

dr hab. inż. Małgorzata M. Jaworska, profesor PW
Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej
Politechnika Warszawska

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Małgorzaty Gnus
pt. „Badanie właściwości separacyjnych hybrydowych membran chitozanowych
zawierających tlenki metali z przeznaczeniem do odwadniania alkoholu etylenowego
metodą perwaporacji”

Promotor: prof. dr hab. inż. Mieczysław Łapkowski

Promotor pomocniczy: dr inż. Roman Turczyn

1. Treść i zakres rozprawy doktorskiej

Praca przedstawiona do oceny poświęcona jest zaprojektowaniu kompozytowych membran chitozanowych zawierających wybrane tlenki metali oraz określeniu ich wpływu na proces odwadniania etanolu metodą perwaporacji.

W ostatnich latach etanol produkowany jest jako biododatek do paliw. Niestety etanol tworzy z wodą mieszaninę azeotropową, która uniemożliwia uzyskanie czystego etanolu metodą prostej destylacji i rektyfikacji. Z tego względu poszukuje się innych technik pozwalających na uzyskanie czystego alkoholu. Techniki stosowane na skalę przemysłową do rozdzielania mieszanin azeotropowych powinny być proste i tanie. Jedną z takich technik może być perwaporacja. Perwaporacja jest metodą o niskiej energochłonności, może być prowadzona w temperaturze otoczenia oraz nie wymaga stosowania dodatkowych związków często szkodliwych dla środowiska. Proces można, zatem zaliczyć do „czystych” technologii, co dobrze wpisuje się w obecne tendencje stosowania technologii przyjaznych dla środowiska. Dodatkowo, chitozan, który stanowił bazę dla testowanych membran jest polimerem, otrzymywanym z odpadów przemysłu spożywczego (chityna), co także odpowiada obecnie obowiązującym trendom. Z tego względu uważam podjęte badania za istotne i znaczące.

Zakres pracy obejmował przygotowanie membran z trzech komercyjnie dostępnych chitozanów różniących się masą cząsteczkową i stopniem acetylacji oraz określenie ich własności fizykochemicznych i separacyjnych w procesie perwaporacyjnego odwadniania etanolu. Na bazie tych badań wytypowano biopolimer o korzystnych cechach. W następnej kolejności badano wpływ czynnika sieciującego. Wybrano siedem czynników sieciujących: dwa sieciujące fizycznie (kwas siarkowy, kwas fosforowy) i pięć sieciujących chemicznie (aldehid glutarowy, formaldehyd, bezwodnik maleinowy, epichlorohydryna, mieszanina

mocznika, formaldehydu i kwasu siarkowego). Uzyskane sieciowane membrany chitozanowe porównano i wybrano tę, która gwarantowała stabilną pracę w procesie perwaporacji. Ostatni etap pracy obejmował syntezę oraz charakterystykę wybranych tlenków metali, a także modyfikację sieciowanych membran z wykorzystaniem tych tlenków. Tak otrzymane membrany zostały scharakteryzowane i testowane w procesie odwadniania etanolu.

Praca podzielona została na kilka części: część literaturową (2 rozdziały), część przedstawiającą metodykę badań (4 rozdziały), część przedstawiającą wyniki badań (3 rozdziały), uzupełnione spisem literatury, spisem rysunków, spisem tabel i dorobkiem naukowym Doktorantki. W części literaturowej Doktorantka przedstawiła informacje o metodach odwadniania alkoholu etylowego (Rozdział 2.1.), perwaporacji (Rozdział 2.2.) i chitozanie (Rozdział 2.3.). Doktorantka przedstawiła cel i zakres pracy (Rozdział 3.), a następnie metodykę badań (Rozdział 4.), w tym materiały stosowane w badaniach (Rozdział 4.1.), metody badawcze (Rozdział 4.2.), metody otrzymywania membran (Rozdział 4.3.) i metody otrzymywania membran kompozytowych (Rozdział 4.4.). Wyniki badań przedstawiono prezentując wyniki dla membran otrzymanych z chitozanów (Rozdział 5.1.), dla sieciowanych membran chitozanowych (Rozdział 5.2.) i membran kompozytowych zawierających chitozan, tlenki metali oraz czynnik sieciujący (Rozdział 5.3.). Wyniki badań zostały podsumowane w Rozdziale 6.

Praca ma dobrą konstrukcję i prowadzi czytelnika przez zagadnienia omawiane i badane w pracy. Cel i zakres rozprawy zostały wyraźnie określone, zaś przedstawione wyniki badań pozwalają stwierdzić, że zamiary zostały osiągnięte. Badania zaprezentowane w pracy zostały dobrze przemyślane, umotywowane i rzetelnie zrealizowane przez Doktorantkę.

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska p. mgr inż. Małgorzaty Gnus liczy 211 stron z licznymi rysunkami, tabelami, streszczeniem w j. polskim i angielskim, spisem literatury (281 pozycje) i dorobkiem naukowym Doktorantki.

2. Ocena merytoryczna rozprawy

Recenzowana rozprawa doktorska miała na celu opracowanie membran na bazie chitozanu do zastosowań w perwaporacyjnym odwadnianiu etanolu. Doktorantka w pierwszej kolejności wytworzyła i scharakteryzowała własności fizykochemiczne membran przygotowanych na bazie trzech komercyjnie dostępnych chitozanów różniących się masą cząsteczkową oraz stopniem acetylacji. Membrany te zostały scharakteryzowane pod kątem określenia stopnia pęcznienia membrany, hydrofilowości/hydrofobowości powierzchni membrany (pomiar kąta zwilżania), wytrzymałości mechanicznej (naprężenia zrywające i wydłużenie). Przygotowane membrany były testowane w procesie perwaporacji w postaci „mokrej” (po wytworzeniu były przechowywane w wodzie destylowanej) oraz z w postaci „suchej” (po wytworzeniu były suszone, przechowywane w postaci wysuszonej i stosowane bez wstępnego moczenia). Dla każdej membrany określono współczynnik separacji, współczynnik selektywności, a także zmianę strumienia permeatu w czasie oraz skład permeatu (strumień wody, strumień etanolu). Dla każdego rodzaju membran wyznaczono także współczynnik przenikalności, współczynnik dyfuzji w membranie oraz współczynnik rozpuszczalności wody i etanolu w membranie. Przeprowadzone badania wskazywały, że zarówno masa cząsteczkowa chitozanu jak i stopień jego acetylacji oraz początkowy stan membrany (mokra, sucha) wpływają na fizykochemiczne i separacyjne własności membran.

Najlepsze właściwości posiadała „sucha” membrana przygotowana z chitozanu oznaczonego CS600 (masa cząsteczkowa 175 kDa, stopień acetylacji 96,58%) charakteryzująca się najwyższą wartością współczynnika separacji i perwaporacyjnego indeksu separacyjnego. Membrana ta była wykorzystywana w następujących etapach prowadzonych badań.

Wybrana membrana w trakcie procesu perwaporacji pęczniała, co powodowało zmniejszanie strumienia permeatu w czasie trwania procesu. Doktorantka zdecydował o sieciowaniu chitozanu w celu zablokowania procesu pęcznienia. Jako czynnik sieciujący wybrano: kwas siarkowy, kwas fosforowy, aldehyd glutarowy, formaldehyd, bezwodnik maleinowy, epichlorohydrynę oraz mieszaninę mocznika, formaldehydu i kwasu siarkowego. Podobnie jak w przypadku membran przygotowanych z samego chitozanu, membrany sieciowane scharakteryzowano pod kątem fizykochemicznym oraz pod kątem przydatności w procesie perwaporacji. Te badania pozwoliły na wytypowanie membrany CS 600 sieciowanej epichlorohydryną (CS600_ECH) do dalszych modyfikacji. Pomimo niższej wartości współczynników separacji i selektywności w porównaniu z innymi wytworzonymi membranami, stwierdzono, że właściwości separacyjne tej membrany pozostawały stabilne w trakcie trwania procesu. Spełniała ona, zatem wymagania stawiane materiałom membranowym wykorzystywanym w perwaporacji.

Ostatni etap badań Doktorantka rozpoczęła od syntezy i charakteryzacji tlenków metali wykorzystywanych do modyfikowania membrany. Zsyntezowano CrO_2 , MnO , Mn_3O_4 , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , Co_3O_4 , NiO oraz wykorzystano dodatkowo komercyjne tlenki metali takie jak Cr_2O_3 , MnO_2 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , Co_3O_4 i CuO . Charakteryzacja obejmowała widma FTIR-ATR, widma XRD, rozkład wielkości cząstek tlenków metali oraz zdjęcia SEM. Tlenki metali wprowadzono do matrycy membrany w ilości 5, 10, 15% i 20% wag. względem suchej masy polimeru. Każdy z tlenków wprowadzono do matrycy polimerowej, wylewano membranę, którą następnie sieciowano epichlorohydryną. Membrany kompozytowe charakteryzowano podobnie jak wcześniej przygotowane membrany pod kątem fizykochemicznym oraz separacyjnym. Wykonano także zdjęcia SEM otrzymanych membran. Badania wykazały, że obecność tlenków w ilości 5% wag. w większości wypadków jest wystarczająca do poprawy własności separacyjnych membran kompozytowych (większy współczynnik separacji i/lub selektywności) w porównaniu z membraną odniesienia (CS600_ECH). Najlepsze efekty separacyjne ze wszystkich przebadanych membran kompozytowych wykazywała membrana zawierająca 10% wag. MnO_2 , dla której uzyskano najwyższe wartości współczynnika separacji i selektywności.

Podsumowując badania Doktorantki można stwierdzić, że Doktorantka wywiązała się z postawionego jej zadania, zaś opracowane kompozytowe membrany na bazie chitozanu zawierające tlenki metali są odpowiednie do zastosowania w metodzie perwaporacyjnego odwadniania etanolu.

Stwierdzam, że mgr inż. Małgorzata Gnus zrealizowała wyznaczone w pracy cele, wykazała się umiejętnością planowania i właściwej realizacji prac badawczych, a uzyskane wyniki stanowią istotny wkład w rozwój badań nad wytwarzaniem membran dla procesu perwaporacji. Niewątpliwą zaletą pracy jest wykorzystanie i stosowanie przez Doktorantkę szeregu nowoczesnych technik analitycznych (SEM, XRD, FTIR-ATR, ^1H NMR, DLS, TEM, goniometr Dataphysics OCA, maszyna wytrzymałościowa MTS Insight), co pozwoliło na precyzyjną analizę obserwowanych procesów. Wyniki badań Doktorantki związane

z prezentowaną rozprawą doktorską zostały opublikowane w 6 publikacjach zamieszczonych w czasopiśmie z listy czasopism punktowanych MNiSW (3 publikacje posiadają IF) i 2 publikacjach zamieszczonych w materiałach konferencyjnych. Całkowity dorobek Doktorantki to 19 publikacji oraz 31 wystąpień na konferencjach krajowych i międzynarodowych (indeks Hirsha 8, liczba cytowań bez autocytowań: 147 wg Scopus). Doktorantka jest także laureatką 8 nagród i wyróżnień na konferencjach.

Oceniając aspekty poznawcze rozprawy doktorskiej, za istotne osiągnięcia Doktorantki można uznać:

- określenie wpływu rodzaju membrany (masa cząsteczkowa, stopień acetylacji, „mokra” lub „sucha” membrana) na proces odwadniania etanolu, w tym zmiany wielkości i składu strumieni permeatu,
- określenie wpływu rodzaju czynnika sieciującego na proces perwaporacji, w tym na selektywność i współczynnik separacji wody i etanolu,
- określenie wpływu dodatku wybranych tlenków metali na własności separacyjne kompozytowych membran chitozanowych,
- wyznaczenie mechanizmów decydujących o transporcie wody i etanolu w wytworzonych membranach kompozytowych,

W trakcie czytania pracy nasuwają się jednak pewne pytania, które mogą być punktem wyjścia do szerszej dyskusji:

1. Doktorantka w pierwszym etapie badań przygotowała membrany z chitozanów o różnych masach cząsteczkowych i różnych stopniach acetylacji. Który parametr z wymienionych odgrywa większą rolę przy tworzeniu membran? Jakie własności chitozanu były by optymalne z punktu tworzenia membran do zastosowań w perwaporacji?
2. Czy wyznaczano wielkość porów w naturalnych membranach chitozanowych, sieciowanych membranach chitozanowych i w kompozytowych membranach chitozanowych.
3. Przygotowując membrany kompozytowe Doktorantka zauważała szybką sedymentację cząstek tlenków metali, w związku, z czym były one widoczne głównie w dolnej warstwie membran. Jak należałoby zmodyfikować proces wytwarzania membran, aby uzyskać membrany o jednorodnej dystrybucji cząstek w całej objętości membrany.
4. Jak należałoby zmodyfikować naturalne membrany chitozanowe w celu stosowania ich w procesach ultra- i nanofiltryacyjnych.

Uwagi o charakterze edytorskim:

1. Przedstawiony na Rys. 6 wzór strukturalny chityny nie jest poprawny, gdyż mery N-acetylglukozaminy połączone są wiązaniami α , podczas gdy powinny być to wiązania β .
2. W Tabeli 10 zamieszczono zestawienie membran chitozanowych modyfikowanych cząstkami nieorganicznymi. W Tabeli nie zamieszczono informacji o masie cząsteczkowej oraz stopniu acetylacji tworzących membranę, co utrudniło porównanie danych z uzyskanymi przez Doktorantkę wynikami badań.
3. Rysunki, na których porównywano uzyskane wyniki (np. składu otrzymywanych strumieni permeatów) powinny mieć podobny zakres osi Y, co znacznie ułatwiłoby porównywanie wyników,

Uwagi przedstawione powyżej, poczynione z obowiązku recenzenta, nie umniejszają wartości poznawczej rozprawy.

3. Wniosek końcowy

Praca nie budzi zastrzeżeń zarówno pod względem formalnym, jaki i merytorycznym. Została sformułowana poprawnie i wnosi wiele elementów nowości naukowej. Analiza danych doświadczalnych jest prawidłowa. Doktorantka w pełni wywiązała się z postawionych w pracy celów, zaś zakres zrealizowanych badań jest znaczny. Uzyskane wyniki znacznie poszerzają wiedzę na temat preparatyki membran chitozanowych przeznaczonych do perwaporacyjnego odwadniania etanolu.

Stwierdzam, że rozprawa doktorska p. mgr inż. Małgorzaty Gnus spełnia wymagania formalne w odniesieniu do pracy doktorskiej, odpowiada wymogom ustawy o tytule i stopniach naukowych. Zwracam się, zatem do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Śląskiej o przyjęcie pracy oraz dopuszczenie p. mgr inż. Małgorzaty Gnus do dalszych etapów postępowania przewidzianego w przewodzie doktorskim. Jednocześnie wysoko oceniam przedstawioną do oceny pracę oraz wysoko oceniam aspekty nowości zawarte w pracy wnioskuję o jej wyróżnienie.


dr hab. inż. Małgorzata Jaworska