

dr hab. inż. Maciej Szwaśc, prof. uczelni  
Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej  
Politechniki Warszawskiej  
00-645 Warszawa, Waryńskiego 1

Warszawa, 18.08.2022 r.

**Ocena**  
**rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Pauliny Sienkiewicz**  
**pt: *Membrany polimerowe modyfikowane nanocząstkami do oczyszczania wody i ścieków.***

Niniejszą ocenę przygotowałem na prośbę Pana Profesora Rafała Rakoczego, Dziekana Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie, wyrażoną w skierowanym do mnie piśmie datowanym na dzień 30.06.2022 r.

Rozprawa doktorska Pani mgr inż. Pauliny Sienkiewicz pt: *Membrany polimerowe modyfikowane nanocząstkami do oczyszczania wody i ścieków* liczy 185 stron, na których zamieszczone są kolejno: wykaz oznaczeń i symboli, wstęp, 8 rozdziałów części teoretycznej, 3 rozdziały części doświadczalnej, wnioski, spis literatury zawierający 352 pozycje, streszczenie w języku polskim, streszczenie w języku angielskim, spis rysunków, spis tabel, spis dorobku naukowego Doktorantki.

Recenzowana rozprawa doktorska dotyczy bardzo ważnego i aktualnego zagadnienia związanego z membranowym oczyszczaniem strumieni wodnych. Doktorantka słusznie dowodzi, że nowoczesne membrany powinny charakteryzować się wysokim strumieniem uzyskiwanego permeatu oraz małą podatnością na fouling i biofouling. Aspekty te związane są z energochłonnością prowadzonych procesów membranowych. Słuszne jest zatem podjęcie tematu opracowania nowych membran. Doktorantka zaproponowała membrany heterogeniczne, zawierające nanocząstki tytanianowe w postaci nanorurek (TNT). Uzasadnienie podjęcia właśnie takich badań przedstawione przez Doktorantkę jest przekonujące. Wprowadzenie do pracy zachęca do dalszej lektury.

Należy zaznaczyć, że praca zredagowana jest bardzo starannie i napisana jasnym i poprawnym językiem, zarówno pod względem poprawności gramatycznej, jak i poprawności języka technicznego. Pod tym względem lektura pracy doktorskiej jest przyjemnością.

W dalszej części mojej recenzji pojawią się pewne uwagi i spostrzeżenia do pracy, które mają bardziej charakter porządkowy niż krytyczny.

Już podczas lektury spisu treści można sformułować kilka uwag. Brak jest w spisie odesłania do wykazu oznaczeń i symboli, który w pracy występuje. Zastanawiające jest umieszczenie Celu i zakresu pracy dopiero w rozdziale 9, już po części teoretycznej, jako pierwszego rozdziału części doświadczalnej. Rozdział zawierający Cel i zakres pracy nie należy ani do części teoretycznej, ani do części doświadczalnej. W moim odczuciu powinien być umieszczony jako rozdział 2, zaraz po Wstępie. Znając cel i zakres pracy od pierwszych stron rozprawy, łatwiej byłoby ocenić, czy wiadomości przedstawione w części teoretycznej są rzeczywiście przydatne do zrealizowania tego celu i zakresu. Zastanawiający jest również podział niektórych rozdziałów/podrozdziałów. Niektóre z nich są bardzo krótkie i nie zasługują na takie wydzielenie z treści. Przykładowo na stronie 60 znajduje się aż 5 podrozdziałów. Z kolei w rozdziale 11 uwagę zwraca podrozdział 11.2.3., w którym brakuje wyników dla membran modyfikowanych A-TNT/Ag (pozostałe podrozdziały, opisujące inne właściwości membran, taki podrozdział zawierają). Brak wyników dla tych membran nie jest uzasadniony przez Doktorantkę również w samej treści rozdziału, co pozwala przypuszczać, że pominięcie tych wyników było celowe, ale dla czytelnika niezrozumiałe.

Część teoretyczna pracy (rozdziały 1-8) została napisana na podstawie 248 pozycji literaturowych. To pokazuje dobre rozeznanie Doktorantki w literaturze światowej. Dobór źródeł literaturowych jest właściwy, zaś analiza danych tam zawartych jest przeprowadzona prawidłowo. Z części teoretycznej wyłania się obraz potrzeb opracowania nowych membran o właściwościach proponowanych przez Doktorantkę. Przegląd literaturowy również w pełni uzasadnia postawione w rozdziale 9 hipotezy badawcze. W części literaturowej znalazły się pewne kwestie dyskusyjne, które dla porządku należy wskazać:

- 1) str. 20: dlaczego Doktorantka uważa, że membrany o porach 0,2 – 20  $\mu\text{m}$  będą przydatne w procesie rozdziału składników gazowych?
- 2) str. 28: czy zdaniem Doktorantki struktury, w których żaden z trzech wymiarów przestrzennych nie zawiera się w skali nano, powinny być nazywane nanomateriałami i być klasyfikowane jako nanomateriały 3D? Podział przedstawiony w rozprawie nie jest ścisły.
- 3) str. 48: Doktorantka w tym miejscu po raz pierwszy, ale niestety nie ostatni, wielkość fizyczną posiadającą jednostkę  $\text{dm}^3/(\text{m}^2 \times \text{h})$  nazywa strumieniem, podczas gdy jest to gęstość strumienia. Strumienie odniesione do jednostkowej powierzchni noszą nazwę gęstości strumienia (patrz „Angielsko-polski i polsko-angielski słownik terminologii

membranowej z wyjaśnieniami” wydany przez Polskie Towarzystwo Membranowe – hasło „flux” – wyjaśnienie terminologii inżynierii chemicznej, czyli dyscypliny, w której Doktorantka ubiega się o nadanie stopnia doktora). Jest to oczywiście uwaga porządkowa, bez wpływu na aspekty merytoryczne rozprawy.

Część doświadczalna pracy, z wyłączeniem rozdziału 9, który, jak wspomniano wcześniej, nie powinien przynależeć do tej części, zawiera zasadniczo 2 rozdziały: 10. Metodyka badań oraz 11. Wyniki i dyskusja. Ta część pracy jest również napisana poprawnie i szczegółowo. W przedstawionej metodyce zasadniczo nie brakuje informacji potrzebnych do ewentualnego odtworzenia prowadzonych przez Doktorantkę eksperymentów. Zaproponowane techniki pomiarowe są w pełni uzasadnione, zaś same eksperymenty poprawnie zaplanowane i przeprowadzone. Pomimo dobrego ogólnego wrażenia, również i do tej części rozprawy można zgłosić pewne uwagi (dla łatwości odniesienia się do uwag zastosowano kontynuację numeracji):

- 4) str. 55: w rozdziale 10.3.1. podano, że do wytworzenia membrany użyto 8,38 g polimeru. Nie wiadomo jednak, skąd się wzięła taka wartość. Prawdopodobnie chodzi o uzyskanie 15% (wagowo) roztworu polimeru. Ale dotarcie do tej informacji wymaga od czytelnika znalezienia informacji o gęstości DMF i dokonania przeliczeń.
- 5) str. 59: w tabeli 15 nie podano jednostki „Ilości czynnika porotwórczego”.
- 6) str. 61: sformułowanie „dodano 20 mg/dm<sup>3</sup> odpowiedniego materiału” jest nieprecyzyjne. Czy dodano 20 mg na każdy litr roztworu, czyli do 100 cm<sup>3</sup> dodano 2 mg? Czy też użyto zawiesiny o stężeniu nanocząstek 20 mg/dm<sup>3</sup> i dodano do wspomnianych 100 cm<sup>3</sup> nieznaną ilość tej zawiesiny?
- 7) str. 63: dwukrotnie podano nieprawidłową jednostkę gęstości g/m x dm<sup>3</sup>, podczas gdy dla wskazanych wartości powinna to być jednostka g/cm<sup>3</sup>.
- 8) str.63: w podrozdziale 10.5.7. Doktorantka przedstawia warunki badania ługowania srebra. W tych badaniach używa różnych powierzchni próbek i różnych objętości roztworów ługujących. Nie znalazłem informacji o porównywalności tak uzyskiwanych wyników.
- 9) str. 64: Doktorantka w tytule podrozdziału 10.5.8 mówi o wyznaczaniu maksymalnego strumienia permeatu (uwaga o nazwie tej wielkości fizycznej, tj. gęstości strumienia, została już poczyniona). Zastanawiające jest jednak użycie słowa „maksymalnego”. Lektura tego podrozdziału pozwala przypuszczać, że Doktorantka uważa, że maksymalny strumień permeatu z badanej membrany można uzyskać dla wody dejonizowanej i przy ciśnieniach 1, 2 i 3 bar. Wiadomo jednak, że użycie innej cieczy

o mniejszej lepkości pozwoliłoby na uzyskanie wyższych wartości gęstości strumienia permeatu. Podobnie zastosowanie wyższych ciśnień. Użyte przez Doktorantkę sformułowanie jest zatem niefortunne. Odnosi się ono tylko do filtracji cieczy, w których fazą ciągłą lub rozpuszczalnikiem jest woda, co z punktu widzenia badań rozprawy zostało słusznie zbadane, ale niewłaściwie nazwane.

- 10) str. 67: podano wartości długości nanorurek jako 78(25) nm i 188(41) nm. Co oznaczają liczby w nawiasach? Taki zapis powtarzany jest później w rozprawie wielokrotnie. Przypuszczam, że chodzi tu o błąd pomiaru. Czemu zatem nie zastosowano tradycyjnego znaku „±”? Ponadto w dalszej części pracy złamano zasadę, że błąd pomiarowy podaje się z taką samą liczbą cyfr znaczących jak liczba cyfr znaczących samego wyniku.
- 11) str. 67 i str. 68: wykresy na rys. 9 i rys. 10 mają inne skale, co nie ułatwia ich porównywania, zwłaszcza gdy mowa o płaszczyźnie (100), która z oczywistych względów nie zmieściła się na rys. 9.
- 12) str. 78: po raz pierwszy pojawiają się wyniki chropowatości  $R_a$ . Niestety Doktorantka nie podała definicji tej chropowatości i nie przytoczyła wzoru, według którego się ją oblicza. Norma PN-EN ISO 1302:2004 wskazuje, że minimalny odcinek pomiarowy powinien mieć długość 80  $\mu\text{m}$ . Pomiary AFM wykonywane na obszarze 10  $\mu\text{m}$  x 10  $\mu\text{m}$  nie spełniają tego wymogu normy. Z tą świadomością należałoby posługiwać się w pracy pojęciem chropowatości  $R_a$ . Ponadto warto było odnieść uzyskiwane wartości chropowatości na poziomie 5-15 nm do chropowatości innych materiałów. Są to wartości porównywalne z chropowatością materiałów polerowanych. Większą zatem chropowatość w module membranowym będą miały inne elementy niż membrana, zatem warto choć jednym zdaniem podsumować wpływ efektów związanych z chropowatością innych elementów układu na wyniki pomiarów.
- 13) str. 79: Doktorantka podaje wartości ilości srebra w nanomateriale, które wynoszą 2,83-23,21%. Niestety nie znalazłem odpowiedzi, ani możliwości przeliczenia, skąd wzięły się takie wartości i z taką dokładnością.
- 14) str. 99: na wykresie rys. 30 przedstawiono linię trendu. Jaki przebieg w lewą stronę powinna mieć ta linia? Dla średniej wartości aglomeratów 0  $\mu\text{m}$  (czyli membrany nie zawierającej dodatków?) powinna być jakaś wartość najwyższa dla tych warunków. Czy przecięcie linii trendu z osią przepuszczalności daje wartość przepuszczalności membrany bez dodatków? Patrząc na rys. 29, odpowiedź brzmi negatywnie. Oczywiście obecność niezaglomerowanych dodatków ma wpływ na przepuszczalność

(np. model Maxwella), zatem nie można bezpośrednio tego wyniku porównać z membraną niemodyfikowaną. Jednakże pozostawienie tego wykresu bez odpowiedniego komentarza pozostawia pewien niedosyt u czytelnika.

15)str. 130: omawiając przechodzenie mikroorganizmów przez membrany o porach mniejszych niż rozmiary mikroorganizmów, Doktorantka odwołuje się do pracy Lebleu i in. 2009 r. Szkoda, że niezauważona została wcześniejsza praca polskich naukowców z 2005 r. (Sosnowski i in., DOI:10.1016/j.memsci.2004.08.035).

Na koniec uwag dotyczących części doświadczalnej, a w szczególności prowadzonej dyskusji uzyskanych wyników, należy zwrócić uwagę na jeszcze jeden aspekt. Omawiając poszczególne wyniki swoich badań, Doktorantka bardzo często używa sformułowań (parafrazując): inni badacze również zaobserwowali takie efekty, inni badacze uzyskali podobne wyniki, inni badacze również otrzymali membrany o takich właściwościach. W dyskusji wyników Doktorantka w taki sposób odwołuje się aż do 104 pozycji literaturowych. Takie prowadzenie dyskusji nie pozwala właściwie podkreślić nowości wyników i wniosków uzyskanych przez Doktorantkę. Wydaje się być słuszne przeniesienie tych informacji literaturowych z dyskusji do części literaturowej rozprawy.

Na zakończenie pracy doktorskiej zabrakło mi wskazania przez Doktorantkę tego, która spośród przygotowanych przez nią membran wydaje się być najlepsza do oczyszczania wody i ścieków, biorąc pod uwagę jednocześnie wszystkie badane przez Doktorantkę właściwości membran. Mając tak liczne wyniki pomiarów, można zaproponować ciekawe zadanie optymalizacyjne, którego celem byłoby właśnie wskazanie tej najlepszej membrany. Liczę na dyskusję na ten temat podczas publicznej obrony rozprawy doktorskiej.

Na szczególną uwagę zasługuje zakres badań, jaki zrealizowała Doktorantka. Jest on stosunkowo szeroki. Doktorantka w swoich pracach wytworzyła szereg membran, przeanalizowała właściwości nanocząstek 7-ma metodami oraz przeanalizowała właściwości membran 13-ma metodami.

**Stwierdzam, że przedstawiony w rozdziale 9 zakres pracy został zrealizowany, zaś cel pracy został osiągnięty.**

W wydruku pracy doktorskiej Doktorantka zamieściła również spis swojego dotychczasowego dorobku naukowego. Nie podlega to ocenie w recenzji rozprawy doktorskiej, ale warto zaznaczyć, że zebrany w ostatnich 4 latach dorobek jest duży – w 10 artykułach sumaryczny IF>24. Doktorantka brała również czynny udział w wielu

konferencjach, mimo niesprzyjającego czasu pandemicznego. Brała udział w projekcie NCN oraz była dwukrotnie nagrodzona za swoje prace naukowe.

### **Wniosek końcowy**

Pracę doktorską mgr inż. Pauliny Sienkiewicz oceniam pozytywnie. Praca wnosi do nauki i techniki nową wiedzę. Sformułowane przeze mnie w treści recenzji uwagi mają charakter porządkowy i zachęcający Doktorantkę do dyskusji podczas publicznej obrony; nie są to uwagi krytyczne.

Stwierdzam, że recenzowana praca, zgodnie z ustawą z dnia 14.03.2003 o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. z dnia 21.06.2016 r., poz. 882) odpowiada wymaganiom stawianym rozprawom doktorskim i **składam wniosek** do Senatu Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie **o dopuszczenie jej do publicznej obrony.**

