

Toruń, 23.06.2023

Prof. dr hab. Wojciech KUJAWSKI

email: wkujawski@umk.pl

Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr inż. Małgorzaty Gnus, zatytułowanej:

"Badanie właściwości separacyjnych membran chitozanowych zawierających tlenki metali z przeznaczeniem do odwadniania alkoholu etylowego metodą perwaporacji",

wykonanej pod kierunkiem prof. dr. hab. inż. Młeczysława Łapkowskiego (promotor) oraz dr. inż. Romana Turczyna (promotor pomocniczy).

Podstawa formalna

Recenzja rozprawy doktorskiej została wykonana na podstawie uchwały Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Śląskiej z dnia 19 kwietnia 2023.

Wybór tematyki pracy

Rozprawa doktorska dotyczy badań związanych z opracowaniem membran hydrofilowych o matrycy mieszanej, na bazie chitozanu, z przeznaczeniem do odwadniania wodnego roztworu etanolu o składzie azeotropowym.

Wykorzystanie biopolimerów jako materiałów membranowych zyskuje coraz większe zainteresowanie, związane jest to z wprowadzaniem zasad zielonej chemii oraz większej dbałości o ochronę środowiska. Wykorzystanie tlenków metali jako napełniaczy polimerów stwarza możliwość elastycznego wpływania na właściwości separacyjno-transportowe wytworzonych materiałów. Doktorantka zbadała w pracy 14 różnych tlenków 6 metali, co potwierdza wagę tematyki badawczej.

Strona edytorska rozprawy

Bardzo obszerna rozprawa została napisana w klasycznym układzie i zawiera 217 ponumerowanych stron, 105 rysunków, 38 tabel. Praca została podzielona formalnie na 12 rozdziałów, przy czym 7 rozdziałów zawiera treści merytoryczne, pozostałe rozdziały

przedstawiają treści uzupełniające (spis rysunków, spis tabel, streszczenia rozprawy w języku polskim i angielskim oraz wykaz dorobku naukowego).

Wprowadzenie omawia kontekst badań, z ukierunkowaniem na proces perwaporacji, membran o matrycy mieszanej oraz polimerów naturalnych. Zabrakło w tej części informacji o tlenkach metali wykorzystywanych do napełniania membran.

W części literaturowej, Doktorantka przedstawiła ogólne informacje dotyczące etanolu jako potencjalnego biopaliwa, scharakteryzowała ogólnie metody odwadniania mieszaniny woda-etanol o składzie azeotropowym, ze szczególnym uwzględnieniem perwaporacji. Następnie przedstawiła podstawy modelu sorpcyjno-dyfuzyjnego, wykorzystywanego powszechnie do opisu zależności podczas transportu i separacji w perwaporacji. Omówione zostały także czynniki wpływające na proces perwaporacji (temperatura, ciśnienie po stronie permeatu, skład nadawy, polaryzacja stężeniowa, grubość warstwy selektywnej). W kolejnym podrozdziale części literaturowej, Doktorantka opisuje wymagania stawiane polimerom do wytwarzania membran, skupiając się także na chitozanie, pochodnych chitozanu, blendach z innymi polimerami. Autorka wspomniała także o chitozanowych membranach kompozytowych z cząstkami nieorganicznymi i metaloorganicznymi, ale ta sekcja nie obejmuje bardziej szczegółowego omówienia właściwości stosowanych tlenków metali.

W rozdziale 3 Doktorantka przedstawiła cel i zakres pracy, uzasadniając podjętą tematykę.

Rozdział 4 opisuje w sposób przejrzysty metodykę badań, preparatykę membran i ich wypełnień oraz metody stosowane do charakterystyki fizykochemicznej i materiałowej polimerów, uformowanych membran oraz tlenków metali. Opisany został także sposób prowadzenia perwaporacji i metodyka oceny uzyskiwanych wyników (strumień, separacja).

Rozdział 5 dotyczy uzyskanych wyników. Jest to bardzo obszerna, ponad 100 stronicowa część pracy, omawiająca w sposób bardzo szczegółowy wybór optymalnego polimeru, stanowiącego matrycę membran. Następnie, bardzo drobiazgowo zostały omówione uzyskane wyniki właściwości fizykochemicznych, materiałowych oraz perwaporacyjnych uformowanych membran zawierających tlenki metali (w ilości 0-20% mas.).

Rozdział 6 to obszerne posumowanie uzyskanych wyników oraz wnioski.

Bardzo obszerna literatura (281 pozycji) została zebrana w rozdziale 7.

Na pozytywne podkreślenie zasługuje strona edycyjna rozprawy – praca napisana jest estetycznie, rysunki opracowane są starannie (mimo że w niektórych przypadkach Autorka mogłaby zróżnicować symbole, czy kolory – np. rys. 58, 98; a także przedstawić wyniki stosując identyczny zakres na osi rzędnych, co ułatwiałoby porównanie wyników – np. rys. 91)

Ogólnie, praca jest napisana starannie, chociaż Autorka nie uniknęła błędów edytorskich, rzeczowych oraz stylistycznych. Zacytuję jedno zdanie z doktoratu, które zwróciło moją szczególną uwagę (strona 6 rozprawy):

"Jedną z technik membranowych wykorzystywanych do rozdzielania mieszanin ciekłych, uważaną za jedną z bardziej obiecujących alternatyw, w porównaniu do konwencjonalnych i energochłonnych metod takich jak ekstrakcja czy destylacja azeotropowa, jest perwaporacja, która ze względu na swoje zalety takie jak: stosunkowo niska energochłonność, brak konieczności stosowania dodatkowych, często szkodliwych dla środowiska substancji czy możliwość prowadzenia procesu w temperaturze otoczenia czyni ją procesem ekonomicznym i przyjaznym środowisku".

Zdanie to zajmuje ponad 6 linijek tekstu i zawiera 65 wyrazów (!). Bez problemów można by tę samą myśl sformułować inaczej, używając 2-3 prostszych zdań.

Inne dostrzeżone błędy edycyjne:

strona 9 "przez wzgląd na ogólną dostępność" (niezbyt akceptowalny styl zdania);

strona 10, Rys. 1 – produkcja powinna być wyrażona w jednostkach SI lub pochodnych;

strona 18 (ostatnia linijka tekstu) – "entalpię" parowania;

strona 21, 2.2.2.5 (1. linijka pod tytułem sekcji) powinno być "strumień permeatu", a nie "stężenie permeatu"

strona 27 – Sulzer pozbył się biznesu perwaporacyjnego. Ten zakres aktywności przejęła firma DeltaMem AG ze Szwajcarii;

strona 30 – proszę unikać stosowania "itp.", ponieważ takie wtrącenie nie wnosi niczego nowego do treści doktoratu;

strona 54 (linijka nad równaniem 12) – powinno być "stosunek stężeń";

strona 119 (3 akapit od dołu strony, 6 linijka) – powinno być "liniowy przyrost";

strona 155 (7 linijka od dołu) – powinno być "Zarówno membrany";

strona 188 (ostatnie zdanie wniosku 4): jak należy rozumieć to zdanie "W przypadku współczynnika separacji obserwuje się duży wpływ na jego wartość początkowego okresu pracy membrany, w którym następuje jej kondycjonowanie a sama membrana nie wykazuje jeszcze selektywności"?

Ocena merytoryczna rozprawy

W rozprawie doktorskiej, rozdział zawierający przegląd literaturowy powinien być wprowadzeniem do części merytorycznej pracy, powinien obejmować aktualny stan wiedzy oraz wskazywać istniejące luki w stanie wiedzy, które mogą być uzupełnione w wyniku realizacji projektu doktorskiego. W tym sensie, przegląd literaturowy w znakomitej części wpisuje się w tę retorykę, zabrakło jednak szczegółowych informacji dotyczących zastosowanych tlenków metali (np. ich struktury elektronowej, charakteru hydrofilo/hydrofobowego).

Ogólnie, rozprawa w sposób bardzo szeroki omawia metody doboru polimeru do wytwarzania membran do perwaporacji, omawia także szczegółowo czynniki prowadzące do wyboru określonego polimeru, uzasadniając to dużą ilością wyników eksperymentalnych.

W odniesieniu do zawartości merytorycznej pracy, nasuwają się następujące uwagi/komentarze/pytania:

- w pracy, Doktorantka posługuje się zamiennie terminem "gradient" i "różnica" opisując siły napędowe. Jak zdefiniowane są oba pojęcia i czy można je stosować zamiennie w odniesieniu do zjawisk membranowych?
- wykorzystanie prawa Ficka w przedstawionej postaci (równanie /2/) nie odnosi się do procesów membranowych, ale np. do dyfuzji w roztworze (czyli bez bariery). W przypadku obecności membrany równania są bardziej złożone, a stężenia dotyczą składników w fazie membrany.
- na stronie 33 Autorka prezentuje rys. 7, ale w tekście brakuje komentarza do tego rysunku.
- jak Autorka rozumie "szczepienie, jako metodę zwiększenia rozpuszczalności selektywnych cząsteczek wewnątrz membrany" – strona 38?
- badanie stopnia spęcznienia – czy Doktorantka zbadała kinetykę sorpcji oraz czy określony został skład roztworu wewnętrznego po procesie sorpcji?
- czy Doktorantka określiła kąt zwilżania dla innych rozpuszczalników, aby można było obliczyć swobodną energię powierzchniową (SFE)? Czy badana była kinetyka wsiąkania kropli do membrany?
- w jakim reżimie hydrodynamicznym pracował układ do perwaporacji (przepływ laminarny/turbulentny)?
- dlaczego w badaniach stosowano chromatograf wyposażony w detektor FID, a nie detektor przewodnictwa cieplnego (TCD)? Zawartość wody wyznaczona przy wykorzystaniu detektora FID jest znacznie mniej dokładna.
- równanie (10) przedstawia zależność na strumień cząstkowy, ale z wyników eksperymentalnych otrzymuje się strumień całkowity oraz skład permeatu. Brakuje równanie na strumień całkowity.
- równanie (22) – zdecydowanie korzystniej byłoby policzyć PSI_N , czyli wartość perwaporacyjnego współczynnika separacji znormalizowaną po grubości.
- dlaczego badania przeprowadzono dla membran wypełnionych 5, 10, 15 (i 20%) tlenków? W niektórych przypadkach wypełnienie nawet w ilości 0,1% mas. zmienia charakterystykę perwaporacyjną membrany.
- wyniki uzyskane w rozprawie wyraźnie wskazują, że wielkość uziarnienia wpływa na właściwości membran. Czy można było przygotować próbki tlenków metali o zbliżonej wielkości cząstek?
- ponieważ badane chitozany różniły się stopniem deacetylacji i masą cząsteczkową, porównanie wyników (stopnia spęcznienia) należałoby przeprowadzić z wykorzystaniem wykresu 3D.
- Doktorantka opisuje właściwości transportowe poprzez wartość masy permeatu zebranego w określonym czasie. Dlaczego nie zostały policzone strumienie permeatu?

- W celu porównania wyników (Rys. 50) należałoby zachować identyczną skalę na osi rzędnych (osobno dla membrany "mokrej" i "suchej"). Poza tym, zamiast numeru próbki powinien być podany czas eksperymentu.
- Tab. 21 – w jakich warunkach eksperymentalnych zebrano dane do obliczeń?

Część opisująca dobór rodzaju i warunków sieciowania jest opisana w sposób bardzo przejrzysty, prowadząc do prawidłowych wniosków.

- Wyniki przedstawione na Rys. 55 należałoby uzupełnić obliczeniem SFE powierzchniowej energii swobodnej oraz pomiarami szorstkości (z AFM). Mając te dodatkowe informacje, byłaby możliwa dyskusja uwzględniająca wpływ szorstkości na charakter hydrofilowo/hydrofobowy membran.
- Wykres 58 zyskałby, gdyby na wykresie zostały dorysowane linie o identycznej wartości PSI (tzw. "isopsines lines"). Autorka powinna pamiętać, że w przypadku wysokich strumieni permeatu i niższych współczynników separacji, efektywność końcowa procesu rozdzielania mieszaniny może być mała (tj. otrzymuje się porównywalne ilości retentatu i permeatu, o porównywalnych składach).
- Doktorantka bardzo szczegółowo przeanalizowała dochodzenie układów do stanu stacjonarnego. Jakie warunki eksperymentalne należało zapewnić, aby strumień permeatu oraz skład permeatu były wielkościami stałymi? Czy było to możliwe do uzyskania w warunkach prowadzenia eksperymentu? Czy Doktorantka określiła trwałość membran i powtarzalność wyników w dłuższym okresie?

W wyniku bardzo szczegółowej procedury eksperymentalnej, Doktorantka, z trzech rodzajów chitozanów oraz 7 metod sieciowania, wybrała chitozan CS600, sieciowany epichlorohydryną do przygotowania i badań membran o matrycy mieszanej (napęcznionych tlenkami metali). Ta część doktoratu jest bardzo obszerna i dobrze napisana, jednak można postawić jeszcze kilka pytań:

- w wielu przypadkach, uzyskane wyniki (np. strumień czy współczynnik separacji) różnią się znacząco od pozostałych – czy w takich przypadkach badania były powtarzane (np. Tab. 28, MnO₂ 10%)?
- czy przeprowadzono badania mogące zmniejszyć problem z sedymentacją cząstek w roztworze polimeru?
- na stronie 173 Doktorantka wspomina "ścieżki perkolacyjne" – czy koncepcja perkolacji w takich układach była rozważana i jaki mógłby być próg perkolacji dla transportu wody przez membrany z napełnieniem z tlenków metali?

Praca kończy się rozdziałem podsumowującym i wnioskami, wskazując na zrealizowanie celów i potwierdzenie przyjętych hipotez badawczych. Na pozytywne podkreślenie zasługuje podjęta nowatorska tematyka badawcza (membrany napełniane tlenkami metali), dokonana szczegółowa analiza wyboru efektywnego środka sieciujących, a także ilość uzyskanych wyników eksperymentalnych.

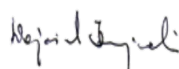
Przedstawiony w rozprawie dorobek naukowy wskazuje na wysoką aktywność naukową (8 publikacji związanych z rozprawą, 13 innych publikacji), na rozpowszechnianie wiedzy podczas konferencji naukowych, a także ubieganie się ośrodki zewnętrzne na badania naukowe (udział w wielu projektach badawczych, wliczając w to zdobyty grant w konkursie PRELUDIUM).

Przedstawione w recenzji uwagi i pytania mają zachęcić Doktorantkę do przygotowania się do ciekawej dyskusji i są wyrazem uznania dla dotychczasowych osiągnięć w zakresie membran chitozanowych z napełnieniem tlenkami metali.

Podsumowując, rozprawa doktorska mgr inż. Małgorzaty Gnus zatytułowanej "Badanie właściwości separacyjnych membran chitozanowych zawierających tlenki metali z przeznaczeniem do odwadniania alkoholu etylowego metodą perwaporacji" spełnia wymagania ustawy "Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce" i niniejszym wnioskuje do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Śląskiej o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie, biorąc pod uwagę zakres przeprowadzonych prac i osiągnięte wyniki oraz ich wszechstronna dyskusja, skłaniają mnie do wystąpienia z wnioskiem o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgr inż. Małgorzaty Gnus. Wniosek uzasadniam następująco:

1. Rozprawa dotyczy nowatorskiej i ważnej tematyki formowania membran do perwaporacji (brakuje na rynku membran nowych, ciekawych materiałów o charakterze hydrofilowym).
2. Doktorantka szczegółowo zbadała dostępne chitozany, przeprowadzając szereg eksperymentów w celu potwierdzenia przyjętych hipotez badawczych.
3. Szczegółowo zostało przebadanych 7 różnych sposobów sieciowania, co może być podstawą do opracowania powtarzalnej metody sieciowania innych biopolimerów.
4. Określone zostały właściwości transportowo-selektywne membran napełnionych tlenkami metali, w kontakcie z mieszaniną woda-etanol o składnie azeotropowym. Uzyskano w ten sposób ogromną liczbę bardzo interesujących wyników, które mogą być jeszcze opracowane w sposób chemometryczny.
5. Doktorantka na bieżąco rozpowszechniała wyniki swoich badań naukowych w formie publikacji oraz wystąpień konferencyjnych.



prof. dr hab. Wojciech Kujawski