

Szczecin 07.06.2017

prof. dr hab. inż. Urszula Narkiewicz  
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie  
Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej  
Instytut Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska

## OCENA

Rozprawy doktorskiej mgr inż. Justyny TOMASZEWSKIEJ  
pt. „**Nanomodyfikacje polimerowych filtrów wglębnych do oczyszczania wody i  
usuwania jonów arsenu**”

wykonanej pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Krzysztofa J. Kurzydłowskiego  
Recenzję wykonano dla Wydziału Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej (pismo z  
dn. 16.05.2017)

### Wybór tematyki pracy

Zapotrzebowanie na czystą wodę stale rośnie, co jest spowodowane większym zanieczyszczeniem wody związanym z wzrostem liczby ludności na świecie oraz intensywnym rozwojem wielu gałęzi przemysłu. Zapewnienie dostępności czystej wody stało się jednym z najważniejszych wyzwań XXI wieku. Według pesymistycznych prognoz czysta woda stanie się niebawem surowcem strategicznym (jak dzisiaj ropa naftowa), a dostęp do niej może stanowić źródło konfliktów zbrojnych na świecie. Bardzo ważny jest więc rozwój różnych metod służących do oczyszczania wody, a praca Pani mgr Justyny Tomaszewskiej doskonale wpisuje się w ten nurt badawczy.

### Cel i zakres rozprawy

Celem pracy była modyfikacja powierzchni komercyjnych filtrów wglębnych, mająca na celu poprawę ich skuteczności w zatrzymywaniu jonów arsenu oraz cząstek zanieczyszczeń o wielkości z zakresu największej penetracji. Modyfikacja polegała na osadzeniu na powierzchni włókien filtracyjnych nanocząstek akagenitu, ditlenku tytanu oraz nanorurek węglowych (modyfikowanych  $\beta$ -FeOOH).

Doktorantka scharakteryzowała otrzymane w wyniku modyfikacji materiały pod względem składu fazowego, stabilności termicznej, zwilżalności, rozwinięcia oraz morfologii powierzchni i zbadała ich skuteczność w oczyszczaniu wody.

### **Strona edytorska rozprawy**

Rozprawa liczy 115 stron, w tym 42 strony opracowania literaturowego na podstawie 215 pozycji bibliograficznych, przy czym wszystkie pochodzą z ostatniego dwudziestolecia, co świadczy o aktualności tematyki badawczej. Edycja pracy jest estetyczna, a materiał bogato (62) zilustrowany rysunkami i zdjęciami bardzo dobrej jakości. W pracy pojawiają się nieliczne błędy językowe, np. „w stanie” napisane jest razem, za to „pomimo” – osobno, można też mieć zastrzeżenia do interpunkcji stosowanej w rozprawie (użycie przecinków). W streszczeniu Autorka napisała, że badano nanocząstki  $\beta$ -FeOOH,  $\beta$ -FeOOH i TiO<sub>2</sub>, ten sam błąd powtórzono też w streszczeniu angielskim.

Należy podkreślić i docenić, że Autorka dokonała starannej selekcji zarówno rezultatów przeprowadzonych studiów literaturowych, jak i uzyskanych wyników eksperymentalnych, w związku z czym rozprawa nie zawiera żadnego zbędnego, nadmiarowego tekstu.

### **Strona merytoryczna rozprawy**

We wprowadzeniu do rozprawy Autorka pisze o światowym problemie zanieczyszczenia wody i przedstawia pokrótce swoją koncepcję ulepszenia oczyszczania filtracyjnego. Przegląd literatury obejmuje oczyszczanie wody za pomocą filtracji mechanicznej, ze szczególnym uwzględnieniem filtracji wglębnej oraz stosowanych w niej filtrów włókninowych, po czym Autorka przechodzi do opisu stosowania nanoadsorbentów do oczyszczania wody i prezentuje stosowane w pracy typy nanocząstek (akagenit, nanorurki i ditlenek tytanu).

Na końcu rozdziału poświęconego ditlenkowi tytanu Autorka pisze, że w Polsce biel tytanowa jest produkowana metodą chlorkową i siarczanową. Nie jest to prawda, ponieważ biel tytanowa w Polsce produkowana jest wyłącznie metodą siarczanową, tylko w jednej fabryce Grupy Azoty w Policach koło Szczecina.

Część literaturowa kończy się opisem zanieczyszczenia wody, z jakim Doktorantka ma zamiar się uporać, czyli arsenu oraz metodami jego usuwania.

Część doświadczalna rozprawy zaczyna się od prezentacji metodyki nanomodyfikacji i charakterystyki nanomateriałów, po czym Autorka przechodzi do opisu badań filtracyjnych i adsorpcyjnych.

Zarówno wyjściowe, jak i zmodyfikowane włókniny filtracyjne zostały starannie scharakteryzowane przy użyciu takich technik badawczych, jak dyfraktometria rentgenowska, analiza termogravimetryczna, pomiar potencjału Zeta, laserowa analiza wielkości cząstek, skaningowa transmisyjna oraz skaningowa mikroskopia elektronowa, pomiar kąta zwilżania oraz wielkości powierzchni właściwej metodą niskotemperaturowej adsorpcji azotu.

W odniesieniu do opisu wyników przeprowadzonych badań, mam jedynie uwagi krytyczne dotyczące analizy termogravimetrycznej. Doktorantka pisze na str. 67 rozprawy, że w temperaturze powyżej 500°C możliwa jest przemiana akagenitu w hematyt. Zamiast „możliwa jest” trzeba napisać „zachodzi”, bo nie ma powodu, żeby poddawać ten fakt w wątpliwość. Autorka pisze dalej „jak wykazano w pracy [90] przemianie tej nie towarzyszy zmiana masy”. Wzbudziło to zdziwienie recenzenta, ponieważ przemianie jakiegokolwiek wodorotlenku w tlenek musi towarzyszyć utrata masy związana z ubytkiem masy. W tym konkretnym przypadku odwodnieniu akagenitu towarzyszy utrata jednej cząsteczki wody na każde 2 cząsteczki akagenitu, czyli ubytek masy powinien być rzędu 10%. W bibliografii pod pozycją [90] nie podano tytułu czasopisma, z którego pochodzi wzmiankowany artykuł, jest to Journal of Chemical & Engineering Data. Artykuł dotyczy porównania właściwości termicznych nanocząstek akagenitu o różnym kształcie – pręcików oraz wrzecion. Jego autorzy prezentują wyniki analizy termogravimetrycznej, z których wynika, że niezależnie od morfologii cząstek ubytek masy w temperaturze powyżej 520°C wynosi około 20% mas. Na te 20% ubytku masy składa się w połowie woda zaadsorbowana (usuwana jest w zakresie 25 – 200°C), a w połowie woda związana chemicznie (ubytek w temperaturze od 200 do 520°C).

Doktorantka pisze dalej „przypuszcza się, że zawartość modyfikatora w filtrze może być wyższa i wynosić nawet około 6% jego masy.” Zawartość tę można jednak określić bardzo dokładnie na podstawie analizy TGA, ponieważ pozostałość po spaleniu włókniny stanowi wyłącznie tlenek żelaza(III) i stanowi 5,156% masy wyjściowego materiału, a zatem w próbce wyjściowej było 5,73% mas. FeOOH (w przeliczeniu na czysty hydroksytlenek, zakładając, że jony chlorkowe zostały całkowicie usunięte przy płukaniu).

Niemniej jednak, ponieważ Doktorantka nie prowadziła systematycznych badań wpływu zawartości modyfikatora na właściwości filtrów, to powyższe uwagi mają jedynie charakter porządkujący.

Na podkreślenie zasługuje natomiast wysoce aplikacyjny charakter rozprawy, prostota i skuteczność zaproponowanego przez Doktorantkę rozwiązania oraz niski koszt zastosowanych technologii i komponentów.

### **Ocena końcowa**

Pani mgr inż. Justyna Tomaszewska w pełni zrealizowała zamierzony cel rozprawy, opracowując sposób modyfikacji powierzchniową włókniny filtrów wglębnych skutkujący znacznym wzrostem efektywności filtracji w stosunku do jonów arsenu oraz do cząstek najbardziej penetrujących. Doktorantka w przemyślany sposób zaplanowała i zrealizowała eksperymenty mające na celu otrzymanie zmodyfikowanych filtrów hybrydowych, po czym

scharakteryzowała otrzymane materiały pod względem fizykochemicznym oraz skuteczności w oczyszczaniu wody.

Za największe osiągnięcie w proponowanym przez Doktorantkę rozwiązaniu można uznać jego prostotę i niski koszt oraz możliwość połączenia procesów mikrofiltracji i adsorpcji, dzięki czemu można zrezygnować z obróbki wstępnej polegającej na koagulacji.

Podsumowując, ponieważ przedłożona do recenzji praca doktorska wykonana przez Panią mgr inż. Justynę TOMASZEWSKĄ spełnia w mojej opinii wymogi aktualnie obowiązującej ustawy „O stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki”, wnioskuję zatem do Rady Wydziału Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej o jej dopuszczenie do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Urszula Narkiewicz

