



Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni
im. Jerzego Habera
Polskiej Akademii Nauk



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Kraków, 28.01.2025 r.

Dr hab. inż. Piotr Batys, prof. IKiFP PAN
Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera
Polskiej Akademii Nauk
e-mail: piotr.batys@ikifp.edu.pl
tel: 12 6395 126

RECENZJA

pracy doktorskiej **mgr inż. Krzysztofa Jana Legawca**

pt. **“Nanostruktury celulozy jako modyfikatory właściwości granic międzyfazowych w układach dyspersyjnych zawierających drobne cząstki ciała stałego”**

Promotorzy: dr hab. inż. Izabela Polowczyk, prof. PW

dr inż. Mateusz Kruszelnicki

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Krzysztofa Legawca pt. “Nanostruktury celulozy jako modyfikatory właściwości granic międzyfazowych w układach dyspersyjnych zawierających drobne cząstki ciała stałego” została przygotowana pod kierunkiem promotora dr hab. Izabeli Polowczyk, prof. PW, oraz promotora pomocniczego dr inż. Mateusza Kruszelnickiego na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej. Rozprawa została przygotowana w zakresie dyscypliny inżynieria chemiczna należącej do dziedziny nauk inżynieryjno-technicznych. Oceniana praca, napisana w języku polskim, sporządzona została w klasycznej formie opracowania naukowego o łącznej objętości 164 stron. Składa się z 7 rozdziałów oraz spisu literatury i charakterystyki dorobku naukowego.

Niniejsza praca poświęcona jest badaniu i modyfikacji nanostruktur celulozy oraz zastosowania ich jako modyfikatorów właściwości powierzchniowych minerałów w procesie flotacji. Tematyka pracy doktorskiej dobrze wpisuje się w trend badań naukowych związanych z udoskonalaniem procesu flotacji, co podyktowane jest koniecznością eksploatacji coraz uboższych złóż. Również zaproponowane nanostruktury celulozy, ze względu na biodegradowalność oraz powszechny dostęp, są atrakcyjnymi kandydatami do zastosowań przemysłowych. Uważam, że zagadnienia badawcze podjęte przez Doktoranta, mające charakter badań podstawowych, są nie tylko interesujące naukowo, lecz bardzo aktualne i ważne. Z tego względu, wybór tematyki pracy doktorskiej uważam za w pełni uzasadniony.

Przedstawiona do recenzji rozprawa podzielona jest na dwie główne części, literaturową i eksperymentalną. Pomiedzy nimi, znajduje się również szczegółowy opis celu rozprawy doktorskiej. Część literaturowa liczy 39 stron i podzielona jest na 4 podrozdziały. Na początku części literaturowej, Autor przedstawia istotę i znaczenie procesów agregacyjnych w przemyśle a następnie odpowiednio motywuje obrany kierunek badań. Następnie przedstawia w wyczerpujący sposób podstawowe informacje dotyczące procesów agregacyjnych oraz flotacji, charakterystykę nanomateriałów, strategię ich modyfikacji powierzchniowej, a także podstawy teoretyczne procesu zwilżania oraz oddziaływań w układach koloidalnych. Po przeczytaniu tej części, czytelnik nie powinien mieć problemu ze zrozumieniem wyników opisanych w dalszej części rozprawy. Podsumowując, w mojej ocenie część



literaturowa jest napisana w sposób logiczny i bardzo przystępny, a cytowane odnośniki są aktualne i trafnie dobrane. Czytając tę część można odnieść wrażenie, że Autor ma już duże doświadczenie w pisaniu tekstów naukowych jak również wykazuje się dobrą znajomością podjętej tematyki.

Część eksperymentalna rozpoczyna się od rozdziału piątego zawierającego opis materiałów i metod stosowanych w badaniach. W kolejnych podrozdziałach zamieszczone są szczegółowe informacje na temat przygotowywania próbek jak również pomiarów oraz sposobu ich analizy. Uważam, że Doktorant opisał to w sposób wystarczający i umożliwiający odtworzenie wyników. Na szczególną uwagę zasługuje podejście, bazujące na modelu matematycznym, jakie Doktorant zastosował do określenia optymalnych parametrów reakcji (rozdział 5.1.3).

W rozdziale szóstym Doktorant przedstawia wyniki uzyskanych badań oraz ich dyskusję. Na wstępie warto podkreślić, że rozdział ten zawiera dużą ilość odnośników literaturowych — Doktorant w wielu miejscach konfrontuje swoje wyniki z danymi literaturowymi. Ten rozdział podzielony jest na cztery podrozdziały dotyczące kolejno: otrzymywania i charakterystyki aminowanych nanostruktur celulozy, właściwości powierzchniowych cząstek mineralnych oraz procesów agregacji w układach dwu- i trójfazowych.

W podrozdziale 6.1, dotyczącym regioselektywnego utleniania celulozy a następnie modyfikowanie jej grupami aminowymi, Doktorantowi udało się dokonać optymalizacji metod modyfikacji. Otrzymane wyniki i wykorzystany model matematyczny umożliwiły opracowanie procedur pozwalających na uzyskiwanie nanomateriałów o kontrolowanym stopniu utlenienia (zawartości aldehydów) oraz wydajności reakcji. W następstwie, umożliwiło to otrzymywanie materiałów o kontrolowanych właściwościach, tj. kącie zwilżania, w zakresie od 50° do 100°. Zastosowane podejście nie było dotychczas opisane w literaturze w kontekście tych materiałów, co zasługuje na uznanie.

W podrozdziale 6.2, Doktorant przeprowadził charakterystykę wybranych minerałów, tj. kwarcu i pirytu. Warto podkreślić świadomy dobór minerałów, które znacznie różnią się właściwościami fizykochemicznymi i stanowią niejako przykłady modelowych minerałów o właściwościach hydrofilowych (kwarc) i hydrofobowych (piryt). W tej części Doktorant wyznaczył swobodną energię powierzchniową minerałów oraz jej składowe, na podstawie wyników pomiarów wartości kątów zwilżania przez ciecze referencyjne, a także określił ich potencjał elektrokinetyczny w szerokim zakresie pH. Ten krótki podrozdział ma istotne znaczenie w interpretacji wyników uzyskanych w dalszych częściach rozprawy.

W rozdziale 6.3, Doktorant przedstawił wyniki badań dotyczące agregacji w układzie ciec-ciało stałe, pozwalające określić wpływ modyfikowanych nanostruktur celulozy na stabilność zawiesiny cząstek mineralnych. Warto podkreślić, że badanie układów dwufazowych pozwala na określenie mechanizmów agregacji, wyznaczanie optymalnych parametrów flokulacji a także kinetyki sedymentacji, co nie jest możliwe badając tylko układy trójfazowe. W tym podrozdziale, Doktorant wskazał, że dominującym mechanizmem agregacji jest neutralizacja ładunków, co w badanym układzie oznacza silną zależność efektywności procesu od wartości pH. Dodatkowo, Doktorant wyznaczył optymalne warunki, tj., pH, rodzaj aminy i stopień podstawienia a także stężenie ANC, dla obu badanych minerałów. Następnie, Doktorant przeanalizował naturę i mechanizm oddziaływań modyfikowanych nanostruktur celulozy z badanymi cząstkami mineralnymi co umożliwiło dogłębną interpretację otrzymanych wyników.



W ostatnim podrozdziale (6.4) Doktorant zamieścił wyniki badań procesów agregacji w układzie trójfazowym. W pierwszej kolejności przeprowadził pomiary napięcia powierzchniowego, z których wynika, że znaczne zmiany w napięciu powierzchniowym zaobserwować można dopiero przy najwyższym zastosowanym stężeniu dyspersji. Ma to bezpośrednie odzwierciedlenie w zdolnościach pianotwórczych badanych roztworów — jedynie dla najwyższego stężenia zaobserwowano powstawanie wysokiej i stabilnej piany. Następnie Doktorant przeprowadził badania flotacyjne oraz określił w jakich warunkach proces ten jest najbardziej efektywny. W niektórych przypadkach, wartość uzysku wyniosła prawie 80%, co świadczy o tym, że zaproponowane nanostruktury celulozy mają korzystny wpływ na proces flotacji. Na końcu tego podrozdziału Doktorant przeanalizował kąty pokrycia pęcherzyka, co pozwoliło na interpretację uzyskanych wyników. Wykazały one, że dodatek modyfikowanych nanostruktur celulozy zwiększa hydrofobowość minerałów, co wpływa korzystnie na ich właściwości powierzchniowe w procesie flotacji.

Biorąc pod uwagę zakres przedstawionych w rozprawie badań, stwierdzam, że zawiera ona szereg bardzo interesujących i ważnych wyników, zarówno z punktu widzenia poznawczego jak i aplikacyjnego. Do najważniejszych, oryginalnych osiągnięć uzyskanych w pracy zaliczam:

- *Optymalizację procesu utleniania i aminowania nanostruktur celulozy pozwalającą na otrzymywanie materiałów o ściśle zdefiniowanych właściwościach powierzchniowych.*
- *Wykazanie, że modyfikowane nanostruktury celulozy korzystnie wpływają na uzysk w procesie flotacji oraz określenie optymalnych warunków prowadzenia tego procesu.*
- *Dogłębna analiza oddziaływań nanostruktur celulozy oraz cząstek mineralnych a także określenie mechanizmów agregacji.*

W mojej ocenie, niniejsza rozprawa została napisana poprawnie i bardzo starannie. Układ pracy oraz jakość i czytelność wykresów są na bardzo wysokim poziomie. Po szczegółowym zapoznaniu się z jej treścią, nasunęło mi się tylko kilka drobnych uwag i pytań:

1. Na stronie 51, Doktorant napisał, „...a także oddziaływania hydrofobowe dalekiego zasięgu...”, cytując prace z końca lat 80 ubiegłego wieku. Co Doktorant rozumie przez oddziaływania hydrofobowe dalekiego zasięgu, jaka według niego jest natura takich oddziaływań?

2. Na stronie 131 (Tabela 6.10) Doktorant zamieścił wyniki pomiarów napięcia powierzchniowego roztworów modyfikowanych nanostruktur celulozy. Brakuje jednak informacji o tym po jakim czasie wykonywane były pomiary. Warto zauważyć, że dla niskich stężeń, w dodatku substancji o dużych rozmiarach a zatem niskim współczynniku dyfuzji, czas ustalenia się stanu równowagi może być znacznie wydłużony. Czy Doktorant sprawdzał jak wyniki pomiarów zmieniają się w czasie?

3. Na stronie 135 Doktorant opisał wyniki z pracy (Laitinen i in. 2016), które dotyczyły bardzo podobnych układów, tj. użyto tych samych rodzajów amin do modyfikacji ora podobnych stopni podstawienia i wartości pH. Czy Doktorant mógłby wskazać elementy nowatorskie w swojej rozprawie w porównaniu do cytowanej pracy.

4. W rozdziale 6.4.2 Doktorant przedstawia wyniki odpowiedzi flotacyjnej i zamieszcza wartości uzysków w badanych układach i warunkach. W moim odczuciu, brakuje w tym rozdziale odniesienia do wartości referencyjnych, np. uzysków otrzymywanych w przemyśle z zastosowaniem tradycyjnych



dotychczasowych dodatków flotacyjnych. Pozwoliłoby to określić potencjał aplikacyjny zaproponowanych związków. Czy badane w ramach rozprawy modyfikowane nanostruktury celulozy mogą stanowić realną konkurencję dla obecnie stosowanych dodatków?

Dodatkowo, poniżej przedstawiam drobne uwagi edytorskie, które udało mi się zauważyć podczas recenzowania niniejszej pracy doktorskiej:

- Doktorant w kilku miejscach używa sformułowań, które nie są popularnie używane w literaturze naukowej, np. "nano-byty" (str. 23).
- Na stronie 120 (ostatnia linijka) brakuje wartości pH dla $d_{90} = 67\mu\text{m}$.
- W niektórych miejscach (tabele i wykresy) brakuje odchyłeń standardowych.

Wspomniane uwagi krytyczne i dyskusyjne zawarte w recenzji nie obniżają oceny merytorycznej rozprawy. Na podkreślenie zasługuje również działalność naukowa Doktoranta, który brał aktywny udział w licznych konferencjach naukowych a także projektach, z czego w jednym był kierownikiem. W swoim dorobku posiada 6 publikacji (w tym 3 jako pierwszy autor) w dobrych czasopismach naukowych, znajdujących się na liście JCR. Bardzo dziwi jednak fakt, że pomimo dobrego jak na ten etap kariery dorobku publikacyjnego, żadna z publikacji nie dotyczy bezpośrednio tematu rozprawy. Pomimo, że uzyskane w ramach rozprawy wyniki są interesujące i mają wysoki potencjał publikacyjny, nie zostały dotychczas nigdzie opublikowane.

Podsumowując, przedstawiona przez Pana mgr inż. Krzysztofa Legawca praca doktorska pt. „Nanostruktury celulozy jako modyfikatory właściwości granic międzyfazowych w układach dyspersyjnych zawierających drobne cząstki ciała stałego” stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, zaś Autor dysertacji wykazał się wiedzą i umiejętnością samodzielnego prowadzenia pracy naukowej, zarówno w zakresie planowania i wykonywania eksperymentów oraz interpretacji otrzymanych wyników. Z pełnym przekonaniem stwierdzam, że rozprawa Pana mgr inż. Krzysztofa Legawca spełnia kryteria stawiane kandydatom w Ustawie z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2024 r. poz. 1571 z późn.zm.), wobec czego wnoszę do Rady Dyscypliny Naukowej Inżynierii Chemicznej Politechniki Wrocławskiej o dopuszczenie doktoranta do dalszych etapów przewodu doktorskiego.