



Poznań, 22.01.2015 r.

## RECENZJA

rozprawy doktorskiej Pani mgr Katarzyny Makowskiej pt.: „Zmiany właściwości włóknistych krzemianów pod wpływem czynników fizykochemicznych”

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr Katarzyny Makowskiej jest opisem badań przeprowadzonych przez Kandydatkę w Zakładzie Chemii Analitycznej na Wydziale Chemii, Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Promotorem rozprawy jest Pan dr hab. Włodzimierz Urbaniak, prof. UAM. Temat pracy wpisuje się w zagadnienia, które są ważne i aktualne zarówno pod względem naukowym jak i praktycznym. Dotyczą one azbestu, minerału uznanego przez ustawodawstwo krajowe jak i unijne za szkodliwy dla zdrowia. Szacuje się, że na terenie Polski znajduje się jeszcze ok. 15 mln ton wyrobów zawierających azbest, które powinny zostać usunięte do 2032 roku. Problem azbestu wpisuje się w znacznie szersze zagadnienie jakim jest największe w Europie zapylenie powietrza w Polsce, co dobitnie wykazują raporty NIK-u oraz Europejskiej Agencji Środowiska, wg których w pierwszej dziesiątce miast z największą liczbą dni w roku, w których przekroczone zostało dopuszczalne stężenie pyłu PM10, znajduje się sześć miast z Polski i cztery z Bułgarii. Tak więc badania mające na celu zmianę właściwości azbestu (jednego ze składników pyłów) na drodze chemicznej i przekształcenie go w inną formę mogą mieć wartość naukową i praktyczną, z uwagi na skalę zjawiska jak i jego szkodliwość dla środowiska.

Znajomość problemu to jedno a wyjaśnienie go i opisanie wymaga od badacza dużych umiejętności zdefiniowania zagadnienia, które chce wyjaśnić, przygotowania aparaturowego i wiedzy o dotychczasowych osiągnięciach w tej dziedzinie. Tak więc cele jakie postawiła przed sobą Pani mgr Katarzyna Makowska były ważne, aktualne ale i niełatwe do realizacji.



Jak jednak wynika z lektury przedstawionej do oceny rozprawy doktorskiej w znacznej mierze cele te zostały zrealizowane co poszerzyło naszą wiedzę w tej dziedzinie.

### Dane o pracy

Praca napisana poprawnym językiem zawarta jest na 230 stronach i obejmuje wszystkie niezbędne informacje wymagane od tego typu opracowań. Układ pracy jest klasyczny i rozpoczyna się od **Wstępu**. W rozdziale tym Kandydatka krótko naświetla istotę badań azbestu, historię jego zastosowań i problemy związane ze składowaniem i unieszkodliwianiem. Na kolejnych stronach w ramach **Części Literaturowej** w sposób bardzo szczegółowy została opisana charakterystyka i budowa minerałów azbestowych, czyli azbestu chryzotylowego i azbestów amfibolowych, bogato ilustrowana zdjęciami makro i mikroskopowymi. Kolejny podrozdział poświęcony jest przemysłowym zastosowaniom azbestu oraz klasyfikacją wyrobów zawierających ten minerał. Bardzo ważny jest rozdział 3, w którym opisane zostały różne aspekty oddziaływania azbestu na organizm człowieka, z naciskiem na skutki wywołane pyłem azbestowym. W dalszej części Autorka omawia regulacje prawne związane z azbestem, obowiązujące w różnych krajach świata, w tym także w Polsce oraz obowiązujący w naszym kraju „Program Oczyszczania Kraju z Azbestu na lata 2009 – 2032”. Ostatnie dwa rozdziały opisują sposoby unieszkodliwiania azbestu oraz metody analityczne stosowane do oznaczania włókien azbestowych z naciskiem na metody mikroskopowe. Przegląd literatury został opracowany w oparciu o 130 pozycji literaturowych, doniesień internetowych, patentów i dokumentów prawnych.

Podsumowując można stwierdzić, że część literaturowa oparta na licznych dobrze wyselekcjonowanych publikacjach, stanowi źródło informacji o stanie wiedzy w obszarze dotyczącym zagadnień, którymi Kandydatka zajmowała się w swojej pracy badawczej.

Jak wynika z danych przedstawionych w rozdziale 7 „**Cel pracy**” planowane badania były nastawione na optymalizację procesu ekstrakcji magnezu ze struktury azbestu oraz na porównaniu otrzymanego produktu pod względem jego właściwości fizykochemicznych z azbestem chryzotylowym.



Kolejna część pracy to **Część doświadczalna**, którą Pani mgr Katarzyna Makowska podzieliła na pięć rozdziałów, w ramach których Doktorantka opisuje w sposób bardzo dokładny procedury stosowane w prowadzonych badaniach, stosowane odczynniki i mieszaniny testowe, schematy procesów ekstrakcyjnych oraz warunki przeprowadzanych analiz mikroskopowych, a także sposoby przygotowania próbek do analizy. Wyniki zostały w tej części bogato zilustrowane zdjęciami, tabelami, wykresami i rysunkami stanowiąc dokumentację prowadzonych eksperymentów. Jednocześnie ta część pracy dowodzi dobrego przygotowania Doktorantki do prowadzenia badań, ich planowania i bezpośredniego wyciągania wniosków z uzyskiwanych rezultatów, które pozwalały na dalsze ich rozwijanie.

Rozdział 10 to **Wyniki i dyskusja** – str. 87 do 193. Ta najważniejsza część pracy napisana jest z dużym wyczuciem wagi poszczególnych etapów badań, potwierdzając jednocześnie wiedzę i doświadczenie mgr Katarzyny Makowskiej w tym zakresie. Zawarte na tych stronach informacje w precyzyjny sposób omawiają wyniki przeprowadzonych eksperymentów z naciskiem na rezultaty mające wartość nowości naukowej, ale też i aspekty praktyczne mogące mieć zastosowanie w praktyce laboratoryjnej.

Ostatni rozdział to **Bibliografia** obejmujący 130 publikacji, a należy przy tym zaznaczyć, że dobór cytowanych prac obejmuje zarówno najnowsze doniesienia jak i wcześniejsze prace mające kluczowe znaczenie w danym obszarze badań. Tak więc Czytelnik ma pogląd na rozwój badań w danej dziedzinie, począwszy od pierwszych prac po najnowsze.

### **Merytoryczna ocena pracy**

Konsekwencją zmiany składu chemicznego włókien azbestowych jest fakt niepodlegania otrzymanego produktu przepisom dotyczącym azbestu, zarówno pod względem jego zastosowania czy składowania. Przeprowadzone przez Panią mgr Katarzynę Makowską badania, obejmujące eksperymenty z udziałem azbestu chryzotylowego dowiodły, że taka konwersja jest możliwa. Ekstrakcja magnezu z warstwy brucytowej włókna azbestowego prowadzona była przy użyciu kilku kwasów, takich jak: siarkowy(VI), azotowy(V), fosforowy(V), solny oraz octowy. Czas trwania ekstrakcji ustalono na 2400 godzin i uzyskane



wyniki wskazały na kwas fosforowy jako najbardziej efektywny w ekstrakcji magnezu. Jednakże, mając na względzie niższą cenę oraz większą dostępność kwasu siarkowego, przy również wysokiej efektywności w procesie wymywania magnezu, dalsze eksperymenty optymalizujące w/w proces prowadziła Doktorantka z udziałem kwasu siarkowego(VI).

Obejmowały one wpływ objętości użytego kwasu, jego stężenia oraz temperatury. O ile pierwsze dwa parametry miały niewielki wpływ na efektywność procesu o tyle temperatura okazała się być parametrem mogącym istotnie oddziaływać na wydajność ekstrakcji magnezu. Punktem odniesienia była temperatura pokojowa, natomiast wzrost temperatury do 25; 40 i 50°C wykazywał znaczący wpływ na efektywność procesu wymywania magnezu.

Badając produkty procesu ekstrakcji przy użyciu techniki XRD oraz analizy mikroskopowej PLM nie stwierdzono obecności azbestu za wyjątkiem produktu otrzymanego przy użyciu 40% kwasu octowego. Wymycie magnezu ze struktury chryzotyłu powodowało zmianę jego właściwości. Nowootrzymany produkt miał jaśniejszą barwę, krótsze włókna oraz mniejszy ciężar nasypowy i gęstość objętościową, zachowując wysoką odporność chemiczną, termiczną oraz właściwości sorpcyjne. Zastosowanie mikroskopii polaryzacyjnej w jednoznaczny sposób potwierdza lub wyklucza obecność włókien azbestowych w badanym materiale, a Doktorantce umożliwiło potwierdzenie, że nie jest to azbest czyli materiał objęty zakazem stosowania. To czy jest on bezpieczny dla środowiska to zupełnie inny problem.

W trakcie lektury tej interesującej pod względem celowości i ilości wykonanych oraz diskutowanych eksperymentów pracy, zauważyłem w tekście kilku drobnych błędów, których przykłady podaję poniżej:

Str. 16. 11 wiersz od dołu: magnez jest wymieniony jako metal przejściowy.

Str. 106 i dalsze. Wymieniając godziny (4 wiersz od góry) po których oznaczano magnez podaje Doktorantka m.in. 264 godz. podczas gdy na rysunkach np. 57 i dalszych jest podany czas 246 godz.

Str. 163. 2-gi wiersz od dołu. Jest Rys. 182. co nie odpowiada treści zdania.

Str. 176. 5 i 6 wiersz od góry. Jest dwa razy „prostopadle” a powinno być raz „równoległe”.



Te przykładowe uchybienia nie mają wpływu na ocenę pracy, natomiast dodatkową zaletą pracy jest spis skrótów i akronimów stosowanych bardzo często w tekście.

### Podsumowanie

Jak wynika z wcześniej podanych informacji, podejście do rozwiązywanego zagadnienia było szerokie i wymagało od Doktorantki przyswojenia i opanowania warsztatu analitycznego we wszystkich aspektach procedury analitycznej: od poboru próbki, poprzez analizę próbki rzeczywistej, po opracowanie wyników i ich interpretację. Z zadań tych Pani mgr Katarzyna Makowska wywiązała się, udowadniając tym samym, że jest doświadczonym, pełnym inicjatywy i umiejętności projektowania badań analitykiem. Wnioski wynikające z przeprowadzonych badań są bardzo szczegółowe i dobrze udokumentowane. Doktorantka potrafi także, w sposób przystępny i zarazem kompetentny, zaprezentować wyniki swoich badań, czego najlepszym przykładem jest Jej rozprawa doktorska jak i dotychczasowy dorobek publikacyjny, konferencyjny oraz współautorstwo dwóch patentów.

Biorąc pod uwagę wyżej wymienione cechy i walory recenzowanej rozprawy doktorskiej Pani mgr Katarzyny Makowskiej stwierdzam, że zostały spełnione wszystkie wymagania „Ustawy o tytule i stopniach naukowych...” i wnoszę do Wysokiej Rady Wydziału Chemii, Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu o dopuszczenie Kandydatki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.