



**dr hab. inż. Łukasz Górski, prof. PW**

ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa, tel.: 022-234-7921; fax: 022-234-5631, e-mail: lukegor@ch.pw.edu.pl

Warszawa, 2019-11-25

**Dr hab. Paweł Kozakiewicz, prof. SGGW**  
**Dyrektor Instytutu Nauk Drzewnych i Meblarstwa**  
**Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie**

## **RECENZJA**

**rozprawy doktorskiej mgr inż. Patryka Króla**

pt: „*Korelacja właściwości mechanicznych płyt wiórowych z pojemnością buforową surowca drzewnego oznaczaną w układzie niehomogennym*”

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Patryka Króla pt. „*Korelacja właściwości mechanicznych płyt wiórowych z pojemnością buforową surowca drzewnego oznaczaną w układzie niehomogennym*” wykonana została w Instytucie Nauk Drzewnych i Meblarstwa Szkoły Głównej Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie, funkcję promotora pełni prof. dr hab. inż. Mariusz Mamiński, a funkcję promotora pomocniczego - dr hab. inż. Renata Toczyłowska - Mamińska.

Potencjometria to znana od dawna i szeroko wykorzystywana technika analityczna. Różnego rodzaju sensory potencjometryczne są stosowane w analizie klinicznej, ochronie środowiska czy też w przemyśle. Nie przypuszczałem jednak, że technika ta, którą zajmuję się od kilkunastu lat, może przyczynić się do ulepszenia procesu wytwarzania płyt wiórowych. Z tym większą przyjemnością i zainteresowaniem przeczytałem rozprawę mgr inż. Patryka Króla. Niewątpliwie wpisuje się ona w aktualne trendy stosowania metod analitycznych do uzyskania pełniejszej kontroli nad prowadzonymi procesami przemysłowymi, co prowadzi do uzyskiwania produktów o lepszych parametrach użytkowych. Ważny jest również aspekt ekologiczny pracy, ponieważ przedstawione wyniki są krokiem w kierunku wykorzystywania w produkcji płyt wiórowych drewna odpadowego.

W dalszej części recenzji przedstawię moją opinię dotyczącą zarówno strony redakcyjnej, jak i wartości merytorycznej pracy doktorskiej mgr inż. Patryka Króla.

### **Ocena układu, języka oraz opracowania redakcyjnego rozprawy**

Praca doktorska ma postać zbioru trzech artykułów naukowych, poprzedzonych przeglądem literaturowym, opisem metodyki prowadzonych badań oraz omówieniem głównych wyników prac. Wymagana spójność tematyczna publikacji stanowiących

rozprawę doktorską jest bezdyskusyjna. We wszystkich artykułach Doktorant jest pierwszym autorem, a w jednej - również autorem korespondencyjnym. Świadczy to o jego kluczowej roli w przeprowadzeniu opisanych badań. Łączny współczynnik oddziaływania IF publikacji stanowiących rozprawę doktorską wynosi 3,766, a liczba punktów MNiSW: 90. Wartości te są moim zdaniem wystarczające dla pracy doktorskiej.

Informacje zawarte w części literaturowej pracy w bardzo dobry sposób wprowadzają czytelnika w jej tematykę. Doktorant przedstawił jedynie zagadnienia istotne dla rozprawy, co pozwoliło ograniczyć tę część pracy do rozsądnych 23 stron. Autor omówił kolejno: rodzaje tworzyw drzewnych, skład chemiczny drewna ze szczególnym uwzględnieniem substancji niestrukturalnych oraz właściwości żywic mocznikowo-formaldehadowych. Następnie opisano, tak ważną dla pracy, pojemność buforową drewna i jej znaczenie w procesie wytwarzania płyt wiórowych. Mniej istotne dla pracy wydają się opisane techniki obserwacji procesu żelowania spoiny klejowej, ponieważ Autor z większości z nich (poza badaniem właściwości mechanicznych spoiny) nie korzystał w swoich badaniach.

Na pochwałę zasługuje bardzo jasne sformułowanie celu i zakresu pracy. W dalszej kolejności znajdujemy opis metodyki badań, podzielony na trzy części odpowiadające trzem publikacjom stanowiącym rozprawę. Choć powielane są tu informacje znajdujące się potem w częściach eksperymentalnych artykułów, uważam zamieszczenie rozdziału Metodyka badań za uzasadnione i ułatwiające zrozumienie sposobu prowadzenia eksperymentów.

Rozprawa napisana jest poprawnym językiem a ilość literówek, skrótów myślowych oraz błędów językowych jest bardzo niewielka. Nie mam również zastrzeżeń do jakości języka angielskiego w załączonych artykułach naukowych.

### ***Ocena merytoryczna rozprawy***

Pierwszym projektem opisanym w recenzowanej rozprawie było zmierzenie kwasowej pojemności buforowej drewna w układzie niehomogennym i porównanie wyników z danymi otrzymanymi typową metodą w układzie homogenym po ekstrakcji. Stwierdzono istotny wpływ stosunku masowego wiórów do wody w miareczkowanej próbce, jak również konieczność uwzględnienia czasu ustalania się równowagi w badanych układach heterogennych. Najważniejszym wnioskiem płynącym z tej wstępnej publikacji jest znacząca różnica między pojemnością buforową mierzoną w sposób tradycyjny i zaproponowany przez Doktoranta. Słusznie uznano, że z punktu widzenia technologii wytwarzania płyt wiórowych, znacznie bardziej miarodajne są wyniki otrzymywane w układzie heterogennym.

Kolejna publikacja jest rozwinięciem poprzednich prac i dotyczy badań nad wpływem czasu ustalania się równowagi w układzie heterogennym oraz rozmiaru wiórów na wartość kwasowej pojemności buforowej. Wykazano, że czas początkowej stabilizacji pH może wynieść nawet 40 minut. Co dość oczywiste, na szybkość tego procesu wpływa wielkość wiórów. Istotną nowością naukową omawianych badań jest wprowadzenie nowej, szybszej i dokładniejszej metody pomiaru pojemności buforowej drewna, nazywanej przez Doktoranta metodą "odwróconą". Polega ona na dodaniu badanego materiału ligninocelulozowego do wody destylowanej zakwaszonej wcześniej ściśle odmierzona porcją titranta kwasowego. Zmiana pH zmierzona po odpowiednim czasie może być skorelowana z pojemnością buforową drewna.

Zdecydowanie największą wartość naukową i aplikacyjną ma trzecia i ostatnia publikacja stanowiąca doktorat mgr inż. Patryka Króla. W pracy tej zbadano zależność kwasowej pojemności buforowej wyznaczonej kilkoma metodami z optymalną ilością utwardzacza potrzebną do produkcji płyt wiórowych z wykorzystaniem żywicy mocznikowo-formaldehdowej. W pierwszym etapie zweryfikowano poziom pH, do którego powinno być prowadzone miareczkowanie układu niehomogenego. Stwierdzono, że dodawanie kwasu poniżej pH 4 nie przynosi istotnych informacji i nie jest korzystne. Ponownie potwierdzono zależność wyznaczonej wartości pojemności buforowej drewna od rozmiaru wiórów i czasu ustalania się równowagi kwasowo-zasadowej w układzie niehomogennym. W dalszym etapie porównano skuteczność predykcyjną trzech metod wyznaczania pojemności buforowej różnych materiałów ligninocelulozowych, z zastosowaniem których przewidywano optymalną ilość utwardzacza. W badaniach stosowano wióry sosnowe, dębowe oraz z dębu amoniakowanego. W pierwszym kroku wyznaczono optymalną ilość utwardzacza na podstawie pomiaru właściwości płyt przygotowanych z badanych wiórów i żywicy mocznikowo-formaldehdowej zawierającej różne dodatki utwardzacza. Następnie zmierzono pojemność buforową wiórów trzema metodami: miareczkowaniem układu niehomogenego, opisaną już wcześniej metodą "odwróconą" oraz przez pomiar pH wodnej zawiesiny wiórów mieszanej przez 45 minut w temperaturze pokojowej. Dla każdej z metod wyznaczono sugerowaną ilość utwardzacza dla płyt z dębu amoniakowanego, traktując dane dla sosny i dębu jako znane. Stwierdzono, że największą zbieżność obliczonej ilości utwardzacza z wartością rzeczywistą osiągnięto dla trzeciej z opisanych metod pomiaru pojemności buforowej, przy czym błąd przewidywania wyniósł poniżej 6%.

Podsumowując, należy stwierdzić, że recenzowana rozprawa doktorska ma istotny aspekt naukowy. Prowadzono systematyczne badania różnych metod pomiaru pojemności buforowej drewna, przy czym proponowane metody są nowatorskie i nieoczywiste. Otrzymywane wyniki poddano wnikliwej ocenie. Skorelowano wyznaczoną pojemność buforową z optymalną ilością utwardzacza potrzebną do przygotowania płyt wiórowych, przy czym obliczenia przeprowadzono dla materiałów różniących się istotnie właściwościami kwasowo-zasadowymi. W rezultacie opracowano metodę mogącą służyć do prostego i szybkiego wyznaczenia optymalnej ilości utwardzacza niezbędnego do zainicjowania oraz pełnego i poprawnego przeprowadzenia procesu żelowania kleju. Oczywisty jest znaczący aspekt praktyczny pracy: jej wyniki mogą się przyczynić do wytwarzania płyt lepszej jakości z materiału lignocelulozowego pochodzącego z różnych źródeł, w tym z drewna odpadowego.

Jakość wykonanych przez mgr inż. Patryka Króla badań oraz sposób ich opisu oceniam bardzo wysoko. Jednakże, na recenzencie ciąży także obowiązek wytknięcia Autorowi niedociągnięć pracy. Dlatego też poniżej wymieniam swoje uwagi do niniejszej rozprawy prosząc, aby Doktorant w czasie obrony ustosunkował się do następujących kwestii:

- str. 24: "Wynika z tego, że poszczególne kwasy żywiczne są (...) mocniejsze od kwasu węglowego". Porównywanie mocy kwasów akurat do kwasu węglowego jest niezbyt trafne z uwagi na możliwą niejasność, jaka wartość pKa kwasu węglowego jest brana pod uwagę. Istnieje bowiem stała dysocjacji samego  $\text{H}_2\text{CO}_3$  (pKa = 3,6) jak i mająca większe znaczenie praktyczne stała uwzględniająca rozpuszczony w wodzie  $\text{CO}_2$  (pKa<sub>(app)</sub> = 6,35). Ponieważ nie dotarłem do dość starej publikacji, którą cytuje Doktorant, prosiłbym o informację, czy wiadomo która wartość pKa była uwzględniona przez Nikitina.

- Publikacja 1, str. 480: w swoim kompendium nomenklatury analitycznej z 1997 roku IUPAC nie zaleca stosowania stężeń normalnych. Recenzowana praca jest dowodem, że jest to zalecenie słuszne, ponieważ mgr inż. Patryk Król pomylił się w przeliczeniu stężenia normalnego (0,025 N) kwasu siarkowego(VI) na stężenie molowe w publikacjach 1 i 3. Co ciekawe, w publikacji 2 przeliczenie jest prawidłowe. Błędne jest także stężenie kwasu uwzględniane we wzorze służącym do obliczania pojemności buforowej drewna, pojawiającym się w publikacji 3 (wzór 4, str. 6). Ponieważ nie wiem, jaki kwas był w rzeczywistości wykorzystywany w miareczkowaniach, proszę o informację jakie faktycznie było stężenie  $H_2SO_4$  i jak ewentualna pomyłka mogła wpłynąć na obliczoną pojemność buforową drewna.
- Publikacja 1, str. 481 i 482: "Considering the character of the relationship and neglecting the units...". Wydaje mi się, że nie należy w przedstawianiu wyników zarówno literaturowych jak i własnych lekceważyć jednostek. We fragmencie publikacji zaczynającym się od cytowanego zdania Autor porównuje wartości pojemności buforowej wyrażone w różnych jednostkach. Nawet jeżeli chodzi jedynie o pokazanie dużej zmienności tego parametru, wartości powinny być moim zdaniem ujednoczone, nawet w przypadku danych literaturowych. Związana z tym uwaga: brak wyraźnego zaznaczenia jednostek, w jakich podawana jest pojemność buforowa, w publikacjach 2 i 3.

Podsumowując należy stwierdzić że praca doktorska mgr inż. Patryka Króla zawiera zarówno istotny aspekt naukowy, jak i praktyczny. Oparto ją na trzech wartościowych publikacjach, które stanowią zapis prowadzonych przez Doktoranta doświadczeń nad ważnym i ciekawym problemem badawczym. Nie będąc chemikiem, Doktorant z powodzeniem prowadził badania ściśle związane z tą dziedziną nauki. Praca jest napisana poprawnie, a moje nieliczne uwagi krytyczne nie wpływają na jej bardzo dobrą ocenę. Dlatego też stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Patryka Króla spełnia warunki stawiane rozprawom doktorskim przez Ustawę o stopniach naukowych i tytule naukowym w zakresie sztuki z dn. 14 marca 2003 roku (wraz z późniejszymi poprawkami) podanymi w Ustawie "Prawo o szkolnictwie wyższym" i wnioskuję do Rady Naukowej Dyscypliny – Nauki Leśne Szkoły Głównej Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie o dopuszczenie Doktoranta do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Z poważaniem,

