

Gliwice, 17.12.2023 r.

Recenzja

Rozprawy doktorskiej mgr inż. Zuzanny Wolańczyk pt.: "Od zużytych katalizatorów samochodowych do aktywnych cząstek platynowców (PGM)"

Przedłożona do recenzji rozprawa została wykonana w Zakładzie Technologii Chemicznej Instytutu Technologii i Inżynierii Chemicznej na Wydziale Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej pod kierunkiem Pani dr hab. inż. Magdaleny Regel-Rosockiej, prof. PP, która jest cenioną specjalistką z zakresu ekstrakcji oraz separacji i odzysku metali. Promotorem pomocniczym pracy jest Pani dr inż. Martyna Rzelewska-Piekut z tej samej Jednostki.

Podjęcie tematu pracy doktorskiej związanej z możliwością otrzymywania nowych katalizatorów w postaci aktywnych nanocząstek ze zużytych katalizatorów samochodowych, czyli odzyskiwaniu cennych platynowców w postaci użytecznych materiałów, przy jednoczesnym zmniejszeniu gromadzonych odpadów zgodnie z koncepcją gospodarki cyrkularnej uważam za niezwykle istotne z punktu widzenia dbałości o środowisko naturalne i rozwoju współczesnych technologii a także kurczących się zasobów surowców kopalnych.

Katalizatory samochodowe są kluczowym elementem systemu wydechowego, mającym na celu redukcję szkodliwych substancji emitowanych podczas spalania paliwa. Zazwyczaj składają się z ceramicznego lub metalicznego podłoża pokrytego substancją katalizującą, taką jak platyna, pallad, czy rod. Główną funkcją katalizatora jest przekształcanie tlenków azotu, tlenku węgla oraz nie spalonych węglowodorów w mniej szkodliwe substancje, takie jak azot, dwutlenek węgla i wodór. Wraz ze wzrostem liczby pojazdów na świecie, zwłaszcza w krajach rozwijających się, popyt na katalizatory a tym samym na zawarte w nich platynowce stale rośnie. Zwiększone zużycie katalizatorów generuje wyzwania związane z recyklingiem i gospodarką odpadami. Cenne metale zawarte w katalizatorach sprawiają, że recykling jest nie tylko kwestią ekologiczną, ale także ekonomiczną. W związku z tym, rozwijają się metody i technologie mające na celu efektywne odzyskiwanie i ponowne wykorzystanie składników katalizatorów. W ten sposób zapobiega się problemom ekologicznym związanym z koniecznością składowania tych odpadów, z drugiej strony

zapobiega się ogromnej niegospodarności związanej z sięganiem po nowe zasoby naturalne, w przypadku, kiedy potrzebne substancje można odzyskać ze zgromadzonych odpadów. Tym bardziej, że wydobycie platynowców jest procesem skomplikowanym ze względu na ich niską zawartość w rudach oraz ich często skomplikowane połączenia chemiczne. Złoża platynowców są rozproszone geograficznie, a największe ilości tych metali pochodzą głównie z Republiki Południowej Afryki, Rosji i Zimbabwe. Z tych powodów procesy wydobywcze są często kosztowne i wymagają zaawansowanych technologii, a także spełnienia surowych standardów ochrony środowiska w związku generacją odpadów stałych i ścieków. Dlatego też podjęte przez Doktorantkę badania nad możliwością odzysku metali z grupy PGM, w postaci aktywnych nanocząstek, z rzeczywistych roztworów wodnych, pochodzących z ługowania tych metali ze zużytych katalizatorów samochodowych, są celowe i niezwykle istotne z aplikacyjnego punktu widzenia.

Przedstawiona do oceny praca doktorska ma układ klasyczny. Na 225 stronach zamieszczono kolejno: wstęp, część teoretyczną, cel pracy i hipotezy badawcze, część doświadczalną, podsumowanie i wnioski, dorobek naukowy Doktorantki, streszczenie w języku polskim i angielskim oraz wykaz literatury (248 pozycji). Praca zawiera 76 rysunków i 69 tabel. Rozprawa, pomimo dużej ilości materiału eksperymentalnego obejmującego kilka etapów przerobu zużytych katalizatorów i odzysku platynowców aż po zbadanie aktywności katalitycznej nowo wytworzonych nanocząstek, jest dobrze skonstruowana i podzielona jest na dobrze przemyślane rozdziały i podrozdziały. Dodatkowo praca wzbogacona jest przejrzystymi schematami obrazującymi poszczególne etapy opracowywanego procesu, co znacznie ułatwia lekturę. Interesująca część literaturowa bardzo dobrze wprowadza w tematykę pracy, a metodyka badań opisana jest w sposób bardzo przejrzysty. Przy omawianiu wyników Doktorantka cytuje celnie wyselekcjonowane prace innych autorów czym wzbogaca prowadzoną dyskusję. Przedstawione na końcu pracy wnioski są rzeczowe i konkretne.

Na szczególną uwagę zasługuje dorobek naukowy Doktorantki obejmujący współautorstwo 7 prac z listy JCR o łącznym IF równym 40,519, w których Doktorantka jest w większości pierwszym autorem, 15 recenzowanych materiałów konferencyjnych oraz 4 ustnych i 12 posterowych wystąpień na konferencjach krajowych i zagranicznych. Większość z tych pozycji to prace bezpośrednio związane z przedstawioną rozprawą doktorską. Na uznanie zasługuje także bardzo wysoka cytowalność prac Doktorantki - prace te, choć ukazały się w ostatnich trzech latach zostały już zacytowane 65 razy (baza Scopus, 17.12.2023), co wskazuje na aktualność prowadzonych badań. Doktorantka odbyła także trzymiesięczny staż naukowy w Eurecat, Centre Tecnològic de Catalunya, Chemical Technologies Unit, Hiszpania, w ramach programu Erasmus Praktyki oraz miesięczny staż na Uniwersytecie im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, co jest dodatkowym atutem jej dorobku naukowego.

Celem pracy było sprawdzenie możliwości otrzymywania nowych katalizatorów w postaci aktywnych nanocząstek ze zużytych katalizatorów samochodowych. W pełni popieram słowa Doktorantki, że jest to innowacyjne podejście do tematyki odzysku platynowców, ponieważ

pokazuje kompleksowe podejście, czyli odzyskiwanie cennych pierwiastków ze źródeł wtórnych z jednoczesnym przekształcaniem ich w użyteczny produkt, oraz zmniejszeniem gromadzonych odpadów zgodnie z koncepcją gospodarki cyrkularnej. W większości prac efektem końcowym odzysku metali szlachetnych jest ich roztwór o różnej matrycy i stężeniu oraz nieokreślonym zastosowaniu. W ocenianej pracy przebadano zarówno metody ługowania pierwiastków ze zużytych katalizatorów, jak również późniejszą ich ekstrakcję i reekstrakcję w celu zatężenia i oczyszczenia a następnie wydzielanie metali w postaci nanocząstek i własności katalityczne tych otrzymanych nanomateriałów. Praca tworzy więc logiczną całość trafnie zatytułowaną „Od zużytych katalizatorów samochodowych do aktywnych cząstek platynowców (PGM)”.

W pierwszej kolejności Doktorantka sprawdziła pierwszą hipotezę badawczą zakładającą, że kwasy karboksylowe nie są zdolne do ługowania badanych platynowców, ale mogą być wykorzystane w pierwszym etapie obróbki katalizatorów, mającym na celu zmniejszenie obecności metali nieszlachetnych stanowiących zanieczyszczenia w drugim stopniu ługowania PGM. Hipoteza okazała się prawdziwa, najbardziej korzystne w tym przypadku jest zastosowanie 1 N roztworu kwasu szczawiowego w podwyższonej temperaturze (90 °C), a dodatek nadtlenu wodoru nie tylko nie polepsza, ale też w niektórych przypadkach pogarsza efektywność ługowania.

Następnie Doktorantka przeprowadziła badania nad drugim etapem ługowania mającym na celu odzysk PGM. W efekcie badań potwierdzono, że zastosowanie pierwszego stopnia ługowania zapewnia w drugim stopniu ługowania łatwiejszy dostęp do platynowców i zwiększenie powierzchni kontaktu ługowanego materiału z roztworami kwasów nieorganicznych. Wykazano, że mieszanina kwasów chlorowodorowego i siarkowego oraz nadtlenu wodoru w proporcjach 45:2,5:2,5 jest bardzo skutecznym czynnikiem ługującym badane platynowce. Wydajność ługowania platyny, palladu i rodu wynosiła odpowiednio 83, 60 i 53% co jest bardzo dobrym wynikiem i sprawia, że opracowana metoda ługowania ma bardzo duży potencjał aplikacyjny.

W następnym kroku Doktorantka przebadła kilka układów ekstrakcyjnych do wydzielania platynowców z roztworów po ługowaniu stosując czwartorzędowe sole pirydyniowe zsyntezowane w innym zespole badawczym oraz komercyjną czwartorzędową sól fosfoniową, Cyphos IL 101. Chociaż wydajność ekstrakcji Pd(II) lub Pt(IV) z modelowych roztworów wodnych za pomocą soli pirydyniowych była wysoka, odpowiednio 85 i 95%, to ze względu na problemy z szybkością i skutecznością rozdzielania fazy wodnej i organicznej, jako ekstrahent PGM do badań na roztworach rzeczywistych, przy których problemy takie nasilają się, wybrano Cyphos IL 101. Wyniki otrzymane dla czwartorzędowych soli pirydyniowych mają jednak dużą wartość poznawczą i mogą być przydatne w innych badaniach. Wybranie do zaproponowanego procesu hydrometalurgicznego komercyjnie dostępnego ekstrahenta wzmacnia potencjał aplikacyjny prowadzonych badań i skraca drogę do wdrożenia, ponieważ dostępność tej substancji nie powinna stanowić czynnika limitującego wprowadzenie opracowywanego rozwiązania na rynek. Bardzo dużą zaletą wybranego układu ekstrakcyjnego jest możliwość efektywnej (ponad 87%) i selektywnej ekstrakcji jonów Pt(IV)

i Pd(II) z roztworów rzeczywistych wobec Al(III), Mg(II) oraz częściowo wobec Zn(II) i Cu(II), a także oddzielenie ich od Rh(III) przy dobrym i szybkim rozdzielaniu faz. Dbając o osiągnięcie najwyższego stężenia platyny i palladu w roztworach po reekstrakcji Doktorantka dobrała odpowiednie stosunki faz wodnej i organicznej zarówno w procesie ekstrakcji (0,005 M Cyphos IL 101, W/O=6) jak i reekstrakcji Pt(IV) i Pd(II) z naładowanej fazy organicznej odpowiednio 3 M roztworem kwasu azotowego i 0,1 M tiomocznikiem w 0,5 M roztworze kwasu chlorowodorowego (O/W = 2). Dzięki temu uzyskano roztwory o wysokim stężeniu platyny i palladu, odpowiednio 274 mg/l i 80 mg/l.

Bardzo interesująca jest część pracy pokazująca możliwość wytworzenia z uzyskanych w procesie ługowania, ekstrakcji i reekstrakcji kwaśnych roztworów nanocząstek PGM (na nośniku TiO₂ lub bez nośnika) wykazujących wysoką aktywność katalityczną w wybranych reakcjach (redukcja 4-nitrofenolu do 4-aminofenolu i degradacja ibuprofenu). Najlepsze katalizatory uzyskane z roztworów modelowych i rzeczywistych pozwalały na uzyskanie ponad 98% stopnia przemiany 4-NF w wybranych warunkach (pH=14). Ważną obserwacją jest fakt, że obecność współstrąconych metali nieszlachetnych (głównie Fe) nie blokuje aktywności katalitycznej nanocząstek uzyskanych z roztworu rzeczywistego. Wyniki te potwierdzają więc drugą założoną hipotezę badawczą, zgodnie z którą możliwe jest wytworzenie katalitycznie aktywnych nanocząstek PGM z roztworów rzeczywistych, co stanowi ostatni etap opracowanego sposobu hydrometalurgicznego odzysku platynowców ze zużytych katalizatorów samochodowych.

Dużym atutem przedstawionej rozprawy z aplikacyjnego punktu widzenia jest przeprowadzenie przez Doktorantkę badań możliwości ponownego użycia wytworzonych nanocząstek w kilku cyklach redukcji 4-nitrofenolu. Takie badania są w wielu pracach pomijane, a to ich wyniki mają często ostateczny wpływ na wybór danego rozwiązania i decyzję o prowadzeniu dalszych, często bardziej kosztownych badań pilotowych i wdrożeniowych. Przeprowadzone badania potwierdziły dużą wartość aplikacyjną przedstawionego rozwiązania, ponieważ wykazały, że uzyskane nanocząstki osadzone na nośniku TiO₂ są łatwe do oddzielenia od mieszaniny reakcyjnej i można je ponownie wykorzystać przez co najmniej 7 cykli bez znaczącej utraty ich aktywności katalitycznej.

Analizując ocenianą rozprawę doktorską nasunęły mi się pewne uwagi oraz pytania, które z obowiązku recenzenta przytaczam poniżej:

1. Do ługowania metali kwasami karboksylowymi używała Pani m.in. ok. 20% (1M) roztwór kwasu cytrynowego. Czy sprawdzała Pani wpływ takiej matrycy na wyniki oznaczeń metodą ASA? Jak analizowano stężenie jonów metali w fazie organicznej po ekstrakcji?
2. Na wykresach widoczne są słupki błędów, które obrazują niepewność uzyskiwanych wyników. Brakuje mi tej niepewności w niektórych tabelach. Przykładowo na str. 99 napisała Pani, że „W przypadku kwasów zawierających jedną grupę karboksylową, czyli FA i LA, zwiększenie stężenia do 2 lub 3 N spowodowało wzrost stężenia wyługowanego Al(III) w porównaniu do użycia 1 N

kwasów.” – podanie niepewności dla tych wyników ułatwiłoby porównanie i stwierdzenie, że pomiędzy tymi wynikami nie ma raczej istotnych różnic.

3. W podpisach rysunków 25-29 i w tekście na stronie 105 podaje Pani, że stosowała Pani dodatek 9,8 M H₂O₂, natomiast w przepisie na stronie 81 jest 10% dodatek H₂O₂. Która z tych wartości jest prawdziwa i czy zastanawiała się Pani czy dodany utleniacz mógłby w tych warunkach (temperatura, stężenie) przereagować ze stosowanymi kwasami organicznymi?

4. W tabeli 18 podaje Pani granice oznaczalności jonów metali metodą ASA. W niektórych przypadkach wynosi ona 0 ppm (m.in. dla palladu i rodu), co budzi pewne wątpliwości, szczególnie, że na stronie 94 napisała Pani, że „Zastosowane techniki oznaczania jonów metali nie pozwoliły na wykrycie jonów PGM oraz Co(II) w próbkach po I stopniu ługowania”.

5. W badaniach nad ługowaniem metali z katalizatorów podaje Pani zazwyczaj stężenie danego jonu metalu zamiast wydajności ługowania. Podanie wydajności ługowania ułatwiło by interpretację uzyskanych wyników. Przykładowo na stronie 115 napisała pani, że „Zmiana stosunku faz nie wpłynęła znacząco na wyługowanie Pt(IV) przez wodę królewską”. W tym przypadku zmiana stosunku faz nie wpłynęła znacząco na stężenie platyny w roztworze po ługowaniu, ale wydajność ługowania przy tym samym stężeniu po ługowaniu i 2 razy większej objętości roztworu oraz tej samej masie katalizatora jest dwa razy większa, czyli uległa znaczącej poprawie. Gdyby wyniki zestawiono w % ługowania to uniknięto by tej nieścisłości i zauważono by korzystny wpływ zmiany dawki.

6. W tabeli 30 podała Pani wydajności ługowania jonów metali. Porównując stężenia podane w wierszu 3 tabeli 27 i w wierszu 1 tabeli 29 z dwoma pierwszymi wierszami tabeli 30 trudno jest mi zrozumieć dlaczego dla tego samego materiału wyjściowego (katalizator Pt-Rh) np. dla Rh(III) wydajność ługowania wynosi tylko 13,5% dla stężenia końcowego po ługowaniu jednoetapowym 1,7 mg/l a aż 44,1% dla stężenia końcowego po ługowaniu dwuetapowym 3,3 mg/l, jeżeli stosunek faz i zawartość Rh(III) w materiale wyjściowym były takie same.

7. Pewne wątpliwości nasunęły mi się przy analizie wyznaczonych współczynników separacji. Przykładowo w tabeli 40 współczynnik separacji Pt(IV) od Pd(II) wynosił 27,95 przy bardzo zbliżonych wydajnościach ekstrakcji (97/100, tabela 39) a przy 98/100 (tabela 39) nawet wynosił nieskończoność, choć w tych przypadkach współczynniki separacji powinny być bliskie 1. Podobnie w tabeli 44 współczynnik separacji Pt(IV) od Cu(II) wynosił 186,3 przy wydajnościach ekstrakcji 88/54 (tabela 43) a dla jonów Zn(II) tylko 14,9, choć stosunek wydajności ekstrakcji Zn/Pt był podobny i wynosił 87/66.

8. Na stronie 178 napisała Pani, że „wydajność redukcji Pt-NP, Pd-NP i Pt/Fe/Pd na nośniku TiO₂ z rzeczywistego roztworu wyniosła 100%.” oraz że „Widmo SEM-EDS potwierdziło, że niewielkie ilości Fe, Cu i Zn obecne w roztworze R1ER zostały osadzone na TiO₂ wraz z Pt.” Zastanawiam się, dlaczego na widmie SEM-EDS Pt@TiO₂ strąconego z rzeczywistego roztworu R1ER (rysunek 63) skład

wytworzonego materiału wskazuje na porównywalne ilości Pt (0,34%), Fe (0,24%) i Cu (0,23%) skoro z tabeli 53 wynika, że stężenie platyny w roztworze wyjściowym było ok. 8 razy większe niż stężenie żelaza i przynajmniej 250 razy większe niż stężenie miedzi.

9. Na stronie 197 napisała Pani, że „Podsumowując rozważania dotyczące degradacji IB można stwierdzić, że otrzymane katalizatory Pt@TiO₂ i Pd@TiO₂ nie poprawiają w istotny sposób przebiegu degradacji badanego farmaceutyku”. Nie wspomniała Pani jednak, że wynik (uzyskany wprawdzie nierekomendowaną w tym przypadku metodą LC-MS/MS) dla katalizatora otrzymanego z roztworu rzeczywistego (Pt/Fe/Pd@TiO₂) jest bardzo obiecujący, ponieważ być może pozwala na rozkład 88% ibuprofenu już po 5 minutach. Biorąc pod uwagę niemożność zastosowania metody UV-VIS do potwierdzenia tego wyniku czy zastanawiała się Pani w jaki sposób można by potwierdzić ten bardzo interesujący wynik?

10. W pracy pojawiają się drobne literówki, błędy edytorskie oraz przejęzyczenia, które zebrałam w poniższej tabeli:

nr strony	jest	propozycja zmiany
15	$2\text{NO}_x \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{O}_2$	$2\text{NO}_x \rightarrow \text{N}_2 + x\text{O}_2$
16	z kliku	z kilku
18	pochodzące ze surowców	pochodzące z surowców
21	Cu-PGM jest rozpuszczany przy użyciu H ₂ SO ₄	Cu-PGM jest roztwarzany przy użyciu H ₂ SO ₄
21	odzysku PGM głównie przez rozpuszczanie w kwaśnych lub zasadowych roztworach	odzysku PGM głównie przez roztwarzanie w kwaśnych lub zasadowych roztworach
30	Media chlorkowe zapewniają odpowiednie warunki do rozpuszczania PGM	Media chlorkowe zapewniają odpowiednie warunki do roztwarzania PGM
172	Pd-NP, strącone w środowisku kwaśnym, częściowo rozpuszczają się	Pd-NP, strącone w środowisku kwaśnym, częściowo roztwarzają się
172	rozpuszczaniu nanocząstek metali w kwaśnych roztworach	roztwarzaniu nanocząstek metali w kwaśnych roztworach
44	grupę tiocyjanową	grupę tiocyjanianową
49	Wyróżnia się dwie techniki syntezy nanocząstek: „z dołu do góry” (ang. bottom-up) i „z góry na dół” (ang. top-down). W pierwszej metodzie materiał sypki jest rozbijany na mniejsze cząstki o rozmiarach nanometrycznych	Wyróżnia się dwie techniki syntezy nanocząstek: „z góry na dół” (ang. top-down) i „z dołu do góry” (ang. bottom-up). W pierwszej metodzie materiał sypki jest rozbijany na mniejsze cząstki o rozmiarach nanometrycznych
53	W wyniku tworzenie skupisk	W wyniku tworzenia skupisk
80	Stosunek materiału stałego do cieczy (solid/liquid) wynosił $S/L = 50 \text{ g/cm}^3$	Stosunek materiału stałego do cieczy (solid/liquid) wynosił $S/L = 1/50 \text{ g/cm}^3$
81	Stosunek materiału stałego do cieczy wynosił 100 g/cm^3	Stosunek materiału stałego do cieczy wynosił $1/100 \text{ g/cm}^3$

101	Zwiększenie stężenia kwasów do 2 lub 3 N nie miało wpływu na ilość wyługowanego Mg(II).	Zwiększenie stężenia kwasów do 2 lub 3 N nie miało dodatniego wpływu na ilość wyługowanego Mg(II).
109	Porównując ługowanie przeprowadzone czynnikami ługującymi z dodatkiem H ₂ O ₂ i bez dodatku utleniacza stwierdzono, że wbrew założeniu o pozytywnym wpływie utleniacza na skuteczność ługowania, zaskakująco, jego obecność w układzie nie ma istotnego znaczenia dla ilości wyługowanych metali nieszlachetnych.	Porównując ługowanie przeprowadzone czynnikami ługującymi z dodatkiem H ₂ O ₂ i bez dodatku utleniacza stwierdzono, że wbrew założeniu o pozytywnym wpływie utleniacza na skuteczność ługowania, zaskakująco, jego obecność w układzie nie ma istotnego pozytywnego znaczenia dla ilości wyługowanych metali nieszlachetnych. W niektórych przypadkach ma natomiast istotny wpływ negatywny.
110 i 111	S/L = 1/50	S/L = 1/50 g/cm ³
113 i 114	po pierwszym stopniu ługowania 0,1-1 N OA	po pierwszym stopniu ługowania 1 N OA
118	Dodatkowo mieszanina ługuje znacznie mniej metali nieszlachetnych, takich jak Al(III), jonów Fe i Mg(II),	Dodatkowo mieszanina ługuje nieco mniej metali nieszlachetnych, takich jak Al(III), jonów Fe i Mg(II),
118	Zwiększenie dodatku utleniacza (HNO ₃ i H ₂ O ₂)	Zwiększenie dodatku utleniacza (H ₂ SO ₄ i H ₂ O ₂)
122	Spośród wszystkich badanych soli organicznych, związki D3EI-PrCl, D4MI-PrCl, D3IA-PrCl i Eh3EI-PrCl	Spośród wszystkich badanych soli organicznych, związki D3EI-PrCl, D4MI-PrCl, D3IA-PrCl i Eh3IA-PrCl
125	Izotermy ekstrakcji Pt(IV) potwierdzają, że większość użytych ekstrahentów pirydyniowych lepiej ekstrahuje Pt(IV) z surówki o niższym stężeniu HCl.	Izotermy ekstrakcji Pt(IV) potwierdzają, że większość użytych ekstrahentów pirydyniowych lepiej ekstrahuje Pt(IV) z surówki o wyższym stężeniu HCl.
125	przebiegała podobnie i osiągając maksymalnie	przebiegała podobnie i osiągała maksymalnie
129	Wydajność ekstrakcji Pt(IV) i Pd(II), stosując D3IA-PrCl, wynosiła powyżej 93%, zarówno dla Pt(IV), jak i Pd(II).	Wydajność ekstrakcji Pt(IV) i Pd(II), stosując D3IA-PrCl, z 1 i 3 M HCl wynosiła powyżej 93%, zarówno dla Pt(IV), jak i Pd(II).
130	Wydajność reekstrakcji Pt(IV) z wszystkich naładowanych faz organicznych D4MI-PrCl i D3IA-PrCl wynosiła poniżej 10%,	Wydajność reekstrakcji Pt(IV) z wszystkich naładowanych faz organicznych D4MI-PrCl i D3IA-PrCl wynosiła poniżej 20%,
130	0,1 M roztwór NH ₃ ·H ₂ O okazał się najmniej skutecznym reekstrahentem Pd(II) z naładowanej fazy organicznej zawierającej D3IA-PrCl lub Eh3EI-PrCl.	0,1 M roztwór NH ₃ ·H ₂ O okazał się najbardziej skutecznym reekstrahentem Pd(II) z naładowanej fazy organicznej zawierającej D3IA-PrCl lub Eh3EI-PrCl.

135	Tabela 44. Współczynniki separacji Pt(IV) wobec pozostałych jonów metali nieszlachetnych,	Tabela 44. Współczynniki separacji Pt(IV) wobec pozostałych jonów metali
154	E5.1.ER	R5.1.ER
179	Rysunek 66. Widoczne na rysunku 66 maksima	Rysunek 65. Widoczne na rysunku 65 maksima
194	Wartości stopnia przemiany IB po 120 min degradacji określone na podstawie pomiarów stężenia IB techniką LC-MS/MS są niewielkie i niezależne od obecności katalizatora i jego typu.	Różnice w wartościach stopnia przemiany IB po 120 min degradacji określone na podstawie pomiarów stężenia IB techniką LC-MS/MS są niewielkie i niezależne od obecności katalizatora i jego typu.

Przedstawione powyżej uwagi nie zmniejszają bardzo wysokiej wartości merytorycznej i aplikacyjnej ocenianej pracy a także jej wkładu do dyscypliny nauki chemiczne i dyscyplin pokrewnych. Przeprowadzone przez Doktorantkę badania to ciąg dobrze przemyślanych i przeprowadzonych eksperymentów, które wraz z odpowiednią interpretacją doprowadziły do cennych wyników i oryginalnych rozwiązań. Dowodzi to odpowiedniej wiedzy teoretycznej i umiejętnościom prowadzenia pracy naukowej i stanowi cenne uzupełnienie wiedzy dotyczącej możliwości odzyskiwania cennych pierwiastków ze źródeł wtórnych z jednoczesnym przekształcaniem ich w cenny produkt, oraz zmniejszeniem gromadzonych odpadów zgodnie z koncepcją gospodarki cyrkularnej. Wyniki tej pracy są solidną podstawą do dalszych badań na poziomie aplikacyjnym i wdrożeniowym.

Większość rozwiązań zawartych w przedstawionej do oceny rozprawie zostało opublikowane w czasopismach z listy JCR o wysokim współczynniku wpływu (np. Separation and Purification Technology, Environmental Science and Pollution Research, Molecules, Materials), co bezspornie potwierdza oryginalność prowadzonych badań i zasługuje na duże uznanie. W pięciu z tych prac Doktorantka jest pierwszym autorem. Dlatego też, biorąc pod uwagę bardzo dużą wartość poznawczą i aplikacyjną pracy oraz wyróżniający się dorobek Doktorantki, wnioskuję o wyróżnienie rozprawy.

Podsumowując stwierdzam, że recenzowana rozprawa doktorska Pani mgr inż. Zuzanny Wolańczyk spełnia wszystkie wymagania stawiane rozprawom doktorskim określonym w Ustawie z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z dnia 2021 r. poz. 478 z późn. zm.). W związku z powyższym zwracam się do Wysokiej Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Poznańskiej o dopuszczenie recenzowanej pracy do dalszych etapów przewodu doktorskiego.