

Prof. dr hab. Zenon Foltynowicz, prof. zw. UEP
Katedra Towaroznawstwa i Ekologii Produktów Przemysłowych
Wydział Towaroznawstwa
Uniwersytet Ekonomiczny w Poznaniu

RECENZJA

rozprawy doktorskiej Pani mgr Zuzanny Kowalkiewicz
pt. „*Otrzymywanie i właściwości syntetycznych topników fluorkowych*”
przygotowana

na zlecenie Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

Recenzowana praca podejmuje niezwykle ważne z punktu widzenia ochrony środowiska zagadnienie dotyczące poszukiwania innowacyjnych metod zagospodarowania odpadów przemysłowych, niejednokrotnie uciążliwych zarówno dla wytwarzającego te odpady jak i dla środowiska. W publikacjach naukowych oraz branżowych poruszany jest często problem negatywnego oddziaływania procesu wytwarzania sody według metody Solvay'a na środowisko z powodu powstawania dużych ilości produktów ubocznych podczas tego procesu. Najlepszą metodą ograniczenia negatywnego wpływu na środowisko powinno być pełne zagospodarowanie odpadów lub produktów ubocznych tego procesu np. jako surowców do innej produkcji przemysłowej.

Odnosząc się do aktualności podjętego tematu rozprawy, należy zauważyć, że wpisuje się on w najnowsze strategie Unii Europejskiej takie jak *Europa zrównoważona surowcowo, gospodarka o obiegu zamkniętym czy Europa bez odpadów (Zero waste Europe)* ze względu na propozycję wykorzystania produktów ubocznych do otrzymywania topnika fluorkowego.

Praca powstała pod opieką naukową Pana Profesora Włodzimierza Urbaniaka, uznanego specjalisty w zakresie badań nad zagospodarowaniem odpadów oraz Pana dr. Patryka Bieleckiego jako promotora pomocniczego.

Wykorzystując dotychczasowe spore doświadczenie grupy badawczej Prof. Urbaniaka, Pani mgr Kowalkiewicz w swojej rozprawie podejmuje dwa nowatorskie zagadnienia:

- opracowanie, zoptymalizowanie i zwalidowanie pośredniej procedury analitycznej oznaczania fluoru w postaci fluorku wapnia w topnikach fluorkowych za pomocą spektrometrii fluorescencji rentgenowskiej całkowitego odbicia (TXRF).
- opracowanie i zoptymalizowanie metody otrzymywania syntetycznego topnika fluorkowego z surowców przemysłowych takich jak:
 - kwas heksafluorokrzemowy powstający jako produkt uboczny procesów przemysłu fosforowego,
 - techniczny węglan wapnia,

- wapno posodowe będące produktem ubocznym w procesie produkcji węgla sodu metodą Solvay'a.

Wprawdzie znana jest znormalizowana metoda oznaczania fluoru w topnikach fluorkowych tj. procedura według normy PN-70 H-04132, ale jest ona wieloetapowa i pracochłonna. Zatem podjęcie zarówno problematyki oznaczania fluoru w postaci fluorku wapnia za pomocą spektrometrii TXRF, jak i procedury otrzymywania syntetycznego topnika fluorkowego z odpadów przemysłowych jest bardzo aktualne i uzasadnione zarówno od strony naukowej jak i aplikacyjnej.

Tytuł przedstawionej do recenzji pracy doktorskiej Pani mgr Zuzanny Kowalkiewicz „Otrzymywanie i właściwości syntetycznych topników fluorkowych” budzi pewne wątpliwości czy oddaje dokładnie treści rozprawy. Zapewne jego sformułowanie nastroczało problemu zarówno doktorantce jak i promotorowi z powodu dwuwątkowego zakresu pracy, tzn. badań zmierzających do otrzymania syntetycznego topnika fluorkowego z surowców ubocznych oraz opracowania nowej metody oznaczania fluoru w próbkach stałych. Proszę o wyjaśnienie, dlaczego użyto liczby mnogiej – „syntetycznych topników fluorkowych”, skoro zajmowano się jednym syntetycznym topnikiem fluorkowym.

Praca składa się z 10 rozdziałów (plus Wstęp, Literatura, Streszczenie i wykazy, m.in. dorobku naukowego doktorantki oraz reakcji chemicznych) zawartych na 166 stronach. Pewien niedosyt budzi brak Wniosków (wymagane wg wytycznych *Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym*) zamiast których jest Podsumowanie. Praca zredagowana jest w klasycznym układzie z podziałem na część literaturową i doświadczalną. Ta pierwsza stanowi ok. 22% pracy. Nasuwa się pytanie czy np. takie podrozdziały jak 7.2 czy 9.1 z *Części doświadczalnej* nie powinny znaleźć się w *Części literaturowej*.

W czterech pierwszych rozdziałach Autorka charakteryzuje w oparciu o dostępne materiały źródłowe fluor, fluoryt i topniki fluorkowe oraz wybrane metody otrzymywania syntetycznych topników fluorkowych. Przedstawiony materiał świadczy o dobrej znajomości problematyki przez Doktorantkę. Omówienie jest dość wyczerpujące, chociaż warto byłoby poruszyć problematykę uwzględniania topników fluorkowych w systemie REACH. Proszę o informację, czy podlegają one wymogowi rejestracji.

Rozdział 5 poświęcony jest szerokiemu przedstawieniu problematyki ilościowych metod oznaczania fluoru w postaci fluorku wapnia w próbkach stałych. Szczegółowo omówione zostały stosowane metody ilościowego oznaczania fluoru w próbkach skał i minerałów. W pierwszej kolejności Autorka dokonuje przeglądu bezpośrednich i pośrednich analitycznych metod oznaczania fluoru w tych materiałach, aby przejść do opisu oznaczania fluoru w topnikach fluorkowych. Pewne zastrzeżenie budzi zdefiniowanie podstawy metody argentometrii (str. 31) jako reakcji fluorków z $PbCl_2$. Proszę również o wyjaśnienie, dlaczego w tym opisie wykorzystano metodę Volharda a do oznaczania chlorków (str.61) metodę Mohra?

W kolejnym rozdziale scharakteryzowano dwie metody spektroskopowe – XRF i TXRF – pod kątem ich wykorzystania do oznaczeń fluoru w próbkach stałych.

Część literaturowa pracy świadczy o dobrej znajomości przez Doktorantkę prezentowanej problematyki i stanowi dobre wprowadzenie do *Części doświadczalnej*, chociaż zabrakło w niej teorii odnośnie walidacji metod analitycznych.

Cel pracy

Tematyka i następstwo podrozdziałów *Części literaturowej* w sposób logiczny prowadzi do poprawnego sformułowania celu dysertacji zamieszczonego w rozdziale *Geneza, cel i zakres pracy*. Jednakże dwie hipotezy badawcze nie zostały poprawnie sformułowane. Formułując zakres pracy, ale również w dalszych rozdziałach, Autorka oscyluje między terminami procedura i technologia otrzymywania syntetycznego topnika.

Proszę o podanie uzasadnienia takiego rozróżnienia terminów.

Część doświadczalna

Część badawcza pracy obejmuje rozdział 7. (Materiały i metody) wchodzący w skład sekcji *Część doświadczalna* oraz dwa rozdziały (8. i 9.) wchodzące w skład sekcji Wyniki i dyskusja.

Z uwagi na tematykę i cel recenzowanej pracy opisy metodyk pomiarów właściwości fizykochemicznych próbek (7.4.) są bardzo ważne, gdyż wprowadzają czytelnika w koncepcję metod i prowadzonych oznaczeń. Szkoda, że niektóre procedury np. oznaczania wilgotności i uziarnienia próbek nie zostały wykonane zgodnie ze stosownymi normami przedmiotowymi. W podrozdziale 7.5. *Ocena statystyczna wyników*, Autorka stwierdza, że: „Hipotezy statystyczne weryfikowano..” – brakuje jednak sformułowania tych hipotez.

Opracowanie wyników.

Doktorantka przeprowadziła szeroko zakrojone badania możliwości oznaczania zawartości fluoru w postaci fluorku wapnia w próbkach topników fluorkowych z wykorzystaniem spektroskopii TXRF. W rozdziale 8. bardzo szczegółowo omawia uzyskane wyniki badań starając się wyjaśnić niemal każdy detal uzyskanych danych empirycznych. Wyczerpujące omówienie wyników zawarte jest na 34 stronach. Uzyskane wyniki, poprawnie zinterpretowane, potwierdzają możliwość wykorzystania spektroskopii TXRF do pośredniego oznaczania fluoru w postaci fluorku wapnia w topnikach fluorkowych. Na szczególną uwagę zasługuje wykonana walidacja procedury analitycznej oznaczania fluoru w postaci fluorku wapnia za pomocą spektroskopii TXRF. Walidacja jest niezwykle ważnym zagadnieniem związanym z procesem opracowywania procedury badawczej. Wg normy PN-EN ISO 9000:2005 „*Systemy zarządzania jakością. Podstawy i terminologia*”, walidacja to: „...potwierdzenie poprzez przedstawienie obiektywnego dowodu, że zostały spełnione wyspecyfikowane wymagania dotyczące konkretnego, zamierzonego użycia lub zastosowania. Walidacja metody to nadanie jej cech trafności, sprawdzenie tej trafności, ustalenie celowości metody i ustalenie dokładności narzędzia pomiarowego”.

Norma PN-EN ISO/IEC 17025 (2005) „*Ogólne wymagania dotyczące kompetencji laboratoriów badawczych i wzorcujących*”, mówi, że opracowana metoda powinna być przed zastosowaniem właściwie zwalidowana (p.5.4.4). Walidację opisuje się głównie za pomocą różnych parametrów walidacyjnych, takich jak: powtarzalność, odtwarzalność, granicę

powtarzalności, niepewność (standardowa i rozszerzona), zakres oznaczania, opis krzywej kalibracji. Proszę uzasadnić wybór parametrów walidacyjnych stosowanych w pracy.

Z racji funkcji recenzenta chciałbym zwrócić uwagę na następujące kwestie:

1. Str. 87: jaką granicę wykrywalności oznaczano – fluoru czy „stosowanego urządzenia pomiarowego”?
2. Str. 87: użycie tego samego oznaczenia C_i dla stężenia analitu oraz dla zawartości analitu może być mylące.
3. Str. 89: zdanie „Dokładność stosowanej procedury sprawdzono....” jest zawikłane i nielogiczne.
4. Str.96: dlaczego „zakres zwalidowanej procedury analitycznej jest mniejszy niż metody normatywnej”?

W rozdziale 9. Autorka przedstawia na 39 stronach różne aspekty swoich doświadczeń związanych z otrzymywaniem „syntetycznych topników fluorkowych”. Otrzymywanie syntetycznych topników fluorkowych prowadzono z wykorzystaniem kwasu heksafluorokrzemowego (tak odczynnikowego jak i pochodzenia przemysłowego L) oraz węgla wapnia (cz.d.a. lub L) albo wapna posodowego. Stosowano trzy warianty metody w których badano:

- wpływ stężenia kwasu heksafluorokrzemowego, temperatury prowadzenia reakcji i zastosowania nadmiaru węgla wapnia,
- wpływ rodzaju użytych substratów;
- wpływ dodatku wybranych jonów oraz dodatku wielu jonów.

Przebadanie różnych wariantów poszczególnych metod pozwoliło na opracowanie projektu technologii otrzymywania syntetycznych topników fluorkowych spełniających wymogi normatywne dotyczące jakości produktu oraz oczekiwania potencjalnych odbiorców topników.

Z racji funkcji recenzenta chciałbym zwrócić uwagę na następujące kwestie:

1. W opisach metod I – III pojawiają się stwierdzenia: „Metoda polega na reakcji kwasu heksafluorokrzemowego i węgla wapnia za pomocą reakcji (1)” – raczej powinno być „Metoda polega na reakcji kwasu heksafluorokrzemowego i węgla wapnia zachodzącej wg schematu reakcji (1)”.
2. Autorka zupełnie niepotrzebnie 16 razy zamieszcza „Dyfraktogram topnika fluorkowego uzyskanego w wyniku reakcji”.
3. W „Obserwacjach” z przebiegu poszczególnych reakcji pojawia się stwierdzenie, że „wytrącał się biały drobnoziarnisty osad”; Autorka długo trzyma czytelnika w niepewności co do jego składu, dopiero po 15 str. dowiadujemy się, że składa się on z fluorku wapnia i krzemionki, ale już nie podaje w jakich proporcjach.
4. Dlaczego nie badano wpływu dodatku jonów baru, skoro siarczan (VI) baru jest wg. cytowanej na str. 21 polskiej normy składnikiem topników fluorkowych?

Doktorantka stwierdza, że dotychczas wykonano syntezę topnika fluorkowego w skali określanej przez Autorkę jako wielkolaboratoryjna, pozwalającej otrzymać od 2 do 4 kg topnika.

Proszę podać:

- kiedy proces jest w skali wielkolaboratoryjnej

- który stopień osiągnęła ta technologia w skali TRL.

Autorka balansuje pomiędzy „Procedurą otrzymywania syntetycznych topników fluorkowych” (9.6.) a „Technologią produkcji syntetycznych topników fluorkowych” (9.7.). Na rysunkach 62 i 63 przedstawia schematy jednej i drugiej. Obydwa te obszary można by scalać jako projekt techniczny technologii. Jednakże jeżeli „Technologia” to oprócz schematu produkcji wskazany byłby tzw. schemat Sankeya przedstawiający bilans masy substratów i produktów. Być może zostanie przedstawiony na obronie dysertacji?

W Rozdziale 10. Autorka dokonała oceny możliwości zastosowania procedury otrzymywania syntetycznych topników fluorkowych na skalę przemysłową oraz procedury analitycznej oznaczania fluoru w postaci fluorku wapnia za pomocą spektrometrii TXRF. Ocenę wykonano z wykorzystaniem metod PESTEL i SWOT. Wynik wykonanej przez Autorkę analizy PESTEL jest pozytywny. We wszystkich ocenianych obszarach stwierdzono „sprzyjające otoczenie”. Analiza SWOT pozwoliła zidentyfikować silne i słabe strony technologii oraz określić szanse i zagrożenia dla komercjalizacji metody.

W oparciu o wyniki tych analiz Autorka stwierdza na str. 145, że: „Analizowana technologia dostarcza dużą wartość dla jej odbiorców tj. oferuje możliwość obniżenia kosztów finansowych, społecznych i środowiskowych związanych z gospodarowaniem odpadami i niezagospodarowanymi produktami ubocznymi, a także uzyskiwanie dodatkowych przychodów z tytułu sprzedaży otrzymanych topników”. Stwierdzenie to jest nieuzasadnione, ponieważ żadnej analizy finansowej czy społecznej nie przedstawiono! Bilans środowiskowy wydaje się być dodatni ze względu na możliwe zagospodarowanie surowców ubocznych z innych technologicznych procesów przemysłowych. Jednakże w opracowanych „procedurach” otrzymywania topnika fluorkowego również powstaje odciek, który, jak podaje Autorka, powinien być zagospodarowany w innych procesach technologicznych. Jednakże oprócz powstającego odcieku chlorku wapnia pozostaje problem wydzielającego się w znacznych ilościach CO₂, który jak wiadomo wpływa na efekt cieplarniany. Dlatego wskazana byłaby środowiskowa weryfikacja technologii (ETV, Environmental Technology Verification) przez uprawnioną Jednostkę Weryfikującą, aby potwierdzić przez weryfikację deklarowaną wysoką sprawność ekologiczną proponowanej technologii.

Pracę kończy Podsumowanie , zamieszczono również Streszczenie, brakuje jednakże Wniosków i stwierdzenia, czy zostały potwierdzone sformułowane hipotezy badawcze!

Podsumowanie

Przedstawioną do recenzji pracę doktorską oceniałem przyjmując za główną podstawę spełnienie przez nią wymagań stawianych rozprawom doktorskim, biorąc pod uwagę następujące kryteria: tematyka rozprawy, cel, zastosowane metody badawcze, wnoszony element nowości, kompozycję i stronę warsztatową całej rozprawy oraz trafność wnioskowania.

Stwierdzam, że kryterium związane z **trafnością wyboru tematyki rozprawy**, z uwagi na jej aktualność i innowacyjność, zostało spełnione bez żadnych zastrzeżeń a założony cel pracy został osiągnięty.

Odnosząc się do **kompozycji pracy** mogę stwierdzić, że zasadniczo jej konstrukcja jest poprawna. Należało jednak sformułować Wnioski jako osobny rozdział.

Oceniając **warstwę teoretyczną** rozprawy (str. 11- 47) stwierdzam, że stanowi ona bardzo dobrą podstawę do uzasadnienia wyboru tematu, określenia celu pracy, analizy wyników i prognozowania. Świadczy również o dobrej znajomości problematyki przez Autorkę.

Według mojej opinii, **stosowane metody badań** zostały dobrane prawidłowo i pozwoliły Autorce na realizację przedstawionych w pracy zamierzeń.

Biorąc pod uwagę tzw. **stronę warsztatową** stwierdzam, że wyniki przeprowadzonych w pracy badań i ich analiza stwarzają dobry punkt wyjścia dla przyszłych aplikacji zarówno metody oznaczania fluoru jak i komercjalizacji metody syntezy topnika fluorkowego. Autorka wykazała się dużą umiejętnością i profesjonalizmem przy opracowywaniu nowej metody oznaczania zawartości fluoru w postaci fluorku wapnia w próbkach topników fluorkowych z wykorzystaniem spektroskopii TXRF. w wykorzystaniu tych wyników do stworzenia elementów modelu prognostycznego technologii otrzymywania syntetycznego topnika fluorkowego z odpadów przemysłowych.

Podsumowując eksperymentalną część dysertacji chciałabym podkreślić ogrom pracy włożonej przez mgr. Kowalkiewicz w jej realizację i wykazanie się przez nią wysokimi kompetencjami badawczymi.

Jak wspomniałem Wnioski powinny być osobno sformułowane. Ich brak nie pozwala na ocenę umiejętności poprawnego wnioskowania przez Doktorantkę.

Edycja – Praca od strony technicznej jest poprawna. Autorka cytuje łącznie 129 pozycji literaturowych, z przewagą źródeł anglojęzycznych, co świadczy o bardzo dobrej orientacji w literaturze zagadnienia.

Konkluzja

W podsumowaniu chciałbym stwierdzić, że temat rozprawy dał Doktorantce szansę wykazania, że jest nie tylko wszechstronnie przygotowana do pracy naukowo-badawczej, lecz także potrafi samodzielnie zrealizować segment analityczny wraz z edycją dysertacji. Doktorantka wykazała się znajomością najnowszej literatury przedmiotu, umiejętnością formułowania i rozwiązywania problemów naukowych, a także wiedzą metodyczną i umiejętnością interpretacji wyników. Założony cel pracy został osiągnięty.

Za nowość naukową recenzowanej rozprawy uważam:

- wykazanie, że możliwe jest oznaczanie fluoru w postaci fluorku wapnia w topnikach fluorkowych za pomocą spektrometrii fluorescencji rentgenowskiej całkowitego odbicia (TXRF);
- oraz zaproponowanie metody syntezy topnika fluorowego z odpadowych surowców przemysłowych.

Opracowane metody syntezy zostały zgłoszone do ochrony w Polskim Urzędzie Patentowym oraz w międzynarodowej procedurze PCT. Wyniki badań zostały zaprezentowane na 6. konferencjach naukowych, co zapewne pozwoliło dobrze rozpropagować metody w środowisku zainteresowanym tą problematyką.

Niezależnie od pewnych zastrzeżeń i wątpliwości powstałych w trakcie studiowania rozprawy, mogę wyraźnie stwierdzić, że według wszystkich powyżej analizowanych kryteriów moja ocena pracy doktorskiej Pani mgr. Kowalkiewicz jest pozytywna.

Stwierdzam zatem, że przedłożona mi do recenzji rozprawa Pani mgr. Kowalkiewicz pt. „Otrzymywanie i właściwości syntetycznych topników fluorkowych” spełnia wszystkie wymogi stawiane rozprawom doktorskim zgodnie z zapisami ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule naukowym w zakresie sztuki (Dz. U. Nr 65, poz. 595, z późn. zm.).

Wnoszę o jej przyjęcie i dopuszczenie Pani mgr Kowalkiewicz do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Wyróżniającym aspektem pracy doktorskiej jest potencjalne znaczenie aplikacyjne opracowanych metod, a dokonane zgłoszenia patentowe są potwierdzeniem jej innowacyjności i praktycznego znaczenia. Z tego powodu recenzent występuje o wyróżnienie rozprawy doktorskiej.

