

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgra Waldemara Jankowskiego
pt. „Membrany z poli(florku winylidenu) modyfikowane kwasem cynamonowym
i wybranymi tlenkami metali ziem rzadkich w procesie destylacji membranowej”

Historia destylacji membranowej (MD) rozpoczęła się około 60 lat temu od patentu Bodella (1963) i opublikowanej nieco później pracy Findleya zatytułowanej „Vaporization through porous membranes” (*Ind. & Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 6 (1967), 226-237). Choć minęło wiele lat od tych doniesień, wciąż wyzwaniem jest wdrożenie MD w pełnej skali. Pomimo wielu zalet tej techniki, takich jak skuteczna separacja nietlotnych substancji, możliwość zateżniania roztworów niemal do stanu nasycenia czy brak konieczności stosowania wysokich ciśnień, szerokie rozpowszechnienie MD wciąż ograniczają trudności związane z opracowaniem membran, które nie ulegną zwilżeniu w trakcie procesu. W przedstawionej do recenzji rozprawie Doktorant odpowiedział na te potrzeby i podjął wyzwanie opracowania nowych membran do MD. Zaproponował również, że cel ten osiągnie kierując się zasadami „zielonej chemii” oraz stosując podejście biomimetyczne. W tym kontekście tematyka przedstawionej do recenzji rozprawy doktorskiej doskonale wpisuje się w aktualne trendy badawcze. Doktorant skupił się na określeniu możliwości zastosowania do modyfikacji membran kwasu cynamonowego oraz tlenków metali ziem rzadkich (prazeodymu, samaru i holmu).

Praca doktorska była realizowana na Wydziale Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu, a promotorem była dr hab. Joanna Kujawa, prof. UMK.

Rozprawa ma klasyczny układ. Na początku znajdują się streszczenia w języku polskim i języku angielskim. Następnie zamieszczono część literaturową, obejmującą „Wstęp” oraz „Przegląd literaturowy”. Po nich przedstawiono rozdział zatytułowany „Cel pracy”. Część doświadczalną otwiera metodyka badań. W kolejnych rozdziałach przedstawiono wyniki badań i dyskusję wyników. W dalszej części znajdują się rozdział z podsumowaniem i wnioskami, bibliografia oraz wykaz dorobku naukowego Doktoranta. Nie zamieszczono wykazu skrótów i symboli.

We wprowadzeniu do rozprawy Doktorant zamieścił podstawowe informacje o destylacji membranowej, zjawisku zwilżalności w ujęciu modeli Wenzla i Cassiego-Baxtera, a także wykorzystaniu zasad „zielonej chemii” oraz biomimetyki w wytwarzaniu membran. W rozdziale 2 omówiono właściwości materiałów użytych do wytworzenia membran przedstawionych w dysertacji, tj. poli(florku winylidenu) (PVDF), kwasu cynamonowego jako „zielonego modyfikatora”, tlenków metali ziem rzadkich oraz fosforanu(V) trietylu (TEP) jako „zielonego rozpuszczalnika”. W kolejnym rozdziale przedstawiono metody wytwarzania

membran: inwersję faz oraz elektroprzędzenie. W rozdziale 4 zamieszczono przegląd literatury dotyczącej wytwarzania i modyfikacji membran, głównie do destylacji membranowej.

W rozdziale 5 przedstawiono uzasadnienie podjęcia badań, odnosząc się do membran przyjaznych środowisku oraz inspiracji powierzchniami hydrofobowymi występującymi w naturze (tj. liściem lotosu i płatkami róży). Omówiono również zakres badań oraz nakreślono główne elementy nowości zawarte w rozprawie.

W rozdziale 6 omówiono metodykę badań. Przedstawiono stosowane odczynniki i materiały oraz metody analityczne, a także opisano sposób prowadzenia procesu destylacji membranowej ze szczeliną gazową (AGMD). Omówiono ponadto sposób prowadzenia oceny ryzyka bioakumulacji.

Wyniki badań zostały przedstawione w rozdziale 7, składającym się z 5 podrozdziałów. Podrozdział 7.1. dotyczy formowania membran. Na początku wyjaśniono, że planowano wytworzenie membran elektroprzędzonych z wykorzystaniem TEP jako rozpuszczalnika. Jednakże pomimo wielu prób, membran takich nie udało się otrzymać. Z tego powodu w pracy odniesiono się jedynie do membran z PVDF wytworzonych z użyciem TEP metodą inwersji faz. Membrany te porównano z membranami z PVDF przygotowanymi z zastosowaniem *N,N*-dimetyloformamidu (DMF) i acetonu. Stwierdzono, że morfologia membran oznaczonych jako M4 i M5, otrzymanych, odpowiednio, z użyciem TEP i DMF, była zbliżona, a ponadto w przypadku tych membran zaobserwowano najwyższy strumień permeatu w procesie AGMD. Podsumowano, że zastosowanie TEP umożliwia wytworzenie membran w bardziej przyjazny dla środowiska sposób niż użycie DMF. Szkoda, że Doktorant nie zdecydował się w tym miejscu na szerszą charakterystykę i dyskusję właściwości otrzymanych membran. Zabrakło tu również precyzyjnego wyjaśnienia, dlaczego w pracy znalazł się ten rozdział, skoro ani membran wytworzonych z użyciem TEP, ani tych otrzymanych z wykorzystaniem DMF i acetonu nie użyto w dalszej części badań, obejmujących modyfikacje kwasem cyjanonowym i tlenkami metali ziem rzadkich.

W dalszej części rozprawy omówiono sposób wytwarzania membran z zastosowaniem PVDF, DMF i acetonu metodą elektroprzędzenia (7.1.2) oraz aktywacji powierzchni membran (7.1.3), chemicznej modyfikacji komercyjnych membran z PVDF kwasem cyjanonowym (7.2.1) i chemicznej modyfikacji membran elektroprzędzonych tlenkami metali ziem rzadkich (7.2.3). Biorąc pod uwagę, że ww. cztery podrozdziały zawierają metodykę otrzymywania membran, a nie wyniki badań, nie jest zrozumiałe, dlaczego zostały zamieszczone w rozdziale 7 zamiast w rozdziale 6.

W podrozdziale 7.3.1 przedstawiono charakterystykę komercyjnych membran z PVDF trawionych roztworem piranii i modyfikowanych kwasem cyjanonowym. Na podstawie analizy widm w podczerwieni oraz dyfraktogramów membran Doktorant stwierdził, że wykorzystanie roztworu piranii skutkowało wzrostem zawartości fazy α PVDF i jednoczesnym spadkiem zawartości faz β i γ . Wykazał ponadto, że trawienie spowodowało zwiększenie rozmiarów porów i wzrost chropowatości powierzchni. Z kolei modyfikacja membran kwasem cyjanonowym przyczyniła się do zmniejszenia chropowatości i wzrostu wartości kąta zwilżania. Analizie poddano również potencjał zeta powierzchni membran, stwierdzając jego obniżenie w wyniku modyfikacji kwasem cyjanonowym w porównaniu z trawieniem roztworem piranii.

W podrozdziale 7.3.2 przedstawiono natomiast charakterystykę membran elektroprzędzonych modyfikowanych cząstkami tlenków metali ziem rzadkich. Do tej modyfikacji wybrano membranę oznaczoną jako ENM 5, charakteryzującą się najwęższym rozkładem średnic włókien spośród analizowanych 5 membran wytworzonych przy różnych parametrach elektroprzędzenia. Na podstawie analizy widm w podczerwieni Doktorant

stwierdził, że zostały utworzone wiązania kowalencyjne między tlenkami metali a powierzchnią membran oraz że rodzaj wiązań był inny w przypadku Pr_6O_{11} niż w przypadku Sm_2O_3 i Ho_2O_3 . Natomiast wykorzystując metodę skaningowej mikroskopii elektronowej zaobserwował, że cząstki tlenków znajdowały się zarówno wewnątrz membrany, jak i na powierzchni nanowłókien. Wykazał ponadto, że zastosowana modyfikacja skutkowała wytworzeniem struktur fraktalnych, co miało wpływ na zwilżanie membran. Udowodnił ponadto przesunięcie wartości punktu izoelektrycznego membran modyfikowanych Sm_2O_3 i Ho_2O_3 w kierunku pH powyżej pH 8, w odróżnieniu od membrany modyfikowanej Pr_6O_{11} , w przypadku której punkt izoelektryczny znajdował się poniżej pH 5. W celu wyjaśnienia zachowania membran w kontakcie z wodą Doktorant zastosował podejścia oparte na parametrach rozpuszczalności Hansena i teorii twardych i miękkich kwasów i zasad Pearsona.

Podrozdział 7.4 przedstawia badania procesu AGMD z wykorzystaniem membran modyfikowanych kwasem cyjanonowym (7.4.1) oraz tlenkami metali ziem rzadkich (7.4.2). Doktorant zaobserwował, że modyfikacja kwasem cyjanonowym spowodowała obniżenie maksymalnego strumienia permeatu (tj. wyznaczonego z użyciem wody dejonizowanej) w porównaniu do niemodyfikowanej membrany z PVDF, ale strumień ten był wyższy niż zmierzony dla membrany poddanej trawieniu roztworem piranii. Stwierdził ponadto, że modyfikacja kwasem cyjanonowym przyczyniła się do poprawy efektywności retencji NaCl. Odmienne wyniki uzyskał w przypadku membran elektroprzędzonych. Membrana po trawieniu roztworem piranii uległa szybkiemu zwilżeniu w procesie AGMD zarówno z użyciem wody, jak i $0,5 \text{ mol/dm}^3$ roztworu NaCl. Zwilżenie roztworem NaCl zaobserwowano również w przypadku membrany modyfikowanej tlenkiem prazeodymu(III,IV). W przypadku membran zawierających Sm_2O_3 i Ho_2O_3 zwilżenie nie wystąpiło. Ponadto zaobserwowano wyższy współczynnik usunięcia NaCl przy zastosowaniu membrany modyfikowanej tlenkiem holmu(III) niż tlenkiem samaru(III).

W podrozdziale 7.5 omówiono stabilność membran i ich odporność na zwilżanie. Do oceny stabilności wykorzystano 3 mol/dm^3 roztwór NaCl. Analizę odporności na zwilżanie oparto na dynamicznych pomiarach goniometrycznych. W przypadku membran modyfikowanych kwasem cyjanonowym (7.5.1) stwierdzono na podstawie pomiarów goniometrycznych, że większą odpornością na zwilżanie charakteryzowała się membrana z większą ilością modyfikatora (oznaczona jako PVDF-Cin10). Niestety analizę procesu AGMD Doktorant potraktował dość ogólnikowo, pozostawiając znaczny niedosyt w zakresie omówienia i interpretacji wyników przedstawionych na ryc. 56. W przypadku membran elektroprzędzonych modyfikowanych tlenkami metali ziem rzadkich (7.5.2) w pracy zamieszczono tylko dane z dynamicznych pomiarów goniometrycznych. Nie wyjaśniono, dlaczego nie znalazły się tu wyniki z procesu AGMD prowadzonego w warunkach analogicznych, jak w przypadku membran modyfikowanych kwasem cyjanonowym.

Podrozdział 7.6, kończący omówienie wyników badań, zawiera ocenę potencjałów bioakumulacyjnych membran wytworzonych z użyciem TEP oraz membran modyfikowanych kwasem cyjanonowym.

W rozdziale 8, zatytułowanym „Podsumowanie i wnioski” zamieszczono skrócony opis metod wykorzystanych do modyfikacji membran, wykaz stosowanych technik analitycznych oraz główne wnioski wynikające z badań.

Podczas lektury rozprawy nasunęło mi się kilka pytań i komentarzy. Chciałabym poznać stanowisko Doktoranta w tych kwestiach:

1. W wielu miejscach pracy pojawiają się określenia „zielone membrany” w odniesieniu do membran z PVDF. Na str. 23 znaleźć można próbę uzasadnienia,

- dlaczego ten polimer został wybrany do wytworzenia „zielonych membran” („*mimo faktu, że jest to materiał fluorowany, ze względu na jego interność jest bardzo bezpieczny. Dowodem tego jest wykorzystanie PVDF w różnych gałęziach przemysłu włączając medycynę (produkcja stentów kardiologicznych ze względu na jego hemokompatybilność [55]) i oczyszczanie jak i produkcję wody pitnej*”). Jednocześnie na str. 40 wskazano „*PVDF i PTFE są polimerami najczęściej używanymi jako podstawowy materiał do wytworzenia membran. Jednak jak wspomniano wcześniej Unia Europejska pracuje na dyrektywę, która ma na celu zakazanie używania związków zawierających fluor, do których te polimery również się zaliczają. W związku z powyższym, możliwym scenariuszem jest konieczność zastąpienia tych materiałów innymi bardziej przyjaznymi dla środowiska*”. Czy w kontekście tego fragmentu dyskusji, rzeczywiście membrany z PVDF można nazywać „zielonymi”? Jakie inne polimery mogą być wykorzystane do wytwarzania membran do MD?
2. Do modyfikacji membran wykorzystany został kwas cynamonowy – jak wskazano na str. 25, substancja biodegradowalna. Jaki wpływ ma ta właściwość na stabilność i żywotność membran do MD?
 3. Na ryc. 28 przedstawiono widma GA-FTIR membran z PVDF przed i po modyfikacji. Proszę o wyjaśnienie, dlaczego intensywności pasm pochodzących od kwasu cynamonowego w przypadku widma membrany PVDF-Cin1 są większe niż w przypadku membrany PVDF-Cin10.
 4. W tabeli 4 i na ryc. 29 przedstawiono charakterystykę membran z PVDF przed i po modyfikacji. Dane dotyczące minimalnej i maksymalnej wielkości porów zamieszczone w tabeli nie pokrywają się z danymi przedstawionymi na wykresie. Z wykresu wynika, że w przypadku każdej membrany obecne były pory o średnicach poniżej 0,3 μm , natomiast minimalny promień porów podany w tabeli mieścił się w zakresie 0,338 – 0,367 μm . Z czego wynikają takie rozbieżności? Ponadto dane w tabeli wskazują, że w wyniku modyfikacji membran kwasem cynamonowym wielkość porów uległa zwiększeniu (o 6,8-8,4%). W dyskusji wskazano natomiast, że „zaobserwowano około 5-8 % wzrost wielkości porów po trawieniu roztworem piranii”. Jeśli tylko roztwór piranii odpowiadał za zwiększenie rozmiarów porów, dlaczego widoczne są różnice pomiędzy badanymi membranami?
 5. Na podstawie ryc. 45 stwierdzono, że „zaobserwowano interesującą zależność pomiędzy wartościami potencjału zeta (przy pH 8) a wartościami kąta zwilżania wody (Ryc. 45). Zmiany związane ze zmniejszeniem kąta zwilżania wody dla poszczególnych membran znalazły odzwierciedlenie we wzroście wartości potencjału zeta”. Rysunek ten nie przedstawia jednak zależności potencjału zeta od kąta zwilżania. Zmiana kolejności przedstawienia membran na osi odciętych spowoduje zmianę położenia punktów na wykresie. Czy po zmianie sposobu przedstawienia danych do postaci $y=f(x)$ rzeczywiście istnieje zależność między potencjałem zeta przy pH 8 a kątem zwilżania?
 6. W rozdziale 7.5.1 przedstawiono dyskusję na temat odporności membran na zwilżanie. Stwierdzono (str. 112), że „membrana modyfikowana roztworem kwasu cynamonowego o wyższym stężeniu (PVDF-Cin10) wykazała się wysoką skutecznością i odpornością na zwilżanie podczas dynamicznych badań goniometrycznych” oraz że „wszystkie testowane membrany wykazały odporność na zwilżanie cieczą z dodatkiem około 0,3 mM SDS (w przypadku 0,5 M nadawy)”.

Z ryc. 54e wynika, że w końcowym etapie pomiaru podstawa kropli znacznie wzrosła, co sugeruje mniejszą odporność tej membrany niż membrany PVDF-Cin1. Jak można to wyjaśnić?

7. Dane przedstawione na ryc. 56 wskazują, że zmiany strumienia permeatu podczas AGMD różnych rodzajów nadawy były badane w bardzo krótkich cyklach. Biorąc pod uwagę, że do stabilizacji pracy membrany w procesie MD potrzeba na ogół co najmniej kilkunastu godzin, czy badano zachowanie opracowanych membran podczas dłuższych eksperymentów? Czy analizowano zmiany w składzie lub strukturze membran po ich użyciu w procesie AGMD?

Pomimo niewątpliwie wysokiej wartości naukowej rozprawy, nie można nie zwrócić uwagi na jej niezbyt staranne przygotowanie od strony edytorskiej. Jest to szczególnie zauważalne w części literaturowej. Dysertacja zawiera liczne literówki, a także błędy ortograficzne, stylistyczne i interpunkcyjne. Znaleźć można błędy w terminologii membranowej (np. *współczynnik odrzucenia soli*, *membrany z włókien kanalikowatych*, *destylacja membranowa z przerwą powietrzną*), a także terminologii dotyczącej zwilżalności (np. *omnifobiczny*, *właściwości przeciw zwilżające*). W wielu miejscach zamiast „nanocząstki” i „cząstki” pojawiają się określenia „nanocząsteczki” i „cząsteczki” (np. *nanocząsteczki srebra*, *nanocząsteczki TiO₂*, *z widocznymi cząsteczkami zaszeponymi w nanowłóknistej sieci polimerowej*). Ponadto w rozprawie znaleźć można błędy w nazewnictwie związków i substancji chemicznych. W wielu miejscach brakuje odwołań do tabel i literatury (komunikat „*Błąd! Nie można odnaleźć źródła odwołania*”). W istniejących odwołaniach natomiast zamiast sformułowania „w tabeli” znaleźć można „w Tabela”.

W pracy znajduje się ponadto kilka innych nieścisłości, m.in.:

- W części dotyczącej podstaw MD (str. 14, ryc. 1) przedstawiono nieprecyzyjny opis tego procesu. W MD nie tylko para wodna jest transportowana przez pory membrany.
- Nie jest zrozumiałe, w jakim celu w tabeli 2 odniesiono się również do membran stosowanych w innych procesach membranowych, w tym ciśnieniowych, skoro membrany te wykazują inne właściwości niż membrany do MD.
- Na str. 66 wskazano, że w przypadku membran M4 i M5 zaobserwowano najwyższy strumień permeatu w procesie AGMD. Z ryc. 21 wynika jednak, że najwyższym strumieniem permeatu charakteryzowały się membrany M3, M5 i M6.
- Dyskusja dotycząca wyników z pomiarów goniometrycznych znajdująca się w podrozdziale 7.5.2 jest niespójna. Doktorant najpierw zauważa, że „rozmiary podstaw kropli były stabilne podczas całego pomiaru” (co nie jest jednak zgodne z ryc. 57), po czym dyskutuje przyczyny „niewielkiego wzrostu linii bazowej” zaobserwowanego w przypadku membran trawionych roztworem piranii czy membrany modyfikowanej Pr₆O₁₁.

Powyższe uwagi, głównie o charakterze dyskusyjnym, w najmniejszym stopniu nie pomniejszają wartości naukowej rozprawy. Doktorant bardzo dobrze opanował metodykę badawczą, wykazując się jednocześnie wysokimi umiejętnościami w zakresie prowadzenia badań i interpretacji danych pomiarowych oraz formułowania na tej podstawie wniosków. Przedstawiona dysertacja stanowi ważny wkład w rozwój destylacji membranowej. Założony cel pracy został osiągnięty. Uzyskane wyniki badań zostały opublikowane w uznanym czasopiśmie *Desalination*, co plasuje rozprawę wśród ważnych prac naukowych.

Za szczególne osiągnięcia Doktoranta uważam:

- wykazanie możliwości zastosowania membran modyfikowanych kwasem cytrynowym w procesie destylacji membranowej,

- opracowanie metody wytwarzania membran elektroprzędzonych modyfikowanych tlenkami metali ziem rzadkich do zastosowania w procesie destylacji membranowej,
- wyjaśnienie oddziaływań między tlenkami metali ziem rzadkich a wodą oraz ich wpływu na zachowanie membran w procesie destylacji membranowej.

Rozprawa doktorska mgra Waldemara Jankowskiego spełnia wszystkie wymagania stawiane rozprawom doktorskim zgodnie z ustawą z dnia 20 lipca 2018 roku - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. 2018 poz. 1668 z późn. zm.). W związku z powyższym wnioskuję o dopuszczenie mgra Waldemara Jankowskiego do dalszych etapów postępowania doktorskiego.

Jednocześnie wnioskuję o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgra Waldemara Jankowskiego. Podstawą mojego wniosku jest przede wszystkim wysoki poziom naukowy rozprawy, co znalazło odzwierciedlenie w trzech publikacjach dotyczących modyfikacji membran kwasem cynamonowym oraz tlenkami metali ziem rzadkich, które ukazały się w uznanym czasopiśmie *Desalination*. Dotychczasowy dorobek naukowy Doktoranta obejmuje łącznie 7 publikacji (w tym 6 w czasopismach z bazy JCR), a także 4 prezentacje ustne i 2 posterowe przedstawione podczas konferencji naukowych. Doktorant zdobył nagrodę Polskiego Towarzystwa Membranowego za najlepsze wystąpienie ustne przedstawione podczas konferencji MEMPEP 2023. Wystąpienie to dotyczyło membran modyfikowanych kwasem cynamonowym, co dodatkowo podkreśla wartość prowadzonych przez mgra Waldemara Jankowskiego badań.

