UNIWERSYTET MARII CURIE-SKŁODOWSKIEJ W LUBLINIE
Wydział Chemii

Zakład Chemii Nieorganicznej

RECENZJA

ROZPRAWY DOKTORSKIEJ MGR ALEKSANDRY WOJCIECHOWSKIEJ PT. „ ZASTOSOWANIE NOWYCH EKSTRAHENTÓW Z GRUPY POCHODNYCH PIRYDYNY W EKSTRAKCJI WYBRANYCH JONÓW METALI Z ROZTWORÓW CHLORKOWYCH"

Przedłożona do oceny rozprawa doktorska została wykonana w Zakładzie Chemii Organicznej Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej pod kierunkiem dr hab. inż. Karoliny Wieszczyckiej- specjalisty z fizykochemii procesów ekstrakcyjnych. Tematyka badań przedstawionych w rozprawie jest kontynuacją bardzo interesujących prac prowadzonych przez dr hab. inż. Karolinę Wieszczycką nad wykorzystaniem hydrofobowych pirydyloketoksymów oraz pochodnych kwasów pirydynokarboksylowych jako ekstrahentów jonów metali takich jak Cu(II), Zn(II), Cd(II), Ni(II), Co(II) oraz Fe(III).

Na szczególne podkreślenie zasługuje fakt, że rozprawa doktorska częściowo finansowana była ze środków Narodowego Centrum Nauki projekt badawczy PRELUDIUM 9 pt.„ Czwartorzędowe sole pirydyniowe nowe ligandy w procesie kompleksowania jonów metali przejściowych w układzie dwufazowym", DEC- 2015/17/N/ST8/00285, 24.02.2016-24.02.2018r. (kierownik), projekt badawczy z dotacji statutowej na rzecz młodej kadry naukowej pt.„ Nowe hydrofobowe ligandy z grupy pochodnych pirydyny jako ekstrahenty jonów miedzi(II) z roztworów wodnych", 03/32/DSMK/ 0620, 1.04.2016-30.11.2016, Politechnika Poznańska (kierownik) oraz projekt badawczy z dotacji statutowej na rzecz młodej kadry naukowej pt.„ Czwartorzędowe sole pirydyniowe jako nowe ligandy w procesie kompleksowania jonów metali przejściowych- synteza i właściwości", 03/32/DSMK/0520,1.04.2015-30.11.2015, Politechnika Poznańska (kierownik). Ponadto była wykonawcą w następujących projektach badawczych: Selective extractants for the removal of minor metallic elements from chloride spent pickling baths" This research was financed by

pl. Marii Curie-Skłodowskiej 2, 20-031 Lublin, www.umcs.lublin.pl
sekretariat: tel. + 48 81 537 57 65

NIP: 712-010-36-92
REGON: 000001353

Ministry of Science and Higher Education in Poland and Foundation Science and Technology in Portugal współpraca międzynarodowa z Technical University of Lisbon, 2012-2014, „Synteza pochodnych tropiny i ocena ich właściwości biologicznych", 03/32/DSMK/0464 (dotacja statutowa na rzecz młodej kadry naukowej), 01.06.2014-30.11.2014, Politechnika Poznańska oraz „ Selektywna ekstrakcja jonów Cu(II), Zn(II), Ni(II) oraz Co(II) z roztworów siarczanowych i siarczanowo-chlorkowych oksymami ketonów alkilowo-pirydylowych", 03/32/DSMK/0407 (dotacja na rzecz młodej kadry naukowej), 17.05.2013-30.11.2013, Politechnika Poznańska. Doktorantka odbyła dwa staże naukowe w CERENA-Centre for Natural Resource and the Environment, Centre for Chemical Processes, IST, Technical University of Lisbon, Portugalia w okresie 10.11.2014- 6.12.2014 i 1.04.2016-30.05.2016 oraz jeden krajowy w Instytucie Chemii Bioorganicznej, PAN, Poznań w okresie 1.01.2015-28.02.2016.

Rozprawa doktorska zawiera 238 stron maszynopisu, aneks, 33 tabel, 113 rysunków oraz 311 dobrze dobranych odnośników literaturowych z których 111 opublikowane jest w ciągu ostatnich pięciu lat. Cytowana literatura i jej dobór świadczą o tym, że Doktorantka dobrze orientuje się w aktualnym stanie wiedzy dotyczącym fizykochemii procesów ekstrakcyjnych wydzielania jonów metali z roztworów wodnych.

Lektura pracy przekonuje o bardzo dobrym teoretycznym przygotowaniu Doktorantki i dowodzi również Jej dojrzałości eksperymentatorskiej. Jest ona bowiem współautorem 15 wartościowych artykułów opublikowanych w renomowanych czasopismach z listy filadelfijskiej (Chemical Engineering Research and Design-1, IF=2.538, Chemical Papers-1, IF= 1.258, Hydrometallurgy-1, IF=2.605, Journal of Chemical and Engineering Data-1, IF=2.323, Separation and Purification Technology -8, IF=3.359, Separation Science and Technology -1, IF=1.106, Solvent Extraction and Ion Exchange -1, IF= 2.456, Synthesis Communications-1, IF=1.134)5 artykułów w miedzynarodowych czasopismach recenzowanych (moim zdaniem artykuły te mogłyby być z powodzeniem opublikowane w czasopismach z listy filadelfijskiej), 2 artykuły w krajowych czasopismach recenzowanych, 1 zgłoszenie patentowe, 23 artykułów w krajowych i międzynarodowych materiałach konferencyjnych, 21 komunikatów oraz 45 posterów prezentowanych na konferencjach krajowych i międzynarodowych. Sumaryczny impact factor prac Doktorantki wynosi 39.3.

Mimo, że przedstawiona rozprawa porusza szeroki wachlarz wątków jej czytelność jest dobra, a redakcja całości poprawna. W rozprawie proporcje pomiędzy danymi literaturowymi a opisem badań własnych zostały właściwie wyważone. Na podkreślenie zasługuje fakt, że Doktorantka otrzymała prestiżowe stypendium naukowe w 2017r. dla młodych badaczy z poznańskiego środowiska naukowego zgodnie z decyzją z dnia 19 czerwca 2017 roku Kapituły Nagrody Miasta Poznania oraz stypendium „ Inżynier Przyszłości", wzmocnienie potencjału dydaktycznego Politechniki Poznańskiej, nr POKL 04.03.00-00-259/12, współfinansowanego ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego, (09/14-02/15) Projekt pt.„ Synteza i zastosowanie oksymów alkilowopirydylowych oraz IV-rzędowych soli pirydyniowych w procesie ekstrakcji wybranych jonów metali z roztworów chlorkowych".

Celem recenzowanej rozprawy była synteza nowej grupy związków kompleksowych – pochodnych pirydyny oraz określenie ich właściwości ekstrakcyjnych względem wybranych jonów metali.

Zakres pracy obejmował:

- Otrzymanie trzech podstawowych związków pochodnych pirydyny oraz ich czwartorzędowych soli:
  1-(3-pirydylo)undekan-1-on
  bromek3-undekanoilo-1-propylopirydyniowy
  chlorek 3-undekanoilo-1-propylopirydyniowy
  oksym 1-(3-pirydylo)undekan-1-onu
  bromek3-[1-(hydroksyimino)undecylo]-1propylopirydyniowy
  chlorek3 –[1-(hydroksyimino)undecylo]-1-propylopirydyniowy
  N-decylooksy-1-(3-pirydylo)etanoimina
  bromek 3-[1-decylooksyimino)etylo]-1-propylopirydyniowy
  chlorek 3-[1-(decylooksyimino)etylo]-1-propylopirydyniowy
- Charakterystyka fizykochemiczna otrzymanych reagentów
- Zbadanie właściwości ekstrakcyjnych zsyntetyzowanych pochodnych pirydynowych i ich soli pirydyniowych w stosunku do jonów Zn(II), Cu(II), Pb(II) oraz Fe(III) z

roztworów chlorkowych i chlorkowo-azotanowych, określenie czasu koniecznego do uzyskania stanu równowagi procesu ekstrakcji, określenie wpływu stężenia jonów chlorkowych, kwasu chlorowodorowego, stężenia jonów metali oraz budowy i stężenia ekstrahenta na proces ekstrakcji jonów Zn(II), Cu(II), Pb(II) oraz Fe(III)

- Ustalenie składu kompleksów otrzymanych reagentów z jonami Zn(II), Cu(II), Pb(II) oraz Fe(III)
- Wyznaczenie pojemności ekstrakcyjnej zastosowanych ekstrahentów oraz określenie metody rozkładu kompleksów i regeneracji fazy organicznej
- Zastosowanie wybranego reagenta do selektywnego wydzielania jonów cynku(II) z wieloskładnikowego roztworu powstałego w procesie cynkowania
- Zastosowanie wybranych zsyntetyzowanych związków jako potencjalnych ekstrahentów jonów cynku(II) z wykorzystaniem modułów membranowych typu Hollow Fiber w układzie pseudoemulsyjnym (PEHFSD)

Recenzowana rozprawa ma charakter zarówno badań podstawowych jak i aplikacyjnych i otrzymane przez Doktorantkę wyniki mogą znaleźć zastosowanie w technologiach selektywnego wydzielania wybranych jonów metali ciężkich zarówno ze ścieków jak i roztworów potrawiennych. Pracę można podzielić na dwie części: część pierwszą literaturową oraz część drugą eksperymentalną.

Doktorantka w części literaturowej streściła się do zagadnień, które wykorzystała w części eksperymentalnej do interpretacji otrzymanych wyników. Na obszerną część literaturową składają się 4 rozdziały, w których omówiła zagadnienia związane z realizowaną tematyką pracy doktorskiej. W pierwszym rozdziale Doktorantka przedstawiła źródło metali ciężkich takich jak cynk, miedź, ołów i żelazo oraz ich zastosowanie. W drugim rozdziale przedstawiła informację na temat pozyskiwania cynku(II), miedzi(II), ołowiu(II) i żelaza(III) z surowców mineralnych oraz odpadów (surowców wtórnych). Doktorantka omówiła techniki stosowane do odzysku w/w metali z rud i surowców wtórnych takie jak pirometalurgia i hydrometalurgia. Procesy hydrometalurgiczne są bardziej uzasadnione ekonomicznie (nie wymagają dużych nakładów energetycznych) i przyjaźniejsze dla środowiska. Procesy hydrometalurgiczne zostały zastosowane m.in. w odzysku miedzi, cynku, ołowiu, niklu,

kobaltu, uranu oraz pierwiastków ziem rzadkich. W przemyśle światowym stosowane są następujące procesy hydrometalurgicznego przerobu rud i surowców wtórnych miedzi (Intec Copper Process, HydroCopper^{TM} Process, Sumimoto Copper Chloride Process, BioCop^{TM} Process, Galvanox^{TM}Process, Tati Activox® Process, Transaco Process, Clear Process) oraz cynku (proces Zinex, Process Ezinex, Sherrit Gordon Process). Rozdział ten kończą interesujące informacje na temat odzysku miedzi, cynku i ołowiu z różnego typu surowców wtórnych. W kraju od 2010 roku odzyskuje się z odpadów 500 tysięcy ton metali nieżelaznych w tym 125 tysięcy ton miedzi, 110 tysięcy ton ołowiu oraz 35 tysięcy ton cynku. W rozdziale trzecim przedstawiła charakterystykę procesu ekstrakcji ciecz-ciecz, właściwości jakie powinien spełnić idealny ekstrahent oraz klasyfikację ekstrahentów. Biorąc pod uwagę charakter ugrupowania hydrofilowego ekstrahenty można podzielić na następujące grupy: kationowe, anionowe, chelatujące i solwatujące. Podała również informację dotyczące mechanizmu ekstrakcji jonów metali za pomocą w/w grup ekstrahentów. Godne szczególnego podkreślenia są informacje na temat właściwości i zastosowania nowych hydrofobowych oksymów ketonów alkilowo-pirydylowych i cieczy jonowych jako ekstrahentów jonów metali z roztworów wodnych. Doktorantka przedstawiła rezultaty badań Zespołu kierowanego przez prof. Andrzeja Olszanowskiego i dr hab. inż. Karolinę Wieszczycką nad syntezą nowych ekstrachentów, określeniem ich właściwości fizykochemicznych (stałe dysocjacji, temperatura topnienia, rozpuszczalność w różnych rozpuszczalnikach organicznych) i strukturą związków koordynacyjnych z metalami d-elektronowymi oraz ich przydatność w procesach zarówno wydzielania jak i rozdzielania jonów metali z roztworów wodnych. Reagenty te stanowią połączenia dwóch rodzajów ekstrahentów: solwatującego (obecność pierścienia pirydynowego) oraz chelatującego (obecność grupy oksymowej). Z tego względu oksymy ketonów alkilowopirydylowych mogą tworzyć szeroką gamę związków koordynacyjnych z jonami metali d-elektronowymi w różnych układach. Wykazano, że właściwości kompleksujące i ekstrakcyjne hydrofobowych oksymów ketonów alkilowopirydylowych w stosunku do jonów metali d-elektronowych z roztworów chlorkowych w dużym stopniu zależą od zasadowości azotu pirydynowego na który wpływ ma rodzaj podstawnika, a także jego położenie w pierścieniu aromatycznym. Obecność ugrupowania oksymowego w pierścieniu pirydynowym obniża zasadowość azotu

pirydynowego, a także umożliwia kompleksowanie jonu metalu d-elektronowego zarówno drogą chelatowania jak i solwatacji. Stwierdzono, że reagent posiadający grupę oksymową w bezpośrednim sąsiedztwie azotu pirydynowego koordynuje miedź(II) w całym badanym zakresie stężenia jonów chlorkowych z wydajnością 100% tworząc trwałe kompleksy chelatowe. Przesunięcie podstawnika oksymowego do pozycji 3 pierścienia pirydynowego powoduje tworzenie kompleksów o odmiennej strukturze, a sam proces ekstrakcji miedzi(II) jest zależny od stężenia jonów chlorkowych w fazie wodnej. W przypadku kiedy podstawnik oksymowy zajmuje pozycję 4 pierścienia pirydynowego mechanizm kompleksowania miedzi(II) jest typowo solwatujący. Stwierdzono, że reagenty te wykazują właściwości ekstrakcyjne w stosunku do jonów Zn(II), Cu(II), Cd(II), Fe(III) z roztworów chlorkowych, Cu(II), Co(II), Mo(VI) z roztworów siarczanowych, Co(II) i Ni(II) z roztworów siarczanowo-chlorkowych oraz Cu(II) z roztworów amoniakalnych. Część literaturową rozprawy kończy rozdział czwarty poświęcony fizykochemii metod membranowych wydzielania jonów metali. Od kilkunastu lat prowadzone są kompleksowe badania nad wykorzystaniem ciekłych membran do wydzielania i rozdzielania jonów metali z roztworów wodnych. Podział technik membranowych opiera się na strukturze membran lub na rodzaju tzw. siły napędowej niezbędnej do zajścia procesu rozdzielania jonów metali. Membrany ciekłe ze względu na postać dzieli się na cztery podstawowe grupy: membrany grubowarstwowe BLM, membrany podparte lub immobilizowane (SLM), membrany emulsyjne (ELM) oraz polimerowe membrany inkluzyjne (PIM). Istotną rolę w procesach wydzielania jonów metali za pomocą membran ciekłych odgrywa mechanizm transportu. Mechanizm transportu może przebiegać bez przenośnika lub z udziałem przenośnika. Doktorantka omówiła metody otrzymywania, charakterystykę oraz zastosowanie w/w membran ciekłych. I tak polimerowe membrany inkluzyjne w zależności od składu (rodzaj matrycy polimerowej, związku aktywnego, plastyfikatora) znajdują szerokie zastosowanie w transporcie jonów metali. Głównie matryce z polichlorku winylu lub trioctanu celulozy są stosowane do produkcji polimerowych membran inkluzyjnych. Na podkreślenie zasługuje fakt, że są one kompatybilne z większością przenośników oraz plastyfikatorów stosowanych przy produkcji tego typu membran. Jako plastyfikatory stosowana jest szeroka gama związków (różniących się gęstością, lepkością oraz stałą dielektryczną) m.in. takich jak etery o-nitrofenoloalkilowe,

fosforan tributylu, adypiniany alkilowe, ftalany alkilowe, sebacyniany alkilowe, benzoesan etylu oraz oktanian nitrofenylowy. W niektórych przypadkach role plastyfikatora może pełnić również związek, który jest jednocześnie przenośnikiem substancji np. Aliquat 336. Ważną rolę w polimerowych membranach inkluzyjnych odgrywa stężenie plastyfikatora. Istotnym parametrem związanym z wyselekcjonowaniem odpowiedniego plastyfikatora jest jego lepkość i stała dielektryczna. Najważniejszym czynnikiem mającym zarówno wpływ na szybkość jak i selektywność transportu przez polimerowe membrany inkluzyjne jest przenośnik. Wysoką wartość współczynników selektywności można uzyskać jedynie wówczas gdy przenośnik charakteryzuje się m.in. wysoką selektywnością w stosunku do transportowanego składnika, szybkimi reakcjami zarówno wiązania jak i uwalniania przenoszonej substancji, stosunkowo dużą rozpuszczalnością w membranie ciekłej i niską rozpuszczalnością w fazie wodnej, odpowiednimi właściwościami oraz wydajną regeneracją. Ze względu na właściwości fizykochemiczne przenośniki związków dzieli się na: kationowymienne, anionowymienne, chelatujące, solwatujące oraz makrocykliczne. Wielu badaczy zastosowało polimerowe membrany inkluzyjne do wydzielania jonów metali m.in. takich jak Zn(II), Cu(II), Cd(II), Au(III), Ag(I) z roztworów wodnych. Metoda ta ze względu na małą powierzchnię wymiany masy może być wykorzystywana tylko w skali laboratoryjnej. Do usuwania jonów metali z roztworów zastosowano membrany typu hollow fiber, które posiadają znacznie większą powierzchnię wymiany masy (najczęściej do 130m^2) niż polimerowe membrany inkluzyjne. Wykazano, że zastosowanie systemu modułowego hollow fiber do wydzielania jonów metali z roztworów wodnych pozwala na łatwe powiększenie skali z laboratoryjnej do przemysłowej. Jedyną wadą membran typu hollow fiber jest tworzenie się warstw polaryzacyjnych spowodowane zapychaniem porów membrany poprzez obrastanie jej błoną biologiczną lub mineralną. Problem ten rozwiązuje zastosowanie układu pseudoemulsyjnego z wykorzystaniem modułów membranowych typu hollow fiber. Doktorantka podała liczne przykłady wykorzystywania układu pseudoemulsyjnego do oczyszczania strumieni odpadowych z toksycznych lub cennych jonów metali.

Mgr Aleksandra Wojciechowska w części literaturowej rozprawy zawarła imponujący przegląd literaturowy, który przeczytałem z uwagą i dużym zainteresowaniem. Ta część pracy

ma bardzo dużą wartość jako materiał źródłowy, ponadto uzasadnia celowość podjętych badań eksperymentalnych.

W obszernej części eksperymentalnej otrzymała następujące związki: 1-(3-pirydylo) undekan-1-on (K3PC10), bromek 3-undekanoilo-1-propylopirydyniowy (K3PC10-PrBr), chlorek 3- undekanoilo-1 –propylopirydyniowy (K3PC10-PrCl), oksym 1-(3-pirydylo) undekan -1-onu (3PC10), bromek 3-[1-(hydroksyimino) undecylo]-1-propylopirydyniowy (3PC10-PrBr), chlorek3-[1-(hydroksyimino) undecylo] -1-propylopirydyniowy (3PC10-PrCl), N-decylooksy-1-(3-pirydylo)etanoimina (E3PC1), bromek 3-[1-(decylooksyimino)etylo]-1-propylopirydyniowy (E3PC1-PrBr) oraz chlorek 3-[1-(decylooksyimino)etylo]-1-propylopirydyniowy (E3PC1-PrCl) z wydajnością od 70 do 98%, a ich czystość i strukturę potwierdziła za pomocą węglowego (^{13}C NMR) i protonowego (^{1}H NMR) magnetycznego rezonansu jądrowego, FT-IR oraz HPLC-MS. Ponadto wyznaczyła temperatury topnienia otrzymanych reagentów za pomocą aparatu Boetiusa. Określiła rozpuszczalność otrzymanych związków zarówno w wodzie jak i rozpuszczalnikach organicznych takich jak: toluen, toluen+ 10% v/v dekan -1-ol, dekanol, chloroform, oktan, heptan, aceton, exxsol 220/230, 2-butanon, TBP, cykloheksan oraz isopar. Wykazała, że najlepszym rozpuszczalnikiem zsyntetyzowanych w pracy związków okazał się toluen + 10% v/v dekan-1-ol. Zbadała przydatność w/w związków w procesie ekstrakcyjnego wydzielania jonów Zn(II), Cu(II), Pb(II) i Fe(III) z roztworów chlorkowych. Jako rozpuszczalnik w/w ekstrahentów zastosowała toluen z 10% v/v dodatkiem dekan-1-olu. Doktorantka przeprowadziła wstępne badania ekstrakcyjnego wydzielania jonów cynku(II) z roztworów kwasu chlorowodorowego (0-4 mol/dm^3) za pomocą czwartorzędowych soli oksymu, które zawierały łańcuch alkilowy od metylowego do decylowego przyłączony do azotu pirydynowego. Wykazała, że najskuteczniejszymi ekstrahentami cynku(II) z roztworów kwasu HCl są sole z łańcuchem propylowym i to one zostały wytypowane do dalszych badań. Określiła na przykładzie ekstrakcji jonów cynku(II) z roztworu chlorkowego (3 mol/dm^3 HCl + 1 mol/dm^3 NaCl) za pomocą wszystkich stosowanych w pracy ekstrahentów czas potrzebny do ustalenia się równowagi. Wykazała, że zarówno w przypadku ekstrakcji Zn(II) jak i Pb(II), Cu(II) oraz Fe(III) stan równowagi ustala się po 30 min wytrząsania. Dlatego pozostałe badania prowadziła przy czasie kontaktu faz równym 30 min. Określiła wpływ stężenia kwasu

chlorowodorowego na efektywność ekstrakcji jonów cynku(II) z roztworów chlorkowych (o sumarycznym stężeniu x MHCl + yMNaCl= 4mol/dm^3) za pomocą hydrofobowych pochodnych pirydynowych i pirydyniowych. Stwierdziła nieznaczny wpływ stężenia HCl w układzie chlorkowym na wydajność ekstrakcji Zn(II) w/w ekstrahentami. Wykazała, że najlepszym ekstrahentem jonów Zn(II) z roztworów chlorkowych okazała się N-decylooksy-1-(3-pirydylo)etanoimina (E3PC1). Reagent ten wykazywał najlepsze właściwości ekstrakcyjne w stosunku do Zn(II) szczególnie w zakresie stężeń kwasu chlorowodorowego 0.5-4mol/dm^3. Stwierdziła również, że w przypadku pochodnych pirydyniowych następuje wzrost procentu ekstrakcji Zn(II) wraz ze wzrostem stężenia HCl od 0 do 1 mol/dm^3. Wykazała, że maksymalne wydajności ekstrakcji Zn(II) za pomocą wszystkich stosowanych soli osiąga się przy stężeniu HCl równym 4 mol/dm^3. Wyższym procentem ekstrakcji Zn(II) charakteryzują się czwartorzędowe sole z anionem bromkowym niż chlorkowym. Jedynie w przypadku E3PC1-PrBr i E3PC1-PrCl wydajność ekstrakcji Zn(II) z 4mol/dm^3 HCl jest taka sama i wynosi 99,9%. Ponadto jako fazę wodną do wydzielania Zn(II) stosowała roztwory o stałej aktywności wody wynoszącej a_w=0.835 (regulowanej przez dodatki $NaNO_3$, $LiNO_3$ i HNO_3) i sile jonowej I=4mol/dm^3 o zmiennym stężeniu jonów chlorkowych, ich skład przedstawia się następująco: 3.5-0.1mol/dm^3 NaCl + 0.5mol/dm^3 HNO_3 + 0.5-1.44 mol/dm^3 $NaNO_3$ + 0.36-2.06 mol/dm^3 $LiNO_3$. Stwierdziła, że prowadząc ekstrakcję cynku(II) za pomocą hydrofobowych pochodnych pirydyny i ich soli pirydyniowych z roztworów chlorkowo-azotanowych oraz roztworów chlorkowych o pH = 4.5 procent ekstrakcji rośnie wraz ze wzrostem stężenia jonów chlorkowych osiągających maksimum przy stężeniu 4 mol Cl^-/dm^3. Wyznaczyła pojemności ekstrakcyjne w/w reagentów w stosunku do cynku(II) które wynoszą odpowiednio: K3PC10-0.18, K3PC10-PrCl-0.20, K3PC10-PrBr-0.43, 3PC10-0.54, 3PC10-PrCl-0.36, 3PC10-PrBr-0.54, E3PC1-1.58, E3PC1-PrCl-1.40 oraz E3PC1-PrBr-1.70 mol Zn(II)/mol ekstrahenta. Wykazała, że Zn(II) ze wszystkich ekstrahentów można reekstrahować za pomocą wody, 5% roztworu Na_2SO_4 oraz 1% roztwóru HCl. Stwierdziła, że w przypadku 3PC10-PrBr prowadzenie 20-krotne procesu ekstrakcji Zn(II) i jego reekstrakcji z fazy organicznej 5% roztworem Na_2SO_4 nie wpływa na wydajność jego wydzielania.

Moim zdaniem zastosowanie wody względnie 1% roztworu kwasu chlorowodorowego do regeneracji fazy organicznej pozwoliłoby na otrzymanie czystego chlorku cynku. Kolejne

badania Doktorantki związane były z ekstrakcyjnym wydzielaniem jonów Pb(II), Cu(II) i Fe(II) z różnych układów. Określiła wpływ stężenia kwasu chlorowodorowego na efektywność ekstrakcyjnego wydzielania Pb(II) z roztworów o stałym stężeniu chlorków równym 4 mol/dm^{3}za pomocą stosowanych ekstrahentów. Wykazała, że wraz ze wzrostem stężenia HCl w fazie wodnej procent ektstrakcji ołowiu(II) wzrasta w zależności od rodzaju ekstrahenta: K3PC10-19-28%, K3PC10-PrBr-22-32%, K3PC10-PrCl-32-45%, 3PC10-40-42%, 3PC10-PrBr-10-40-42%, 3PC10-PrCl-41-76%, E3CPC1-38-52%, E3PC1-PrBr-45-74% oraz E3PC1-PrCl-52-82%. Zbadała również wpływ stężenia jonów chlorkowych na ekstrakcję Pb(II) z roztworów o pH=0 i pH=4.5 o zmiennym stężeniu chlorku sodu i stałej aktywności wody wynoszącej a_w=0.835. Stwierdziła, że efektywność ekstrakcji Pb(II) z w/w roztworów jest zbliżona. Dla najlepszego ekstrahenta E3PC1-PrCl maksymalny % E Pb(II) wynosi 52 (dla pH=0) i 55 (dla pH=4.5). Doktorantka do reekstrakcji Pb(II) z naładowanej fazy organicznej zastosowała następujące reagenty względnie ich mieszaniny: 20%HNO_3, 30% HNO_3, 0.1% kwas szczawiowy + 5% $NaNO_3$, 1% szczawian amonu oraz 1% szczawian amonu + 1% HNO_3. Wykazała, że 100% odzysk ołowiu(II) był możliwy przy zastosowaniu 1% szczawianu amonu + 1% HNO_3 w dwuetapowym procesie reekstrakcji. Ponadto zbadała wpływ wartości pH od 0.2 do 3.5 roztworów chlorkowych o stałym stężeniu NaCl= 4 mol/dm^3 na ekstrakcyjne wydzielanie Cu(II). Najkorzystniejsze rezultaty ekstrakcji Cu(II) z wydajnością 92% uzyskała za pomocą reagentów 3PC10-PrCl oraz E3PC1. Układ ten jest ważny w przypadku odzysku miedzi (metodą stapiania z NaCl) z jej ubogich surowców. Analogicznie jak w przypadku Zn(II) i Pb(II) zbadała ekstrakcję Cu(II) z roztworów chlorkowych o zmniejszającym się stężeniu kwasu chlorowodorowego, jednak już przy 0.5 mol/dm^3 HCl powstają trudno rozdzielające się emulsje, z tego powodu badań tych nie kontynuowała. Określiła wpływ stężenia jonów chlorkowych (0-4 mol/dm^3 NaCl na ekstrakcję miedzi(II) z roztworów o pH=3.5 i stałej aktywności wody a_w= 0.882. Najsilniejszy wpływ stężenia jonów chlorkowych zaobserwowała w przypadku E3PC1 i jego soli. Stwierdziła, że ekstrakcja miedzi(II) przy zastosowaniu tych reagentów rośnie liniowo ze wzrostem stężenia jonów chlorkowych od 0 do 3 mol/dm^3 i osiąga maksimum w zakresie stężeń 3-4 mol/ dm^3 (E3PC1-%E=75, E3PC1-PrCl-%E=87 oraz E3PC1-PrBr-%E=95). Wyznaczyła pojemności ekstrakcyjne w/w reagentów w stosunku do Cu(II) które wynoszą

odpowiednio: K3PC10-0.35, K3PC10-PrCl-0.38, K3PC-PrBr-0.74, 3PC10-0.45, 3PC10-PrCl-0.44, 3PC10-PrBr-0.65, E3PC1-0.27, E3PC1-PrCl-0.42 oraz E3PC10-PrBr-0.57 mol Cu(II)/mol ekstrahenta. Doktorantka do reekstrakcji miedzi(II) z naładowanej fazy organicznej zastosowała następujące reagenty: wodę, 5% $NaNO_3$, 5% Na_2SO_4 oraz 2-10% H_2SO_4. Wykazała, że reekstrakcja miedzi(II) zachodzi jednoetapowo w większości przypadków przy użyciu 5% roztworu Na_2SO_4. Określiła również zarówno wpływ stężenia HCl jak i NaCl na skuteczność ekstrakcyjnego wydzielania Fe(III) badanymi związkami. Wykazała, że najkorzystniejszym ekstrahentem do wydzielania Fe(III) z roztworów kwasu chlorowodorowego lub chlorku sodu okazał się E3PC1-PrBr(%E=80 dla 4 mol/dm^{3}HCl i %E=70 dla 4mol/dm^3 NaCl). Wyznaczyła pojemności ekstrakcyjne w stosunku do jonów żelaza(III) które wynoszą odpowiednio : K3PC10-0.025, K3PC10-PrCl-0.055, K3PC10-PrBr-0.058, 3PC10-0.04, 3PC10-PrCl-0.05, 3PC10-PrBr-0.18, E3PC1-0.11, E3PC1-PrCl-0.11 oraz E3PC1-PrBr-0.135mol Fe(III)/mol ekstrahenta. Do reekstrakcji jonów żelaza(III) z naładowanej fazy organicznej zastosowała wodę, 5% $NaNO_3$, 5% Na_2SO_4 oraz 1% HCl. Wykazała, że reekstrakcja żelaza(III) zachodzi jednoetapowo przy użyciu 1% roztworu HCl. Do określenia molowego udziału ekstrahenta w tworzących się związkach koordynacyjnych cynku(II), ołowiu(II), miedzi(II) i żelaza(III) wyznaczyła logarytmiczną zależność pomiędzy współczynnikiem podziału, a stężeniem ekstrahenta, którą następnie aproksymowała liniowo. Na podstawie otrzymanych wykresów wyznaczyła stosunek molowy ekstrahenta do jonu metalu, który odczytała z wyznaczonych prostych. Wykazała, że otrzymane reagenty przenoszą do fazy organicznej obojętne lub anionowe formy chlorokompleksów badanych jonów metali w zależności od kwasowości fazy wodnej. Bardzo ważnymi z aplikacyjnego punktu widzenia są przeprowadzone w rozprawie badania nad selektywną ekstrakcją Zn(II) z roztworów chlorkowych (4 mol/dm^{3}HCl lub 2 mol/dm^3 NaCl + 2mol/dm^{3}HCl) zawierających jony Zn(II), Fe(II) i Fe(III) za pomocą różnych ekstrahentów (K3PC10, KCPC10-Pr-Br, 3PC10, 3PC10-Pr-Br, E3PC1 oraz E3PC1-PrBr), wydzielaniem i rozdzielaniem jonów cynku(II) i ołowu(II) z roztworów chlorkowych za pomocą chlorku 3-[1-(hydroksyimino)undecylo]-1-propylopirydyniowego oraz ekstrakcja jonów Pb(II), Zn(II), Cu(II), Fe(II) i Fe(III) z roztworu chlorkowego za pomocą czwartorzędowej soli 3PC10-PrCl. Określiła optymalne warunki selektywnego wydzielania Zn(II) z 4 mol/dm^3 roztworu HCl

zawierającego jony Zn(II), Fe(II) i Fe(III) za pomocą oksymu 1-(3-pirydylo)undekan-1-onu (3PC10). Opracowany sposób można polecać do selektywnego wydzielania Zn(II) z roztworów potrawiennych pochodzących z różnych procesów cynkowania. Część eksperymentalną rozprawy kończą wartościowe badania nad zastosowaniem oksymu 1-(3-pirydylo)undekan-1-onu (3PC10) i jego czwartorzędowych soli (3PC10-PrCl, 3PC10-PrBr) do wydzielania Zn(II) z roztworów chlorkowych w układzie pseudoemulsyjnym (PEHFSD) z wykorzystaniem modułów membranowych typu hollow-fiber. Zbadała wpływ rodzaju i stężenia ekstrahenta, wpływ stężenia Zn(II), wpływ szybkości przepływu faz, wpływ rodzaju fazy odbierającej na odzysk jonów Zn(II). Wykazała, że reakcja ekstrakcji Zn(II) z 3PC10 przebiega według mechanizmu solwatacyjnego. Stwierdziła, że zastosowany układ pseudoemulsyjny jest korzystniejszy do przenoszenia jonów Zn(II) w porównaniu do samej ekstrakcji membranowej w module hollow fiber. Dużą zaletą tego układu jest połączenie ekstrakcji z techniką membranową, dzięki czemu w jednym module membranowym prowadzona jest jednocześnie ekstrakcja i reekstrakcja.

Z obowiązku recenzenta chciałbym zwrócić uwagę na szereg usterek lub dyskusyjnych sformułowań, niektóre z nich przykładowo przytaczam.

I tak:

Str. 17 – podchloryny – powinno być chlorany(I)

Str. 19 - produkcją miedzi oraz metali szlachetnych (renu, molibdenu, niklu, i palladu)- powinno być miedzi, metali strategicznych (renu, molibdenu, niklu) oraz metali szlachetnych (palladu)

Str.37 – U(II)- powinno być U(VI)

Str.39- metale takie jak: B, V, Ru, Th…..- powinno być V, Ru, Th…..

Str. 41 – ligandów wielokleszczowych – powinno być ligandów polidentnych

Str. 49 – $ZnCl_{4w}$- powinno być: $ZnCl_{4w}^{2-}$

Str. 50 i inne rozdział jonów – powinno być rozdzielanie jonów

Str. 50 i inne metali dwuwartościowych – powinno być metali na drugim stopniu utlenienia względnie metali dwudodatnich

Str. 56 – elektrolizę – powinno być elektrodializę

Str. 63 – chlorek triizooktyloamoniowy – powinno być chlorek triizooktylometyloamoniowy

Str. 101 – można stwierdzić, że czwartorzędowe sole K3PC10 i 3PC10 charakteryzują się wyższą wydajnością ekstrakcji jonów cynku(II) niż ich związki wyjściowe – powinno być można stwierdzić, że czwartorzędowe sole K3PC10-PrBr, K3PC10-PrCl i 3PC10-PrBr, 3PC10-PrCl charakteryzują się wyższą wydajnością ekstrakcji jonów cynku(II) niż ich związki wyjściowe (K3PC10 i 3PC10)

Str. 137 – zmieniającym się stężeniu jonów ołowiu(II) od 0.001 do 0.005 mol/dm^3 (związane jest to z ograniczoną rozpuszczalnością azotanu (V) ołowiu w wodzie) – według danych literaturowych azotan ołowiu dobrze rozpuszcza się w wodzie 56.5g/100g H_2O

Str. 137 – ([Pb(II)]= 0.001-0.05 mol/dm^3 – powinno być ([Pb(II)]=0.001-0.005 mol/dm^3)

Str. 146 – kompleksy o stosunku molowym ekstrahenta do metalu (Pb:M) – powinno być kompleksy o stosunku molowym ekstrahenta do jonu metalu (E:M(II) lub E: Pb(II)

Str. 182 – udział formy $FeCl^{2+}$ jest najwyższy przy stężeniu jonów chlorkowych równym 0 mol/dm^3 – powinno być udział formy $FeCl^{2+}$ jest najwyższy przy stężeniu jonów chlorkowych równym 0.5 mol/dm^3

Str. 187 – niezależnie od budowy związki te kompleksują jony Fe(III) w formie obojętnego chlorokompleksu, który można skutecznie rozłożyć 0.1% - powinno być niezależnie od budowy związki te kompleksują jony Fe(III) w formie obojętnego chlorokompleksu, który można rozłożyć 0.1% HCl

Str. 196 - w układzie wodna/toluen- powinno być w układzie faza wodna/toluen Str. 219 – J. Memb. Sci. 155, 205-213 (524) ?

Usterki te w niczym nie umniejszają bardzo wysokiej wartości merytorycznej rozprawy.

Ogólnie można stwierdzić, że recenzowana rozprawa doktorska wnosi wiele elementów nowości naukowej. Wybór i sposób omówionych przez Doktorantkę zagadnień zawartych w części teoretycznej pracy wskazuje na bardzo dobrą znajomość literatury przedmiotu badań. Z kolei część doświadczalna rozprawy odznacza się trafnym z punktu widzenia celów rozprawy wyborem stosowanych metod badawczych i bardzo dużą liczbą wykonanych pomiarów eksperymentalnych.

Otrzymane wyniki i wysunięte na ich podstawie wnioski są bardzo dobrze udokumentowane. Rozprawa zawiera elementy nowości naukowej i zasługuje na wysoką

ocenę. Pracę doktorską mgr Aleksandry Wojciechowskiej należy ocenić pod kątem przydatności zawartych w niej wyników jako źródło dobrze opracowanych eksperymentalnych danych, które wraz z przedstawioną dogłębną interpretacją oraz szeroko widzianą perspektywą dalszych badań przyczynią się zapewnie do opracowania technologii ekstrakcyjnego wydzielania jonów metali ciężkich z ścieków przemysłowych oraz roztworów potrawiennych.

W podsumowaniu należy stwierdzić, że Pani mgr Aleksandra Wojciechowska opanowała szereg metod fizykochemicznych, przeprowadziła szeroko zakrojone badania i uzyskała oryginalne wyniki zarówno o znaczeniu poznawczym jak i aplikacyjnym.

Reasumując przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska w pełni spełnia wymogi stawiane tego typu pracom, zawarte w Dz. U. nr 65, ustawa 595 z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki, a także w Rozporządzeniu Ministra Edukacji Naukowej i Sportu z dnia 15 stycznia 2004 roku (Dz. U. 15 poz. 128) z późniejszymi zmianami.

Biorąc powyższe pod uwagę stawiam wniosek do Rady Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie Pani mgr Aleksandry Wojciechowskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie w przekonaniu o wysokiej wartości merytorycznej rozprawy zawierającej elementy nowości naukowej popartej dwudziestoma artykułami w tym piętnastoma w czasopismach z listy filadelfijskiej o sumarycznym IF= 39.3 oraz jednym zgłoszeniu patentowym, wnioskuje o jej wyróżnienie stosowną nagrodą.

Lublin 30.11.2017

Prof. dr hab. Zbigniew Hubicki