



Dr hab. Piotr Szczepański, prof. UMK  
Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu,  
Wydział Chemii,  
Ul. Gagarina 7, 87-100 TORUŃ  
e-mail: piotrsz@umk.pl

Toruń 25.07.2023

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Darii Bożejwicz  
pod tytułem: „Zastosowanie wybranych ligandów w procesach separacyjnych (ekstrakcji  
rozpuszczalnikowej, transporcie jonów metali przez polimerowe membrany inkluzyjne, adsorpcji)  
do usuwania metali d-elektronowych z wodnych roztworów”**

Przedstawiona do recenzji rozprawa została wykonana w Zakładzie Chemii Ogólnej i Nieorganicznej, Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechniki Bydgoskiej im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich pod kierunkiem pani Promotor dr hab. Małgorzaty Kaczorowskiej, prof. PBŚ, oraz Promotora pomocniczego, pani dr inż. Katarzyny Witt.

Dorobek naukowy będący podstawą rozprawy doktorskiej i stanowiący cykl tematycznie powiązanych publikacji składa się z dziewięciu artykułów naukowych dotyczących prac eksperymentalnych, trzech przeglądowych artykułów naukowych, pięciu opublikowanych rozdziałów w monografiach naukowych oraz dwóch uzyskanych patentów. Do artykułów dołączono obszerny autoreferat (85 stron) oraz wymagane załączniki, tj. oświadczenia Autorki i współautorów o indywidualnym wkładzie autorskim w poszczególne artykuły naukowe i patenty.

W art. 187 ustawy *Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce* z dnia 20 lipca 2018 roku, określone zostały trzy warunki, jakie stawia się rozprawie doktorskiej. Zgodnie z tym artykułem, rozprawa doktorska winna prezentować ogólną wiedzę teoretyczną Kandydatki w danej dyscyplinie, umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej jak również stanowić oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, a recenzja rozprawy doktorskiej powinna sprowadzać się do trzech wymienionych elementów.

1. Ocena wraz z uzasadnieniem, czy rozprawa doktorska prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną osoby ubiegającej się o nadanie stopnia doktora w dyscyplinie Nauki Chemiczne.



Recenzowana praca doktorska dotyczy usuwania wybranych metali d-elektronowych z roztworów wodnych za pomocą klasycznej ekstrakcji rozpuszczalnikowej, sorpcji na materiałach polimerowych oraz transportu przenośnikowego w polimerowych membranach inkluzyjnych z zastosowaniem nowo zsyntezowanych ligandów. Wybrana tematyka pracy jest aktualna i wpisuje się w nurt poszukiwania nowych i efektywnych przenośników lub ekstrahentów. Wszystkie opublikowane prace naukowe jak również autoreferat prezentują treści związane z ogólną wiedzą teoretyczną Doktorantki, wybranymi zagadnieniami szczegółowymi a także głównymi trendami rozwojowymi i są ściśle związane z podjętą tematyką badań.

W każdej z prac zastosowane zostały odpowiednio dobrane techniki badawcze jak również metody analityczne i instrumentalne. Przedstawione zostały także informacje teoretyczne dotyczące wyznaczania stałych trwałości kompleksów tworzonych przez nowo zsyntezowane ligandy, ekstrakcji rozpuszczalnikowej oraz kinetyki transportu w polimerowych membranach inkluzyjnych.

Pomimo ogólnie pozytywnego odbioru, w pracy znalazłem pewne problematyczne sformułowania i kwestie do wyjaśnienia. Trudno jest polemizować z opublikowanymi pracami, które poddane już były ocenie niezależnych recenzentów. Jednakże jednym z obowiązków recenzenta rozprawy doktorskiej jest dyskusja z Autorką pracy, która posłużyć może jako wskazówka w dalszej działalności naukowej Doktorantki.

1a). Stała  $k$  przedstawiona w równaniu (10) na str. 27 nie może być nazwana stałą szybkości reakcji, jeżeli służy do opisu transportu przez polimerową membranę inkluzyjną. Podane równanie jest jedynie analogiczne do scałkowanej postaci równania kinetycznego reakcji pierwszego rzędu, ale opisuje transport substancji przez membranę (ściślej do membrany). Wynika z rozwiązania pierwszego prawa Fick'a opisującego proces dyfuzji, w którym założone zostały liniowe gradienty stężeń, stan stacjonarny dyfuzji, szybka (natychmiastowa) reakcja międzyfazowa, niskie stężenie roztworu zasilającego (eliminujące między innymi zależność współczynnika dyfuzji od stężenia) oraz znacznie większy współczynnik podziału na granicy faz roztwór zasilający/membrana w porównaniu do drugiej granicy faz (membrana/roztwór odbierający). Należy pamiętać, że równanie (10) może być zastosowane wyłącznie do opisu kinetyki transportu w układach, w których nie obserwuje się akumulacji transportowanych substancji w membranie. Wyniki eksperymentalne przedstawione przez Doktorantkę wskazują, że akumulacja jest jednak w niektórych przypadkach znacząca.



1b). Podany na str. 28 opis procesu adsorpcji nie jest do końca poprawny, ponieważ w adsorpcji na powierzchni lub granicy faz między roztworem i adsorbentem następuje akumulacja sorbatu, a nie sorbentu. Podobnie w absorpcji, w której sorbat, czyli substancja ulegająca sorpcji, przenoszona jest z jednej fazy do drugiej.

1c). Chciałbym zwrócić szczególną uwagę na zapis wartości średniej zgodnie z jej niepewnością przedstawioną w dysertacji w postaci odchylenia standardowego. Odchylenie standardowe nie jest niepewnością wartości średniej i nie powinno być zapisywane ze znakiem plus/minus. Parametrem związanym z wynikiem pomiaru (np. wartością średnią) jest niepewność standardowa, będąca ilorazem odchylenia standardowego i pierwiastka kwadratowego z liczby pomiarów. Niepewność standardowa pomnożona przez współczynnik rozszerzenia ( $k=2$  lub  $3$ ) umożliwia wyliczenie niepewności rozszerzonej, której wartość zapisać można ze znakiem plus/minus. Warto także pamiętać, że prawidłowo zapisana niepewność standardowa lub rozszerzona wskazuje na liczbę miejsc dziesiętnych wyniku, które powinny zostać podane.

1d). Dość kontrowersyjne jest wymienne stosowanie prawidłowego i nieprawidłowego nazewnictwa. Np. współczynnik podziału zdefiniowany równaniem (6) nazywany jest w dysertacji stosunkiem podziału, podobnie w kilku publikacjach, nazwa preferowana przez IUPAC, czyli *distribution ratio*, zastąpiona jest nazwą *division ratio*. Dość nieprecyzyjna jest także używana w dysertacji nazwa „nośnik”, która pasuje bardziej do opisu materiału służącego do tymczasowego unieruchomienia pewnej substancji (np. nośnik leku) lub materiału utrzymującego membranę (np. nośnikiem jest mikroporowata membrana stosowana w immobilizowanych membranach ciekłych lub trójocian celulozy stosowany w polimerowych membranach inkluzyjnych). Poprawną nazwą jest oczywiście „przenośnik”.

1e). Moją uwagę zwróciły wyniki zamieszczone w Tabeli 3 w publikacji oznaczonej jako A1. Przedstawione w niej zostały wartości strumienia początkowego i współczynnika przepuszczalności membrany obliczone dla różnych czasów transportu. Doktorantka powinna wiedzieć, że zgodnie z definicją i równaniem (9) strumień początkowy jest strumieniem wyznaczonym dla  $t=0$  i nie może zależeć od czasu transportu. Podobnie w przypadku współczynnika przepuszczalności ( $P$ ) wyznaczonego z pierwszego prawa Fick'a, dla którego współczynnik dyfuzji nie jest zależny od stężenia. W trakcie transportu następuje oczywiście zmiana strumienia (chwilowego), ale wynika ona ze zmiany stężenia transportowanej substancji a zatem siły napędowej całego procesu. Strumień początkowy nazywany także początkowym



strumieniem maksymalnym oraz współczynnik przepuszczalności membrany są dla danego układu membranowego wartościami stałymi, niezależnymi od czasu transportu.

Pomimo tych kilku uwag polemicznych, z całą pewnością mogę stwierdzić, że recenzowana rozprawa doktorska prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną z zakresu dyscypliny Nauki Chemiczne, co jest niezbędnym warunkiem zgodnie z art. 187 ust. 1 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. *Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce*.

2. Ocena wraz z uzasadnieniem, czy rozprawa doktorska wykazuje umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej przez osobę ubiegającą się o nadanie stopnia doktora.

Badania eksperymentalne, w których uczestniczyła Doktorantka, jak również opisany w oświadczeniach zakres pracy jednoznacznie wskazują, że pani mgr inż. Daria Bożejewicz wykazuje umiejętność samodzielnego prowadzenia badań naukowych. Zgodnie z załączonymi oświadczeniami, Doktorantka wykonywała osobiście syntezy pochodnych pirydyny, eksperymenty transportu membranowego oraz klasycznej ekstrakcji rozpuszczalnikowej. Współuczestniczyła także w badaniach sorpcji jonów metali na polimerowych membranach inkluzyjnych. Zatem wkład Doktorantki w badania eksperymentalne jest istotny. Poza badaniami eksperymentalnymi współtworzyła koncepcję prac, analizowała i opracowywała wyniki eksperymentalne, brała udział w redagowaniu manuskryptów oraz pisaniu odpowiedzi na recenzje, jak również uczestniczyła w redagowaniu ostatecznych wersji publikacji. W pięciu pracach była także autorem korespondencyjnym. Warto także zwrócić uwagę, na trzy samodzielnie napisane rozdziały w monografiach naukowych. Znaczący jest także dodatkowy dorobek naukowy niewchodzący w skład rozprawy doktorskiej, jak również wkład autorski w uzyskane patenty. Wszystkie wymienione aktywności wchodzą w zakres pracy naukowej i wskazują na dużą samodzielność Doktorantki. Biorąc powyższe pod uwagę z pełnym przekonaniem stwierdzam, że Pani mgr inż. Daria Bożejewicz spełnia wymagania ustawowe dotyczące umiejętności samodzielnego prowadzenia pracy naukowej.



3. Ocena wraz z uzasadnieniem, czy rozprawa doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego.

Ogólnym celem przedstawionych w dysertacji badań naukowych było ustalenie możliwości wykorzystania nowo zsyntezowanych związków organicznych oraz wybranych, komercyjnie dostępnych ekstrahentów do usuwania określonych jonów metali z roztworów wodnych. W eksperymentach Doktorantka zastosowała klasyczną ekstrakcję rozpuszczalnikową, sorpcję na membranach polimerowych a także transport przenośnikowy przez polimerowe membrany inkluzyjne. Badania podjęte przez Doktorantkę wpisują się zatem w aktualne trendy poszukiwania nowych i efektywnych ekstrahentów lub przenośników używanych do selektywnego usuwania lub odzyskiwania wybranych jonów metali przejściowych z roztworów wodnych. Pani mgr inż. Daria Bożejewicz przeprowadziła badania aż dziesięciu związków, które można użyć jako ekstrahenty lub przenośniki, spośród których cztery związki zostały nowo zsyntezowane. Warto zauważyć, że pomimo znacznej ilości komercyjnie dostępnych związków organicznych mogących potencjalnie służyć jako ekstrahenty, brak jest często w literaturze wyników badań eksperymentalnych zastosowania ich w różnych układach ekstrakcyjnych. Dobór odpowiedniego przenośnika lub ekstrahenta oraz ustalenie optymalnych warunków prowadzenia procesu jest zatem kluczowe w przypadku dalszego praktycznego ich wykorzystania. Przeprowadzone przez Doktorantkę pomiary posłużyły nie tylko do wyznaczenia stałych trwałości powstających kompleksów czy określenia właściwości ekstrakcyjnych badanych związków, ale także umożliwiły wyznaczenie optymalnych warunków prowadzenia ekstrakcji. Autorka udowodniła, że nowo zsyntezowane związki wykazują wysoką efektywność działania jako ekstrahenty zarówno w klasycznej ekstrakcji rozpuszczalnikowej, jak i w przypadku sorpcji na membranach polimerowych. Pewien niedosyt budzi brak przedstawienia wyników zastosowania nowych ekstrahentów, jako przenośników w polimerowych membranach inkluzyjnych. Niemniej jednak z całą pewnością można stwierdzić, że zrealizowane badania dostarczyły nowej wiedzy naukowej i uzupełniły brakujące w literaturze dane dotyczące wartości stałych trwałości powstających kompleksów, jak również współczynników podziału w badanych przez Doktorantkę układach ekstrakcyjnych. Potwierdzeniem oryginalności przeprowadzonych badań są bez wątpienia dwa uzyskane patenty krajowe, których zastrzeżenia patentowe bezpośrednio wynikają z przedstawionych w dysertacji badań eksperymentalnych.



Po analizie treści dysertacji stwierdzam, że dotyczy ona ważnego i aktualnego zagadnienia. Prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną i opisuje oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, którym niewątpliwie jest zastosowanie nowych i komercyjnie dostępnych związków do odzyskiwania wybranych jonów metali z roztworów wodnych. Recenzowana rozprawa doktorska potwierdza także umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej przez Doktorantkę.

Biorąc pod uwagę moją pozytywną opinię dotyczącą wszystkich zagadnień podlegających ocenie recenzenta, stwierdzam, że mgr inż. Daria Bożejewicz spełnia wszystkie wymagania stawiane osobom ubiegającym się o nadanie stopnia doktora określone w ustawie *Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce* z dnia 20 lipca 2018 roku i wnoszę do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Bydgoskiej im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich o **dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.**

*Siostr Sznepaniuk*