

Prof. dr hab. inż. Jarosław Polański
Centrum Projektowania i Syntezy Leków i Materiałów
Instytut Chemii Uniwersytetu Śląskiego
ul. Szkolna 9, 40-006 Katowice

Katowice, 26 października 2024

Recenzja rozprawy doktorskiej magister inż. Karoliny GOC pt. „Badania nad zastosowaniem metod sorpcyjnych w technologii odzysku i rozdziału metali szlachetnych”

Przedstawione w recenzowanej pracy wyniki nawiązują do tematyki badań prowadzonych przez promotora oraz opiekuna pomocniczego rozprawy prof. Joannę Kluczkę oraz dra Grzegorza Benke, którzy zajmują się technologiami wydzielania i oczyszczania metali, w tym w szczególności metali szlachetnych. To także ważna tematyka badań Instytutu Metali Nieżelaznych działającego w ramach Sieci Badawczej Łukaszewicz. Metale szlachetne, takie jak złoto czy platyna, od wieków budzą fascynację nie tylko w nauce, ale również w kulturze ludzkiej. Już w czasach alchemii były obiektem zainteresowania, gdy alchemicy próbowali je otrzymywać przez transmutację, tworzyli ich imitacje czy po prostu falsyfikaty. Do dziś metale szlachetne pozostają cenione zarówno ze względu na swoje właściwości chemiczne, jak i dziedzictwo kulturowe.

Recenzowana praca poświęcona właśnie problematyce recyklingu metali szlachetnych, dobrze wpisuje się w aktualną problematykę gospodarki o obiegu zamkniętym. Doktorantka słusznie podkreśla ten fakt, zauważając, że *w ostatnich latach, produkcja platyny, palladu, rodu i złota, coraz bardziej skupia się na pozyskiwaniu tych metali z surowców wtórnych* [str. 15]. Antropocen zmienił obraz Planety. Ośmiomiliardowa populacja ludzi jest producentem dużej ilości odpadów, których zagospodarowanie stanowi nie lada wyzwanie. Koncepcja gospodarki obiegu zamkniętego opiera się na dwóch założeniach. Z jednej strony ochrona środowiska wymaga minimalizacji ilości składowanych odpadów oraz ich toksycznego wpływu. Z drugiej zaś mamy je traktować jak surowce. Szczególnie chemia jest w tym kontekście ważnym kierunkiem poszukiwania nowych technologii wpisujących się w tzw. zrównoważony rozwój.

Jako cel pracy Doktorantka deklaruje opracowanie technologii wydzielenia i rozdziału metali szlachetnych, platyny, palladu, rodu i złota, z roztworów o ich niskim stężeniu, przy użyciu metod sorpcyjnych wykorzystujących komercyjne żywice jonowymienne. To ważne metale, stosowane jako katalizatory, materiały do wytwarzania elektroniki oraz w wielu innych technologiach, gdzie są trudne do zastąpienia. Ich naturalne złoża są niewielkie, występowania geograficzne ograniczone, wydobywanie kosztowne. Pomimo tego ich recykling jest często trudny technologicznie i nieopłacalny ekonomicznie. Szczególnie ten ostatni aspekt - to znany efekt dominacji problemów ekonomicznych nad naukowymi.

Konstrukcja rozprawy jest typowa dla pracy doktorskiej. Składa się z trzech części: (i) literaturowej, zatytułowanej wstępem teoretycznym, gdzie Autorka omawia problemy chemii badanych metali szlachetnych. Podaje tu szereg ciekawych faktów związanych z problemami ich wydobywania i oczyszczania. W rozdziale (ii) definiuje cel i zakres pracy, by w kolejnych rozdziałach omówić wyniki i sposób wykonywania eksperymentów badawczych. Rozdział (iii) – to metodyka prowadzenia badań i stosowane materiały, (iv) dobór sorbentów do badań odzysku i rozdziału metali szlachetnych, (v) badania sorpcji i elucji w warunkach statycznych (vi) badania sorpcji w warunkach dynamicznych, (vii) badania wydzielenia metali szlachetnych z eluatów, (viii) właściwości żywic jonowymiennych. Rozdział (ix) omawia założenia do wdrożenia, (x) jest podsumowaniem pracy a (xi) wykazem bibliografii. Praca liczy 249 stron. Autorka cytuje 162 pozycje literaturowe. Dodatkowo praca zawiera 3 załączniki obejmujące normy oraz specyfikacje stosowanych materiałów. Na podkreślenie zasługuje fakt bardzo poprawnego i dojrzałego języka opisu. To rzadkość w dzisiejszych realiach rozpraw doktorskich.

Już pobieżna analiza treści doktoratu wskazuje na dominację treści eksperymentalnych. Liczba tabel raportujących wyniki eksperymentalne wynosi 69. Uzupełnia je 66 rycin. Celem Doktorantki było opracowanie metod sorpcyjnych odzysku i rozdziału platyny, palladu, rodu i złota z surowców odpadowych, przy czym modelowym roztworem (zwanym bazowym) był chlorkowy roztwór pochodzący z ługowania odpadów porafinacyjnych. Autorka badała komercyjne żywice jonowymienne: Puromet MTS9200, Puromet MTS9850 i Lewatit MonoPlus MP600. W ramach badań Doktorantka przeprowadziła wybór odpowiednich żywic, badania sorpcji w warunkach statycznych i dynamicznych oraz procesy elucji, cementacji, redukcji i strącania. Doktorantka wyznacza kluczowe parametry dla tych procesów, opracowując skuteczną metodykę rozdziału metali z eluatów tiomocznika w kwasie chlorowodorowym.

Wyniki eksperymentów Doktorantki dowodzą skuteczności jonowymiennego odzysku metali szlachetnych. W wyniku przeprowadzonych procedur Autorka uzyskuje: Pt, Pd, Au >99,9%, Rh >97%. Najlepszym eluentem okazał się tiomocznik w kwasie chlorowodorowym. Ważnymi procesami jest także tzw. cementacja tzn. przeprowadzenie do stanu litego np. pyłem cynkowym, oraz redukcja wodzianem hydrazyny. Procesy te zapewniły wysoki odzysk metali.

Autorka rozpoczyna eksperymenty od warunków określonych jako *statyczne*, to znaczy od określenie wpływu na sorpcję badanych metali szlachetnych (i) stosunku fazy stałej do fazy ciekłej, (ii) czasu kontaktu faz, (iii) stężenia metali szlachetnych, (iv) obecności innych pierwiastków w roztworze, (v) występowania i rodzaju modyfikacji żywic, stężenia kwasu azotowego(V), odczynu pH roztworu oraz temperatury. Badania w złożu określone jako *dynamiczne* pozwoliły na określenie wpływu geometrii złoża, prędkość przepływu nadawy przez złożo sorbentu oraz wyznaczenie pojemności roboczej.

Ważnym aspektem pracy jest potencjalne wdrożenie opracowanych technologii. Tworzenie nowych technologii wspomagających człowieka to najbardziej aktualne zadanie chemii.

Pracę oceniam bardzo wysoko. Zakres przeprowadzonych eksperymentów budzić musi duże uznanie. Praca w laboratorium chemicznym wymagała też z pewnością dużej dokładności, precyzji, wiedzy chemicznej oraz znajomości metod pracy laboratoryjnej. Konieczna była skrupulatna kontrola warunków eksperymentalnych, takich jak stężenia reagentów, temperatura czy czas reakcji, aby uzyskać wiarygodne i powtarzalne wyniki. Precyzyjne opracowanie metod i procedur badawczych stanowiło kluczowy element sukcesu tych badań, a ich rezultaty mogą mieć istotne znaczenie dla dalszego rozwoju technologii związanych z odzyskiem metali szlachetnych. Praca stanowić może cenne źródło informacji dla chemików zajmujących się metalami szlachetnymi. Znajdą tutaj na przykład unikatowe dane współdziałania tytułowych metali.

W czasie lektury nasunęły mi się także pewne wątpliwości.

(i) Czy faktycznie konieczne jest wykonanie tak olbrzymiej ilości eksperymentów dla opracowania wytycznych technologii. Czy nie można tu stosować metod chemometrii, np. eksperymentu planowanego. Obecny rok to triumf komputerowych metod obliczeniowych w nauce. Nobel z fizyki i chemii dla badań nad sztuczną inteligencją; sieci neuronowe, prognozowanie struktur 3D białek. Chemia, projektowanie leków i materiałów to jeden z

podstawowych obszarów motywujących postęp tych metod. Chemometria to pierwszy z kierunków zastosowania chemoinformatyki w chemii, głównie właśnie w metodach analitycznych. Ciekaw jestem jakie jest zdanie Doktorantki w tej kwestii.

(ii) Kolejne pytanie to znaczenie roztworu modelowego. Czy wyniki można łatwo ekstrapolować na inne roztwory niż badane?

(iii) W końcu ciekaw jestem, czy Autorka realizuje planowane wdrożenie. To najtrudniejszy etap każdej pracy technologicznej. Wymaga wielu działań pozanaukowych.

Liczę na atrakcyjną dyskusję w czasie obrony.

Autorka posiada znaczący dorobek naukowy, będąc współautorką **4 publikacji związanych z pracą doktorską**, w tym jednej (jako pierwszy autor) w prestiżowym czasopiśmie ACS: **K. Goc**, G. Benke, J. Kluczka, K. Pianowska, J. Malarz, M. Babiński, K. Leszczyńska-Sejda; Influence of Static Sorption Parameters on the Recovery of Precious Metals from Wastes of the Refining Processes; Industrial & Engineering Chemistry Research; 2023; 62(21); 8163–8173; punktacja MNiSW: 140; IF: 3,8 (2023); 11 publikacji niezwiązanych z pracą doktorską; wielu rozdziałów w monografiach; jednego patentu oraz 6 zgłoszeń patentowych. O wartości badań świadczy fakt, że w/w praca w czasopiśmie ACS posiada już po roku od publikacji 6 cytowań (GS). Ciekawe też, że publikacje MDPI mają już nawet po kilkanaście cytowań.

Podsumowując, wyniki uzyskane w zrealizowanej rozprawie doktorskiej stanowią istotny wkład w rozwój chemii i technologii metali szlachetnych. Po analizie przedstawionych treści rozprawy potwierdzam ścisły związek pomiędzy przedstawionym celem pracy, a wnioskami końcowymi. Stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr inż. Karoliny Goc spełnia wszystkie warunki określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2020 r. poz. 85 z późniejszymi zmianami). Wnioskuje zatem o dopuszczenie mgr inż. Karoliny Goc do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie biorąc pod uwagę znaczenie wyników pracy jako źródła unikatowych danych współoddziaływania metali szlachetnych, precyzję oraz zakres wykonanych badań oraz bardzo dobry dorobek Doktorantki oraz potencjalne aplikacyjne znaczenie pracy myślę, że warto rozważyć wniosek o wyróżnienie pracy. Praca spełnia formalne wymogi wyróżniania prac Szkoły Doktorów Politechniki Śląskiej.

Jarosław Polański