



Poznań, 21.08.2018 r.

Dr hab. Piotr Nowicki, prof. nadzw. UAM
Pracownia Chemii Stosowanej
Tel. 61 829 1744
E-mail: piotrnow@amu.edu.pl

RECENZJA

rozprawy doktorskiej Pana magistra Dawida Karola Myśliwca

pt.: „Badania adsorpcji związków organicznych w polu magnetycznym w układach koloidalnych. Zastosowanie statystycznej analizy danych”

Podstawa: uchwała Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie oraz pismo Dziekana Wydziału Chemii UMCS w Lublinie z dnia 26 czerwca 2018 r.

Podstawa prawna: art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2003 r., nr 65 poz.595 z późniejszymi zmianami).

Cel i zakres pracy

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska została wykonana w Zakładzie Radiochemii i Chemii Koloidów, na Wydziale Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie, pod kierunkiem naukowym Pana prof. dr hab. Stanisława Chibowskiego. Zasadniczym celem naukowym recenzowanej dysertacji było zbadanie czy i w jaki sposób pole magnetyczne wytwarzane przez stałe magnesy neodymowe wpływa na adsorpcję soli sodowej kwasu 3-(4-anilinofenylazo)benzosulfonowego (tzw. żółcieni metanilowej, czyli znanego powszechnie barwnika kwasowego) na powierzchni wybranych

materiałów węglowych. Doktorant postawił sobie również kilka dodatkowych celów, wśród których należy wymienić przede wszystkim:

- opracowanie procedury statystycznej analizy danych pozwalającej na wybór optymalnego modelu teoretycznego opisującego uzyskane w trakcie badań dane eksperymentalne, a także wyznaczenie obszarów ufności parametrów tego modelu w celu stwierdzenia, czy różnica pomiędzy układami jest statystycznie istotna;
- walidacja skuteczności zaproponowanego algorytmu analizy danych na przykładzie sorpcji L- i D-feniloalaniny na powierzchni pirolizowanego grafitu;
- porównanie kinetyki i mechanizmu sorpcji żółceni metanilowej na powierzchni grafitu oraz komercyjnego węgla aktywnego w polu geomagnetycznym i polach czterech magnesów stałych.

Tematyka recenzowanej rozprawy jest w moim odczuciu bardzo interesująca, gdyż dotyczy ona istotnego aspektu, zarówno pod względem naukowym, jak i technologicznym, jakim jest określenie wpływu pola magnetycznego na przebieg różnego typu procesów chemicznych, jak również na właściwości fizykochemiczne materiałów. Jak słusznie zaznaczył we wstępie Autor pracy, zagadnienie to jest obiektem zainteresowań wielu grup badawczych na całym świecie. Pomimo kilkudziesięciu lat badań prowadzonych w tym kierunku, nadal mamy do czynienia z wieloma niespójnymi teoriami na temat wpływu pola magnetycznego na mechanizm wielu reakcji. Co więcej, uzyskiwane wyniki badań bardzo często nie są poparte odpowiednią analizą statystyczną (między innymi w przypadku sorpcji różnego rodzaju zanieczyszczeń na powierzchni adsorbentów węglowych i niewęglowych) co prowadzi w wielu przypadkach do formułowania całkiem sprzecznych wniosków.

Fakt ten, w pełni uzasadnia zatem celowość prowadzenia badań opisanych przez magistra Dawida Karola Myśliwca w ramach przedłożonej do recenzji dysertacji.

Ocena układu rozprawy

Przedłożona do oceny dysertacja jest opracowaniem liczącym 176 stron, przedstawionym w układzie typowym dla eksperymentalnych rozpraw doktorskich. Praca

zawiera w swej strukturze 64 wysokiej jakości rysunki oraz 9 tabel, dzięki czemu jej lektura nie jest monotonna. Tytuł rozprawy został sformułowany poprawnie i w pełni odpowiada opisanym w ramach pracy rezultatom badań. Praca została napisana w języku polskim i jak już wspomniałem powyżej ma typową konstrukcję dla prac eksperymentalnych, podzieloną na następujące części:

- Lista stosowanych symboli i oznaczeń,
- Wstęp i cel pracy,
- Część teoretyczna,
- Część eksperymentalna (wraz omówieniem wyników i wnioskami),
- Dodatek A i B – opisujące szczegóły analizy statystycznej danych,
- Bibliografia (obejmująca 176 pozycji literaturowych).

Ocena merytoryczna rozprawy

Swoją rozprawę doktorską mgr Dawid Karol Myśliwiec rozpoczął od dość rozbudowanego wstępu wprowadzającego czytelnika w poruszaną tematykę oraz uzasadnienia w sposób jasny i wyczerpujący celowości podjętych przez niego badań.

W ramach części teoretycznej Autor poruszył kilka wątków, przedstawiając między innymi podstawowe informacje na temat pola magnetycznego i właściwości magnetycznych materii, a także na temat wpływu pola magnetycznego na przebieg wybranych procesów fizykochemicznych. Część teoretyczna zawiera również rozdział poświęcony adsorpcji oraz modelom teoretycznym wykorzystywanym do opisu tego procesu. Ostatni fragment części literaturowej stanowi swego rodzaju „kurs w pigułce” na temat statystycznego opisu danych eksperymentalnych, właściwego wyboru modelu oraz szacowania niepewności pomiaru.

Podsumowując część literaturową dysertacji stwierdzam, że została ona bardzo dobrze zaplanowana i w obecnej formie stanowi doskonałe vademecum wiedzy dla każdego z potencjalnych czytelników, bez konieczności zagłębiania ich w zbędne detale, z którymi mogą się jednak zapoznać samodzielnie, studiując aż 147 odnośników literaturowych, przytoczonych przez Autora. Lektura tej części pracy pozostawia jednak pewien niedosyt,

a mianowicie zabrakło w niej choćby krótkiego rozdziału poświęconego materiałom węglowym i ich właściwościom fizykochemicznym, pomimo faktu, iż Autor wykorzystywał tego typu materiały w części eksperymentalnej.

Część eksperymentalną pracy rozpoczyna opis magneśców stałych wykorzystywanych w trakcie dalszych badań oraz generowanych przez nie pól magnetycznych. Szkoda jednak, że Doktorant nie zawarł w tym rozdziale żadnego komentarza na temat danych zestawionych w Tabeli 5.1 (strona 80). W następnym z rozdziałów Autor zawarł informacje na temat wpływu pola magnetycznego na kinetykę i mechanizm wytrącania węglanu wapnia z wody. Co prawda ten fragment pracy odbiega nieco od głównego celu pracy, jednak uzyskane dane mogą stanowić materiał pomocny przy interpretacji wyników uzyskanych podczas testów adsorpcyjnych. Chciałbym w tym miejscu zapytać dlaczego Doktorant zdecydował się na wybór trzech stężeń soli wynoszących 0,005; 0,01 i 0,02 M, a nie na przykład 0,01; 0,05 i 0,1M?

W kolejnym z rozdziałów mgr Myśliwiec zawarł krótki opis opracowania algorytmu umożliwiającego statystyczną analizę danych eksperymentalnych (uwzględniającego procedurę mającą na celu ułatwienie eksperymentatorowi właściwy wybór modelu opisującego proces adsorpcji oraz sposób graficznego przedstawienia przedziałów ufności dla uzyskanych parametrów dla izoterm. Szczegółowy opis tego zagadnienia został zawarty w Dodatku A na stronie 150 oraz Dodatku B na str. 163.

W kolejnym z rozdziałów rozprawy Doktorant przedstawił wyniki dotyczące weryfikacji poprawności działania opracowanego wcześniej algorytmu na przykładzie adsorpcji obu enancjomerów fenyloalaniny (z roztworów wodnych o różnej wartości pH) na powierzchni pirolizowanego grafitu. Po pozytywnym wyniku walidacji zaproponowanej procedury została ona wykorzystana do analizy danych eksperymentalnych uzyskanych podczas adsorpcji żółci metanilowej na powierzchni dwóch sorbentów węglowych, tj. pirolizowanego grafitu oraz węgla aktywnego otrzymanego w wyniku aktywacji pestek wiśni, co zostało szczegółowo opisane w Rozdziale 9, czyli najbardziej wartościowym pod względem merytorycznym (przynajmniej w moim odczuciu) fragmencie recenzowanej

dysertacji. W rozdziale tym zabrakło mi jednak pewnych informacji, dotyczących między innymi uzasadnienia wyboru żółcieni jako jedyne adsorbentu, a także danych na temat podstawowych parametrów teksturalnych użytego węgla aktywnego (tj. wielkości powierzchni właściwej, całkowitej objętości porów, średniego rozmiaru porów czy też udziału mikroporów strukturze), jak również charakteru kwasowo-zasadowego jego powierzchni, które to mają istotne znaczenie z adsorpcyjnego punktu widzenia. Dlatego też proszę Autora o krótki komentarz na ten temat. Szkoda również, że we fragmencie pracy na str. 128, dotyczącym zawartości występujących na powierzchni grafitu i węgla aktywnego grup zdolnych do dysocjacji Doktorant bazuje na danych literaturowych, a nie wynikach badań własnych.

Podsumowując część eksperymentalną dysertacji magistra Myśliwca można stwierdzić, że została ona dobrze zaplanowana i rzetelnie zrealizowana, a sam sposób przedstawienia uzyskanych wyników badań jest bardzo przejrzysty i tym samym zrozumiały dla potencjalnego czytelnika. Na szczególną pochwałę zasługuje fakt, iż Autor na zakończenie każdego z rozdziałów części eksperymentalnej zamieścił krótkie podsumowanie, w którym zawarł najistotniejsze wnioski dotyczące poszczególnych etapów badań, które zostały następnie uogólnione w ostatnim z rozdziałów recenzowanej rozprawy, zatytułowanego „Podsumowanie i wnioski”.

Do najważniejszych osiągnięć pracy doktorskiej magistra Dawida Karola Myśliwca należy zaliczyć przede wszystkim:

1. Wykazanie, że pole magnetyczne wykorzystanych w trakcie badań magnesów stałych wpływa w bardzo zróżnicowany sposób na adsorpcję żółcieni metanilowej w zależności od rodzaju użytego adsorbentu węglowego, tj. w przypadku węgla aktywnego zaobserwowano wyraźny spadek ilości zaadsorbowanego barwnika, podczas gdy dla pirolizowanego grafitu takiej zależności nie zauważono.
2. Wykazanie braku istotnej ze statystycznego punktu widzenia różnicy przy porównywaniu wyników uzyskanych dla magnesów o różnej mocy, co pozwala na zredukowanie ilości

magnesów wykorzystywanych podczas dalszych badań, jak również zmniejszenie ich mocy.

3. Opracowanie prostego algorytmu analizy danych adsorpcyjnych, umożliwiającego wybór najlepszego modelu opisującego wartości uzyskane w ramach eksperymentu oraz wyznaczenie obszarów niepewności dla parametrów tego modelu.
4. Wykazanie, że pole magnetyczne nie wpływa w istotny sposób na ogólny mechanizm procesu adsorpcji, a jedynie na kinetykę i/lub szybkość osiągnięcia równowagi podczas poszczególnych etapów tego procesu.

Niestety obowiązkiem każdego recenzenta jest wskazanie wszelkiego rodzaju błędów, nieścisłości oraz niejasności, których uniknięcie przy redagowaniu tak obszernego opracowania jak recenzowana dysertacja (176 stron) jest trudne do zrealizowania. Poniżej pozwoliłem sobie wymienić te niedoskonałości, które w szczególności zwróciły moją uwagę podczas lektury tej rozprawy:

- 1) Recenzowana dysertacja została napisana w języku polskim, dlatego też nie powinny się w niej znaleźć wyrażenia typu „error” (str. 99), „per analysis” (str. 105) czy też zwitterjonów (str. 113).
- 2) W pracy występują również drobne błędy językowe, stylistyczne i tzw. „literówki” np.:
 - str. 27 „Omawiając diamagnetyzm wspomniane pokrótce zostały nadprzewodniki należy w tym miejscu poczynić pewną ważną uwagę...”);
 - str.125 „w mierzonym zakresie roztwór barwnika ma dwa piki na widmie...”.
- 3) Co Autor rozumie poprzez sformułowanie: „Wstępna („wzrokowa”) analiza wyników...”(str. 133) oraz „w polu magnetycznym generowanym tylko przez jeden pomiar magnesów” (str. 125) ?
- 4) W przypadku kilku rysunków Autor nie zamieścił jednostek dla wielkości przedstawionych na osiach x lub y, np. Rys. 6.5 (str. 90); Rys. 7.1 (str. 99); Rys. 9.3 (str. 126); Rys. A.1 (str. 152).

- 5) Czy Doktorant mógłby wyjaśnić dlaczego gałąź desorpcyjna izotermy przedstawionej na Rys. 8.2 (str. 110) w pewnym zakresie ciśnienia względnie biegnie poniżej gałęzi adsorpcyjnej?
- 6) W celu przedstawienia rozkładu średnicy porów dla materiałów węglowych nie należy korzystać z gałęzi desorpcyjnej, gdyż bardzo często występuje na niej charakterystyczny artefakt przy średnicy porów około 4 nm, co może prowadzić do formułowania błędnych wniosków na temat rozkładu wielkości porów. Z taką sytuacją mamy właśnie do czynienia w przypadku danych przedstawionych na Rys. 8.3 oraz 9.5.
- 7) Wg Autora rozprawy na Rys. 8.3 przedstawiono „Rozkład objętości porów obliczony z izotermy adsorpcji i desorpcji azotu na powierzchni grafitu” podczas gdy na osi Y tego wykresu widnieje powierzchnia porów. Proszę o wyjaśnienie tej kwestii.
- 8) Podpisy pod rysunkami 8.7 (str. 117) oraz 9.10 (str. 139) są błędne. Pierwszy z nich przedstawia bowiem porównanie adsorpcji L- i D-feniloalaniny na powierzchni grafitu (a nie obszary niepewności parametrów izoterm Freundlicha), z kolei drugi ze wspomnianych wyżej rysunków przedstawia izotermy adsorpcji żółcieni metanilowej na powierzchni węgla aktywnego, a nie grafitu.
- 9) W zdaniu: „Podobnie jak w przypadku badań opisanych w poprzednim rozdziale adsorbat był charakteryzowany poprzez niskotemperaturową adsorpcję azotu...” (str. 126) Autor powinien użyć pojęcia *adsorbent* zamiast *adsorbat*.
- 10) Stwierdzenie typu: „Jednak w tym wypadku brak jest silnych i wyraźnych pasm przy 1690-1760 cm^{-1} , które świadczą o obecności wiązań C=O. W związku z tym należy poddać w wątpliwość obecność na powierzchni badanego węgla grup karboksylowych – jest w moim odczuciu sformułowane przedwcześnie. Należałoby to potwierdzić za pomocą innych technik analitycznych, np. XPS.

Przedstawione powyżej uwagi oraz pytania w żaden sposób nie umniejszają wartości prezentowanych wyników, jak również nie wpływają na bardzo pozytywną ocenę recenzowanej dysertacji. Cele założone przez Autora zostały zrealizowane, a uzyskane



wyniki nie tylko wykazują elementy nowości naukowej, ale także stanowią solidny materiał wyjściowy do dalszych badań.

Wniosek końcowy:

Biorąc pod uwagę powyższe fakty stwierdzam, że przedłożona do oceny dysertacja spełnia kryteria określone w rozporządzeniu z dnia 15 stycznia 2004 (Dz. U. z 2004 r., nr 15 poz. 128 z późniejszymi zmianami) oraz art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2003 r., nr 65 poz. 595 z późniejszymi zmianami) i wnoszę do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie o dopuszczenie Pana magistra Dawida Karola Myśliwca do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Dawid Karol Myśliwca