



AGH

AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

Wydział Energetyki i Paliw

prof.dr hab. Barbara Kubica
Katedra Chemii Węgla i Nauk o Środowisku
Wydział Energetyki i Paliw
Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie

Kraków, 17.05 .2022

RECENZJA

**pracy doktorskiej mgr Magdaleny Górskiej-Parat
pt.: „Badania procesu sorpcji jonów złota(III), platyny (IV) i palladu (II) na sorbentach
polimerowych oraz impregnowanych”**

Przedłożona do oceny rozprawa doktorska Pani mgr Magdaleny Górskiej-Parat została wykonana w Katedrze Chemii Nieorganicznej na Wydziale Chemii w Instytucie Nauk Chemicznych w Uniwersytecie Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie pod kierunkiem naukowym Pana prof. dr hab. Zbigniewa Hubickiego, specjalisty z zakresu chemii nieorganicznej. Od szeregu lat Pan prof. Zbigniew Hubicki zajmuje się chemią i technologią metali ziem rzadkich, technologią otrzymywania związków nieorganicznych i organicznych o wysokim stopniu czystości. Jest specjalistą w zakresie separacji jonowymiennej i ekstrakcyjnej jonów metali ze szczególnym uwzględnieniem metali ciężkich. W Grupie prof. Zbigniewa Hubickiego między innymi prowadzone są badania związane z inżynierią środowiska i ukierunkowane na odzysk metali szlachetnych z odpadów przemysłowych stosując metody ekstrakcji i adsorpcji przy zastosowaniu różnego typu związków zarówno pochodzenia naturalnego jak i sztucznego. Opracowano szereg technologii utylizacji odpadów i ścieków metodami rozdzielania i wydzielania jonów metali.

Recenzowana praca bardzo dobrze wpisuje się w tematykę realizowaną przez Grupę Prof. Hubickiego, dotyczącą badań zarówno podstawowych jak i aplikacyjnych w szerokim zakresie.

Podjęte w rozprawie badania zostały zainspirowane pracami Promotora związanymi z poszukiwaniem nowych, selektywnych układów chemicznych do wydzielania metali szlachetnych z różnych układów chemicznych. Doktorantka zajmowała się badaniami nad pozyskiwaniem złota, platyny i palladu pochodzących ze zużytych katalizatorów spalin stosowanych na dużą skalę w samochodach, a także z elementów elektroniki, które po odpowiednim czasie użytkowania stają się odpadami elektronicznymi w znaczącym stopniu zanieczyszczającymi środowisko naturalne. Podjęta przez Doktorantkę tematyka ma duży aspekt poznawczy, aplikacyjny i ekonomiczny z uwagi na możliwość odzyskiwania cennych metali szlachetnych.

Celem przedstawionej pracy było podjęcie próby przez Autorkę wyjaśnienia przydatności różnego typu sorbentów do selektywnej sorpcji Au(III), Pt(IV), Pd(II) i Rh(III) z roztworów chlorkowych. Wzięto pod uwagę sorbenty polimerowe: Amberlit XAD 7HP, Purolit MN 202, Dowex Optipore L493 oraz sorbenty zmodyfikowane, otrzymane w wyniku impregnacji w/w polimerów za pomocą ekstrahentów: Cyanex 272, Cyanex 301, Cyanex 302, Cyanex 471X oraz Cyphos IL 101. Dodatkowo Doktorantka przeprowadziła badania w aspekcie sorpcji jonów metali szlachetnych na sorbencie węglowym Lewatit AF5. Najistotniejszym z punktu widzenia analitycznego oraz ekonomicznego elementem ocenianej dysertacji było przedstawienie warunków rozdzielania wyżej wymienionych jonów metali szlachetnych, a przede wszystkim wskazanie na możliwość ich desorpcji. Sorpcja metali szlachetnych jest elementem usuwającym ten typ zanieczyszczeń ze środowiska, zaś rozdzielanie ich między sobą ma bardzo ważny aspekt poznawczy i ekonomiczny.

Struktura formalna rozprawy doktorskiej

Przedstawiona do recenzji praca doktorska Pani mgr Magdaleny Górskiej-Parat rozpoczyna się spisem treści i symboli stosowanych w rozprawie. Liczy ona 330 stron, a więc jest to bardzo obszerny materiał zawierający istotne elementy naukowe. Jest zredagowana w języku polskim. Oceniana praca zawiera 81 tabel, 207 rysunków, wykaz skrótów. Składa się na nią osiem rozdziałów i cztery dodatki- w tym spis tabel, spis rysunków, dorobek naukowy Doktorantki oraz spis literatury liczący 287 pozycji. Na dorobek naukowy Pani mgr Magdaleny Górskiej-Parat składają się dwie publikacje, dziewięć rozdziałów w monografiach, udział w 17 konferencjach naukowych i to co w moim przekonaniu jest bardzo istotnym osiągnięciem naukowym to patent krajowy P.405978. Lektura pracy przekonuje o dobrym przygotowaniu teoretycznym Doktorantki i dowodzi o jej dojrzałości eksperymentatorskiej. W pracy poruszony jest szeroki wachlarz wątków połączonych ze sobą w logiczną całość, a wnioski końcowe nie budzą większych zastrzeżeń. Wyniki eksperymentów są przedstawione w formie wykresów i tabel. W moim przekonaniu praca jest zbyt obszerna, ale zachowuje właściwe proporcje pomiędzy częścią teoretyczną a doświadczalną.

Omówienie i ocena problematyki badawczej.

Rozprawę można podzielić na dwie zasadnicze części: część pierwszą, teoretyczną oraz drugą eksperymentalną wraz z dyskusją otrzymanych wyników.

Część teoretyczna

Część teoretyczna jest przedstawiona systematycznie. Składa się z czterech rozdziałów i stanowi profesjonalny przegląd literaturowy związany z charakterystyką metali szlachetnych, omówieniem ich zastosowania w wielu gałęziach przemysłu. Przedstawia sposoby ich odzysku ze zużytych katalizatorów samochodowych i ze złomu elektronicznego w znaczącym stopniu zanieczyszczającymi naturalne środowisko. Po wstępnej obróbce złomu zawierającego metale szlachetne, przeprowadza się je do roztworu w głównej mierze zawierającego jony chlorkowe. Z takiego środowiska chemicznego prowadzi się sorpcję lub ekstrakcję. W moim odczuciu ta część pracy doktorskiej stanowi bardzo wartościowy, kompleksowo opracowany przegląd literaturowy. Swoboda z jaką są omawiane i dyskutowane poszczególne zagadnienia wystawia dobre świadectwo dojrzałości naukowej Doktorantki.

Cel dysertacji

Rozdział V przedłożonej do oceny dysertacji nakreśla cele jakie w dalszej części pracy Pani mgr Magdalena Górską-Parat zamierza realizować. Doktorantka podjęła się wyjaśnienia przydatności różnego typu sorbentów do selektywnej sorpcji Au(III), Pt(IV), Pd(II) i Rh(III) z roztworów chlorkowych. Wzięła pod uwagę sorbenty polimerowe: Amberlit XAD 7HP, Purolit MN 202, Dowex Optipore L493 oraz sorbenty zmodyfikowane, otrzymane w wyniku impregnacji w/w polimerów za pomocą ekstrahentów: Cyanex 272, Cyanex 301, Cyanex 302, Cyanex 471X oraz Cyphos IL 101. Dodatkowo Doktorantka przeprowadziła badania w aspekcie sorpcji jonów metali szlachetnych na sorbencie węglowym Lewatit AF5, a także warunki ich ekstrakcji na wyżej wymienionych ekstrahentach. Najistotniejszym z punktu widzenia analitycznego oraz ekonomicznego elementem ocenianej dysertacji było przedstawienie warunków wydzielania i rozdzielenia wyżej wymienionych jonów metali szlachetnych, a przede wszystkim wskazanie układów chemicznych umożliwiających ich desorpcję. Sorpcja metali szlachetnych pozwala usuwać ten typ zanieczyszczeń ze środowiska, zaś rozdzielenie ich między sobą ma bardzo ważny aspekt ekologiczny i ekonomiczny.

Część eksperymentalna

Część eksperymentalną dysertacji Doktorantka przedstawiła w formie dwóch wielowątkowych, dużych rozdziałów;

-VI zatytułowany -"Metodyka badań "zawierający 16 podrozdziałów

-VII zawierający wyniki badań omówione w 9 podrozdziałach.

W podrozdziale VI.2 Doktorantka w tabeli 22 przedstawia opis sprzętu i aparatury kontrolno pomiarowej przy użyciu której pragnie zrealizować postawiony sobie cel pracy doktorskiej.

Podrozdziały VI.3-VI.7 Doktorantka poświęca charakterystyce i przygotowaniom stosowanych sorbentów, ekstrahentów i impregnowanym sorbentom używanych w dalszej części rozprawy. W podrozdziałach VI.8 -VI.10 rozważane są hydrometalurgiczne sposoby przerobu różnego rodzaju odpadów elektronicznych posiadających w swoim składzie jony metali szlachetnych. W podrozdziałach VI.11-VI.15 Pani mgr Magdalena Górską-Parat przedstawia badania procesu sorpcji jonów metali szlachetnych na wyżej wymienionych sorbentach i metody ekstrakcji z zastosowaniem ekstrahentów proponowanych w rozdziale V. W podrozdziale VI.16 Doktorantka pokazuje instrumentalne techniki analityczne (atomową spektrometrią absorpcyjną AAS i atomową spektrometrią emisyjną ze wzbudzeniem w plazmie indukowanej-ICP-OES) jakimi posługiwała się przy określeniu stężenia badanych metali szlachetnych (Au, Pt, Pd i Rh).

W wielowątkowym rozdziale VII Doktorantka porównała własności sorbentów Amberlit XAD 7HP, Purolit MN 202, Dowex Optipore L493 przed i po procesie impregnacji ekstrahentami (Cyanex 272, Cyanex 301, Cyanex 302, Cyanex 471X oraz Cyphos IL 101. D). W swoich badaniach wzięła po uwagę powierzchnię właściwą badanych sorbentów, ich objętość i rozmiary porów. Impregnacja w powodowała zmniejszenie powierzchni właściwej, zmniejszenie objętości porów oraz wzrost średnich rozmiarów porów dla wszystkich badanych sorbentów. Doktorantka przeprowadziła badania wartości stężenia ekstrahentów którymi impregnowane były sorbenty. Badała morfologię powierzchni sorbentów przed i po modyfikacji sorbentami stosując technikę skaningowej mikroskopii elektronowej SEM. Obserwowała duże zróżnicowanie struktury powierzchni sorbentów po procesie impregnacji. Fakt ten miał wpływ na charakter i jakość sorpcji badanych jonów metali szlachetnych. Doktorantka w kolejnych rozdziałach prowadziła systematyczne badania sorpcji jonów złota(III), platyny(IV) oraz palladu(II) na sorbentach: Amberlit XAD 7HP, Purolit MN 202, Dowex Optipore L493, przed impregnacją i po impregnacji Cyanexem 272, Cyanexem 301, Cyanexem 302, Cyanexem 471X, Cyphosem IL101 oraz Lewatit AF 5. Dla jonów Au(III) uzyskała wysokie współczynniki wydzielania w przedziale 90-100% przy czym na ten proces nie wpływało stężenie kwasu solnego. Dla jonów platyny i palladu na ich proces sorpcji na poszczególnych sorbentach obserwowano wpływ stężenie HCl.

Podsumowując wyniki badań przedstawione przez Panią mgr Magdalenę Górską-Parat stwierdzam, że postawiony cel pracy został osiągnięty. Autorka przedstawiła kilka układów chemicznych

pozwalających na wydzielenie jonów metali szlachetnych z roztworów pochodzących po roztworzeniu zarówno katalizatorów samochodowych jak i złomu elektronicznego.

- jony Au(III) są bardzo dobrze sorbowane na sorbentach: Amberlit XAD 7HP, Purolit MN 202, Dowex Optipore L493, przed impregnacją i po impregnacji Cyanexem 272, Cyanexem 301, Cyanexem 302, Cyanexem 471X, Cyphosem IL101 oraz Lewatit AF 5 zachowując współczynniki wydzielenia (%R) na poziomie 90 - 100% niezależnie od stężenia HCl.

- jony Pt (IV) są sorbowano na sorbentach : Purolit MN 202, Amberlit XAD 7 HP impregnowany Cyanexem 301, Amberlit XAD 7HP impregnowany Cyphos IL 101, Purolit MN 202 impregnowanego Cyanexem 301, Purolit MN 202 impregnowany Cyphos IL 101, Dowex Optipore L493 impregnowany za pomocą Cyphos IL 101. Ten proces jest zależny od stężenia HCl . Ulega obniżeniu sorpcja jonów platyny a wraz ze wzrostem stężenia kwasu

-jony Pd(II) są sorbowane w zależności od stężenia kwasu chlorowodorowego i proces ten maleje wzrostem stężenia HCl dla układów: Amberlit XAD 7HP impregnowany Cyanexem 302, Purolit MN 202 impregnowany Cyanexem 302, Purolit MN 202 impregnowany Cyanexem 471X, Dowex Optipore L493 impregnowany Cyanexem 302, Dowex Optipore L493 impregnowany Cyanexem 471X.

Amberlit XAD 7 HP impregnowany za pomocą Cyanexu 301 może znaleźć zastosowanie do wydzielania jonów złota(III) i palladu(II) z roztworów chlorkowych zawierających platynę(IV). Nieimpregnowany Purolit MN 202 znalazł zastosowanie do selektywnej separacji jonów złota(III), platyny(IV) i palladu(II) z roztworów chlorkowych, a w szczególności do wydzielania jonów złota(III) i platyny(IV) z roztworów zawierających pallad(II), zaś Purolit MN 202 impregnowany za pomocą Cyanexu 301 może znaleźć zastosowanie do wydzielania jonów złota(III) i palladu(II) z roztworów chlorkowych zawierających platynę(IV).

Przedstawione bardzo istotne badania związane z desorpcją jonów Au(III) wskazują na możliwość wykorzystania 5% roztworu tiomocznika w 0,1 M HCl. Najwyższą wartość desorpcji około 85% stwierdzono w przypadku Amberlitu XAD 7 HP impregnowanego Cyanexem 301. Desorpcja dla pozostałych układów była znacznie niższa na poziomie około 50%. Autorka wykazała, że 1M H₂SO₄ lub 1M NaOH wymywa jony Pt(IV) zasorbowane na Lewatycie AF 5 w 100%. W przypadku jonów Pd(II) się 5% roztwór tiomocznika w 0,1 M HCl desorbował ten metal szlachetny z układów Amberlit XAD 7 HP+Cyanex 301 w ilości około 60%.

Szczegółowe uwagi polemiczne i krytyczne

Podsumowanie oraz wyciągnięte wnioski z przeprowadzonych badań są klarowne i wyczerpujące. Praca nie jest wolna od pewnych usterek. Z obowiązku recenzenta muszę jednak zwrócić uwagę na niektóre istotne niedociągnięcia, zaś te mało ważne w mojej ocenie pomijam i tak:

-na str.10 we wstępie Doktorantka używa sformułowania "pierwiastki szlachetne". W moim przekonaniu lepszym byłoby sformułowanie metale szlachetne, którego to określenia używa Pani mgr Magdaleny Górskiej-Parat w dalszej części pracy

-rozdział II.4 związany z biosorpcją metali szlachetnych w mojej ocenie nie powinien znaleźć się w tej pracy. Stanowi on cenne źródło informacji, ale jest też doskonałym uzupełnieniem sugerowanego w części teoretycznej opracowania dobrego przeglądu literaturowego i opublikowanie całej części teoretycznej w formie monografii.

-rozdział VI.12 -Badania kinetyki procesu sorpcji (str 146-153) powinien się znaleźć w części teoretycznej pracy

- rozdział VII,rys.202 -na tym rysunku błędnie zaznaczony jest mechanizm desorpcji jonów platyny (IV) przy pomocy 1 M H_2SO_4 na Lewaticie AF4. Desorpcja jonów Pt prawie 100% zachodzi pod wpływem kwasu siarkowego a nie pod wpływem 5% tiomocznika w 0,1 M HCl

- str. 249-256, na rysunkach od 164-175 przedstawiających izotermy sorpcji Au(III) z układu 0,1-6 M HCl oraz z roztworu chlorkowego o pH 3 na Amberlicie XAD 7 HP bez modyfikacji i zmodyfikowanymi stosowanymi w pracy ekstrahentami może dobrze być przy zestawieniu poszczególnych wykresów zastosować w miarę możliwości tę samą skalę zarówno na osiach rzędnych jak i odciętych. Wówczas bardziej przejrzyste byłoby porównanie między sobą izoterm sorpcji złota dla poszczególnych sorbentów. Tą samą uwagę można zastosować do graficznego przedstawienia izoterm sorpcji dla jonów Pt (IV) czy Pd(II) z tych samych układów sorpcyjnych rys.177-188. W moim przekonaniu dobrze by było zaznaczyć błędy pomiarowe na rysunkach i wtedy moglibyśmy mówić o wykresach.

Pomimo kilku krytycznych uwag nie umniejszających wartości naukowej dysertacji, pracę Pani mgr Magdaleny Górskiej-Parat należy ocenić pod kątem zawartych w niej rezultatów badań, jako źródło dobrych eksperymentalnych danych, które wraz z przedstawioną interpretacją będą miały wkład do rozwoju wiedzy chemicznej związanej z mechanizmem sorpcji i desorpcji metali ciężkich i szlachetnych, a także będą mogły być wykorzystane w inżynierii środowiska.

W posumowaniu uważam, że przedstawiona do oceny praca spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim, określonych w Ustawie z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule

naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. Nr 65, poz. 595), *Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce*, a w szczególności artykuły i przepisy ;*O stopniach naukowych i tytule naukowym*. W związku z tym, zwracam się do Rady Dyscypliny Nauk Chemicznych Wydziału Chemii w Uniwersytecie Marii Curie –Skłodowskiej z wnioskiem o przyjęcie rozprawy doktorskiej i dopuszczenie Pani mgr Magdaleny Górskiej-Parat do dalszych etapów przewodu doktorskiego w Dyscyplinie Nauki Chemiczne.

Barbara Tubiś