

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Zuzanny Wolańczyk pt. „Od zużytych katalizatorów samochodowych do aktywnych cząstek platynowców (PGM)”, promotor dr hab. Magdalena Regel-Rosocka, prof. PP, promotor pomocniczy dr inż. Martyna Rzelewska-Piekut

Podstawa formalna opracowania recenzji

Podstawę formalną opracowania recenzji stanowi decyzja Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej w sprawie wyznaczenia recenzenta w osobie prof. dr hab. Doroty Kołodyńskiej w postępowaniu doktorskim Pani mgr inż. Zuzanny Wolańczyk. Podstawą tą jest także umowa o dzieło nr 0910/2023/90 z dnia 17.12.2023 r. podpisana przez Panią prof. dr hab. inż. Ewę Kaczorek Dziekana Wydziału Technologii Chemicznej PP w sprawie wykonania recenzji przedmiotowej pracy doktorskiej. Praca doktorska jest realizowana w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych, w dyscyplinie nauki chemiczne.

Przedmiot recenzji i zawartość rozprawy doktorskiej

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Zuzanny Wolańczyk została wykonana w Zakładzie Technologii Chemicznej, Instytutu Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Poznańskiej. Opiekę merytoryczną nad pracą sprawowały dr hab. Magdalena Regel-Rosocka, prof. PP oraz dr inż. Martyna Rzelewska-Piekut (w roli promotora pomocniczego).

Dokonując oceny rozprawy doktorskiej jako recenzent brałam pod uwagę (i) nowatorski charakter badań i ich oryginalność, (ii) trafność wyboru problemu badawczego, (iii) metodologię wraz z doбором wykorzystanych metod i technik badawczych oraz (iv) poprawność interpretacji uzyskanych wyników z uwzględnieniem aktualnego stanu wiedzy.

Manuskrypt ma typowy dla tego rodzaju prac układ: spis treści, wstęp, część teoretyczna obejmująca podstawowe informacje o platynowcach tj. ich charakterystykę, źródła pochodzenia i zastosowanie (rozdział II.1), aktualny stan wiedzy o katalizatorach samochodowych tj. rodzajach i składzie katalizatorów, sposobie odzysku metali z tego typu urządzeń (rozdział II.2), opis procesu ługowania (rozdział II.3), ekstrakcji i reekstrakcji (z uwzględnieniem podstawowych ekstrahentów i reekstrahentów wykorzystywanych dla roztworów modelowych i rzeczywistych - rozdział II.4). Ostatnie podrozdziały II.5 i II.6 dotyczą nanocząstek, a w szczególności nanocząstek platynowców.

Część druga rozprawy doktorskiej tzw. część doświadczalna obejmuje rozdziały omawiające cel pracy i hipotezy badawcze, część doświadczalną – w tym metodykę i analitykę badań, wyniki badań

wraz podsumowaniem i wnioskami, wykaz dorobku naukowego Doktorantki i bibliografię, a także streszczenia w języku polskim i angielskim oraz literaturę.

Przedstawiona do recenzji praca została przygotowana w języku polskim, w postaci wydruku dwustronnego A4 w oprawie twardej, o objętości całkowitej 225 stron (A4), z czego zasadnicza treść rozprawy liczy 133 strony i zawiera uzyskane wyniki badań. W pracy zamieszczono 76 rysunków, 69 tabel, a także spis 248 merytorycznie i starannie dobranych odnośników literaturowych stanowiących kompendium wiedzy dotyczące poruszanego tematu. Moim zdaniem zaproponowane pozycje literaturowe są w pełni wystarczające dla zrozumienia przez czytelnika istoty rozwiązań zaproponowanych w badaniach własnych.

Odzyskiwanie metali szlachetnych (PMG) stanowi istotny kierunek badań w odniesieniu do zasad zrównoważonego rozwoju i gospodarki surowcami. Metale szlachetne, takie jak złoto, srebro, platyna, pallad i rod są niezwykle cenne ze względu na swoje unikalne właściwości chemiczne, fizyczne i technologiczne. Ograniczone zasoby tych metali na Ziemi stają się coraz bardziej problematyczne w kontekście rosnącego zapotrzebowania przemysłu. Z kolei ich wydobycie i produkcja wymagają dużych nakładów energetycznych. Dlatego zakres niniejszej pracy obejmuje innowacyjne podejście do odzysku PGM polegające na połączeniu hydrometalurgicznego odzysku wytypowanych pierwiastków ze zużytych katalizatorów samochodowych ze strącaniem aktywnych katalitycznie nanocząstek. Wyniki przeprowadzonych badań przyczyniają się do poszerzenia wiedzy na temat recyklingu platynowców oraz pozwalają opracować warunki skutecznego strącania nanocząstek PGM z roztworów rzeczywistych, a także weryfikują ich aktywność katalityczną. Tematyka pracy doktorskiej wpisuje się w aktualną problematykę związaną z poszukiwaniem alternatywnych surowców pierwiastków krytycznych, a także z gospodarką o obiegu zamkniętym (GOZ) i z całą pewnością znajduje się w nurcie oryginalnych i aktualnych zagadnień badawczych.

Cel rozprawy i ocena stopnia jego osiągnięcia

Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska ma charakter wielokierunkowy, a jej tematyka łączy zagadnienia badań podstawowych z elementami praktycznymi, możliwymi do wykorzystania zarówno w praktyce laboratoryjnej jak i przemysłowej. Jestem przekonana, że zawiera duży ładunek nowości naukowej, bowiem jej zasadniczym celem było opracowanie nowych procedur i metodyk umożliwiających otrzymanie nanocząstek PMG jako ostatniego etap hydrometalurgicznego odzysku platynowców ze zużytych katalizatorów samochodowych. Badania prowadzono etapami zaczynając od procesu wyługowania jonów metali. Kolejnym ważnym i ciekawym wyzwaniem był dobór odpowiedniego ekstatenta. Wykazano, że wydajność ekstrakcji Pd(II) i Pt(IV) z modelowych roztworów wodnych chlorkami: 4-[1-(decyloksyimino)metylo]-1-propylopirydyniowym, 3-[1-amino(decyloksyimino)]-1-propylopirydyniowym i 4-[1-(2-etyloheksyloksyimino)etylo]-1-propylopirydyniowym jest wysoka ($E_{Pd(II)} > 85\%$ i $E_{Pt(IV)} > 95\%$). Jednak w większości przypadków problemem jest szybkie i mało skuteczne rozdzielenie faz wodnej i organicznej, zarówno po ekstrakcji, jak i reekstrakcji. Z uwagi na to, że badane

czwartorzędowe sole pirydyniowe nie sprawdziły się w kontakcie z roztworami rzeczywistymi, po ługowaniu jako ekstrahent platynowców wytypowano komercyjną czwartorzędową sól fosfoniową Cyphos IL 101. Interesujące jest podejście do uzyskania nanocząstek PGM z udziałem reduktorów tetrahydrydoboranu ssodu i kwasu askorbinowego, a jako środka stabilizującego poliwinylpirolidonu zarówno z roztworów modelowych jak i rzeczywistych.

Moim zdaniem cele pracy są dobrze sprecyzowane, a ich zakres wpisuje się w aktualne wyzwania świata nauki w zakresie optymalizacji procesów hydrometalurgicznych, które stanowią kluczowy element w przemyśle wydobywczym i przetwórczym. Do ich zrealizowania Doktorantka zastosowała niezbędne metody i techniki. Znalazły one także potwierdzenie w oryginalnych wynikach, które stanowią wkład do aktualnego stanu wiedzy z zakresu badań nad potencjalnymi czynnikami ługującymi, ekstrahentami i procesem skutecznego strącania nanocząstek PGM z roztworów rzeczywistych.

Ocena merytoryczna rozprawy

Biorąc pod uwagę analizę rozprawy doktorskiej najważniejszymi osiągnięciami Doktorantki, które w mojej opinii zasługują na wyróżnienie są:

1. Zaprojektowanie procesu hydrometalurgicznego z dwustopniowym ługowaniem w tym za pomocą kwasów karboksylowych, a w szczególności kwasu szczawiowego (stężenie 1 N, 90°C, bez dodatku H₂O₂) jako tzw. pierwszy stopień ługowania oraz udziałem kwasów nieorganicznych HCl/H₂SO₄/H₂O₂ (45:2,5:2,5) jako drugi stopień ługowania, a następnie ekstrakcją jonów Pt(IV) i Pd(II) wobec Al(III), Mg(II) oraz częściowo także wobec Zn(II) i Cu(II) z mieszaniny HCl/H₂SO₄/H₂O₂ za pomocą Cyphos IL 101.
2. Wyznaczenie szeregu wyługowanych jonów metali nieszlachetnych: Al(III) > Mg(II) > Zn(II) > Fe(II/III) > Pb(II) > Cu(II) ~ Ni(II) i osiągnięcie 83, 60 i 53% wyługowania Pt(IV), Pd(II) i Rh(III) z katalizatora Pt-Pd-Rh. Wydajność ekstrakcji Pt(IV) i Pd(II) z roztworów rzeczywistych wyniosła ponad 87%, a rozdział faz następował bezpośrednio po ekstrakcji.
3. Ustalenie parametrów selektywnej reekstrakcji Pt(IV) i Pd(II) z naładowanej fazy organicznej zawierającej 0,005 M Cyphos IL 101 przy stosunku W/O = 6 odpowiednio za pomocą roztworów 3 M HNO₃ i 0,1 M tiomocznika w 0,5 M HCl w stosunku O/W = 2. Dzięki temu uzyskano roztwory o stężeniu 274 mg/dm³ Pt(IV) oraz 80 mg/dm³ Pd(II).
4. Zaproponowanie sposobu wytwarzania aktywnych katalitycznie cząstek PGM (na nośniku TiO₂ lub bez nośnika) o nanometrycznych rozmiarach (poniżej 10 nm z tendencją do aglomeracji) i wykazanie ponad 90% katalitycznej efektywności w procesie redukcji 4-nitrofenolu do 4-aminofenolu oraz degradacji ibuprofenu. Stanowiło to podstawę do wytworzenia katalitycznie aktywnych nanocząstek PGM z roztworów rzeczywistych, jako ostatniego etap hydrometalurgicznego odzysku platynowców ze zużytych katalizatorów samochodowych.

Praca posiada wiele cech nowości naukowej i charakteryzuje się interesującym podejściem do zagadnienia z obszaru ługowania katalizatorów samochodowych. Mgr inż. Zuzanna Wolańczyk w swych badaniach wykorzystwała szereg nowoczesnych technik i metod eksperymentalnych w celu optymalizacji procesu ługowania PMG w tym: absorpcyjną spektrometrię atomową (AAS), spektroskopię UV-Vis, emisyjną spektrometrię atomową ze wzbudzeniem w plazmie mikrofalowej (MP AES), analizę powierzchni właściwej (ASAP), transmisyjną mikroskopię elektronową (TEM), skaningową mikroskopię elektronową (SEM-EDS), mikroskopię sił atomowych (AFM) oraz chromatografię cieczową sprzężoną z techniką LC-MS/MS. Pozwoliły one na szczegółową charakterystykę badanych układów. Dodatkowym atutem pracy jest fakt, że Doktorantka poszerzała i weryfikowała swoją wiedzę współpracując z innymi zespołami badawczymi, w tym m.in. dr hab. inż. Karoliny Wieszczyckiej, prof. PP, dr hab. inż. Joanny Zembrzuskiej, prof. dr hab. inż. Ryszarda Cierpiszewskiego, czy dr Bartosza Tylkowskiego. Biorąc pod uwagę zakres prac eksperymentalnych należy stwierdzić, że istnieje ścisłe powiązanie pomiędzy założonymi celami a uzyskanymi wynikami. Otrzymanie bogatego materiału badawczego umożliwiło określenie zależności na podstawie których zaproponowano konkretne rozwiązania. Na podkreślenie zasługuje także bardzo dobre teoretyczne przygotowanie mgr inż. Zuzanny Wolańczyk do prowadzenia badań naukowych i dobre uzasadnienie celowości podjętych badań eksperymentalnych.

W tym miejscu należy jeszcze raz podkreślić, że założone przez Panię Promotor i Doktorantkę cele zostały osiągnięte. Mam jednak kilka uwag dotyczących zarówno zagadnień nomenklaturowych jak i uzyskanych wyników, które przedstawiam poniżej.

Uwagi o charakterze dyskusyjnym

Rozprawa doktorska przedstawiona do recenzji odpowiada przyjętym standardom. Jak w każdym tekście czytelnik może znaleźć pewne usterki (literówki, np. magnes str. 98, znaki interpunkcyjne, potknięcia stylistyczne itp.). Chciałbym zaznaczyć, że nie umniejszają one wartości merytorycznej rozprawy doktorskiej. Można nawet powiedzieć, że mają charakter marginalny wobec znaczenia poruszanej tematyki badawczej. Nie mniej jednak, warto byłoby uwzględnić w przyszłych pracach naukowych następujące sugestie: a) przeliczenie cen platynowców z uncji trojańskiej na złotówki, czy euro (rys. 1). Miara *oz Troy* oznaczana też jako *ozt* jest jednostką używaną głównie w handlu metalami szlachetnymi, a przede wszystkim w branży jubilerskiej, numizmatycznej i przemyśle wydobywczym metali szlachetnych. Szerszemu czytelnikowi inne jednostki pozwoliłyby zrozumieć z jak ważnymi metalami ma do czynienia; b) w zdaniu „Dodatkowo na cenę Rh wpłynął spadek produkcji rodu w RPA (z 80 do 90% całkowitej światowej produkcji) w 2019 roku” przedstawiony zapis nie oddaje jego sensu; c) niekonsekwentne stosowanie skrótu HC w odniesieniu do węglowodorów; d) zdanie „Chlorokompleksy PGM są obecne w obszarach stabilności wody (kolor czerwony)” nie powinno odnosić się do rys. 8 z uwagi na fakt, że jest on czarnobiały; e) zapis reakcji nr 4-5 nie odpowiada ustalonym regułom (wartości potencjału E_0 w środku równania); f) zaleca się stosowanie stopni utlenienia, a nie wartościowości jak np. na str. 41 i 63; g) proszę wyjaśnić dlaczego granice

oznaczalności m.in. PMG (Tabela 18) wynoszą zero, skoro tzw. granica oznaczalności (*ang. limit of quantification - LOQ*) to najmniejsza ilość lub najmniejsze stężenie substancji możliwe do ilościowego oznaczenia daną metodą analityczną z założoną dokładnością i precyzją. Proszę o wskazanie tych wartości dla parameńtów uzyskanych dla stosowanej metody; h) widma UV-Vis rejestrujemy, a nie wykonujemy str. 87; i) nie bardzo też rozumiem sformułowanie, że „ligandy w obrębie kwasów karboksylowych tworzą” ze str. 93; j) rys. 38 - jednostka nie do końca jest czytelna; k) proszę o doprecyzowanie czy stosowano stosunek materiału stałego do cieczy $S/L = 50$ czy $1/50 \text{ g/cm}^3$.

Powyższe uwagi i wątpliwości nie mają wpływu na merytoryczną wartość ocenianej dysertacji. Jestem pod wrażeniem wykonanej pracy i ilości zaprezentowanych wyników. Przedstawione uwagi są elementem dyskusji i dlatego poddaję je polemice mając nadzieję na uzyskanie odpowiedzi/wyjaśnienie na w/w kwestie w trakcie publicznej obrony. W trakcie analizy rozprawy doktorskiej nasunęły mi się także pewne pytania i ciekawa jestem odpowiedzi Pani mgr inż. Zuzanny Wolańczyk na następujące kwestie:

1. Procesy hydrometalurgiczne są często ściśle związane z efektywnym wykorzystaniem wody i ekstrahentów, które są niezbędne do procesów ekstrakcji i przetwarzania metali. Dążenie do minimalizacji zużycia w/w oraz ich odpowiedniego ponownego wykorzystania przyczynia się do zrównoważonego zarządzania zasobami i odczynnikami. Czy były prowadzone próby bilansowania zużycia wody/ekstrahentów lub próby odzysku tych ostatnich? Jaki jest koszt wprowadzenia nowych ekstrahentów do powszechnego użycia?
2. W trakcie procesu odzyskiwania PGM ze zużytych katalizatorów samochodowych napotkano kilka trudności. Jedną z nich jest problem szybkiego i mało skutecznego rozdzielania faz wodnej i organicznej, zarówno po ekstrakcji, jak i reekstrakcji. Ponadto, w przypadku ekstrakcji PGM z roztworów rzeczywistych, trudnością było znalezienie odpowiedniego ekstrahenta, który selektywnie ekstrahowałby jony Pt(IV) i Pd(II) wobec innych metali, takich jak Al(III), Mg(II), Zn(II) i Cu(II). Czy Doktorantka ma jakąś propozycję jak przeciwdziałać zjawisku mało skutecznego rozdzielania faz?
3. Otrzymane katalizatory Pt@TiO₂ i Pd@TiO₂ nie poprawiają w istotny sposób przebiegu degradacji ibuprofenu, w porównaniu do działania samego TiO₂. Jednakże, uzyskane wyniki stopnia przemiany IB (90%) dają podstawę do dalszych badań nad wykorzystaniem nośnikowych katalizatorów PGM, szczególnie nad modyfikacją tych katalizatorów, w celu uzyskania większej ich aktywności. Czy są już może jakieś rozwiązania w tym zakresie?

Przedstawioną do recenzji rozprawę dokorską oceniam bardzo wysoko. Prezentuje ona ogólną wiedzę teoretyczną Kandydatki w uprawianej dyscyplinie. Jej przedmiotem jest oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, a tematykę podjętych badań cechuje aspekt praktyczny. Na szczególne podkreślenie zasługuje systematyczne i syntetyczne przedstawienie wyników wraz z ich interpretacją i dyskusją. Atutem pracy jest opracowanie graficzne, które ułatwia czytelnikowi analizę tekstu.

Reasumując, chciałabym pogratulować Doktorantce trafność wyboru problemu badawczego, który w oparciu o przyjętą metodologię wraz z doбором wykorzystanych metod i technik badawczych i poprawnością interpretacji uzyskanych wyników ma szansę na szersze wykorzystanie. Doktorantka doskonale poznała stosowane techniki badawcze, śledzi na bieżąco literaturę przedmiotu, a dzięki temu koncepcja realizowanych w ramach rozprawy doktorskiej badań odpowiada najnowszym trendom literaturowym oraz oczekiwaniom metodycznym w obszarze odzysku PGM. W tym miejscu chciałabym również zwrócić uwagę na osiągnięcia mgr inż. Zuzanny Wolańczyk. Jest Ona współautorką 7 artykułów naukowych z bazy JCR (Molecules 2 prace, Separation and Purification Technology 2 prace, Environmental Science and Pollution Research 1 praca, Materials 1 praca, Catalyst 1 praca), 15 prac w recenzowanych materiałach konferencyjnych. W większości z tych opracowań jest pierwszą autorką zapewne z wiodącym udziałem. Łączna wartość współczynnika oddziaływania IF czasopism w roku opublikowania prac wynosi 40,519; pkt MNiE 900, a liczba cytowań 65. Aktywnie uczestniczyła także w krajowych i międzynarodowych konferencjach, na których prezentowała 4 wystąpienia ustne i 12 posterowych. Odbyla także 3-miesięczny staż naukowy w Eurecat, Centre Tecnològic de Catalunya, Chemical Technologies Unit w Hiszpania oraz 1-miesięczny staż na Uniwersytecie im. Adama Mickiewicza w Poznaniu.

Wniosek końcowy

Biorąc powyższe pod uwagę oraz fakt, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska wykonana przez mgr inż. Zuzannę Wolańczyk w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych, dyscyplinie nauki chemiczne, w mojej opinii w pełni spełnia wymogi określone w art. 187 Ustawy z dn. 20.07.2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.Ust. 2020 poz. 85 z późn. zm.) stawiam wniosek do Wysockiej Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Poznańskiej o przyjęcie rozprawy doktorskiej i dopuszczenie mgr inż. Zuzanny Wolańczyk do jego dalszych etapów. Jednocześnie, biorąc pod uwagę wysoką jakość rozprawy, zaproponowane rozwiązania i znaczny współczynnik wpływu publikacji, które powstały na bazie uzyskanych przez Doktorantkę wyników wnioskuję do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Poznańskiej o wyróżnienie tej rozprawy.

Lublin, 15.12.2023 r.