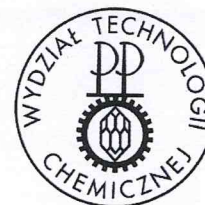




DR HAB. INŻ. SŁAWOMIR BORYSIAK  
POLITECHNIKA POZNAŃSKA  
WYDZIAŁ TECHNOLOGII CHEMICZNEJ  
INSTYTUT TECHNOLOGII I INŻYNIERII CHEMICZNEJ



Ul. Berdychowo 4, 60-965 POZNAŃ  
tel.(061) 665-35-49  
fax (061) 665-36-49  
email: Slawomir.Borysiak@put.poznan.pl

Poznań, dn. 10.04.2018

## Recenzja pracy doktorskiej

„Modyfikacja membran polimerowych i ich zastosowanie w procesach usuwania zanieczyszczeń z fazy ciekłej”

wykonanej przez mgr Joannę Przybył

**Podstawa:** uchwała Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu i pismo Dziekana Wydziału Chemii UAM w Poznaniu z dnia 16 lutego 2018 r.

**Podstawa prawna:** ustawa z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki, Dz.U. z 2003 r., Nr 65, poz. 595; z 2005 r. Nr 164, poz. 1365.

### 1. Cel i zakres pracy

Rozprawa doktorska mgr Joanny Przybył została zrealizowana w Pracowni Chemii Stosowanej Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu pod kierunkiem prof. dra hab. Roberta Pietrzaka.

Głównym celem dysertacji jest preparatyka membran polimerowych na bazie octanu celulozy i sprawdzenie ich efektywności w procesach usuwania barwników organicznych z fazy ciekłej.

Praca doświadczalna była wykonywana w dwóch głównych nurtach badawczych. Pierwszy nurt obejmował prace nad otrzymywaniem membran na bazie octanu celulozy modyfikowanych różną zawartością czynnika porotwórczego w postaci poliwinylpirolidonu. W ramach tego etapu Doktorantka wykonała charakterystykę otrzymanych membran poprzez

określenie ich porowatości, równowagowej zawartości wody, kąta zwilżania oraz zawartości powierzchniowych grup tlenowych. Drugi nurt obejmował zbadanie efektywności membran podczas usuwania kilku znanych barwników, m.in. stosując metodę spektroskopii UV-Vis, a także analizując przepuszczalność, wartość oporów oraz stopień odnawiania.

Mgr Joanna Przybył przedstawiła jasno sformułowane założenia pracy, które następnie były konsekwentnie realizowane. Konstrukcja i treść wszystkich części pracy jest podporządkowana realizacji przedstawionego celu badawczego.

Przedmiotem szczególnego zainteresowania w ostatnich kilkunastu latach, jest opracowanie efektywnych systemów usuwania zanieczyszczeń z fazy ciekłej pochodzących z różnych gałęzi przemysłu. Emitowane do wód, atmosfery i gleb nadmierne ilości różnego typu związków nieorganicznych i organicznych, znacznie przekraczające dopuszczalne normy, powodują obniżenie jakości życia i zdrowia ludzi oraz zwierząt. Ponadto, ze względu na ograniczone zasoby wodne w wielu krajach istotnym problemem jest stosunkowo duże zanieczyszczenie zbiorników wodnych jako rezultat zrzutu ścieków komunalnych i przemysłowych. Biorąc pod uwagę najmniejsze zasoby wodne w Europie, problematyka ta jest szczególnie istotna dla Polski. Do najbardziej niebezpiecznych zanieczyszczeń zalicza się, oprócz metali ciężkich i pestycydów, również barwniki pochodzące z przemysłu tekstylnego, garbarskiego, papierniczego, farbiarskiego, kosmetycznego i spożywczego. Na szczególne podkreślenie zasługują ścieki zawierające barwniki syntetyczne, które ze względu na złożoną budowę oraz właściwości toksyczne, a niekiedy nawet rakotwórcze, sprawiają duże kłopoty w procesach oczyszczania wód. W chwili obecnej w przemyśle stosowanych jest ponad 100 tysięcy barwników, a ich światowa produkcja określana jest na ok. 1 mln ton/rok. Jednocześnie, usuwanie barwników ze ścieków jest trudne z powodu ich odporności na działanie temperatury, światła, utleniaczy. Ponadto, związki tego typu w większości przypadków są biologicznie niedegradowalne.

Warto podkreślić, że zagadnienia dotyczące metod utylizacji zanieczyszczeń z różnych gałęzi przemysłu są również jednym z głównych tematów gospodarczych i politycznych. Wymóg przyjaznych dla środowiska technologii jest dziś nie tylko konsekwencją licznych przepisów prawnych, lecz także coraz częściej koniecznością opracowania metod usuwania powstających zanieczyszczeń, najkorzystniejszych z ekologicznego punktu widzenia. Tematyka ta jest przedmiotem wielu publikacji naukowych oraz organizowanych konferencji naukowych.

Przedstawiona do recenzji praca doktorska mgr Joanny Przybył doskonale wpisuje się w nurt prac nad powyższymi zagadnieniami, w której myślą przewodnią jest opracowanie

metodyki otrzymywania membran polimerowych metodą inwersji faz oraz opisanie efektywności ich działania podczas usuwania barwników organicznych. Podjęte przez Autorkę pracy i Promotora zagadnienie jest aktualne i istotne z poznawczego, jak i praktycznego punktu widzenia. Przedmiot pracy doktorskiej jest interdyscyplinarny, gdyż łączy zagadnienia chemii polimerów z technologią chemiczną (szczególnie z procesami oczyszczania). Przenikanie się tych dziedzin naukowych jest ważnym aspektem wartościowych prac, w tym również doktorskich.

## **2. Ocena układu rozprawy**

Praca ma typową konstrukcję eksperymentalnych prac doktorskich. Rozprawa liczy 106 stron. Wg spisu treści (s. 5-7), praca ma 5 ponumerowanych rozdziałów, w tym wykaz skrótów, przegląd literaturowy, cel i zakres pracy, część doświadczalną z metodyką badań, omówienie wyników badań, wnioski, bibliografię oraz spis rysunków i tabel. Proporcja części eksperymentalnej i dyskusji wyników do przeglądu literaturowego jest właściwie zachowana. Spis literatury liczy 150 pozycji. W pracy umieszczono kolejno ponumerowanych 60 rysunków oraz 9 ponumerowanych tabel.

W końcowej części pracy Autorka umieściła wykaz swojego dorobku naukowego. Obejmuje on trzy publikacje w czasopismach z listy filadelfijskiej (Journal of Polymer and the Environment, Polish Journal of Chemistry Technology i Przemysł Chemiczny), dwa rozdziały w monografiach, dziewięć prac opublikowanych w materiałach konferencyjnych, siedem wystąpień konferencyjnych w postaci komunikatów oraz 24 prezentacji posterowych.

Praca jest napisana poprawną polszczyzną, chociaż Autorka nie uniknęła błędów literowych i językowych. Szczegółowe ich wyliczanie uważam za zbędne, jednakże na podkreślenie zasługuje dość duża liczba błędów interpunkcyjnych. Do układu treści pracy nie mam zastrzeżeń, z wyjątkiem jednej uwagi.

- Celem pracy było otrzymanie membran polimerowych na bazie octanu celulozy. Uważam dlatego, że warto byłoby rozważyć wprowadzenie dodatkowego rozdziału dotyczącego struktury chemicznej oraz nadcząsteczkowej tego polimeru. Membrany o osnowie octanu celulozy są bardzo dobrze opisane w literaturze, a ich właściwości fizykochemiczne znacząco zależą od stosowanych modyfikacji, m.in. poprzez wprowadzenie poroforów i plastyfikatorów. Rozważenie mechanizmu ich oddziaływania z matrycą polimerową, a także opisanie relacji pomiędzy znanymi i stosowanymi modyfikacjami a właściwościami fizykochemicznymi membran byłoby cenne w kontekście prowadzonych dyskusji otrzymanych wyników.

### 3. Ocena merytoryczna rozprawy

W części teoretycznej znajdują się informacje dotyczące membran, w której Autorka przedstawia podział membran ze względu na sposób ich wytwarzania, a także ze względu na ich budowę. W dalszej części opisano metody otrzymywania membran, ze szczególnym uwzględnieniem techniki inwersji faz, która była przedmiotem pracy. Jest to ciekawe omówienie, aczkolwiek fragment dotyczący inwersji faz w obecności czynnika porotwórczego jest zbyt krótki i o zbyt dużym stopniu ogólności.

Szczególną uwagę w dalszych fragmentach części teoretycznej Autorka koncentruje na opisie membranowych technik rozdziału. Autorka przedstawia cztery rodzaje ciśnieniowych technik separacji membranowych, tj. mikrofiltrację, ultrafiltrację, nanofiltrację oraz odwróconą osmozę, które w kolejnych podrozdziałach konsekwentnie opisuje. Na podkreślenie zasługuje uwzględnienie zachodzących mechanizmów podczas procesów membranowych, a także opisanie istotnych w tych procesach zjawisk, np. polaryzacji stężeniowej i tzw. Fouling'u.

Reasumując zakres merytoryczny przedstawiony w tej części pracy, stwierdzam, że Doktorantka dokonała rzetelnej i wartościowej analizy doniesień literaturowych dotyczących tematu pracy doktorskiej. Moim zdaniem, ten fragment pracy jest dobrze napisanym przeglądem wymienionych zagadnień, świadczącym o umiejętności dokonywania selekcji rzeczy najistotniejszych z bogatej literatury.

Szczegółowa analiza części teoretycznej obnaża jednak pewne mankamenty, które poniżej przedstawiam:

- 1) str. 12 – zdanie „Symetryczne membrany porowate charakteryzują się taką samą porowatością zarówno na powierzchniach porów, jak i w kierunku prostopadłym do powierzchni” jest nieco mylące dla czytelnika i powinno być zmienione. O jaką powierzchnię chodzi- porów czy membran?
- 2) str. 12 – definicja membran asymetrycznych powinna być doprecyzowana w kontekście jej budowy poprzez uwzględnienie warstwy aktywnej i warstwy nośnej.
- 3) str. 13 –zdanie „Transport odbywa się przez ciało stałe tworzące membranę...” jest zbyt ogólnikowe.
- 4) str. 18 – zdanie „Polimer membranotwórczy, jak i polimer powodujący powstawanie porów w membranie tworzą błonę ze splecionych ze sobą wzajemnie łańcuchów” – czy Autorka mogłaby skomentować to zdanie i wyjaśnić jaki jest mechanizm tworzenia struktury porowatej przez zastosowanie poliwinylpiperolidonu w membranie?
- 5) str. 21- zdanie „w wyniku polimeryzacji powstają elektrony...” –również wzbudza wątpliwości.

6) str. 24 – Autorka podaje podział technik membranowych (Rys. 13) i koreluje to z „różnymi średnicami związków zawartych w filtrowanych roztworach” – moim zdaniem średnica związków nie jest prawidłowym wyrażeniem.

7) Autorka bardzo często formułuje zdanie „Rysunek przedstawia...”- lepiej napisać-na rysunku przedstawiono...

W części doświadczałnej można wyróżnić dwa główne etapy pracy doktorskiej. **W pierwszym etapie** Doktorantka pracowała nad otrzymaniem membran na bazie octanu celulozy, w której wprowadzała poliwinylpirolidon jako środek porotwórczy. Membrany różniące się zawartością wprowadzanego PVP podczas ich otrzymywania zostały następnie scharakteryzowane poprzez wyznaczenie porowatości, równowagowej zawartości wody, kąta zwilżania oraz zawartości grup tlenowych. **W drugim etapie** Doktorantka badała efektywność membran w procesach usuwania kilku rodzajów barwników, które realizowano w klasycznym module membranowym. Proces ten badano poprzez wyznaczenie końcowego stężenia związków w uzyskanym permeacie z wykorzystaniem spektroskopii UV-Vis. Ponadto, proces usuwania barwników był kontrolowany również przez obliczanie przepuszczalności membran oraz wartości oporów.

Doktorantka w sposób przejrzysty opisuje metodykę badań, a przedstawione metody analityczne nie budzą wątpliwości. Uważam, że zostały trafnie dobrane i są wystarczające do charakterystyki prowadzonego procesu usuwania barwników z wykorzystaniem membran. Również jasno Autorka przedstawiła sposób przeprowadzenia syntezy membran z wykorzystaniem materiałów polimerowych.

Do **najważniejszych osiągnięć Pani mgr Joanny Przybył** zaliczam:

- opracowanie metodyki oraz otrzymanie polimerowych membran o strukturze porowatej, charakteryzujących się powtarzalnością podczas procesów usuwania barwników. Uważam, że jest to warte podkreślenia, ponieważ wiadomo, że sporządzanie materiałów z wykorzystaniem dwóch polimerów o różnej strukturze nadcząsteczkowej, różnych wartościach  $T_g$  nie jest zadaniem łatwym,
- znalezienie relacji pomiędzy porowatością membran polimerowych modyfikowanych poliwinylpirolidonem o różnej zawartości a efektywnością usuwania barwników organicznych,
- poznanie wpływu właściwości zasadowych/kwasowych barwników oraz stosowanych stężeń roztworów wodnych na przebieg procesów membranowych.

Należy również podkreślić, że **Doktorantka przedstawiła szerszy kontekst swojej pracy, zwracając uwagę na potencjalne możliwości wykorzystania uzyskanych wyników w przemyśle.** Ten wyraźny aspekt praktyczny badań prowadzonych przez mgr Joannę Przybył w mojej ocenie podnosi dodatkowo ich wartość.

Uważam, że metodyka prac eksperymentalnych i omówienie wyników są poprawne i przeprowadzone zgodnie z zasadami pracy naukowej. Spośród uwag merytorycznych oraz wątpliwości, które nasunęły się Autorowi niniejszej recenzji podczas czytania pracy, wymienię najważniejsze i proszę o ich skomentowanie:

- 1) Jakie było kryterium doboru poliwinopirolidonu jako środka porotwórczego oraz stosowanych jego stężeń w zakresie 1-4%?
- 2) Jaki był stopień zacetylowania octanu celulozy? Czy ten parametr uwzględniano podczas doboru polimeru do syntezy membran, który znacząco wpływa na właściwości mechaniczne, co jest istotne w kontekście ich stosowania w warunkach przemysłowych?
- 3) Dlaczego Autorka nie otrzymała membrany bez dodatku porofora, która stanowiłaby próbkę referencyjną?
- 4) W pracy określono porowatość membran opierając się na analizie wagowej. Myślę, że warto byłoby również wykonać badania mikroskopowe, które pozwoliłyby dodatkowo na ocenę kształtu porów (cylindryczny, nieregularne szczeliny) oraz ich powtarzalności w całej objętości membrany. Zwiększanie zawartości czynnika porotwórczego prowadzi często do zmiany kształtu porów (o czym wspomina również Doktorantka na str. 47), co w konsekwencji wpływa na procesy dyfuzyjne i przepływy konwekcyjne.
- 5) Czy Autorka myślała o wyznaczeniu całkowitej powierzchni właściwej porów?
- 6) Efektywność procesu usuwania związków chemicznych z wykorzystaniem membran zwiększa się poprzez zastosowanie plastyfikatorów. Ma to szczególne znaczenie podczas wykorzystywania do syntezy membran dwóch polimerów (różniących się wartościami  $T_g$ ), w celu poprawy mieszalności oraz zwiększenia dystrybucji komponentów. Czy rozważała Pani zastosowanie plastyfikatorów, np. w postaci glikolu etylenowego?
- 7) Charakterystyka fizykochemiczna membran (str. 47, tabela 2)- dla wartości porowatości i RZW nie podano odchyłeń standardowych. W jaki sposób Autorka wyjaśnia fakt, że uzyskano zwiększenie porowatości dla membran otrzymywanych z udziałem większej zawartości PVP, natomiast wyznaczone wartości kąta zwilżania i RZW są porównywalne?
- 8) Dyplomantka podaje, że „... zawartość tych grup rośnie wraz ze wzrostem zawartości poliwinopirolidonu w membranie” (str. 49) oraz „...przepuszczalność membran rośnie wraz ze wzrostem zawartości PVP w membranie” (str. 50). Czy Autorka może wyjaśnić czy PVP

znajduje się w otrzymanych membranach, a jeśli tak to w jaki sposób jest związany z matrycą CA? I kontynuując- jakie jest rzeczywiste zadanie PVP w tworzeniu porów? Jednocześnie, jakie jest zadanie wody podczas otrzymywania membrany i w jaki sposób działa ona na wprowadzony PVP?

9) Interesujące jest, że w przypadku usuwania tartazyny i żółci pomarańczowej nie zaobserwowano wpływu porowatości membran na efektywność usuwania tych barwników. Czym to może być spowodowane?

10) Autorka stwierdza (str. 78), że „opory maleją wraz ze wzrostem ilości poliwinylpirolidonu w membranie”. Wydaje mi się, po zamieszczonych wynikach w tabeli 4, że stwierdzenie to jest pewnym uproszczeniem. Rzeczywiście obserwuje się obniżenie oporów, jednakże dla układów PVP2 i PVP3 wartości oporów podczas procesu filtracji są porównywalne. Podobnie wyniki zamieszczone w tabeli 6 również wskazują, że opory dla membran PVP3 i PVP 4 są identyczne.

11) Omówienie wyników ogranicza się do opisu tego, co jest widoczne na rysunkach i w tabelach. Niektóre z prezentowanych w pracy wyników są naprawdę interesujące i szkoda, że Autorka nie spróbowała wyjaśnić tych zjawisk w oparciu o dyskusję z aktualną literaturą. W moim przekonaniu warto byłoby przedstawić analizę korelacyjną wyznaczanych parametrów, co zwiększyłoby wartość wyciąganych wniosków. Proponowałbym również rozważenie w przyszłości wykonania badań dyfraktometrycznych w celu oceny struktury nadcząsteczkowej stosowanych membran modyfikowanych środkiem porotwórczym i poszukanie zależności z efektywnością procesów filtracyjnych, w tym również wyznaczenie wartości strumieni przepływów konwekcyjnych.

Wszystkie przedstawione przeze mnie uwagi i pytania mają charakter dyskusyjny – dotyczą głównie kwestii badawczych i nie pomniejszają wartości merytorycznej rozprawy.

### **Wniosek końcowy:**

Przedstawione w rozprawie badania pozwalają stwierdzić, że mgr Joanna Przybył w pełni osiągnęła nakreślone cele badawcze. Jej pracę oceniam pozytywnie, pomimo wskazanych wcześniej uwag, wątpliwości i pytań, które nie umniejszają mego przekonania, że praca jest wartościowa i ciekawa pod kątem zarówno naukowym, jak i aplikacyjnym. Praca zawiera elementy nowości naukowej z aspektami praktycznymi i wnosi znaczący wkład w rozwój szeroko rozumianej technologii chemicznej i dziedzin pokrewnych. Sposób zaplanowania eksperymentów, prowadzenie badań, jak i forma przedstawienia wyników, świadczą o dużych kompetencjach naukowo-badawczych Autorki rozprawy.

Dorobek naukowy Doktorantki uważam za dobry – uzyskane wyniki są przedmiotem trzech publikacji z listy filadelfijskiej oraz dwóch rozdziałów w monografiach. Na szczególne podkreślenie zasługuje również bardzo duża aktywność konferencyjna Doktorantki, która prezentowała swoje osiągnięcia badawcze w postaci aż 31 wystąpień (w tym 7 w postaci komunikatów ustnych). Przedłożona mi do recenzji rozprawa zawiera również potencjał aplikacyjny badań, który może być w przyszłości przedmiotem współpracy z przemysłem. Jest to wielka zaleta tej pracy wobec dużej ilości prac doktorskich polegających wyłącznie na wykonaniu obliczeń modelowych, których rzetelność jest trudna do weryfikacji, a ich związek z rzeczywistością bywa dyskusyjny.

Na podstawie oceny pracy doktorskiej Pani mgr Joanny Przybył „Modyfikacja membran polimerowych i ich zastosowanie w procesach usuwania zanieczyszczeń z fazy ciekłej” oraz przedstawionej aktywności naukowej stwierdzam, że recenzowana rozprawa spełnia wszystkie wymogi ustawy z dnia 14 marca 2013 roku „o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule naukowym w zakresie sztuki” (Dz. U. nr 65, poz. 595 z 16.04.2003 r.). **Upoważnia mnie to do postawienia wniosku o przyjęcie rozprawy i przeprowadzenie dalszych etapów przewodu doktorskiego.**

