

Prof. dr hab. Kazimierz Orzechowski
Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski

Wrocław, 11.01.2024

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. inż. Patryka Sikorskiego „Niewodne układy dwufazowe z solami lub węglowodanami”

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska pana mgr. inż. Patryka Sikorskiego, została wykonana w ramach dyscypliny Nauki Chemiczne, dziedzina Nauki Chemiczne, na Wydziale Chemii Politechniki Warszawskiej. Rozprawa zatytułowana jest „Niewodne układy dwufazowe z solami lub węglowodanami”. Promotorem pracy jest dr hab. inż. Tadeusz Hofman, prof. uczelni.

Decyzja o wyznaczeniu mnie recenzentem pracy została podjęta przez Radę Dyscypliny Nauki Chemiczne na Politechnice Warszawskiej.

Zanim przystąpię do szczegółowej analizy przedstawionej mi do recenzji pracy chciałbym podkreślić, że jest to świetny przykład rozprawy zajmującej się klasyczną chemią fizyczną, mającą jednak bezpośrednio odwołania do ważnych zastosowań praktycznych. Moim zdaniem jest to najlepsza droga do rozwijania nauki, która powinna służyć ludziom poprzez rozwój technologii i praktyki.

Rozprawa doktorska mgra Sikorskiego ma postać monografii, liczy 160 stron, cytowanych jest 368 pozycji literaturowych. Jest to świetnie przemyślany i bardzo dobrze skomponowany manuskrypt. Tekst zawiera pełen zestaw otrzymanych danych doświadczalnych, razem ze szczegółową dyskusją otrzymanych wyników. Jestem pod dużym wrażeniem ogromu wykonanej pracy, ilości oraz jakości

zgromadzonych wyników. Rozprawa, którą mam przyjemność recenzować na pewno pozostanie na mojej półce jako ważne źródło danych.

Autor, przystępując do badań postawił sobie pytanie, czy możliwe jest znalezienie odpowiedników wodnych dwufazowych układów ekstrakcyjnych z tą jednak różnicą, że nie zawierających wody. Wodny dwufazowy układ (ATPS - aqueous two-phase system) to mieszanina wody z mieszającym się z nią składnikiem organicznym. Rozpad na dwie fazy następuje dopiero po dodaniu trzeciego składnika – zwykle soli lub węglowodanu. Układy takie są stosowane w rozdzielaniu lub oczyszczaniu substancji na drodze ekstrakcji. Są one alternatywą dla klasycznej ekstrakcji cieczowej stosującej dwie ciecze o ograniczonej wzajemnej rozpuszczalności. Wodne dwufazowe układy ekstrakcyjne są ważną techniką również z punktu widzenia potrzeb ekologii pozwalają bowiem uniknąć stosowania niebezpiecznych dla środowiska związków. Poszukiwania Autora są nieco sprzeczne z celami ekologicznymi, uzasadnione są jednak tym, że metoda może być pomocna w sytuacji, kiedy woda jest niepożądanym, a nawet niebezpiecznym składnikiem mieszaniny. Z tego punktu widzenia postawione pytanie jest nie tylko ciekawe poznawczo, ale i ważne z punktu widzenia zastosowań.

Rozdział jednorodnej mieszaniny cieczy na dwie fazy pod wpływem dodatku trzeciego składnika jest możliwy, jeśli dodatkowy składnik ma różne powinowactwa do składników mieszaniny. Z tego względu Autor rozpoczął pracę od bardzo szczegółowego przeglądu literatury, analizując rozpuszczalność licznych soli metali pierwszej i drugiej grupy układu okresowego w około czterdziestu rozpuszczalnikach organicznych. Przegląd literaturowy został uzupełniony badaniami własnymi rozpuszczalności pseudohalogenków potasu (cyjanian, tiocyjanian, selenocyjanian) w formamidzie, N-metyloformamidzie i N,N-dimetyloformamidzie. Mimo, że przegląd literaturowy i badania rozpuszczalności soli w rozpuszczalnikach organicznych były tylko wstępem do dalszych prac, to fragment ten jest bardzo cennym składnikiem rozprawy. Autor włożył bardzo dużo wysiłku w zebranie i uporządkowanie danych literaturowych, zaś jego własne badania są dla wielu układów pierwszymi dostępnymi w literaturze danymi dotyczącymi rozpuszczalności pseudohalogenków potasu w formamidzie i jego pochodnych. Już samo zebranie tak wielu wyników jest ogromnym osiągnięciem, dodatkowo Autor dokonał próby klasyfikacji i wyciągnął ogólniejsze wnioski na temat rozpuszczalności. Chociaż sama lektura rozdziału dotyczącego wspomnianych zestawień jest bardzo zajmującą literaturą, budzi też szacunek dla wysiłku włożonego w jego przygotowanie, to dopiero analiza tabel przedstawionych na stronach 100-117 uświadamia jak trudne i czasochłonne było to zadanie. Autor musiał się zmagać z różnorodnymi formami przedstawienia wyników doświadczalnych, uzupełniać lub ekstrapolować rozpuszczalności, które nie były podane w sposób jawny, a nawet poprawiać błędy popełnione przez oryginalnych autorów. Chociaż ten fragment jest

traktowany jako wstęp do badania i analizy niewodnych dwufazowych układów ekstrakcyjnych, to uważam go za bardzo cenny wynik. Nie umniejszając wagi dalszej części dysertacji uważam, że to właśnie opracowane tabele rozpuszczalności i wnioski, które Autor wyciągnął przejdą do kanonu literatury fizykochemicznej.

Tak jak wspomniałem wcześniej, Autor wyznaczył rozpuszczalności pseudohalogenków w pochodnych formamidu i nie ograniczył się do samego wyznaczenia rozpuszczalności, ale zbadał we wspomnianych układach pełne wykresy fazowe ciec-ciało stałe. Do badań skonstruował przyrząd oparty na pomiarach rozproszenia światła przez mieszaniny dwufazowe ciec-ciało stałe. W opisie doświadczenia jest powiedziane, że w czasie pomiaru próbki były intensywnie mieszane. *Czy intensywne mieszanie nie miało wpływu na wynik pomiaru rozproszenia światła?* Wyniki przeprowadzonych eksperymentów zostały wykorzystane do obliczenia krzywych równowag i znalezienia punktów eutektycznych i peritektycznych. Jest to piękny przykład badania wykresów wazowych. Do opisu równowagi ciec-ciało stałe wykorzystane zostało równanie 3.10, zwane czasem równaniem van Laara-Hildebrandta. Użyte równanie zawiera entalpię topnienia czystego składnika stałego, konieczna jest też wiedza na temat stężeniowej i temperaturowej zależności współczynnika aktywności składnika ciekłego będącego w równowadze z fazą stałą. Współczynnik aktywności został obliczony poprzez aproksymację równaniami Redlicha-Kistera nadmiarowej entalpii swobodnej. Na pochwałę zasługuje bardzo ostrożny dobór ilości dopasowywanych parametrów. Za każdym razem sprawdzane było jaki jest wpływ dodatkowego parametru na jakość dopasowania. Świadczy to o dużym wyczuciu i doświadczeniu eksperymentatora. Wyniki przeprowadzonych badań pokazały silne oddziaływanie między mieszanymi składnikami (tworzenie solwatów, duża ujemna nadmiarowa entalpia swobodna), zastanawia mnie więc, *czy właściwe jest wykorzystanie we wzorze 3.10 entalpii topnienia czystych związków, zamiast entalpii rozpuszczania, na którą składa się zarówno entalpia topnienia jak i entalpia solwatacji. Oczywiście, wkład związany z solwatacją jest w sposób automatyczny włączony do obliczonego współczynnika aktywności, jednak ciekawi mnie, czy prosty zabieg dotyczący uwzględnienia entalpii solwatacji nie uprościłby opisu.*

W kolejnej części pracy Autor przechodzi do zasadniczego zagadnienia rozprawy dotyczącego wskazania mieszanin tworzących niewodne układy dwufazowe. Przebadał on imponującą liczbę układów zawierających dwie cieczy organiczne i sól lub cukier. Liczba przebadanych układów przekracza 2500. Było to niezwykle czasochłonne przedsięwzięcie, jednak dzięki wytrwałości mgr. Sikorskiego otrzymane zostały bardzo cenne informacje co do możliwości tworzenia niewodnych układów dwufazowych. Ważne jest, że rezultaty zostały już opublikowane w dobrym czasopiśmie z listy filadelfijskiej, co pozwoli innym badaczom skorzystać z osiągnięć doktoranta. Rezultaty badań zostały bardzo sumiennie stabelaryzowane, a z otrzymanych wyników Autor wyciągnął ogólniejsze

wnioski dotyczące możliwości pojawienia się luki mieszalności pod wpływem soli. Recenzja nie jest miejscem, aby powtarzać rezultaty zamieszczone w doktoracie, chciałbym jedynie podkreślić wszechstronność dokonanych porównań, zarówno z punktu widzenia rodzaju dodawanych soli jak i mieszanin cieczy. Ciekawe jest, że zdolności różnych jonów do generowania luki mieszalności odpowiadają z grubsza odwrotnemu szeregowi Hofmeistera. Ważnym wnioskiem jest, że nie tylko różnica polarności mieszanych cieczy, ale ich charakter hydrofobowo-hydrofilowy mają wpływ na prawdopodobieństwo pojawienia się luki mieszalności pod wpływem dodanej soli lub cukru. Wnioski wyciągnięte przez Autora będą ważnymi wskazówkami dla innych badaczy zajmujących się podobnymi zagadnieniami.

Kolejne zagadnienie przebadane w rozprawie, to wyznaczenie składu równowagowych faz tworzących się w wybranych mieszaninach cieczy organicznych i soli. Tym razem Autor wybrał do badań trzy mieszaniny: NaBr + formamid + octan etylu, NaSCN + etanol+(R)-limonen, NaSCN + metanol + eter n-butyłowy. Zawartość składników organicznych była wyznaczana chromatograficznie, a jedynie w przypadku mieszaniny z formamidem było konieczne oznaczenie jonów bromkowych klasyczną analizą chemiczną. Dobrane do badań układy charakteryzują się tym, że nawet niewielki dodatek soli powoduje rozdział na dwie niemieszające się fazy. *Mieszaniny takie są interesujące z aplikacyjnego punktu widzenia, są jednak trudne do badania ze względu na bardzo małe stężenie soli w składniku mniej polarnym. Zastanawia mnie, czy dobranie układu, w którym rozpuszczalność soli byłaby większa nie ułatwiło by eksperymentów i interpretacji.* Otrzymane krzywe rozdziału faz zostały opisane empirycznymi równaniami, co zapewne ułatwi praktyczne zastosowanie badań. Podjęta została również próba opisu poprzez wyliczenie współczynników aktywności, a w konsekwencji składów krzywej binodalnej z równania NRTL. Dane do tych obliczeń zostały zaczerpnięte z badań równowagi ciecz-para i ciecz-ciało stałe, w niektórych wypadkach dopasowywano te parametry do doświadczalnych składów krzywej binodalnej. *Autor podkreśla duże kłopoty w odtworzeniu wyników doświadczenia. Jaką metodą były poszukiwane minima funkcji błędu? Dopasowanie funkcji opisanej wieloma parametrami jest zwykle przedsięwzięciem trudnym, a wyniki są niejednoznaczne. Czy Autor próbował metody ewolucyjnej przy zadanych granicach zmienności parametrów? Podczas wstępnego dopasowania metoda ta jest często skuteczna.*

Ostatnia część pracy została poświęcona pomiarze temperatury, przy której trójskładnikowa, dwufazowa mieszanina stawała się mieszaniną jednorodną. We wszystkich przypadkach stwierdzono zmniejszanie się obszaru dwufazowego wraz ze wzrostem temperatury, co powinno świadczyć o obecności górnego krytycznego punktu mieszalności. Dla niektórych składów mieszanin stwierdzano opalescencję krytyczną, co jest dowodem na istnienie krytycznych fluktuacji składu. Otrzymane wyniki opisywano poprzez uwzględnienie temperaturowej zależności empirycznych współczynników

opisujących krzywą binodalną. Jest to ważna część badań, bowiem pozwala przewidzieć sytuację fazową układów w szerokim przedziale temperatur. Również w tym przypadku starano się zastosować do opisu równania NRTL, jednak trudności w poprawnym dopasowaniu były równie duże jak w badaniach izotermicznych.

Praca zawiera bardzo dokładną analizę błędów związanych z przygotowaniem próbek. Jest to element godny podkreślenia i pochwały. *Przypuszczam, że równie istotnym źródłem błędów był błąd lub niepewność w pomiarze temperatury zmętnienia lub klarowania mieszanin. Dotyczy to zwłaszcza pomiarów rozpuszczalności soli jak i temperaturowych badań układów trójskładnikowych. Jak Autor ocenia te błędy?*

Praca kończy się bardzo sumiennym przedstawieniem otrzymanych wyników. Są one świetnie opisane i bardzo logicznie zestawione. Niezależnie od wartości całej rozprawy doktorskiej, wniosków wyciąganych przez Autora i dopasowań numerycznych, tabele wyników stanowią wartość samą w sobie i będą na pewno często wykorzystywane przez specjalistów.

Zbliżając się do podsumowania mojej opinii o rozprawie doktorskiej mgr. inż. Patryka Sikorskiego chciałbym podkreślić dużą wartość pracy zarówno pod względem poznawczym jak i aplikacyjnym. Temat rozprawy został bardzo ciekawie postawiony i konsekwentnie realizowany. Autor przebadał bardzo dużą liczbę mieszanin cieczy dających możliwość generowania obszaru niemierzalności pod wpływem soli lub węglowodanów. Są to nowe i bardzo cenne wyniki. Praca napisana jest bardzo dobrym, jasnym językiem.

Świetnie napisana i zredagowana praca nie pozostawia zbyt wiele miejsca na uwagi recenzenta. W trakcie swojej opinii elementy dyskusyjne, o których chętnie porozmawiałbym w czasie obrony wpisałem kursywą. Nie są to jednak zarzuty, a jedynie tematy do dyskusji.

Stwierdzam, że praca spełnia wszelkie wymogi ustawowe i zwyczajowe dotyczące rozpraw doktorskich, a szczególnie ustawy z dnia 3 lipca 2018 (Dz.U.2018. poz. 1669) i przepisów o zmianie ustawy – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce oraz niektórych innych ustaw (Dz. U.2023 poz. 212)

Z uwagi na wysoki poziom przeprowadzonych badań, świetną i wnikliwą ich interpretację, a także aplikacyjny cel badań wnioskuję o wyróżnienie pracy.



Kazimierz Orzechowski



WYDZIAŁ CHEMII

ZESPÓŁ STRUKTURY I ODDZIAŁYWAŃ MOLEKULARNYCH
ul. F. Joliot-Curie 14
50-383 Wrocław
tel. +48 71 375 72 00
www.uni.wroc.pl

Prof. dr hab. Kazimierz Orzechowski
Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski

Wrocław, 11.01.2024

Dotyczy wyróżnienia rozprawy doktorskiej mgr. inż. Patryka Sikorskiego „Niewodne układy dwufazowe z solami lub węglowodanami”

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska pana mgr. inż. Patryka Sikorskiego, została wykonana w ramach dyscypliny Nauki Chemiczne, dziedzina Nauki Chemiczne, na Wydziale Chemii Politechniki Warszawskiej. Rozprawa zatytułowana jest „Niewodne układy dwufazowe z solami lub węglowodanami”. Promotorem pracy jest dr hab. inż. Tadeusz Hofman, prof. uczelni.

Po zapoznaniu się z rozprawą doktorską jestem przekonany, że należy ona do wyróżniających się prac. Jest przykładem bardzo dobrze zaplanowanych i rzetelnie przeprowadzonych badań. Doktorant przeprowadził gruntowne badania literaturowe i zebrał dane, które już teraz mogą zostać wykorzystane jako bardzo ważne źródło.

Ilość przebadanych przez Doktoranta układów jest imponująca (ponad 2500). Już samo przeprowadzenie tak szeroko zakrojonych badań jest godne pochwały. Autor był w stanie wyciągnąć wnioski ogólniejsze, mające bezpośrednie zastosowania praktyczne. Badania niewodnych układów dwufazowych nie były do tej pory prowadzone w sposób tak systematyczny. Jestem przekonany, że osiągnięcia Doktoranta bardzo szybko wejdą do kanonu literatury światowej.

Doktorat dotyczy podstawowych problemów fizykochemii cieczy, jednak ma bezpośrednie zastosowanie w ważnych procesach technologicznych. Moim zdaniem jest to najważniejszy sposób prowadzenia badań.

Raz jeszcze proszę o rozważenie wyróżnienia pracy

Kazimierz Orzechowski