



Kraków, 25 lipiec 2018

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Dawida Karola Myśliwca

Badania adsorpcji związków organicznych w polu magnetycznym w układach koloidalnych. Zastosowanie statystycznej analizy danych

1. Uwagi wstępne

Przedłożona do oceny rozprawa doktorska pana mgr Dawida Myśliwca powstała na Wydziale Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie pod kierunkiem prof. dr hab. Stanisława Chibowskiego. Rozprawa ma klasyczny układ i liczy 176 stron podzielonych na 10 rozdziałów, dwa dodatki oraz spis literatury. Pierwsze 4 rozdziały mają charakter wprowadzenia do tematyki rozprawy oraz przeglądu literatury dotyczącej wpływu pola magnetycznego na procesy fizykochemiczne, reakcje chemiczne oraz adsorpcję. Druga część pracy (rozdziały 5-9) poświęcona jest prezentacji badań własnych Autora rozprawy. W ostatnim rozdziale 10 pracy zamieszczone zostało podsumowanie uzyskanych wyników.

2. Ocena dorobku naukowego

Do rozprawy nie dołączono spisu dorobku naukowego autora zatem analiza została oparta na wynikach uzyskanych z bazy Scopus. Mgr Myśliwiec jest współautorem 7 publikacji opublikowanych w czasopismach posiadających impact factor przy czym w jednej z nich jest autorem korespondencyjnym. Czasopisma w których opublikowano te prace mają dość wysokie i wysokie wartości IF, np. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* ma $IF = 4.841$, zaś *Applied Surface Science* oraz *Cellulose* odpowiednio 4.439 i 3.809. Pobieżna analiza tytułów oraz abstraktów tych prac prowadzi do wniosku, że (poza jedną pozycją) rozprawa doktorska jest oparta na badaniach odrębnych.

Ponieważ nie posiadam danych odnośnie prezentacji na konferencjach naukowych ten element dorobku nie będzie oceniany. Niemniej jednak, dorobek publikacyjny świadczy o pełnej dojrzałości naukowej Autora i jego ugruntowanej pozycji w środowisku naukowym.



3. Tematyka rozprawy doktorskiej

Temat z którym zmierzył się mgr Myśliwiec jest tematem trudnym i kontrowersyjnym. Realny wpływ pola magnetycznego na reakcje chemiczne czy adsorpcję jest przez część badaczy uznawany za niezaprzeczalny zaś przez inną część podważany. Argumenty stawiane po obu stronach są silne i często wzajemnie wykluczające się. Mgr Myśliwiec postanowił zbadać kilka przypadków modelowych i zastosować do nich rygorystyczną metodę analizy danych zapewniającą zminimalizowanie wpływu błędów ludzkich na ostateczny obraz sytuacji. Dzięki temu powstała bardzo ciekawa praca naukowa zaś uzyskane wyniki zachęcają do dalszej dyskusji.

4. Analiza części literaturowej

W rozdziale 1 Autor opisuje w podręcznikowej formie szereg wielkości fizycznych stosowanych w działach fizyki magnetyzmu, ciała stałego i pól wektorowych. W pierwszym momencie czytelnik ma wrażenie, że jest wprowadzany w świat parametrów które będą analizowane w części badawczej pracy. Ale tak nie jest, w większości przypadków omawiane parametry nie są już później przywoływane w pracy. Niemniej jednak, to swoiste kompendium wiedzy fizycznej świadczy o świadomości Autora i zrozumieniu podstaw fizycznych zjawiska które będzie badał a wyniki oceniał. Chociaż, wydaje mi się, że zamiast drobiazgowego wyprowadzania wzoru na indukcję magnetyczną dipola bardziej pożyteczne byłoby bliższe omówienie zjawiska superparamagnetyzmu, anizotropii magnetycznej, teorii ścian domenowych a przede wszystkim na podkreślenie różnic w opisie wpływu pola magnetycznego na atomy, jony czy cząsteczki w stosunku do oddziaływania z fazą skondensowaną.

W rozdziale 2 Autor omawia zjawisko adsorpcji oraz izoterm adsorpcji które będzie wykorzystywał jako modele w statystycznej analizie danych adsorpcyjnych. Ilość prezentowanych równań izoterm adsorpcji (wraz z ich nazwami własnymi) może wydawać się przesadzona jednakże należy zdawać sobie sprawę z tego, iż są to tylko modele które będą poddawane walidacji statystycznej. Za tymi równaniami, z reguły, kryją się określone mechanizmy procesu i stwierdzenie statystycznej istotności dopasowania daje możliwość rozpoznania tego mechanizmu. W przypadku izotermy Tiemkina należy jednak traktować rozważania Autora z ostrożnością gdyż wg niego izoterma ta zakłada „ciągły” rozkład energii



adsorpcji i to nieograniczony żadną energią. Moim zdaniem izoterma ta zakłada jednorodny (stały) rozkład energii adsorpcji i to ograniczony właśnie przez energię minimalną i maksymalną.

Rozdział 3 opisuje doniesienia literaturowe na temat wpływu pola magnetycznego na procesy fizykochemiczne. Jest to bardzo ciekawy fragment pracy w którym Autor stara się uporządkować i częściowo uzasadnić częste rozbieżności obserwowane dla tych samych układów przez różnych autorów. Zgadzam się z Autorem, że samo określenie „wpływ pola magnetycznego” jest za mało precyzyjne i często użycie tego stwierdzenia opisuje zupełnie inny stan faktyczny niż można się tego spodziewać. Do przedstawionej listy czynników które mogą być potencjalnie odpowiedzialne za rozbieżne wyniki pomiarów „w polu magnetycznym” dodałbym jeszcze jeden. Mianowicie, wpływ pola magnetycznego na układ pomiarowy którego nie spodziewa się operator. Jak często do tego dochodzi tego nie wiem ale myślę, że takie ryzyko istnieje.

Autor dość szczegółowo opisuje doniesienia literaturowe dotyczące wpływu pola magnetycznego na wodę oraz krystalizację węgla wapnia. Powołuje się na publikacje publikowane w uznanych i poważnych czasopismach naukowych w których zaobserwowano zmiany kąta zwilżania powierzchni przez namagnesowaną wodę i związany z tym tzw. efekt pamięci. Przytacza też hipotezy stawiane przez autorów owych prac mające na celu zidentyfikowanie mechanizmu fizycznego tych zjawisk. Brzmiały one ciekawie (np. paraklatraty tlenu czy koherentne molekularne rotory) choć do mojej wyobraźni bardziej przemawiałoby podanie równań które np. mógłbym włączyć do pola siłowego dynamiki molekularnej w celu odtworzenia obserwowanych efektów w układzie modelowym.

W ostatnim rozdziale części literaturowej bardzo szczegółowo omówione są metody statystycznej analizy danych. Autor dąży do wybrania stosownej metodyki obróbki danych pozwalającej na stwierdzenie czy dany zestaw punktów eksperymentalnych jest opisywany danym modelem w sposób zapewniający odpowiedni poziom ufności oraz czy dane zestawy danych pomiarowych różnią się w sposób statystycznie istotny. Jest to ważny element analizy przedstawionej w części badawczej pracy.

Podsumowując tą część rozprawy należy stwierdzić, że te trzy z pozoru zupełnie nie powiązane ze sobą zagadnienia tj. elementy teorii



magnetyzmu, adsorpcji oraz statystyki tworzą w istocie zestaw narzędzi do rzetelnego zweryfikowania wyników pomiarów adsorpcji w polu magnetycznym przy zastosowaniu statystycznej analizy danych.

5. Analiza części badawczej

Ta część rozprawy zaczyna się od opisu aparatury i metod stosowanych w pomiarach. Pierwszym z badanych układów będzie układ modelowy czyli wytrącanie węglanu wapnia. Pole magnetyczne będzie generowane przy użyciu magnesów neodymowych i będzie w zakresie od ok. 200 do maksimum 422 mT. Naczynie w którym prowadzona będzie reakcja jest szczegółowo zobrazowane na Rys. 6.1. zaś miarą postępu reakcji będzie zmiana przewodnictwa roztworu. Badano trzy różne stężenia reagentów i reakcję prowadzono w polu magnesu oraz bez pola. Rysunek 6.2 przedstawia jak zmienia się przewodnictwo roztworów w funkcji czasu. Według Autora przedstawione wyniki świadczą o tym, że pole magnetyczne przyspiesza wytrącanie węglanu wapnia dla roztworów 0.01M i 0.02M zaś nie ma istotnego wpływu na roztwór 0.005M tj. najbardziej rozcieńczony. Dalsze analizy oparte na przekształceniu danych do postaci liczby postępu reakcji czy analiza pochodnych potwierdza powyższe wnioski. Ponadto dalsza dyskusja obejmuje pomiary absorpcji roztworów, badania mikroskopowe kryształów węglanu wapnia i w końcu widm Ramana tych kryształów. Z wyników tych badań Autor wyciąga wniosek, że pole magnetyczne wpływa raczej na wzrost kryształu zaś nie wpływa na proces jego nukleacji.

Analizując ten fragment pracy należy uznać, że Autor dołożył wszelkich starań aby konkluzje wynikające z analizy danych eksperymentalnych były wiarygodne. Nie jest to jednak łatwe zadanie gdyż ogólnie rzecz biorąc różnice pomiędzy wynikami w polu i bez pola są niewielkie. Pomocna staje się w tym momencie analiza statystyczna ale ona również nie daje w pełni jednoznacznej odpowiedzi. Wydaje się też, że zabrakło tu szerszego odniesienia do danych literaturowych dotyczących obserwacji efektu w funkcji stężeń reagentów czy morfologii kryształów. Natomiast przytaczane za Higashitanim wyjaśnienie roli pola magnetycznego jako czynnika zwiększającego grubość warstwy zaadsorbowanej nasuwa pytanie: w jaki sposób miałyby się to odbywać i który z parametrów diskutowanych w rozdziale 1 byłby za to odpowiedzialny?



W kolejnym rozdziale Autor przedstawia własny algorytm poszukiwania właściwego modelu opisu danych adsorpcyjnych. Posługuje się w tym celu odpowiednio spreparowaną izotermą modelową (Langmuira) i do niej stosuje statystyczną analizę dopasowania różnych równań izoterm adsorpcji. Wynikiem tych analiz jest decyzja co do wyboru tzw. wagi kryterium informacyjnego Akaike jako estymatora najlepszego dopasowania modelu do danych eksperymentalnych. W dalszym kroku ta metoda jest zastosowana do analizy adsorpcji enancjomerów fenyloalaniny na powierzchni grafitu opisana w rozdziale 8. Rolą tego rozdziału jest zapewne przedstawienie skuteczności metody statystycznej opracowanej przez Autora jednak czytając ten fragment pracy odnosi się wrażenie, że został on sztucznie wtrącony do fabuły i zajmuje on nieco zbyt wiele miejsca. Drobiazgowo opisana jest metodyka pomiarów adsorpcji, powierzchni właściwej, rozkład porów i ładunek powierzchniowy. Przy czym pomiary tych wielkości nie były powtarzane w polu magnetycznym. Mamy za to dwukrotnie powtórzone wykresy izoterm adsorpcji L-fenyloalaniny w pH 6.2 oraz 10.1 na Rys. 8.5 i 8.7 przy czym podpis rysunku 8.7 przekonuje czytelnika, iż przedstawia on obszary niepewności parametrów izoterm. Rozdział ten kończy podsumowanie na stronie 120 z którego wynika ni mniej ni więcej, że to co widać gołym okiem potwierdza zastosowana statystyczna metoda analizy danych. Natomiast brak jest komentarza odnośnie mechanizmu czy modelu adsorpcji wobec faktu, że najlepszym wykrytym modelem teoretycznym jest równanie izoterm adsorpcji Freundlicha.

Rozdział 9 to zasadnicza część rozprawy i dotyczy on badania wpływu pola magnetycznego na adsorpcję żółcieni metanilowej na węglu aktywnym i graficie. Autor zupełnie pominął uzasadnienie wyboru tej cząsteczki do badań – nie jest ona zbyt popularna ani tym bardziej nie stanowi żadnego standardu – dlatego kilka zdań komentarza na ten temat byłoby wskazane. Wybór adsorbentów nie budzi takich wątpliwości gdyż są to bardzo popularne materiały. Zasadnicze wyniki poprzedzone są prezentacją widm UV-Vis cząsteczki barwnika co jest istotne z uwagi na to iż adsorpcja będzie badana spektrofotometrycznie. Następnie podane są izoterm adsorpcji azotu na węglu aktywnym wraz z rozkładem objętości porów oraz widma IR zarówno barwnika jak i węgla aktywnego. Opis procedury pomiarowej adsorpcji w polu magnetycznym jest bardzo szczegółowy i w końcu dowiadujemy się, że ostateczne wyniki to średnie z zaledwie 2 niezależnych i długotrwałych pomiarów.



Przebieg kinetyki adsorpcji żółcieni metanilowej na węglu aktywnym w polu magnesu i bez magnesu pokazany jest na Rys. 9.7. Zarówno analiza wzrokowa jak i zastosowana metoda statystyczna prowadzi do wniosku, że pole magnesu nie ma żadnego wpływu na badany proces, co zresztą Autor przyznaje. Natomiast rysunki 9.8 i 9.10 przedstawiają równowagowe izoterm adsorpcji na graficie oraz węgla aktywnym (błędny podpis pod rysunkiem 9.10) i wynika z nich istotna różnica w wartości adsorpcji w funkcji pola magnetycznego. Dodatkowo potwierdzają to analizy statystyczne wykonane dla modelowych równań izoterm adsorpcji i przedstawione na rysunkach 9.9. i 9.11 – zakresy ufności parametrów wyraźnie się rozdzielają dla węgla aktywnego w polu i bez pola. Mimo to, należy z ostrożnością interpretować te obserwacje gdyż bezwzględne wartości adsorpcji dla grafitu i węgla aktywnego różnią się więcej niż o rząd wielkości. Jednak najważniejszym wynikiem jest zależność adsorpcji od pola magnetycznego pokazana na Rys. 9.10 i rozbieżne zakresy ufności parametrów dopasowania z Rys. 9.11. Pewien niepokój co do istotności tych wyników budzi jednak spory błąd pomiarowy widoczny gołym okiem. Wydaje mi się, że przydatne byłoby zaprezentowanie wyników fitowania równań Freundlicha do danych z Rys. 9.10 wówczas łatwiej byłoby ocenić jakość/wiarygodność wyników na Rys. 9.11.

Dalsze analizy widm IR uzyskanych dla węgla aktywnego w polu magnetycznym (i bez pola) świadczą o braku dowodu na istnienie różnicy mechanizmów adsorpcji w polu i bez pola, jak twierdzi Autor. Być może tak jest choć moim zdaniem, z czysto logicznego punktu widzenia, istnienie różnic w ilości zaadsorbowanej musi pociągać za sobą pewne różnice w mechanizmie – inaczej tych różnic by nie było.

Uzyskany przez Autora wynik jest bardzo ciekawy i intrygujący. Jednak zabrakło mi próby uzasadnienia tych obserwacji w odniesieniu chociażby do parametrów magnetycznych diskutowanych w rozdziale 1. Albo podania odpowiednich wartości podatności magnetycznej materiałów, rozmiarów ziaren czy oszacowania energii magnetostatycznej dla typowego ziarna materiału. Niemniej jednak rozprawę tą przeczytałem z ogromnym zainteresowaniem i mam duże uznanie dla Autora za zaprojektowanie metodyki badawczej, przeprowadzenie tych nietypowych eksperymentów i za rzetelną interpretację wyników. Drobne uwagi krytyczne, przedstawione powyżej, nie wpływają na moją bardzo pozytywną ocenę całokształtu rozprawy.



6. Podsumowanie

Rozprawa doktorska pana mgr Dawida Karola Myśliwca pod tytułem „Badania adsorpcji związków organicznych w polu magnetycznym w układach koloidalnych. Zastosowanie statystycznej analizy danych”, przygotowana pod kierunkiem prof. dr hab. Stanisława Chibowskiego stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego oraz świadczy o dużej wiedzy ogólnej Autora w dziedzinie nauk chemicznych i pokrewnych. Rozprawa potwierdza też umiejętność samodzielnego prowadzenia badań naukowych przez Autora. Wyczerpuje to wymagania art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2016 r. poz. 882, 1311, z 2017 r. poz. 859). Wniosuję zatem o dopuszczenie pana mgr Dawida Karola Myśliwca do kolejnych etapów postępowania o nadanie stopnia doktora nauk chemicznych.

prof. dr hab. Tomasz Pańczyk