



Dr hab. inż. Krystyna Hoffmann

Wydział Chemiczny, 50-370 Wrocław Wybrzeże Wyspiańskiego 27, tel. (071) 320-22-92, fax (071) 322-35-03

Zakład Technologii i Procesów Chemicznych (Z-14), 50-372 Wrocław ul. Smoluchowskiego 25, tel. (071) 320-20-65

Wrocław, 25.08.2017 r.

## RECENZJA

Rozprawy doktorskiej mgr inż. Kingi Anny Łuczka-Wilk pt. **„Badania otrzymywania specjalnych pigmentów fosforanowych”**

wykonanej pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Barbary Grzmił na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie

Tematyka rozprawy doktorskiej dotyczy badań związanych z otrzymywaniem specjalnych pigmentów fosforanowych bezcynkowych II generacji:

- fosforanu(V) glinu,
- fosforanów(V) glinu modyfikowanych jonami amonowymi,
- fosforanów(V) glinu modyfikowanych jonami amonowymi i wapniowymi,
- fosforanów(V) glinu modyfikowanych jonami amonowymi, wapniowymi i molibdenianowymi.

Otrzymywanie pigmentów fosforanowych, chociaż nie należy do produkcji wielkotonażowych, jest ważnym sektorem w ramach przemysłu związków fosforowych. Obejmuje tak ważne zagadnienia jak ochronę przed korozją, problemy ochrony środowiska, straty finansowe przedsiębiorstw związane z koniecznością zbyt szybkiej wymiany aparatury i urządzeń, a także względy estetyczne.

Opiniowana rozprawa doktorska podzielona jest tradycyjnie na przegląd literatury, cel pracy, część eksperymentalną, podsumowanie i wnioski. Na początku pracy Autorka zamieściła streszczenie pracy i wstęp uzasadniający podjęcie badań w opisywanej tematyce. Dodatkowo, na końcu rozprawy zamieściła spis rysunków, tabel, bibliografię oraz swój dorobek naukowy. Praca liczy 209 stron, 54 rysunki, 46 tabel oraz 141 pozycji literaturowych uwzględnionych w redagowaniu rozprawy.

### Opis rozprawy doktorskiej

We wstępie pracy Doktorantka, w bardzo skrótowy sposób, wymieniła stosowane obecnie grupy pigmentów nieorganicznych, które mogą być, ze względów ekologicznych, stosowane w ochronie antykorozyjnej. Ograniczenia te spowodowane są wycofaniem z rynku pigmentów toksycznych opartych na tlenkach ołowiu(II i VI) i chromianu(VI) cynku. Do stosowanych obecnie i mających duże znaczenie przemysłowe pigmentów antykorozyjnych zalicza się głównie oparte na związkach fosforu(V) i cynku. Mają one jednak mniej korzystne właściwości antykorozyjne oraz nie

ma też pewności co do ich pełnego bezpieczeństwa toksykologicznego. Uwarunkowania te powodują konieczność poszukiwania nowych pigmentów bazujących na fosforanach(V) i wodorofosforanach(V) glinu modyfikowanych jonami amonowymi, wapniowymi i molibdenianowymi.

W przeglądzie literaturowym składającym się z 6 podrozdziałów, Doktorantka zamieściła opis i rodzaje korozji głównie według normy PN-ISO 8044: 2001 (Korozja metali i stopów. Podstawowe terminy i definicje), metody ochrony przed korozją (fizyczne, chemiczne, elektrochemiczne, inhibitorowe), opis i rodzaje pigmentów, działanie pigmentów antykorozyjnych, porównanie właściwości pigmentów nieorganicznych i organicznych. Przegląd literaturowy obejmuje także charakterystykę i mechanizm działania antykorozyjnego powłok ochronnych z udziałem pigmentów nieorganicznych.

Osobny rozdział został poświęcony przeglądowi statystycznych metod planowania doświadczeń i teoretycznym sposobom tworzenia opisu matematycznego oraz wyborowi macierzy planu eksperymentów. Obejmuje on metody i badania statystyczne stosowane w nauce i przemyśle, planowanie doświadczeń, plany i analizę frakcyjną trójwartościową  $3^{(k-p)}$ , analizę oceny efektów, ocenę wariancji ANOVA, analizę Pareto efektów standaryzowanych (niezbyt chyba fortunnie wybrane do tych celów narzędzie statystyczne) oraz wykresy przestrzenne – warstwicowe. Firmy informatyczne opracowały na potrzeby modelowania i optymalizacji procesów chemicznych różnego rodzaju oprogramowanie. W rozprawie doktorskiej zastosowano program STATISTICA 12.5.

W rozdziale „Cel i zakres pracy” Autorka przedstawiła i określiła, że celem pracy jest otrzymanie, w warunkach laboratoryjnych, beczynkowych, fosforanowych pigmentów II generacji - fosforanów(V) glinu modyfikowanych, odpowiednio według założonego planu eksperymentu, jonami amonowymi, wapniowymi, molibdenianowymi oraz porównanie ich właściwości z produktami handlowymi. Otrzymane pigmenty będą przeznaczone do zastosowania w ciekłych powłokach ze spoiwem organicznym. Zakres pracy obejmował także otrzymanie i określenie właściwości fizykochemicznych powłok ochronnych alkidowych i poliuretanowych, w których składzie będą zawarte trzy rodzaje uprzednio uzyskanych pigmentów: fosforanów(V) glinu modyfikowanych jonem amonowym, fosforanów(V) glinu modyfikowanych jonami amonowymi i wapniowymi, fosforanów(V) glinu modyfikowanych jonami amonowymi, wapniowymi i molibdenianowymi. Do otrzymywania pigmentów będą wykorzystane dwie metody, określone przez Doktorantkę, jako przebiegające w warunkach konwencjonalnych oraz w warunkach hydrotermalnych. W badaniach laboratoryjnych zostanie określony wpływ parametrów prowadzenia procesu na jakość otrzymywanych pigmentów: pH, stężenia reagentów, właściwego dla realizowanego eksperymentu stosunku molowego jonów  $Al^{+3}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mo^{6+}(Mo_7O_{24}^{6-})$ ,  $PO_4^{3-}$  w substratach i produktach. W celu oceny jakości uzyskanych produktów oznaczony będzie ich skład chemiczny i fazowy, liczba olejowa, powierzchnia właściwa  $S_{BET}$ , średnia wielkość cząstek. Do zakresu badań należy również wykonanie badań antykorozyjnych dla wybranych pigmentów i wykonanych z ich udziałem powłok ze spoiwami alkidowymi i poliuretanowymi. Testy antykorozyjne wykonane będą z wykorzystaniem metody polaryzacji potencjodynamicznej i metody elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS) w 3.5% mas. roztworze NaCl i w komorze solnej.

Część eksperymentalna pracy składa się z 5 rozdziałów. Pierwsza część nosi tytuł „Stosowane surowce i aparatura”. W podrozdziale stosowane surowce Doktorantka zamieściła nazwy firm skąd pochodziły stosowane w badaniach substancje chemiczne i odczynniki. Korzystając z niekorzystnych

wyników badań wstępnych, gdzie do otrzymywania fosforanów(V) glinu zastosowano odczynnikowy  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , do badań właściwych wykorzystano  $\text{Al}(\text{OH})_3$  otrzymany przez Autorkę w warunkach laboratoryjnych. Spoiwo alkidowe jednoskładnikowe, poliuretanowe dwuskładnikowe oraz farby wytworzono ze składników komercyjnych w warunkach laboratoryjnych.

W podrozdziale „Stosowana aparatura” Doktorantka zaprezentowała stosowaną w warunkach laboratoryjnych aparaturę do otrzymywania fosforanów glinu(V). W metodzie konwencjonalnej zastosowała szklany reaktor wyposażony w mieszadło mechaniczne, wykonane z materiałów przystosowanych do określonego eksperymentu, z funkcją regulacji obrotów. W przypadku metody, określonej przez Autorkę jako hydrotermalna, wykorzystwała do otrzymywania pigmentów mineralizator mikrofalowy sterowany programem komputerowym umożliwiającym kontrolę parametrów pracy reaktora. Po procesach zarówno w warunkach konwencjonalnych jak i hydrotermicznych, zawiesinę reakcyjną przemywano i sączono, a następnie osad suszono w temp.  $70^\circ\text{C}$ .

Rozdział „Techniki analityczne i procedury badawcze” obejmuje 12 podrozdziałów. W ramach badań właściwości chemicznych otrzymanych pigmentów wykorzystano takie metody analityczne i instrumentalne jak: emisyjną spektrometrię atomową ze wzbudzeniem plazmowym (ICP-AES) do oznaczania glinu, wapnia, molibdenu, kompleksometryczną do oznaczania glinu, potencjometryczną do oznaczania jonów amonowych, spektrofotometryczną do oznaczania fosforanów(V), spektroskopię w podczerwieni (FT-IR) do identyfikacji grup funkcyjnych. W badaniach fizykochemicznych do identyfikacji fazowej zastosowano dyfrakcyjną analizę rentgenowską (XRD), do oznaczania powierzchni właściwej adsorpcję i desorpcję azotu  $S_{\text{BET}}$ , do oznaczania średniej wielkości cząstek i morfologii fosforanów(V) zastosowano skaningową mikroskopię elektronową (SEM), do oznaczenia wielkości ziarna laserową mikroskopię skaningową. Liczbę olejową pigmentów oznaczono według normy PN-EN ISO 785-5 z użyciem oleju lnianego.

Antykorozyjne właściwości pigmentów badano stosując metodę polaryzacji potencjodynamicznej wykorzystując potencjostat FAS2 (Gamary USA) wyposażony w szklaną celkę pomiarową, grafitową elektrodę pomocniczą i nasyconą elektrodę kalomelową. Badania przeprowadzono rozpuszczając 2.5 g pigmentu w 100 g 3,5% mas. wodnego roztworu NaCl. Uzyskane krzywe Tafela analizowano z zastosowaniem programu Echem Analyst Gamary USA.

W ramach badań fizykochemicznych farb i powłok utwardzonych oznaczono lepkość, stosując wiskozymetr szybkoobrotowy (typu płytka - stożek) firmy I.C.I. Research Equipment z Wielkiej Brytanii. Twardość powłok mierzono aparatem wahadłowym według PN-EN ISO 1522. Adhezję powłok poliuretanowych oznaczano metodą odrywową stosując urządzenie PHO-4 firmy Dozafil z Wrocławia, natomiast adhezję powłok alkidowych metodą siatki nacięć według PN-EN ISO 2490. Połysk powłok mierzono aparatem Micro-Tri-Gloss według normy PN-EN ISO 2813, a grubość powłok utwardzonych oznaczono metodą elektromagnetyczną wykorzystując aparat Byko-test 8500 (Gardner Niemcy) według PN-EN ISO 2808. Badania korozyjne powłok prowadzono według norm PN-EN ISO 9227, 17872 4628-2 i 4628-8 w komorze solnej CorrosionBox 400 stosując solankę o stężeniu  $50\text{g NaCl/dm}^3$  i temperaturę  $35^\circ\text{C}$ .

Rozdział „Preparatyka specjalnych pigmentów fosforanowych” obejmował sposób planowania doświadczeń i metodykę otrzymywania fosforanów(V) glinu modyfikowanych jonami amonowymi, amonowymi i wapniowymi oraz amonowymi, wapniowymi i molibdenowymi.

Eksperymenty zostały wykonane metodą konwencjonalną w reaktorze szklanym i hydrotermalną z zastosowaniem pieca mikrofalowego.

Badania nad otrzymywaniem modyfikowanych fosforanów(V) metodą konwencjonalną wykonano według macierzy planowania eksperymentu dla planu frakcyjnego trójwartościowego  $3^{(k-p)}$  obejmującego po 27 doświadczeń dla otrzymywania fosforanów(V) glinu modyfikowanych jonami amonowymi oraz jonami amonowymi i wapniowymi oraz 9 doświadczeń dla otrzymywania fosforanów(V) glinu modyfikowanych jonami amonowymi, wapniowymi i molibdenianowymi. Zmiennymi niezależnymi, w zależności od realizowanego doświadczenia, były: pH, stężenie reagentów, stosunek molowy analizowanych jonów w reagentach i substratach, temperatura procesu. Zmienne zależne czyli stosunek molowy poszczególnych analizowanych jonów, liczba olejowa, powierzchnia właściwa, objętość porów, średnia wielkość cząstek były oznaczane dla produktów otrzymanych w poszczególnych eksperymentach. Maksymalna ilość zmiennych zależnych dla najbardziej rozbudowanego eksperymentu wynosiła 10.

Badania nad otrzymywaniem modyfikowanych fosforanów(V) metodą hydrotermalną wykonano według macierzy planowania eksperymentu dla planu frakcyjnego trójwartościowego  $3^{(k-p)}$  obejmującego 9 doświadczeń dla otrzymywania fosforanów(V) glinu modyfikowanych jonami amonowymi i wapniowymi oraz 9 doświadczeń dla otrzymywania fosforanów(V) glinu modyfikowanych jonami amonowymi, wapniowymi i molibdenianowymi ( $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ ). Zmienne niezależne w procesach hydrotermalnych to: ciśnienie i stosunek molowy składników w substratach, a zmienne zależne, opisujące właściwości fizykochemiczne produktów, to zawartość w %mas.  $\text{Al}^{+3}$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mo}^{+6}$  (występujący w produkcie jako  $\text{MoO}_4^{2-}$ ),  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ , liczba olejowa, powierzchnia właściwa, średnia wielkość cząstek. Eksperymenty prowadzono przy  $\text{pH}=6$  i sumarycznym stężeniu soli 40% mas.

Zestawy surowców do otrzymywania farb alkidowych z wybranymi pigmentami o najlepszych właściwościach antykorozyjnych wykonano dla 6 różnych zestawów farb. Zawierały one odpowiedni pigment, mieszaninę żywic Worlee Kyd S549 i Worlee Kyd P151, benzynę lakową, sykatywę wapniową Octa-Soligen, Calcium Neutral 7HS, dyspergator Disperbyk 2150, odpieniacz BYK-052, napełniacz szklany, środek przeciw „korzuseniu” Ascinin Anti Skin 0444, środek błonotwórczy - sykatywę kobaltową i cyrkonową w odpowiednich proporcjach. Podobnie Autorka przedstawiła skład i sposób otrzymywania farb poliuretanowych. Zawierały one odpowiedni pigment,  $\text{TiO}_2$ , napełniacz mikowo-kwarcowy, rozpuszczalnik organiczny, dyspergator, antypieniacz, talk, wollastonit. Otrzymane farby zarówno alkidowe jak i poliuretanowe aplikowano na podłoże stalowe w postaci płytek, których wymiary były przystosowane do określonego rodzaju badań, inne dla badań elektrochemicznych i adhezji, a inne dla badań w komorze solnej. Przed badaniami powłoki utwardzano: w czasie 14 dni powłoki poliuretanowe i 28 dni powłoki alkidowe.

Wynikom badań poświęcono osobny rozdział „Wyniki badań i dyskusja” składający się z 9 podrozdziałów. W każdym podrozdziale przedstawiono odpowiednie dla tematyki wyniki i wykresy z badań fizykochemicznych, zdjęcia, tabele statystyczne oceny efektów otrzymywania odpowiednich pigmentów, analizę wariancji ANOVA, wykresy wpływu poszczególnych zmiennych niezależnych na badane zmienne zależne, a także wykresy Pareto. Każdy z podrozdziałów zawierał analizę otrzymanych wyników dla omawianego zagadnienia. W ostatnim podrozdziale dotyczącym właściwości antykorozyjnych testowanych pigmentów opisano, korzystając z wyników badań

antykorozyjnych, możliwy wpływ właściwości fizykochemicznych testowanych pigmentów na ich oddziaływanie antykorozyjne i inhibujące.

### **Ocena merytoryczna rozprawy doktorskiej**

Doktorantka wykonała założony cel realizacyjny swojej rozprawy doktorskiej. Uzyskała w warunkach laboratoryjnych i przedstawiła najkorzystniejsze parametry technologiczne procesów otrzymywania pigmentów fosforanowych II generacji – fosforanu(V) glinu, fosforanów(V) glinu modyfikowanych jonami amonowymi, fosforanów(V) glinu modyfikowanych jonami amonowymi i wapniowymi, fosforanów(V) glinu modyfikowanych jonami amonowymi, wapniowymi i molibdenianowymi. Pigmenty zostały otrzymane dwoma metodami – metodą konwencjonalną i hydrotermalną. Badania nad otrzymywaniem pigmentów wykonywano według parametrów procesowych założonych w odpowiedniej macierzy planowania doświadczeń. Macierz zmiennych zależnych stanowiły cechy fizykochemiczne produktów wpływające na jakość i odporność na korozję otrzymanych z ich udziałem farb i powłok malarskich.

Z analizy uzyskanych przez Autorkę rezultatów badań wynika, że obie zaproponowane metody są możliwe do zastosowania, a jakość otrzymanych pigmentów jest podobna i nie odbiega w większym stopniu od podobnych produktów handlowych.

Właściwości antykorozyjne otrzymanych powłok alkidowych i poliuretanowych otrzymanych z udziałem fosforanu(V) glinu, modyfikowanych fosforanów(V) glinu jonami amonowymi oraz jonami amonowymi i wapniowymi, a także jonami amonowymi, wapniowymi i molibdenianowymi, w zależności od rodzaju powłok i zastosowanej metody analitycznej do ich oceny, różniły się pomiędzy sobą. Ogólnie można jednak stwierdzić, że są one porównywalne z powłokami bazującymi na fosforanie(V) cynku i w trakcie dalszych prac mogą okazać się ich cennym zamiennikiem, na co wskazują ich właściwości inhibitowania procesów korozji.

Bardzo ważnym elementem pracy było wykorzystanie zróżnicowanych, nowoczesnych metod analitycznych w celu oceny otrzymanego produktu, a także jego właściwości fizycznych i chemicznych

Do uwag krytycznych zaliczyłabym nie wykorzystanie przez Autorkę rozprawy opisu technologii otrzymywania pigmentów nieorganicznych zawartych w Najlepszych Dostępnych Technikach (BAT-ach), dokumentach obowiązujących w Unii Europejskiej, które pokazują proponowane rozwiązania technologiczne i są zarazem wytycznymi dla funkcjonowania przemysłu w obszarze Zrównoważonego Rozwoju w kontekście ochrony środowiska, finansów i celów społecznych.

Rozdział 1. „Podstawy Zjawiska Korozji” Doktorantka praktycznie oparła na wymienieniu rodzajów korozji zawartych w normie PN-EN ISO 8044. Myślę, że ze względu na badane właściwości antykorozyjne i inhibujące powinien on być bardziej rozbudowany i zawierać opis i rodzaje korozji zawarte w odpowiednich podręcznikach lub doniesieniach literaturowych. Zacytowanie tego co jest w normie, bez głębszej analizy, zjawisk nie wnosi zbyt wiele i mógłby być w tym przypadku zastosowany tylko odnośnik do odpowiedniej pozycji w bibliografii.

W rozprawie doktorskiej, moim zdaniem brakuje, z uwagi na technologiczny charakter pracy, opracowania wstępnej koncepcji technologicznej i wstępnej, uproszczonej oceny finansowej lub

Studium możliwości realizacji projektu. Brak ten nie pomniejsza wysokiej merytorycznej oceny wykonanej rozprawy i wynika zapewne ze zbyt szerokiego zakresu badań, który mógłby być rezultatem co najmniej dwóch rozpraw doktorskich.

#### **Za najważniejsze osiągnięcia Doktorantki uważam:**

1. Zaproponowanie rozwiązania otrzymywania fosforanowych(V) beczynkowych pigmentów II generacji
  - fosforanu(V) glinu,
  - fosforanów(V) glinu modyfikowanych jonami amonowymi,
  - fosforanów(V) glinu modyfikowanych jonami amonowymi i wapniowymi,
  - fosforanów(V) glinu modyfikowanych jonami amonowymi, wapniowymi i molibdenianowymi.
2. Opracowane w ramach ocenianej rozprawy doktorskiej sposoby otrzymywania beczynkowych fosforanowych(V) pigmentów są pomysłami nowatorskimi. Na szczególną uwagę, ze względu na nowe możliwości patentowe, zasługuje wykorzystanie do ich syntezy reaktora mikrofalowego.
3. Zaprezentowane w pracy eksperymenty pozwoliły na opracowanie, dla warunków doświadczalnych, popartych matematycznym opracowaniem statystycznym, analizy możliwości wpływu poszczególnych zmiennych na parametry jakościowe końcowego produktu.

#### **Uwagi redakcyjne**

Pod względem edytorskim i językowym rozprawa została przygotowana i zredagowana poprawnie i z dużą starannością. Język użyty w pracy jest logiczny i zrozumiały. Nieliczne błędy tzw. literówki nie mają wpływu na jakość i wysoką ocenę pracy. Mam uwagę jednak do konieczności unikania żargonu chemicznego, który razi szczególnie w tytułach. Autorka bardzo często, a praktycznie wszędzie w rozprawie, używa sformułowania „modyfikowanych amonem”, molibdenem. Bardziej celowe i poprawne chemicznie byłoby użycie określenia jonem amonowym (amon ma różnorodne znaczenie), wapniowym, molibdenianowym. W rozdziale 3 Pigmenty str. 18 Autorka pisze  $-NH_3$  chodzi chyba o  $-NH_4$ .

#### **Ocena końcowa**

Uważam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska pani mgr inż. Kingi Anny Łuczka-Wilk ma charakter użytkowy i wnosi dużo nowych aspektów naukowych i technologicznych w obszarze otrzymywania pigmentów nieorganicznych. Doktorantka wykazała się umiejętnością samodzielnego planowania i wykonania doświadczeń, a także interpretacji uzyskanych wyników. Wymagało to dobrej znajomości literatury naukowej dotyczącej przedmiotu rozprawy, a także uwarunkowań na rynkach handlowo-gospodarczych. Zdefiniowane cele zostały osiągnięte i poparte starannymi badaniami fizykochemicznymi i chemicznymi opierającymi się na wykorzystaniu nowoczesnych metod analitycznych. Zastosowanie rozbudowanych macierzy projektowania doświadczeń dodatkowo uwiarygodniło otrzymane wyniki. Praca ma charakter nowatorski i dotyczy rozwiązań dotychczas nie zastosowanych w technice. Po wykonaniu badań w większej skali i opracowaniu założeń technologicznych i wykonaniu projektu może być wykorzystana w przemyśle.

Stwierdzam, że, w moim przekonaniu, przedstawiona rozprawa doktorska spełnia wymagania merytoryczne i formalne stawiane pracom doktorskim w Ustawie o Stopniach i Tytule Naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. Nr 65, poz. 595, z późniejszymi zmianami) z dnia 14.03.2003 oraz odpowiada warunkom określonym w art. 13 tej ustawy i wnoszę o dopuszczenie mgr inż. Kingi Anny Łuczka-Wilk do kolejnych etapów przewodu doktorskiego.

#### **Wniosek o wyróżnienie rozprawy doktorskiej**

Pani mgr inż. Kinga Łuczak-Wilk ma bardzo imponujący dorobek naukowy. Jest współautorką, w czasie 5 lat (2011-2016), 12 pozycji literaturowych w czasopiśmie z IF bazujących na wynikach badań związanych z wykonywaną rozprawą. Jednak do ważniejszych osiągnięć, z uwagi na obszar i dziedzinę – nauki techniczne, technologia chemiczna, w której Autorka ma uzyskać stopień doktora uważam przyznane już 3 patenty i jedno zgłoszenie patentowe powiązane bezpośrednio z wykonywaną pracą.

Biorąc pod uwagę przedstawione w rozprawie doktorskiej osiągnięcia publikacyjne oraz otrzymane i zgłoszone patenty, bardzo szeroki zakres wykonanych prac, osiągnięte wyniki, zaproponowane nowatorskie rozwiązania technologiczne i ich zdolności aplikacyjne w przemyśle uważam, że recenzowana **rozprawa doktorska Pani mgr inż. Kinga Łuczak-Wilk pt. „Badania otrzymywania specjalnych pigmentów fosforanowych”**, w mojej ocenie, zasługuje na wyróżnienie.

*Krzysztof Hoffmann*