Dr hab. inż. Paweł Religa
prof. nadzw. UTH Rad.
Uniwersytet Technologiczno- Humanistyczny w Radomiu
Wydział Materiałoznawstwa, Technologii i Wzornictwa
Zakład EkoInżynierii Procesów i Wyrobów

Radom, 28.01.2016

Recenzja

Rozprawy doktorskiej mgr inż. Marty Przewoźnej pt. „Wpływ rodzaju matrycy na transport kwasu szczawiowego, winowego oraz mlekowego przez polimerowe membrany inkluzyjne"

1. Podstawa formalna opracowania recenzji

Podstawę opracowania recenzji stanowi pismo Dziekana Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej z dnia 20.10.2015r. (DC 435/2013-2015) informujące o powołaniu mnie przez Radę Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej na recenzenta rozprawy doktorskiej mgr inż. Marty Przewoźnej na temat: „Wpływ rodzaju matrycy na transport kwasu szczawiowego, winowego oraz mlekowego przez polimerowe membrany inkluzyjne".

2. Przedmiot recenzji

Przedmiotem recenzji jest rozprawa doktorska na temat: „Wpływ rodzaju matrycy na transport kwasu szczawiowego, winowego oraz mlekowego przez polimerowe membrany inkluzyjne" autorstwa mgr inż. Marty Przewoźnej z Zakładu Inżynierii Procesowej, Instytutu Technologii i Inżynierii Chemicznej, Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej. Promotorem rozprawy doktorskiej jest dr hab. inż. Mariusz B. Bogacki. Rozprawa liczy 195 stron, w tym 103 rysunki i 60 tabel.

3. Ocena trafności podjęcia tematu, sformułowania celu, zakresu oraz układu pracy

Wyczerpujące się zapasy tradycyjnych źródeł energii powodują intensyfikację działań związanych z wytwarzaniem i wykorzystaniem paliw alternatywnych, między innymi biopaliw. Otrzymywaniu biopaliwa towarzyszy powstawanie odpadowej frakcji glicerynowej, która między innymi dzięki procesom fermentacji może zostać przekształcona w roztwór zawierający cenne związki, w tym kwasy organiczne. Wykorzystanie składników powstałej mieszaniny jest możliwe pod warunkiem ich selektywnej separacji. Tradycyjne metody rozdziału często nie są w stanie spełnić wysokich wymagań jakościowych i ekonomicznych w tym przypadku. Koniecznością staje się zatem poszukiwanie nowych technik separacji. Na przeciw tym wyzwaniom stanęły techniki membranowe. Jedną z wielu technik membranowych są membrany ciekłe (liquid membrane – LM), dedykowane w szczególny sposób do selektywnego wydzielania substancji z mieszanin. Selektywność membran ciekłych determinowana jest obecnością odpowiednio dobranego przenośnika w membranie, który zazwyczaj jest środkiem kompleksującym lub wymiennikiem jonów. Mankamentem ograniczającym praktyczne wykorzystanie LM jest mała stabilność przejawiająca się obniżeniem strumienia transportowanej substancji w czasie. Za jedną z przyczyn utraty stabilności przez ciekłe membrany uważa się elucję przenośnika z fazy membranowej do roztworów wodnych. Problem ten ogranicza najnowszy rodzaj ciekłych membran - polimerowe membrany inkluzyjne (PIM), które formowane są poprzez chemiczną lub fizyczną immobilizację przenośnika jonów, z lub bez plastyfikatora, w polimerowej matrycy.

Tak w skrócie można przedstawić to co Autorka zawarła w części teoretycznej swojej pracy. Te informacje jak najbardziej wystarczają aby sformułować tezę pracy i uzasadnić tym samym zaproponowany temat pracy. Dlaczego zatem tej tezy brak?

Celem naukowym recenzowanej pracy było określenie wpływu rodzaju polimerowej matrycy membrany na transport kwasu szczawiowego, winowego i mlekowego przez polimerowe membrany inkluzyjne. Zdecydowana większość dotychczasowych badań nad układami z PIM, również tych dotyczących rozdziału mieszanin kwasów organicznych, koncentruje się na określeniu rodzaju i roli przenośników oraz plastyfikatorów w membranie na efektywność i selektywność tych układów. Zdaniem recenzenta Pani mgr inż. Marta Przewoźna podjęła się zatem ważnego zadania określenia roli polimerowej matrycy w kształtowaniu właściwości transportowych i separacyjnych ciekłych membran inkluzyjnych. Przy tym, Autorka zwróciła

uwagę nie tylko na dużą odporność chemiczną i termiczną badanych matryc polimerowych ale przede wszystkim na ich właściwości fizykochemiczne niezbędne do uzyskania wymaganej kompatybilności z pozostałymi składnikami membrany. Przeprowadzone w recenzowanej pracy badania modelowe uzupełniają tym samym wspomnianą wyżej lukę w dotychczasowych pracach nad PIM. Podjęty temat ma też charakter aplikacyjny związany z możliwością selektywnego i efektywnego wydzielania kwasów organicznych z brzeczek pofermentacyjnych powstałych w procesie biokonwersji mikrobiologicznej frakcji glicerynowej stanowiącej odpad z produkcji biopaliw.

Zakres recenzowanej pracy, ujęty przez Autorkę w formie dodatkowych celów pracy, jest bardzo obszerny. I tak na przykład, zdaniem recenzenta, zagadnienia dotyczące mechanizmu procesu transportu kwasów organicznych przez PIM wykraczają poza ściśle określoną w temacie rozprawy tematykę. Wydaje się, że tytuł pracy nie oddaje dokładnie jej szerokiego zakresu i jakim badaniom poświęcono najwięcej uwagi.

Praca ma typowy układ oparty na trzech częściach: Wstępie, Części teoretycznej i Części doświadczalnej. Część teoretyczna składa się z trzech rozdziałów, w których Autorka scharakteryzowała badane kwasy organiczne, tradycyjne metody wydzielania składników z brzeczek pofermentacyjnych oraz procesy membranowe. Szczególną uwagę zwróciła Autorka na polimerowe membrany inkluzyjnej. Dobór zagadnień prezentowanych w tej części pracy oraz ich omówienie stanowi dobre wprowadzenie do badań Autorki. Słabym elementem, zdaniem recenzenta, jest brak lub nieścisłe zdefiniowanie istotnych dla pracy pojęć: polimerowa membrana inkluzyjna, kompatybilność składników membrany, stabilność membrany. Wpływa to na przedstawioną przez Doktorantkę w części eksperymentalnej dyskusję wyników, która miejscami budzi wątpliwości recenzenta.

W założeniach do części eksperymentalnej (Rozdziały 1-8, Części III) Doktorantka przekonująco uzasadniła dobór metod analitycznych oraz wielkości charakteryzujących transport przez PIM. Również preparatyka membran nie budzi zastrzeżeń. Natomiast, zdaniem recenzenta, z Rozdziału 8: Charakterystyka membran, Rozdział 8.3: Stabilność PIM powinien zostać przeniesiony do Rozdziału 9 i omówiony znacznie szerzej. Przecież, jednym z ważnych argumentów Autorki przemawiających za wyborem jako medium badawcze - PIM, jest ich wyższa stabilność w porównaniu z pozostałymi rodzajami membran ciekłych.

Układ Rozdziału 9, który Doktorantka poświęciła prezentacji wyników (7 podrozdziałów przedstawionych na 65 str.) sprawia wrażenie, że zagadnienie będące tematem pracy, a

mianowicie: Wpływ rodzaju matrycy polimerowej na transport w PIM (1 podrozdział przedstawiony na 5 stronach) stanowi marginalną jego część. Dopiero wnikliwa analiza treści poszczególnych podrozdziałów pozwala na odniesienie ich do tematu rozprawy.

W Rozdziale 10. Dyskusja wyników i wnioski, Autorka w sposób syntetyczny przedstawia rezultaty pracy, a najważniejsze z nich formułuje w postaci ogólnych wniosków końcowych.

Bibliografia zamieszczona w pracy obejmuje 193 pozycje. Ponad połowa z nich to artykuły opublikowane w XXI w.

Praca zawiera również spisy: literatury, skrótów, tabel, rysunków, streszczenie, abstract, aneks. Na końcu pracy zamieszczono dorobek naukowy Doktorantki. Obejmuje on 5 publikacji, w tym 3 z IF, 10 komunikatów oraz 10 posterów prezentowanych na konferencjach ogólnopolskich i międzynarodowych.

Do tej części recenzji mam następujące uwagi:

1. Prosiłbym o uzupełnienie przez Doktorantkę istotnego elementu pracy jakim jest teza.
2. Str.6., rys.1. –Ze względu na dużą ilość źródeł związanych z prezentowanym na schemacie zagadnieniem nie wszystkie mogą zostać wykazane. Użycie tylko niektórych odnośników na rysunku jest zatem niepoprawne.
3. Autorka dosyć często używa sformułowania: „Jak wskazują doniesienia literaturowe..." nie podając źródła (np. str.20, 57, 81).
4. Należy zwrócić większą uwagę na zgodność nazw rozdziałów pracy z jej tytułem.

Podsumowując tę część recenzji stwierdzam, że Autorka na podstawie gruntownego studium literaturowego podjęła się rozwiązania ważnego problemu naukowego. Nakreślony zakres pracy pozwolił na szeroką jego analizę i sformułowanie końcowych wniosków. Pragnę zaznaczyć, że część wyników Autorki została opublikowana w dobrych czasopismach o zasięgu światowym. Rozprawa została przygotowana starannie ale, zadaniem recenzenta, jej mankamentem jest mało wyraźne powiązanie treści poszczególnych rozdziałów i ich tytułów z tematem przewodnim pracy oraz brak lub nieścisłe zdefiniowanie istotnych dla pracy pojęć.

4. Ocena merytoryczna pracy

W recenzowanej pracy Doktorantka podjęła się określenia wpływu polimerowej matrycy na transport wybranych kwasów organicznych przez PIM. Wykorzystała w tym celu trioctan celulozy, octanopropionian celulozy, octanobutanian celulozy oraz poli(chlorek winylu).

Otrzymane przez Doktorantkę polimerowe membrany inkluzyjne składały się z matrycy i przenośnika. Nie użyto plastyfikatora. Doktorantka zbadała wpływ rodzaju i stężenia przenośnika, grubości membrany, temperatury procesu i stężenia początkowego wydzielanych substancji na właściwości transportowe i separacyjne spreparowanych membran. Szerokie opracowanie wyników kończy ich dyskusja i ogólne wnioski. Przy realizacji badań Autorka wykazała się nie tylko znajomością technik analitycznych i umiejętnością syntezy, ale również umiejętnością matematycznej analizy wyników eksperymentów. Lektura pracy skłania jednak do pewnych uwag i pytań:

1. Na str.35 Autorka definiuje PIM jako: „...membrany, zbudowane z polimerowej matrycy, przenośnika oraz plastyfikatora". W badaniach wykorzystywane są membrany, które zbudowane są jedynie z polimerowej matrycy i przenośnika. Czy zatem Doktorantka w swojej pracy zajmowała się innym rodzajem membran niż PIM?
2. Jak doktorantka rozumie pojęcie kompatybilności składników polimerowej membrany inkluzyjnej? Zdaniem recenzenta, stwierdzenie na str.105: „Zastosowane pochodne imidazolu są kompatybilne z każdą z zastosowanych matryc polimerowych" jest nieprawdziwe. Prezentowane przez Doktorantkę wyniki (Rozdział 9.1, 9.2) w wielu przypadkach wskazują na brak transportu w badanych układach. Czy to nie świadczy właśnie o braku kompatybilności przenośnik-matryca polimerowa? Czy na podstawie przeprowadzonej przez Doktorantkę dyskusji wyników (str.146) można mówić o występowaniu „krytycznej kompatybilności" w PIM zbudowanych z matrycy polimerowej i przenośnika?
3. Na str.59, na rys.34 Doktorantka w sposób schematyczny przedstawia różnego rodzaju mechanizmy transportu w membranach ciekłych. Nie został jednak zaznaczony mechanizm, który zdaniem Doktorantki jest dominujący w badanych przez nią układach. Recenzent prosi o uzupełnienie schematu oraz o wyjaśnienie użycia na schemacie tego samego określenia (transport prosty) dla mechanizmów transportu różnego rodzaju.
4. Zdaniem Doktorantki: „...transportowany kwas organiczny przenoszony jest przez membranę pomiędzy nieruchomymi cząsteczkami przenośnika" (str.122). Czy nieruchomy „środek transportu" może cokolwiek przenosić? Recenzent prosi o wyjaśnienie przytoczonego zapisu z pracy Doktorantki.
5. Jednym z parametrów za pomocą których Doktorantka charakteryzuje badane układy jest strumień transportowanej substancji (J), który odnosi się do ich wydajności.

Parametr ten jest jednak często przez Doktorantkę błędnie określany jako szybkość transportu. Jako szybkość transportu jest również błędnie wykorzystywany przez Doktorantkę stopień odzysku (IR) (str.127).

6. Podrozdział 9.3. Na str.112 Doktorantka stwierdza, że : „dla zawartości przenośnika w membranie wynoszącej X = 0,1 i mniej, nie obserwuje się transportu kwasów przez membranę". Jak wskazują wyniki na kolejnych stronach (rys.75-80, tabela 39-42) jest to stwierdzenie nieprawdziwe. Dla wartości X = 0,1 w każdym przypadku obserwujemy transport. Skąd zatem to stwierdzenie?
7. W wielu miejscach pracy Autorka podkreśla, że polimerowe membrany inkluzyjne wykazują „wysoką stabilność". Jak należy rozumieć, zdaniem Doktorantki, tą cechę?
8. Co zdecydowało o wyborze długości cykli procesowych (24godziny) w badaniach stabilności membran? Równowagę w badanych układach uzyskiwano po znacznie krótszych czasach (około 10 godzin).
9. Jak Autorka wytłumaczy obserwowaną podczas badań małą stabilność spreparowanych PIM, a nawet, w wielu przypadkach jej brak?
10. W wielu miejscach pracy pojawia się stwierdzenie: „osiągnięto maksimum". W kontekście prezentowanych wyników jest ono, zdaniem recenzenta, niewłaściwe. To co Autorka określa maksimum jest jedynie największą wartością w rozpatrywanym zakresie pomiarowym. Maksimum (ekstremum) obserwuje się w momencie wystąpienia przegięcia w przebiegu zależności. Jest to zatem wartość największa w pewnym, otwartym jej otoczeniu.

5. Wniosek końcowy

Podsumowując, stwierdzam że zamieszczone w recenzji uwagi nie wpływają na moją pozytywną ocenę recenzowanej rozprawy doktorskiej. Autorka zamieściła w recenzowanej pracy bogaty materiał doświadczalny wykazujący cechy nowości naukowej, czego dowodem są między innymi publikacje części wyników w dobrych czasopismach naukowych.

Stwierdzam, że recenzowana praca spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim określone w art. 13 Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14 marca 2003 r. (Dz.U. z 2003 r., nr 65, poz. 595 z późniejszymi zmianami) i wnoszę do Rady Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej o dopuszczenie mgr inż. Marty Przewoźnej do publicznej obrony.