku i wielkości ładunku zgromadzonego w sztywnej warstwie Sterna w obrębie podwójnej warstwy elektrycznej, a nie tylko w obrębie płaszczyzny poślizgu (na co wskazuje wartość potencjału dzeta), co znacznie wzbogaciłoby interpretację wyników adsorpcyjnych.
- 8) W tekście znajdują się nieliczne błędy edytorskie, stylistyczne, powtórzenia i przejęzyczenia np. termin „elektrolity tła” (str.28) należałoby zastąpić przez „elektrolity podstawowe”; tabela 3.1 (str. 35) zawiera skróty CMC i CMF, które nie zgadzają się z opisem odpowiednich nanomateriałów celulozowych w tekście (MCC i MFC, odpowiednio); rys. 4.1 i równanie 4.1 – symbole napięć międzyfazowych na rysunku mają inne indeksy niż we wzorze; występuje niekonsekwencja przy zapisie jednostek stężenia molowego – używane są zamiennie „M” i „mol·dm⁻³”; sporadycznie pojawia się termin „potencjał zeta” zamiast „potencjał dzeta”.

Przedstawione powyżej uwagi, pytania lub sugestie nie wpływają jednak na ogólną bardzo pozytywną ocenę rozprawy doktorskiej i w żadnym stopniu nie umniejszają wartości merytorycznej prezentowanych rezultatów.

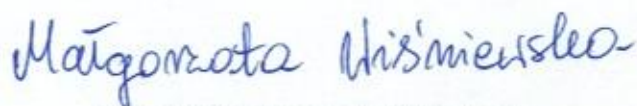
Aktywność naukowa Doktoranta obejmuje 6 oryginalnych artykułów posiadających IF, które ukazały się w czasopismach specjalistycznych znajdujących się w bazie JCR oraz 4 rozdziały w monografiach. Ponadto Pan mgr. inż. Krzysztof Legawiec brał udział w konferencjach krajowych i zagranicznych, prezentując 12 komunikatów. Na szczególne wyróżnienie zasługuje Jego zaangażowanie w realizację aż 5 projektów badawczych, zarówno w roli kierownika (1 projekt NCN), stypendysty (1 projekt NCN), jak i wykonawcy (2 projekty NCN, 1 projekt „Dolnośląski Bon na Innowacje i Soda Plus sp. z o.o.). Dodatkowo odbył on cztery staże naukowe (3 krajowe – Kraków, Gdynia i 1 zagraniczny – Praga, Czechy) oraz jest autorem/współautorem trzech opracowań technologicznych dla otoczenia społeczno-gospodarczego.

Na podstawie przeprowadzonej analizy rozprawy doktorskiej Pana mgr. inż. Krzysztofa Legawca stwierdzam, że recenzowana praca jest oryginalnym i wartościowym opracowaniem, które znacząco rozszerza, wzbogaca i porządkuje wiedzę w dziedzinie projektowania oraz zastosowania nowych modyfikowanych biopolimerów w procesach separacji drobnych cząstek ciał stałych z wykorzystaniem flotacji. Bardzo szeroki zakres wykonanej pracy doświadczalnej, a także umiejętność interpretacji i powiązania danych uzyskanych przy zastosowaniu różnych



technik pomiarowych oraz wyjaśnienie na ich podstawie mechanizmu zachodzących zjawisk międzyfazowych wskazuje na solidne podstawy naukowe Autora. Dodatkowo, tematyka pracy bardzo dobrze wpisuje się w realizowane aktualnie strategie rozwoju technologii bardziej przyjaznych dla środowiska naturalnego.

W podsumowaniu jednoznacznie stwierdzam, że przedłożona mi do recenzji rozprawa naukowa Pana mgr. inż. Krzysztofa Legawca spełnia kryteria zwyczajowe, a przede wszystkim wymagania formalne określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. *Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce* (Dz. U. z 2024 r., poz. 1571 z późn. zm.). Na tej podstawie wnioskuję do Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Chemiczna Politechniki Wrocławskiej o dopuszczenie Doktoranta do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Prof. dr hab. Małgorzata Wiśniewska

