



dr hab. inż. Dorota Warmińska, prof. PG

ul. Gabriela Narutowicza 11/12, 80-233, Gdańsk

telefon: +48 58 347 14 10

e-mail: dorwarmi@pg.edu.pl

Gdańsk, dnia 19.01.2024r

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

Podstawą wykonania recenzji było pismo Pana prof. dr hab. inż. Janusza Zachary, Przewodniczącego Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Warszawskiej z dnia 23 listopada 2023r.

Przedmiotem recenzji jest rozprawa doktorska pt. „Niewodne układy dwufazowe z solami lub węglowodanami”, opracowana przez mgr inż. Patryka Sikorskiego z Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej. Promotorem pracy jest dr hab. inż. Tadeusz Hofman, prof. uczelni.

Dysertacja liczy 160 stron i jest podzielona na osiem rozdziałów: Wstęp, Aktualny stan badań, Podstawy teoretyczne, Badania własne, Błąd pomiaru, Podsumowanie, Dodatki i Bibliografia. Rozpoczyna ją streszczenie, zarówno po polsku jak i w języku angielskim. Praca jest bogato ilustrowana, zawiera 43 rysunki oraz 10 tabel (nie licząc tabel znajdujących się w dodatkach). Niestety, niektóre z rysunków, szczególnie te będące przedrukami z czasopism, np. rysunek 3.6, są mało czytelne, co bardzo utrudnia lekturę. Szkoda też, że cel i zakres pracy nie został wyodrębniony jako osobny podrozdział. Co prawda, można go odnaleźć tak w streszczeniu jak i we wstępie pracy, ale zdecydowanie przejrzysiej byłoby gdyby Doktorant go przedstawiał w osobnym podrozdziale.

Wstęp do pracy doktorskiej mgr inż. Patryka Sikorskiego jest bardzo zwięzły i szybko wprowadza czytelnika w przedstawioną problematykę. Doktorant uzasadnia w nim podjęcie tematu oraz określa cele badawcze.

W części literaturowej, składającej się z dwóch rozdziałów (Aktualny stan badań i Podstawy teoretyczne), Doktorant przedstawia aktualny stan wiedzy dotyczący wodnych układów dwufazowych oraz analizuje dane literaturowe dotyczące rozpuszczalności soli metali grupy pierwszej i drugiej w rozpuszczalnikach organicznych. Zamieszcza również podstawowe informacje na temat szeregu Hofmeistera. Następnie przedstawia podstawy teoretyczne dotyczące równowagi ciecz-ciało stałe oraz równowagi ciecz-ciecz.

Część doświadczalną, zatytułowaną jako „Badania własne”, pan mgr inż. Patryk Sikorski dzieli na części poświęcone przedstawieniu wyników rozpuszczalności pseudohalogenków, jakościowym badaniom niewodnych układów dwufazowych oraz ilościowym wynikom związanych z badaniem równowag ciecz-ciecz. W każdej części opisuje szczegółowo metodykę sporządzania roztworów, stosowane techniki pomiarowe oraz zamieszcza charakterystykę używanych do badań substancji (ze względu na ich ogromną ilość charakterystyka związków stosowanych w badaniach jakościowych niewodnych układów dwufazowych została zamieszczona w dodatku nr 3). Wyniki eksperymentalne uzyskane przez Doktoranta nie budzą zastrzeżeń, a podawane niepewności pomiarowe odpowiadają światowym standardom.

W rozdziale nr 5, zatytułowanym „Błąd pomiaru”, Doktorant przedstawia równania, które posłużyły mu do oszacowania niepewności, a rozprawę doktorską kończy zwięzłym podsumowaniem, w którym przedstawia podstawowe spostrzeżenia oraz podaje kierunki, w których praca powinna być kontynuowana.

Dokonując oceny układu rozprawy doktorskiej pana mgr inż. Patryka Sikorskiego odrobinę niezrozumiałe dla mnie jest to, dlaczego równaniu definiującemu niepewność ułamka molowego n-tego składnika w n-składnikowym układzie, zamieszczonemu w osobnym dodatku nr 7, Doktorant poświęca aż tyle miejsca. Przedstawia szczegółowe wyprowadzenie tego równania, podczas gdy pozostałe równania z rozdziału nr 5, zdecydowanie ważniejsze dla pracy, są potraktowane o wiele bardziej skrótowo. Korzystniej by było, przynajmniej w mojej opinii, gdyby w części teoretycznej Doktorant dokładniej przedstawił równania, które posłużyły mu do modelowania współczynników aktywności roztworów. Ponadto wzory 3.14,



3.16 i 3.17 z tego rozdziału zawierają błędy. W równaniu 3.14 widnieją niepoprawne indeksy, a po prawej stronie równań 3.16 i 3.17 został pominięty parametr  $i$ . Brakuje równania przedstawiającego zależność współczynnika aktywności od nadmiarowej entalpii swobodnej, skrót NRTL nie zostaje w pracy wyjaśniony. Podsumowując, część poświęcona ilościowemu opisowi równowagi ciec-ciało stałe została potraktowana w pracy zbyt skrótowo i wymagałaby uzupełnienia. Warto natomiast podkreślić, że analizę literaturowych wartości rozpuszczalności soli metali grupy pierwszej w rozpuszczalnikach organicznych pan mgr inż. Patryk Sikorski przeprowadził rzetelnie, a wyciągnięte z niej wnioski w pełni wykorzystał w części doświadczalnej. W celu dokonania analizy zebrał ogrom danych literaturowych, które przedstawił w dodatku nr 1. Szkoda tylko, że nie dokonał próby ujednoczenia jednostek rozpuszczalności w Tabeli 7.1.

Zastosowany w pracy przegląd literatury jest pełny, obejmuje 368 pozycji, w tym dwie pozycje współautorstwa Doktoranta. Około 115 pozycji to odnośniki zawierające literaturowe dane rozpuszczalności soli w rozpuszczalnikach organicznych. Generalnie, zamieszczone w pracy piśmiennictwo wskazuje na luki w zakresie badań nad równowagami w niewodnych układach dwufazowych. Większość przytoczonych odnośników została opublikowana po 2000 roku, a więc odpowiada aktualnemu stanowi wiedzy. Ich spis przygotowany jest starannie z pełnymi danymi bibliograficznymi, co ułatwia śledzenie zgodności cytowanego odnośnika z omawianymi zagadnieniami.

Nadrzędnym celem pracy Doktoranta było sprawdzenie czy tworzenie niewodnych układów dwufazowych jest równie powszechne co formowanie się wodnych układów dwufazowych. Mgr inż. Patryk Sikorski zrealizował go poprzez realizację celów szczegółowych, to jest poprzez jakościowe sprawdzenie możliwości tworzenia się takich układów na skutek dodania soli bądź węglowodanu do mieszaniny dwóch rozpuszczalników organicznych oraz sprawdzenie w jakim zakresie temperatur i stężeń mogłyby być one zastosowane w przemyśle. Wyznaczenie takich celów badawczych wydaje się być jak najbardziej uzasadnione w kontekście poszerzania wiedzy na temat równowagi ciec-ciecz w niewodnych układach trójskładnikowych. Jak słusznie zauważył sam Doktorant, w literaturze wyraźnie brakuje danych dotyczących opisu termodynamicznego takich układów.

Mgr inż. Piotr Sikorski stosował w pracy różne metody badawcze w zależności od badanych równowag fazowych. W przypadku równowagi ciec-ciało stałe Doktorant

wykorzystał dynamiczną metodę pomiaru rozpuszczalności oraz różnicową kalorymetrię skaningową. Opisując eksperymenty związane z jakościowymi i ilościowymi badaniami równowagi ciecz-ciecz przedstawił sposób otrzymywania niewodnych roztworów dwufazowych zawierając wszystkie niezbędne informacje, umożliwiające ich odtworzenie. W przypadku pomiarów ilościowych w stałej temperaturze do oznaczenia składu poszczególnych faz Doktorant wykorzystał chromatografię gazową i klasyczną analizę miareczkową.

W pomiarach równowagi ciecz-ciecz w funkcji temperatury, podobnie jak w przypadku równowagi ciecz-ciało stałe, zastosował metodę dynamiczną.

W mojej ocenie zastosowane przez Doktoranta metody badawcze zostały przyjęte prawidłowo i pozwoliły mu na realizację założonych celów. Szkoda tylko, że w pracy nie podał niepewności związanych z pomiarem kalorymetrycznym, wyznaczeniem temperatury zmętnienia czy utrzymywaniem stałej temperatury podczas pomiarów, ponieważ te wielkości mają istotne znaczenie przy porównywaniu wartości modelowych z eksperymentalnymi.

Część dysertacji zatytułowaną „Badania własne” rozpoczyna rozdział poświęcony wynikom pomiarów rozpuszczalności pseudohalogenków (cyjanianu, tiocyjanianu i selenocyjanianu) potasu w formamidzie, *N*-metyloformamidzie oraz w *N,N*-dimetyloformamidzie, które Doktorant przeprowadził w celach porównawczych i opublikował w czasopiśmie *Journal of Molecular Liquids*. Doktorant przedstawia w nim diagramy fazowe badanych układów dwuskładnikowych (poza układami dla cyjanianu potasu w formamidzie i *N*-metyloformamidzie, dla których takowych nie udało się otrzymać), przy czym krzywe rozpuszczalności modeluje za pomocą równania Redlicha-Kistera. Dane eksperymentalne temperatur oraz entalpii topnienia i przemian polimorficznych czystych składników porównuje z dostępnymi danymi literaturowymi, a na diagramy fazowe nanosi również wartości rozpuszczalności otrzymane przez innych autorów (których, co należy w tym miejscu zaznaczyć, jest znikomo mało). Pan mgr inż. Patryk Sikorski dokonuje szczegółowego omówienia diagramów fazowych, uszeregowuje i prawidłowo uzasadnia rozpuszczalność pseudohalogenków potasu w zależności od rodzaju ich anionu, a rozdział podsumowuje poprzez podkreślenie, że mimo użycia modelu rozpuszczalności zaniedbującego dysocjację soli otrzymał zadowalające korelacje. Nie jest to zaskakujący wniosek, ponieważ równanie Redlicha-Kistera jest równaniem o charakterze czysto matematycznym, a więc umożliwiającym dopasowanie właściwie każdej zależności. W tym miejscu chciałabym jednak



zapytać czy Doktorant podejmował próby uwzględnienia dysocjacji soli w modelu rozpuszczalności oraz czy szacował niepewności optymalizowanych parametrów. W tabeli 4.3 podawane są wartości parametrów z określoną tą samą liczbą cyfr po przecinku. Czym Doktorant kierował się przy ich doborze? Kolejna moja uwaga dotyczy diagramu fazowego w układzie tiocyjanian potasu + *N,N*-dimetyloformamid. Jak Doktorant obliczył temperaturę eutektyczną (210K), skoro nie udało mu się wyznaczyć krzywej rozpuszczalności DMF? Tak na marginesie, w celu przedstawienia wszystkich obszarów istnienia poszczególnych faz, należałoby zmienić dolny zakres skali na wykresie 4.5. Dla układu selenocyjanian potasu + *N*-metyloformamid Doktorant zaobserwował wyjątkowo dużą różnicę pomiędzy wartością temperatury eutektycznej uzyskanej na drodze kalorymetrycznej oraz obliczonej za pomocą przyjętego modelu wynoszącą 24K. Czy przyczyną tak dużej niezgodności nie mogłaby być możliwość powstawania solwatu? Czy Doktorant rozważał taką możliwość?

W kolejnym podrozdziale mgr inż. Patryk Sikorski przedstawia wyniki jakościowych badań niewodnych układów dwufazowych, które opublikował w czasopiśmie *Fluid Phase Equilibria*. Tu należy docenić ogromny wkład pracy Doktoranta, który zbadał 2557 układów trójskładnikowych oraz dokonał wnikliwej i szczegółowej analizy ogromnej liczby danych. Na podstawie uzyskanych wyników Doktorant stwierdził, że zdolności kationów i anionów do tworzenia luki mieszalności układają się w sposób zbliżony do odwrotnego szeregu Hofmaistera. Najwięcej luk rozpuszczalności odnotował w przypadku układów zawierających najbardziej polarne rozpuszczalniki, tj. formamid, dimetylosulfotlenek, etano-1,2-diol i *N*-metyloformamid. Ponadto zauważył, że nie można określić prostej zależności między zdolnością do indukowania rozdziału faz a różnicami w wartościach stałych dielektrycznych czy hydrofobowości rozpuszczalników oraz podkreślił, że zdolności do tworzenia luki mieszalności węglowodanów są większe niż soli nieorganicznych. Porównał efektywności selenocyjanianu potasu i tiocyjanianu potasu w tworzeniu niewodnych układów dwufazowych i stwierdził, że można domniemywać, że są one podobne. W tym miejscu należy podkreślić dojrzałość Doktoranta przy wyciąganiu wniosków, które przedstawia w sposób wyważony i ostrożny. Jak sam słusznie zaznacza, ze względu na ograniczony zakres badanych składów brak obserwacji luki mieszalności nie jest jednoznaczny z jej niepojawieniem się w układzie, a zaproponowane zależności wynikają z kompromisu między rozpuszczalnością soli, a jej zdolnością do wysalania drugiej fazy ciekłej.

Rozdział 4.3 poświęcony jest ilościowym wynikom badań równowag ciecz-ciecz w układach trójskładnikowych. Na początku rozdziału Doktorant zamieszcza charakterystykę używanych odczynników, ale nie wyjaśnia jakie przesłanki nim kierowały przy dobrze badanych układów, zarówno w pomiarach w stałej jak i zmiennej temperaturze. Wspomina tylko, że układy do pomiarów nieizotermicznych wybrał inne niż te do pomiarów izotermicznych, ponieważ układy NaSCN + etanol+(*R*)-limonen oraz NaSCN + metanol + eter *n*-butylowy nie wykazywały czułości na zmiany temperatury. W obliczu faktu, że wniosek ten wyciągnął na podstawie różnic w diagramach, zachodzących pod wpływem wzrostu temperatury raptem o 5 stopni, podczas gdy zależność temperaturową badał w zakresie 90 stopni, stwierdzenie to budzi uzasadnioną wątpliwość. Poza tym z niewiadomych przyczyn przedstawia w pracy wyniki pomiarów w zmiennej temperaturze dla wodnych roztworów dwufazowych zawierających acetonitryl i D-fruktozę. Trudno w tym postępowaniu doszukać się jakiejś myśli przewodniej. Proszę, aby Doktorant odniósł się do tej uwagi podczas publicznej obrony.

W podrozdziale 4.3.1 pan mgr inż. Patryk Sikorski prezentuje i omawia diagramy fazowe otrzymane w warunkach izotermicznych. Krzywe binodalne modeluje za pomocą czysto matematycznych modeli, a modelowy opis cięciw równowagi (konod) znajduje w oparciu o równanie oparte na teorii stężenia lokalnego NRTL. O ile w przypadku równań obrazujących krzywe binodalne uzyskuje stosunkowo małe wartości odchyień, o tyle w przypadku modelowych cięciw równowagi otrzymywane wartości odchyień są o rząd wielkości większe (ponownie w odpowiednich tabelach brakuje niepewności optymalizowanych parametrów). Doktorant jest świadomy tego faktu i słusznie niepowodzenie modelu NRTL przypisuje jego uproszczonemu charakterowi, który zawodzi przy opisie skomplikowanych układów.

W podrozdziale 4.3.4 przedstawione zostają wyniki pomiarów w funkcji temperatury. Jest to moim zdaniem najslabiej opracowana część rozprawy doktorskiej i wymagałaby korekty. Jej czytanie utrudnia wiele nieściśłych wyrażen oraz niekonsekwencji w prowadzonej dyskusji. Co oznacza sformułowanie ze strony 88: „skład fazy  $\alpha$  brany był dla punktów eksperymentalnych”? Temperatura podawana jest raz w stopniach Celsjusza, a innym razem w Kelwinach (ma to miejsce nawet w obrębie tego samego rysunku). Liczbowe wyniki zamieszczone w dodatku nr 6 (jego numer jest błędnie podany na stronie 79) przedstawiają układy w innej kolejności niż jest to omawiane w tekście. Zbędne wydają się też być wykresy



4.30- 4.32 oraz krótki opis do nich, który praktycznie nie wnosi żadnych wartości do pracy i właściwie pozostaje bez komentarza. Niektóre rysunki (np. 4.29 dla temperatury 320K) są mało czytelne. Doktorant modeluje otrzymane wyniki za pomocą matematycznych równań i uzyskuje całkiem dobre rezultaty, co mają obrazować rysunki 4.26-4.28. A jak się mają obliczone wartości odchyleń, wahające się w zakresie od 0,9 do 3,09K do niepewności pomiarowej związanej z wyznaczeniem temperatury zmętnienia? Do modelowania cięciw równowagi Pan mgr inż. Patryk Sikorski próbuje zastosować równanie NRTL, jednakże próba ta kończy się niepowodzeniem. Wynika to prawdopodobnie z jeszcze większej złożoności układu, uwidocznionej w większej liczbie optymalizowanych parametrów niż w przypadku modelu dla pomiarów izotermicznych.

Niestety, w pracy można znaleźć stosunkowo dużo potknięć: nieścisłych sformułowań, czy błędów edycyjnych, co niekorzystnie wpływa na jej odbiór. Z obowiązku recenzenta poniżej wymieniam niektóre z nich:

1. na stronie 19 wzór siarczanu rubidu jest niepoprawny
2. na diagramach 3.2 i 3.3 związki kompleksowe powinny mieć uogólniony wzór  $A_m B_n$  zamiast  $A \cdot B$  czy  $2B \cdot A$
3. na stronie 60, zamiast słowa „kationów” powinno być użyte słowo „anionów”, zaś na stronie 74 zamiast „entalpii” powinien być użyty termin „entalpii swobodnej”
4. Doktorant wielokrotnie używa w pracy niewłaściwego terminu „powierzchnia binodalna”
5. numer CAS dla NaBr wymaga korekty w tabeli 4.7
6. wartość mnożnika przy parametrze  $a_i$  w tabeli 4.3 jest nieprawidłowa (inna niż w opublikowanej przez Doktoranta pracy).

Przedstawiona do recenzji rozprawa opisuje badania o charakterze podstawowym. Jej celem było zgromadzenie i analiza danych traktujących o tym czy sole oraz węglowodany są w stanie wytworzyć dwufazowy układ złożony z rozpuszczalników organicznych, które bez dodatku substancji trzeciej mieszają się w sposób nieograniczony. W takim sensie praca wydaje się bardzo wartościowa, dostarczająca wielu danych, które mogą zostać zastosowane zarówno przez naukowców, jak i w przemyśle przy projektowaniu nowych technologii. Jednakże podstawowe zastrzeżenie w kontekście praktycznego zastosowania niewodnych układów dwufazowych budzi sama idea zastąpienia wody rozpuszczalnikiem organicznym o

stosunkowo wysokiej prężności pary nasyconej. Koliduje to wyraźnie z zasadami Zielonej Chemii. Tym niemniej, tak jak pisze w pracy sam Doktorant, takie układy mogłyby znaleźć zastosowanie, na przykład do ekstrakcji związków ulegających hydrolizie albo wybuchowych w kontakcie z wodą. Czy doktorant mógłby się odnieść do tej uwagi podczas publicznej obrony?

Należy podkreślić jednak, że dysertacja zawiera nowe oryginalne wyniki eksperymentalne dotyczące równowag ciecz-ciecz w układach trójskładnikowych zawierających sole lub węglowodany i stanowi znaczący wkład do termodynamicznego opisu takich układów. Uznanie budzi ogromny materiał doświadczalny i jego szczegółowa analiza. Zatem praca stanowi „oryginalne rozwiązanie problemu naukowego stawiane pracom doktorskim”.

Wyniki uzyskane przez Doktoranta częściowo zostały opublikowane w liczących się czasopismach o zasięgu międzynarodowym. Zarówno rozprawa, jak i związane z nią publikacje wskazują, że mgr inż. Patryk Sikorski posiada ogólną wiedzę w dyscyplinie nauki chemiczne (udowodnił to przygotowując zwięzły wstęp teoretyczny) oraz przejawia dużą samodzielność w prowadzeniu badań naukowych, przy czym rzetelność w pracy eksperymentalnej łączy z umiejętnością interpretacji wyników, w tym z umiejętnością obliczeń numerycznych.

**Stwierdzam, że przedstawiona mi do oceny praca pomimo swojej niedoskonałości spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim w artykule 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 roku Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. 2023 poz.742 z późniejszymi zm.) i stanowi podstawę do ubiegania się o stopień naukowy doktora w dyscyplinie nauki chemiczne. Wnoszę więc o dopuszczenie Pana Patryka Sikorskiego do publicznej obrony.**

*Bożena Wanińska*