

Poznań, dnia 24 marca 2016 r.

prof. dr hab. inż. Krystyna Prochaska

### **Recenzja**

rozprawy doktorskiej mgr inż. Anny Nowik-Zajac  
„Zastosowanie kalikspirolu w separacji jonów metali za pomocą ciekłych membran”  
wykonanej w Akademii im. Jana Długosza w Częstochowie  
pod kierunkiem dr. hab. Cezarego Kozłowskiego, prof. AJD

#### **Podstawa opracowania**

Recenzja została opracowana na podstawie decyzji Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej z dnia 20 stycznia 2016 r.

#### **Celowość podjęcia tematu**

Problem efektywnego wydzielenia jonów metali ze ścieków przemysłowych oraz odpadowych roztworów wodnych stanowi przedmiot intensywnych badań od wielu dziesięcioleci. W drugiej połowie XX wieku do różnych metod selektywnego usuwania i zateżniania jonów metali dołączyły ekstrakcja rozpuszczalnikowa ciecz-ciecz oraz techniki membranowe, wśród których szczególną rolę odgrywają układy z membraną ciekłą. W obu przypadkach o selektywności procesu separacji decyduje dobór odpowiedniego przenośnika jonów metalu, zdolnego do efektywnego transportu separowanych jonów z fazy zasilającej, poprzez membranę do fazy odbierającej. Natomiast wydajność procesu wydzielenia i zateżenia jonów metali zależy od wielu czynników, wśród których dominujące znaczenie ma skład fazy zasilającej oraz typ roztworu odbierającego. Ogromną zaletą technik membranowych w procesach separacji jonów metali jest wyeliminowanie dużych ilości lotnych rozpuszczalników organicznych używanych w reaktywnej ekstrakcji ciecz-ciecz oraz jednoczesne prowadzenie w jednym module ekstrakcji i reekstrakcji. Niestety istotną wadą stosowania układów z membranami ciekłymi jest mała, aby nie powiedzieć znikoma, w stosunku do układów ekstrakcyjnych wydajność procesu związana z dostępną powierzchnią wymiany masy.

Tematyka recenzowanej rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Anny Nowik-Zajac dotyczy zagadnień podstawowych w dziedzinie procesów zateżniania jonów metali w układach membranowych z polimerową membraną inkluzyjną, zawierającą makrocykliczne pochodne jako selektywne przenośniki jonów metali. Praca stanowi uzasadnione i ważne rozwinięcie badań prowadzonych w zespole kierowanym przez prof. Cezarego Kozłowskiego. Problematyka, wokół której koncentruje się recenzowana rozprawa doktorska jest aktualna i uzasadniona, zarówno w aspekcie poznawczym, jak i aplikacyjnym. Tematykę pracy należy uznać za trafnie wybraną i dobrze wpisującą się w nowoczesny obszar zainteresowań nauk technicznych i chemicznych.

## Charakterystyka i ocena pracy

Recenzowana rozprawa ma strukturę typową dla prac o charakterze doświadczalnym. Zawiera część teoretyczną (literaturową) i część doświadczalną, wyniki badań i ich omówienie, wnioski, spis cytowanej literatury, a także wykaz stosowanych symboli i oznaczeń, spis tabel oraz rysunków.

Część teoretyczna rozprawy liczy 60 stron tekstu, w tym 7 tabel i 23 rysunki. Autorka scharakteryzowała miedź i srebro, opisała niektóre cechy oraz główne obszary zastosowań obu metali. Kolejny podrozdział dotyczy chemii roztworów wodnych wybranych metali ciężkich, takich jak srebro(I), miedź(II), kadm(II) oraz cynk(II). W dalszej części Autorka bardzo zwięźle przedstawiła ekstrakcję rozpuszczalnikową, wymianę jonową i flotację jako techniki separacji jonów metali z roztworów wodnych najczęściej stosowane we współczesnych technologiach. Doktorantka zwracając uwagę na niską efektywność, niewystarczającą selektywność oraz kosztochłonność powyższych metod w odzysku metali ciężkich postawiła śmiałą hipotezę – w mojej ocenie bardzo kontrowersyjną - że membrany ciekłe mogą stanowić alternatywę dla ekstrakcji rozpuszczalnikowej, przy czym w opinii Autorki warunkiem zastosowania ich na skalę przemysłową jest opracowanie nowych selektywnych przenośników jonów metali oraz optymalnych parametrów pracy membran.

Kolejne podrozdziały części teoretycznej dotyczą membran ciekłych. Autorka opisała ich rodzaje i budowę, najwięcej uwagi poświęcając polimerowym membranom inkluzyjnym. Opisała najczęściej stosowane przenośniki oraz scharakteryzowała mechanizmy transportu jonów metali przez membrany ciekłe. Szkoda, że w rozdziale tym zabrakło systematycznego omówienia zaproponowanych w przedmiotowej literaturze mechanizmów permeacji jonów metali przez membrany typu PIM.

Część literaturową kończy obszerna charakterystyka makrocyklicznych przenośników jonów metali ciężkich i metali szlachetnych oraz przykładów ich zastosowań. Autorka opisała etery koronowe i lariatowe, cyklodekstryny oraz kaliksareny. Oczywiście najwięcej uwagi poświęciła kalikspirolom stanowiącym przedmiot badań własnych. Doktorantka scharakteryzowała wpływ budowy chemicznej kalikspirololi (rodzaju grup funkcyjnych) na ich właściwości kompleksujące, a także, w oparciu o przegląd doniesień literaturowych, opisała szereg przykładowych badań dotyczących transportu jonów metali przez polimerowe membrany inkluzyjne, zawierające pochodne kalikspirololi jako przenośniki jonów metali.

Autorka rozprawy cytuje 240 pozycji literatury światowej i krajowej, z których znaczna część stanowi najnowsze publikacje poświęcone omawianej problematyce. Dobór cytowań i sposób wykorzystania materiałów źródłowych jest poprawny.

W wyodrębnionym rozdziale Doktorantka określiła tezy rozprawy, cel naukowy, a także zakres zadań badawczych, obejmujący:

- zbadanie kinetyki transportu jonów Ag(I), Cu(II), Zn(II) i Cd(II) przez polimerowe membrany inkluzyjne zawierające pochodne modyfikowanych kalikspirololi jako przenośniki jonów metali;
- ustalenie jaki wpływ na transport jonów Ag(I), Zn(II), Cd(II) i Cu(II) przez polimerowe membrany inkluzyjne zawierające kalikspirole jako przenośniki ma skład membrany (typ i stężenie przenośnika, rodzaj i ilość polimeru oraz plastyfikatora), temperatura procesu, a także pH i skład fazy zasilającej oraz skład fazy odbierającej;
- zbadanie i porównanie efektywności i selektywności wydzielania jonów Ag(I), Zn(II), Cd(II) i Cu(II) w układach membranowych typu PIM zawierających kalikspirole jako przenośniki jonów metali;
- porównanie stabilności pracy membran typu PIM i SLM zawierających kalikspirole jako przenośniki jonów metali;



- wizualizację powierzchni polimerowych membran inkluzyjnych (stosując technikę SEM oraz AFM) oraz ocenę ich właściwości fizykochemicznych (zwilżalności) i użytkowych (wytrzymałość cieplną).

W Części doświadczalnej, w rozdziale zatytułowanym *Metodyka badań* Autorka szczegółowo opisała stosowane materiały, metodykę preparowania polimerowych membran inkluzyjnych oraz metodykę przeprowadzonych badań transportu jonów metali przez samodzielnie otrzymane membrany typu PIM i SLM. Ponadto opisano tzw. badania uzupełniające stosowanych membran, takie jak: mikroskopia skaningowa, mikroskopia sił atomowych, badania termiczne, termogravimetryczne i rentgenowskie oraz pomiary kątów zwilżania.

Lektura opisu *Metodyki badań* skłania do kilku uwag i pytań:

- 1) w podrozdziale 7.2.1, opisując preparatykę membran typu PIM Autorka napisała: „membranę umieszczano na kolejne 12 godzin w zlewce z wodą destylowaną w celu wygładzenia powierzchni membrany”. Stwierdzenie to wymaga wyjaśnienia;
- 2) brak danych o czystości związków makrocyklicznych stosowanych jako przenośniki;
- 3) o samodzielnie preparowanych membranach typu PIM Autorka pisze "zsyntetyzowane membrany";
- 4) w opisie badań (obliczeń) Doktorantka używa wielu nieprecyzyjnych określeń, np.: „stężenie metalu w roztworze”, „kinetyka procesu pierwszego rzędu” (str. 78), „prosta wynosząca” (str. 79.), „kinetyczny model pierwszorzędowego transportu.” (str. 83);
- 5) na jakiej podstawie przyjęto, że po czasie 300 s od chwili naniesienia kropli na badaną powierzchnię pomiar kąta zwilżania można uznać za ustabilizowany?  
Poza tym w pracy brak danych na temat błędów oznaczeń kąta zwilżania;
- 6) czy podczas eksperymentu z PIM i SLM uzupełniano fazę zasilającą i odbierającą o objętość pobieranych próbek? Czy w obliczeniach strumienia przenoszenia jonów uwzględniano ewentualną zmianę objętości faz w czasie pomiaru?

Zasadniczą częścią rozprawy jest rozdział *Wyniki badań i ich dyskusja* obejmujący 73 strony tekstu, 39 rysunków i 23 tabele. Uzyskane wyniki przedyskutowano w oparciu o źródłowe dane literaturowe oraz wiedzę Doktorantki. Część końcową pracy stanowią wnioski oraz wykaz cytowanej literatury.

Recenzowana rozprawa zawiera obszerny materiał eksperymentalny. W pierwszym etapie Autorka przeprowadziła badania dotyczące kinetyki transportu jonów Ag(I) przez polimerowe membrany inkluzyjne zawierające jako przenośniki jonów metali cztery różne pochodne kaliksiroli: niefunkcjonalizowany mezo-oktametylokaliks[4]pirol oraz trzy pochodne funkcjonalizowane. Wprawdzie w rozdziale *Metodyka badań* Autorka wspomina o pięciu przenośnikach z grupy kaliksiroli, jednakże ostatecznie badania prowadzone były dla czterech pochodnych, symbolicznie określanych jako: KP8, KP9, KP10 i KP12.

Następnie przeprowadzono badania wpływu pH fazy zasilającej oraz stężenia jonów Ag(I) w roztworze zasilającym na ich transport przez PIM. Zbadano także wpływ fazy odbierającej analizując jako roztwory odbierające wodne roztwory tiosiarczanu sodu, octanu sodu oraz EDTA. Stwierdzono (zgodnie z danymi literaturowymi), że najlepsze efekty uzyskano w układach z 0,1 M roztworem tiosiarczanu sodu jako fazą odbierającą.

W kolejnym etapie badań Doktorantka postanowiła ustalić jak skład membrany (rodzaj i stężenie przenośnika jonów, rodzaj i ilość plastyfikatora oraz rodzaj i grubość zastosowanej matrycy polimerowej) wpływa na efektywność transportu jonów metali przez polimerowe membrany inkluzyjne.

W celu określenia stabilności pracy membran typu PIM zawierających przenośniki kaliksirolowe dla wybranej membrany przeprowadzono badania transportu Ag(I) w ośmiu 24-godzinnych cyklach pomiarowych. Zbadano również właściwości permeacyjne membran zawierających rozważane pochodne KP w warunkach długotrwałego działania (168 h).



Wszystkie badane układy charakteryzowały się zadawalającą stabilnością transportu jonów metali. Dla porównania przeprowadzono analogiczne pomiary długoterminowej pracy membran typu SLM stwierdzając, że membrany te tracą stabilność już po czasie około 100 h. Tak więc przeprowadzone badania potwierdziły długą żywotność stosowanych membran PIM, dłuższą w porównaniu z membranami typu SLM zawierającymi te same przenośniki kalikspirolowe.

Kolejne badania dotyczyły efektywności i selektywności wydzielania jonów srebra(I), cynku(II), kadmu(II) i miedzi(II) z dwu- i wieloskładnikowych roztworów azotanowych. Uzyskane wyniki potwierdziły doniesienia literaturowe, że membrany PIM z kalikspirolami jako przenośnikami jonów metali (niezależnie od struktury chemicznej przenośnika) są selektywne i efektywne względem jednowartościowych jonów Ag(I), natomiast w stosunku do jonów dwuwartościowych wykazują małe powinowactwo.

Badania transportu jonów metali przez PIM w różnych temperaturach pozwoliły Autorce oszacować energię aktywacji reakcji kompleksowania ( a nie jak błędnie napisano w pracy energię aktywacji procesu transportu). Należy zgodzić się ze stwierdzeniem Doktorantki, że wyznaczone wartości  $E_a$  pozwalają zakładać, iż transport jonów metali przez PIM w badanych układach zależy jest zarówno od dyfuzji, jak i od reakcji chemicznej. Trudno natomiast zgodzić się ze stwierdzeniem, że *...proces ten jest kontrolowany kinetyką mieszaną*.

Ostatnim etapem badań była tzw. wizualizacja polimerowych membran inkluzyjnych technikami mikroskopowymi. Rozdział *Wyniki badań i ich dyskusja* kończy opis bardzo ciekawego eksperymentu wydzielania jonów metali z roztworów rzeczywistych otrzymanych po ługowaniu złomu elektronicznego (materiałów obwodów drukowanych). Autorka wykazała, że membrany PIM z przenośnikami kalikspirolowymi (KP9 i KP12) mogą być skutecznie zastosowane do regenerowania odpadowych roztworów technologicznych.

A zatem, przedstawione w rozprawie wyniki badań, obliczeń, a także ich dyskusja pokazują, że obszerny cel pracy został w pełni osiągnięty. Uzyskane przez Autorkę wyniki mają cechy nowości naukowej i znacznie poszerzają wiedzę w zakresie możliwości zastosowania modyfikowanych kalikspirol jako specyficznych przenośników jonów metali w polimerowych membranach inkluzyjnych. Za główne dokonania Doktorantki należy uznać opracowanie skutecznej membrany typu PIM z pochodnymi kalikspirolu jako przenośnikami jonów metali, stabilnej w procesie selektywnego wydzielania jonów srebra(I) z wieloskładnikowych roztworów przemysłowych.

Lektura części rozprawy zatytułowanej *Wyniki badań i ich dyskusja* nasuwa kilka pytań i uwag o charakterze dyskusyjnym bądź porządkującym.

- 1) W pracy brak komentarza na temat kryterium wyboru pochodnych kalikspirol, które stosowano jako przenośniki jonów metali.
- 2) Jak zbadano *...szybkość zmian stężenia jonów Ag(I) w membranie...* o czym mowa na str. 83?
- 3) Str. 91 Autorka użyła nieprecyzyjnego określenia „*rzęd procesu transportu*”.
- 4) Nie przedstawiono żadnych wyników potwierdzających stwierdzenie, że *... wydajność transportu jonów Ag(I) z fazy membranowej do 0,01 M roztworu tiosiarczanu sodu jako fazy odbierającej była znikoma* (str. 92).
- 5) Niejasny jest komentarz dotyczący mechanizmu transportu jonów Ag(I) przez badane membrany typu PIM (str. 90 i 91). Z jednej strony Doktorantka stwierdza, że wyniki przedstawione na rys. 8.5 sugerują, że *...sposób transportu można określić jako transport o tzw. stałych miejscach przenoszenia („fixed-site”)*, a następnie przytacza dwa kryteria wymagane dla tego typu transportu, sformułowane przez Cusslera i wsp., których nie potwierdzają pokazane wyniki badań. Zależność strumienia od stężenia przenośnika powinna wykazywać tzw. próg perkolacji, poniżej którego transport nie zachodzi ze względu na ograniczenia przestrzenne. Kwestia ta wymaga wyjaśnienia.



- 6) W rozdziale 8.1.4.1 analizując wyniki badań dotyczących wpływu rodzaju i ilości przenośnika jonów w polimerowej membranie inkluzyjnej na permeację jonów Ag(I) Autorka użyła niejasnych, dyskusyjnych stwierdzeń, które wymagają wyjaśnienia, np.: (str. 96) *...dla przenośnika KP9 immobilizacja przenośnikiem polimerowej membrany inkluzyjnej występuje przy stężeniu 0,05 M, gdzie najwyższa wartość początkowego strumienia wynosi...*"; (str. 98) *... zależności uzyskane dla transportu jonów Ag(I) przez membrany o zawartości przenośników KP8, KP 9, KP10, KP12 poniżej 0,025M mają charakter liniowy, a w przypadku wyższych stężeń krystalizacja przenośnika lub kompleksu powoduje, że szybkość transportu przy wyższych stężeniach tylko nieznacznie różni się co sugeruje tworzenie kompleksów o innej stechiometrii. ...dalsze utrzymywanie zbliżonych wartości strumieni transportu przy wyższych stężeniach kalikspiroli sugeruje, że proces ten jest związany raczej z blokowaniem powierzchni membrany niż powstawaniem krystalicznych struktur.*
- 7) Błędnie oznaczony rozdział 7.1.4.3 zamiast 8.1.4.3 dotyczący wpływu rodzaju matrycy polimerowej na właściwości transportowe membran PIM również zawiera niejasne, wymagające wyjaśnienia stwierdzenia, np.: *...wartość strumienia początkowego jonów Ag(I) znacząco spada ze wzrostem grubości membrany. Główną przyczyną tych zmian jest wzrost drogi dyfuzji kompleksu metalu w membranie z jednoczesnym liniowym spadkiem stopnia wydłużenia dyfundującej cząsteczki (krętości) w splastyfikowanej membranie. ... liniowy spadek świadczy o typowym dla ciekłych membran dyfuzyjnym mechanizmem kontroli szybkości transportu. ....,Struktura cząsteczek kalikspiroli zawierających podstawniki karboksylowy i estrowy powodują nieznaczny wzrost kąta zwilżania ze względu na obniżenie jonizowalności przenośnika*".
- 8) Jak należy rozumieć zdanie (str.107): *„przed każdym cyklem procesu membranę kondycjonowano w wodzie destylowanej przez okres 1 godziny, a obie fazy wodne wymieniano na nowo”*?
- 9) Str. 114 (tabela 8.8). Co to jest „stężenie membrany”?
- 10) Dokładność z jaką zapisano wartości strumieni w poszczególnych tabelach powinna być ujednoczona, a ponadto dana wartość obliczona (np.  $J_0$ ) i jej niepewność powinny być podane z jednakową dokładnością (ostatnia cyfra wyniku pomiaru i niepewności muszą stać na tym samym miejscu dziesiętnym).

Niestety jest jeszcze jedna kwestia, o której z obowiązku recenzenta muszę wspomnieć. Autorka bardzo nieuważnie (niedbale) przeprowadziła korektę edytorską tekstu rozprawy. W pracy znajdują się liczne błędy gramatyczne, językowe, interpunkcyjne, a także ortograficzne, które utrudniają lekturę dysertacji.

### **Podsumowanie**

Pomimo wymienionych uwag oraz wskazanych usterek rozprawę doktorską Pani mgr inż. Anny Nowik-Zajac uważam za wartościową i interesującą. Praca została właściwie zaplanowana oraz poprawnie zrealizowana. Recenzowana rozprawa posiada dużą wartość poznawczą, reprezentuje dobry poziom naukowy. Doktorantka przeprowadziła szereg interesujących badań, uzyskała wiele oryginalnych wyników o charakterze nowości naukowej, z których znaczna część została już opublikowana w czasopiśmie naukowych o obiegu międzynarodowym oraz jako rozdziały w monografiach. Dorobek naukowy Autorki obejmuje 6 współautorskich publikacji w tym 3 rozdziały w monografiach, a także 10 prezentacji konferencyjnych.

Reasumując pragnę podkreślić, że biorąc pod uwagę wartość poznawczą pracy oraz zawarte w niej elementy nowości naukowej, sposób interpretacji uzyskanych wyników i umiejętność logicznego wnioskowania stwierdzam, że przedstawiona do oceny rozprawa Pani mgr inż. Anny Nowik-Zajac odpowiada wymaganiom ustawowym określonym w art. 13. ustawy z dnia 14.03.2003 r. **Wnioskuje o dopuszczenie pracy doktorskiej Pani mgr inż. Anny Nowik-Zajac do dalszych etapów przewodu doktorskiego oraz do publicznej obrony.**

K. Prodzka