

UNIWERSYTET MIKOŁAJA KOPERNIKA W TORUNIU
WYDZIAŁ CHEMII

Autoreferat w języku polskim

Załącznik nr 2 do wniosku o przeprowadzenie
postępowania habilitacyjnego

dr Piotr Szczepański

Toruń 2019

Spis treści

1. Imię i nazwisko	2
2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe – z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej	2
3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych	2
4. Wskazanie osiągnięcia	2
4a) Tytuł osiągnięcia naukowego	2
4b) Wykaz publikacji naukowych stanowiących podstawę postępowania habilitacyjnego	2
4c) Omówienie celu naukowego ww. prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania	4
Wprowadzanie	4
Cel i zakres badań	5
Pertrakcja według mechanizmu rozpuszczania-dyfuzji	6
Pertrakcja według mechanizmu rozpuszczania-dyfuzji - wpływ objętości membrany ciekłej	9
Pertrakcja według mechanizmu rozpuszczania-dyfuzji – transport p-nitrofenolu	10
Pertrakcja według mechanizmu rozpuszczania-dyfuzji – separacja fenolu i p-nitrofenolu	12
Przeciwntransport przenośnikowy	13
Dializa Donnana	15
Chemometryczne metody opisu pertrakcji	17
Chemometryczne metody opisu pertrakcji – wpływ wybranych parametrów operacyjnych	18
Uproszczenie modelu termodynamiczno sieciowego	19
Podsumowanie badań	20
5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo – badawczych	22
Literatura	24

1. Imię i nazwisko.

Piotr Szczepański

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe/ artystyczne – z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej.

2002 doktor nauk chemicznych w zakresie chemii, Wydział Chemii, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, tytuł rozprawy: Aktywne wydzielanie i zatężanie kationów metali z roztworów pogalwanicznych metodami membranowymi.

1996 magister w zakresie chemii, specjalność chemia polimerów, Wydział Chemii, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu.

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych.

2004 - obecnie adiunkt, Katedra Chemii Fizycznej i Fizykochemii Polimerów, Wydział Chemii, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu

2001 - 2004 asystent, Zakład Chemii Fizycznej, Wydział Chemii, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu

2000 - 2001 administrator lokalnej sieci komputerowej, Zakład Chemii Fizycznej, Wydział Chemii, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu

4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2016 r. poz. 882 ze zm. w Dz. U. z 2016 r. poz. 1311.):

4a) Tytuł osiągnięcia naukowego

„Nowe metody modelowania i analizy właściwości transportowych wybranych procesów membranowych z zastosowaniem metody grafu połączeń oraz metod chemometrycznych”

4b) Wykaz publikacji naukowych stanowiących podstawę postępowania habilitacyjnego

H1. Wódzki R., Szczepańska G., **Szczepański, P.**, 2004, Unsteady state pertraction and separation of cations in a liquid membrane system: Simple network and numerical model of competitive M^{2+}/H^{2+} counter-transport, *Sep. Purif. Technol.*, 36, 1-16.

IF₂₀₀₄= 1.227

MNiSW₂₀₀₄= 12

C_{WoS}= 14

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na stworzeniu koncepcji badań, współudziale w opracowaniu modelu termodynamiczno-sieciowego i przeprowadzeniu obliczeń oraz współudziale w redakcji treści publikacji. Mój udział procentowy szacuję na 40%.

H2. **Szczepański P.**, 2010, Chemometric methods for description and analysis of membrane phenomena. I. Effect of organic solvent on pertraction of benzoic acid, *Sep. Purif. Technol.*, 71, 121-127.

IF₂₀₁₀= 2.775

MNiSW₂₀₁₀= 32

C_{WoS}= 8

Mój wkład wynosi 100 %.

- H3. **Szczepański P.**, Szczepańska G., Wódzki R., 2012, Bond-graph description and simulation of membrane processes: Permeation in a compartmental membrane system, *Chem. Pap.*, 66 999-1009.

IF₂₀₁₂= 0.879

MNiSW₂₀₁₂= 20

C_{WoS}= 7

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji badań, opracowaniu metodyki badawczej, współudziale w opracowaniu modelu termodynamiczno-sieciowego i przeprowadzeniu obliczeń, analizie i dyskusji wyników, redakcji treści publikacji. Funkcja autora korespondującego. Mój udział procentowy szacuję na 60%.

- H4. **Szczepański P.**, Wódzki R., 2013, Bond-graph description and simulation of agitated bulk liquid membrane system - dependence of fluxes on liquid membrane volume, *J. Membr. Sci.*, 435, 1-10.

IF₂₀₁₃= 4.908

MNiSW₂₀₁₃= 45

C_{WoS}= 7

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na zaplanowaniu koncepcji badań, opracowaniu metodyki badawczej, przeprowadzeniu wszystkich badań eksperymentalnych, współudziale w opracowaniu modelu termodynamiczno-sieciowego, przeprowadzeniu obliczeń, analizie i dyskusji wyników, redakcji treści publikacji. Funkcja autora korespondującego. Mój udział procentowy szacuję na 70%.

- H5. **Szczepański P.**, Tanczos S.K., Ghindeanu L.D., Wódzki R., 2014, Transport of p-nitrophenol in an agitated bulk liquid membrane system - Experimental and theoretical study by network analysis, *Sep. Purif. Technol.*, 132, 616-626.

IF₂₀₁₄= 3.091

MNiSW₂₀₁₄= 40

C_{WoS}= 9

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na zaplanowaniu koncepcji badań, opracowaniu metodyki badawczej, przeprowadzeniu części badań eksperymentalnych, współudziale w opracowaniu modelu termodynamiczno-sieciowego, przeprowadzeniu obliczeń, analizie i dyskusji wyników, redakcji treści publikacji. Funkcja autora korespondującego. Mój udział procentowy szacuję na 60%.

- H6. **Szczepański P.**, 2016, A new method for estimation of the overall mass transfer coefficient in pertraction, *Chem. Eng. Res. Des.*, 106, 214-221

IF₂₀₁₆= 2.538

MNiSW₂₀₁₆= 30

C_{WoS}= 0

Mój wkład wynosi 100 %.

- H7. **Szczepański P.**, Szczepańska G., 2017, Donnan dialysis: a new predictive model for non-steady state transport, *J. Membr. Sci.*, 525, 277-289.

IF₂₀₁₇= 6.578

MNiSW₂₀₁₇= 45

C_{WoS}= 3

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji badań, opracowaniu metodyki badawczej, przeprowadzeniu części badań eksperymentalnych, analizie stężeń kationów, współudziale w opracowaniu modelu termodynamiczno-sieciowego, przeprowadzeniu wszystkich obliczeń, analizie i dyskusji wyników, redakcji treści publikacji. Funkcja autora korespondującego. Mój udział procentowy szacuję na 90%.

- H8. **Szczepański P.**, 2018, Experimental and model studies of p-nitrophenol and phenol separation in the bulk liquid membrane with the application of bond-graph method, *Chem. Eng. Sci.*, 185, 141-148.

IF₂₀₁₈= 3.306

MNiSW₂₀₁₇= 35

C_{WoS}=1

Mój wkład wynosi 100 %.

- H9. **Szczepański P.**, 2018, Chemometric method for Donnan dialysis physicochemical model simplification. Prediction of: Transport, recovery, concentration, and desalination efficiency, *Desalination*, 444, 6-12.

IF₂₀₁₈= 6.603

MNiSW₂₀₁₈= 45

C_{WoS}=0

Mój wkład wynosi 100 %.

Powyższe prace wymieniono w porządku chronologicznym.

Sumaryczny IF =	31.905
Średnia wartość IF =	3.545
Sumaryczna punktacja MNiSW =	304
Średnia liczba punktów =	33,78
Średni udział % habilitanta =	77,5 % (od 40 do 100%)

4c) Omówienie celu naukowego ww. prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania

Wprowadzenie

Rozwój współczesnych technik membranowych, w tym między innymi pertrakcji z udziałem membran ciekłych i dializy Donnana, oraz coraz większe ich praktyczne zastosowanie, wymaga opracowania predykcyjnych modeli matematycznych uwzględniających mechanizm transportu, cechy fizykochemiczne transportowanych/separowanych substancji oraz liczne parametry operacyjne układu. W badaniach podstawowych takich układów należy założyć, że wszystkie występujące w trakcie transportu zjawiska, takie jak: dyfuzja w fazach wodnych, dyfuzja i interdyfuzja w membranie, kinetyka sorpcji (desorpcji) oraz kinetyka reakcji międzyfazowej mogą równocześnie lub okresowo (w zależności od czasu i rodzaju transportu) limitować strumień i właściwości układu membranowego, charakteryzowanego standardowo przyjętymi współczynnikami: separacji, zateżenia lub odzyskania. Doniesienia literaturowe wskazują, że do opisu oraz przewidywania właściwości prostych i złożonych membranowych układów transportowych zastosowana może być termodynamiczna analiza sieciowa (TAS) [1-6] oraz chemometryczna wielowymiarowa analiza regresyjna [7-9].

Podstawowe prawa i symbolika TAS, w której wykorzystuje się zasadę analogii pomiędzy prawami rządzącymi przepływem prądu w sieciach elektrycznych a procesami przepływu energii i substancji w układach chemicznych zostały sformułowane przez Ostera, Perelzona i Katchalskiego [10,11]. Znane są dwa równorzędne sposoby zapisu zjawiska fizykochemicznego w ramach TAS: posługując się symboliką i teorią analogicznych obwodów elektrycznych [12] oraz za pomocą metody grafu połączeń [10]. W praktyce preferowane jest stosowanie metody grafu połączeń, która umożliwia analizę zjawisk transportowych na podstawie struktury (topologii) sieci [13]. Analizę poszczególnych procesów membranowych rozpoczyna się od skonstruowania modelu fenomenologicznego a następnie modelu sieciowego, opisującego proces dyfuzji przez membranę z uwzględnieniem jej struktury. Model sieciowy oparty na modelu fenomenologicznym stanowi podstawę do skonstruowania opisu matematycznego w postaci układu zwyczajnych równań różniczkowych określających stężenie substancji w każdym zdefiniowanym miejscu i czasie

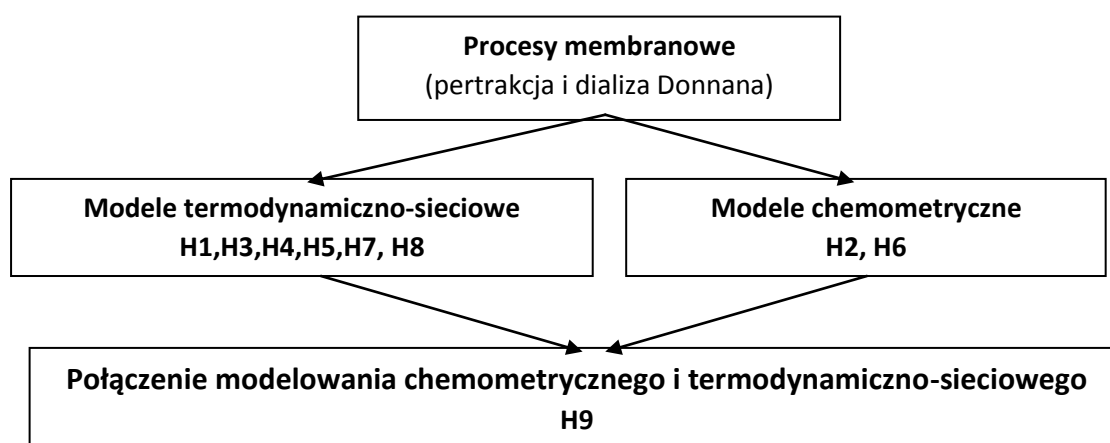
transportu. Numeryczne rozwiązanie układu równań różniczkowych pozwala przewidywać zmiany lokalnych stężeń i strumieni substancji podlegających reakcji i dyfuzji w układzie membranowym. „Doświadczenia” numeryczne symulujące przebieg procesów transportowych umożliwiają dalej ocenę wpływu parametrów układu wynikających z fizykochemii procesu, konfiguracji układu membranowego i wybranych parametrów operacyjnych.

Rozwój metod modelowania procesów membranowych przebiega w wielu kierunkach. Z jednej strony tworzone są modele fizykochemiczne coraz bardziej złożone (np. termodynamiczno-sieciowe), z drugiej znaczącą grupę stanowią modele będące ich uproszczeniem, których zastosowanie ograniczone jest warunkami limitującymi działanie układu (np. dyfuzja, kinetyka). W wielu przypadkach te uproszczone modele są wystarczające do poprawnego opisu transportu i/lub separacji i często wykorzystywane w praktyce [14-19]. Dodatkowo, ważną rolę spełniają chemometryczne modele regresyjne stosowane do opisu wpływu wielu parametrów operacyjnych i wykorzystywane między innymi do optymalizacji warunków działania różnych układów membranowych [20-22]. Metoda poszukiwania empirycznego modelu matematycznego obiektu na podstawie wyników zaplanowanych eksperymentów nazywana jest analizą powierzchni odpowiedzi. Pomimo wielu praktycznych przykładów zastosowania tej metody, w przypadku membran ciekłych i dializy Donnana, metoda ta nie znalazła jednakże szerokiego zastosowania.

Cel i zakres badań

Głównym celem prac będących podstawą wniosku habilitacyjnego było stworzenie koncepcji badań umożliwiających sformułowanie nowych predykcyjnych modeli termodynamiczno-sieciowych (zgodnie z metodą grafu połączeń) oraz empirycznych modeli chemometrycznych wybranych procesów membranowych takich jak pertrakcja w membranach ciekłych i dializa Donnana. Dodatkowym celem wynikającym bezpośrednio z badań związanych z celem głównym było opracowanie nowej metody służącej do transformacji szczegółowego i złożonego modelu fizykochemicznego (modelu termodynamiczno-sieciowego), do wygodnego w praktycznym stosowaniu empirycznego modelu chemometrycznego. Cel ten dotyczył zatem weryfikacji hipotezy, według której możliwe jest połączenie ścisłego modelu fizykochemicznego z modelowaniem empirycznym.

Schemat ideowy wykonanych badań przedstawiono na rysunku 1.



Rys.1. Schemat ideowy wykonanych badań.

Realizacja tak sformułowanego celu wymagała:

1. Opracowania fenomenologicznych i sieciowych modeli prostych i złożonych procesów transportowych zachodzących w membranach polimerowych i ciekłych tj. pertrakcji, pertrakcji z reakcją w roztworze odbierającym, przeciwtransportu przenośnikowego, jak również interdyfuzji w membranie jonowymiennej, co stanowiło podstawę do skonstruowania opisu

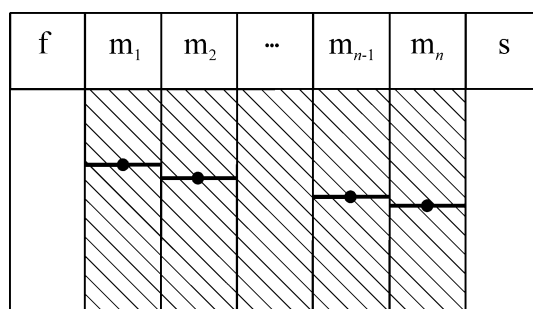
matematycznego za pomocą układu zwyczajnych równań różniczkowych opisujących wszystkie lokalnie występujące strumienie i procesy akumulacji,

2. Sprawdzenia poprawności działania predykcyjnych modeli termodynamiczno-sieciowych oraz założeń teoretycznych poprzez jakościową weryfikację zgodności wyników eksperymentalnych z numerycznymi,
3. Zastosowania wybranych metod chemometrycznych do opisu i przewidywania właściwości transportowych układów membranowych,
4. Opracowania chemometrycznej metody upraszczającej predykcyjne modele termodynamiczno-sieciowe do wielowymiarowych empirycznych modeli regresyjnych, umożliwiających jednocześnie identyfikację tych parametrów modelu, które nie posiadają istotnego wpływu na analizowany proces.

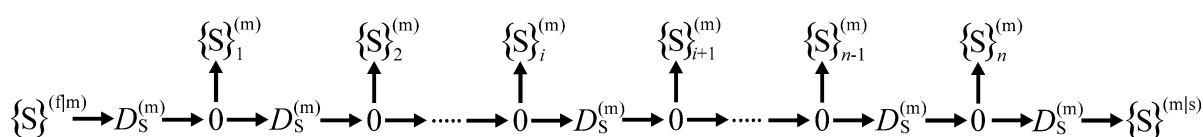
Wszystkie obliczenia numeryczne z wykorzystaniem opracowanych modeli predykcyjnych przeprowadzone zostały w programie Berkeley Madonna a obliczenia statystyczne związane z wielowymiarową analizą regresji, przy użyciu programu Matlab, IBM SPSS lub Statistica.

Pertrakcja według mechanizmu rozpuszczania-dyfuzji [H3]

Metoda grafu połączeń opiera się na koncepcyjnym podziale membrany na subwarstwy i ich scharakteryzowanie jako kombinację lokalnych pojemności i strumieni. Dokładność modelowania zależy zatem od liczby subwarstw na które podzielone są warstwy dyfuzyjne. Zbyt mała liczba subwarstw dyfuzyjnych uwzględnionych w modelu prowadzi do wyników obliczeń znacznie odbiegających od wartości rzeczywistej. Zbyt duża ich liczba prowadzi do bardziej dokładnych rezultatów, ale znacznie zwiększa czasochłonność prowadzonych symulacji. Dlatego też jednym z kluczowych problemów związanych z zastosowaniem TAS do opisu układów dyfuzyjno-reakcyjnych jest ustalenie optymalnej ilości subwarstw dyfuzyjnych w membranie [H3]. W tym celu opracowałem model sieciowy oraz odpowiedni model matematyczny opisujący dyfuzję prostą przez membranę homogeniczną. W modelu założono, że substancja transportowana (S) przenika przez membranę zgodnie z mechanizmem rozpuszczania-dyfuzji, a współczynnik podziału membrana/roztwór zewnętrzny jest zawsze równy 1. Dodatkowo założono brak występowania warstw dyfuzyjnych w roztworach zewnętrznych. Odpowiedni model przedziałowy pertrakcji zachodzącej według mechanizmu rozpuszczania-dyfuzji i odpowiadający jej graf przedstawione zostały odpowiednio na Rys.1 i Rys.2.



Rys.1. Model przedziałowy pertrakcji bez uwzględnienia wodnych warstw dyfuzyjnych [H3].



Rys.2. Model sieciowy pertrakcji bez uwzględnienia wodnych warstw dyfuzyjnych [H3].

Jako wielkość umożliwiającą oszacowanie optymalnej liczby subwarstw dyfuzyjnych w membranie (n) wybrany został czas potrzebny do osiągnięcia stanu ustalonego (lub pseudoustalonego) dla procesu dyfuzji, czyli tzw. opóźnienie czasowe (*time-lag*, τ_L). Wybór tego parametru podyktowany był tym, że rozwiązanie równania Ficka dla procesu dyfuzji stacjonarnej przez ośrodek homogeniczny, prowadzi do wyrażenia na *time-lag* w następującej postaci [23]:

$$\tau_L = \frac{(L^{(m)})^2}{6D_S^{(m)}} \quad (1)$$

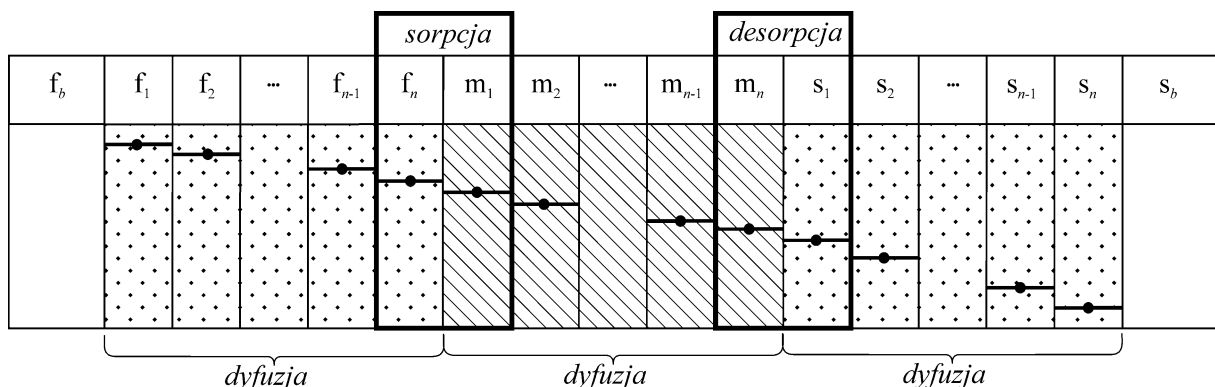
w którym $D_S^{(m)}$ oznacza współczynnik dyfuzji substancji S w membranie (lub innej warstwie dyfuzyjnej) [cm^2/s], $L^{(m)}$ - jej całkowitą grubość [cm]. Uwzględnienie stacjonarności transportu w obliczeniach modelowych wymagało założenia stałości stężenia substancji transportowanej w roztworze zasilającym oraz niezależności strumienia $J_S^{(m \rightarrow s)}$ od stężenia transportowanej substancji w roztworze odbierającym. Pierwszy warunek równoważny jest założeniu stałej siły napędowej procesu (lub alternatywnie nieskończonej objętości roztworu zasilającego). Natomiast drugi, odpowiada układowi, w którym następuje natychmiastowa przemiana (reakcja) substancji S do formy, która nie jest transportowana przez membranę.

Wartość opóźnienia czasowego (τ_L) może być także wyznaczona graficznie z obliczonych zależności zmian stężenia substancji S w roztworze odbierającym od czasu. Wartość ta odpowiada punktowi przecięcia z osią czasu ekstrapolowanej prostej wyznaczonej z liniowego odcinka zależności $c_s^{(s)}=f(t)$ dla której osiągnięty został maksymalny strumień substancji w roztworze odbierającym.

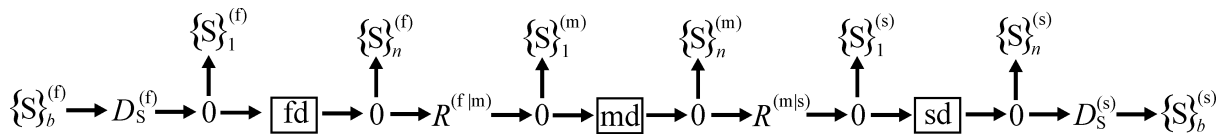
Wartość teoretyczną opóźnienia czasowego obliczoną z równania (1) porównać można z wartością wyznaczoną z obliczeń z zastosowaniem modelu termodynamiczno-sieciowego. W obliczeniach modelowych przyjęto wartości n (liczby subwarstw dyfuzyjnych w membranie) w zakresie od 3 do 1000, uwzględniono dodatkowo wpływ grubości membrany ($L^{(m)}$ od 1×10^{-3} do 0,1 cm) jak również wpływ współczynnika dyfuzji w membranie (od 1×10^{-7} do 1×10^{-5} cm^2/s) na wartości wyznaczonego opóźnienia czasowego. Zastosowane w modelu wartości parametrów były zbliżone do wartości zmierzonych eksperymentalnie w typowych układach membranowych.

Wyniki obliczeń przedstawione w pracy [H3] wskazują, że dla zbadanego zakresu grubości membrany oraz współczynników dyfuzji w membranie, podział membrany na 10 subwarstw dyfuzyjnych umożliwia oszacowanie wartości opóźnienia czasowego z akceptowalnym błędem poniżej 0,5%. Jednocześnie, zastosowanie opracowanego modelu do interpretacji danych eksperymentalnych umożliwia oszacowanie współczynnika dyfuzji jak również strumieni stacjonarnych z dokładnością powyżej 99%.

W rzeczywistych układach membranowych oprócz dyfuzji w membranie obserwuje się powstawanie warstw dyfuzyjnych w przyległych do membrany roztworach [24]. Uwzględnienie tych dodatkowych przymembranowych warstw dyfuzyjnych prowadzi do modelu przedziałowego przedstawionego na Rys.3. oraz odpowiedniego modelu sieciowego (Rys.4.).



Rys.3. Model przedziałowy pertraktacji w układzie z membraną heterogeniczną uwzględniający warstwy dyfuzyjne w roztworach zewnętrznych i membranie oraz proces sorpcji i desorpcji zachodzący na granicy faz [H3].



Rys.4. Model sieciowy pertracji odpowiadający modelowi przedziałowemu przedstawionemu na Rys.3 [H3].

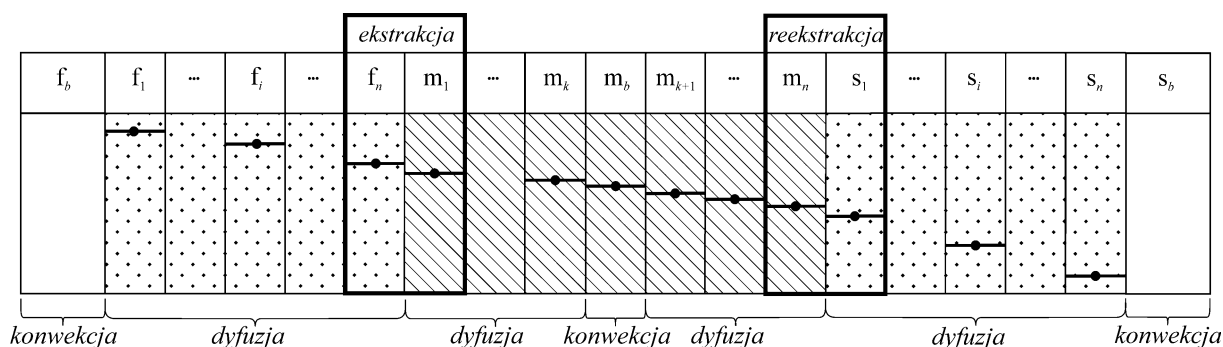
Za pomocą modelu matematycznego (zestawu równań różniczkowych) wynikającego z analizy modelu sieciowego, przeprowadziłem symulacje mające na celu oszacowanie wpływu niejednorodności membrany (jej heterogeniczności) na wartości opóźnienia czasowego oraz strumienia maksymalnego. Niejednorodność membrany została uwzględniona w modelu poprzez zmianę współczynnika dyfuzji substancji S wzdłuż drogi dyfuzji. W przypadku transportu membranowego zachodzącego w warunkach niestacjonarnych (np. układ ze skończoną objętością roztworu zasilającego i odbierającego), zależność stężenia substancji S w roztworze odbierającym od czasu przyjmuje charakterystyczny sigmoidalny przebieg. Dla takiego układu, z powodu akumulacji substancji S w membranie, strumień substancji wnikającej do membrany (J_{input}) nie jest równy strumieniowi substancji na wyjściu (J_{output}) a zależność strumienia na wyjściu od czasu wykazuje maksimum (J_{max}) które odpowiada punktowi przegięcia na sigmoidalnej krzywej $c_s=f(t)$. Dlatego też dla układów w których transport zachodzi w warunkach niestacjonarnych jako parametr charakteryzujący efektywność transportu zachodzącego w tych warunkach przyjęta została wartość strumienia maksymalnego (J_{max}).

W celu porównania wpływu wartości współczynników dyfuzji w membranie na strumienie maksymalne oraz opóźnienie czasowe przeprowadzone zostały symulacje działania układu, w których założono homogeniczność (stałe wartości współczynników dyfuzji) oraz heterogeniczność membrany (zmienne wartości współczynników dyfuzji w warstwach dyfuzyjnych membrany). Obliczenia potwierdziły typowy dla membran homogenicznych proporcjonalny wzrost strumieni maksymalnych oraz spadek wartości opóźnienia czasowego wraz ze wzrostem wartości współczynnika dyfuzji w membranie. Niejednorodność rozkładu współczynników dyfuzji (heterogeniczność membrany) skutkuje uzyskaniem mniejszych wartości strumienia maksymalnego w porównaniu do wyników symulacji uzyskanych dla membran homogenicznych. W przypadku membran heterogenicznych, różny rozkład współczynników dyfuzji w membranie (liniowy spadek, liniowy wzrost, nieliniowy symetryczny rozkład z maksimum lub minimum wewnątrz membrany oraz rozkład przypadkowy) w niewielkim stopniu wpływa na wyznaczone strumienie maksymalne natomiast jest czynnikiem decydującym o wielkości opóźnienia czasowego.

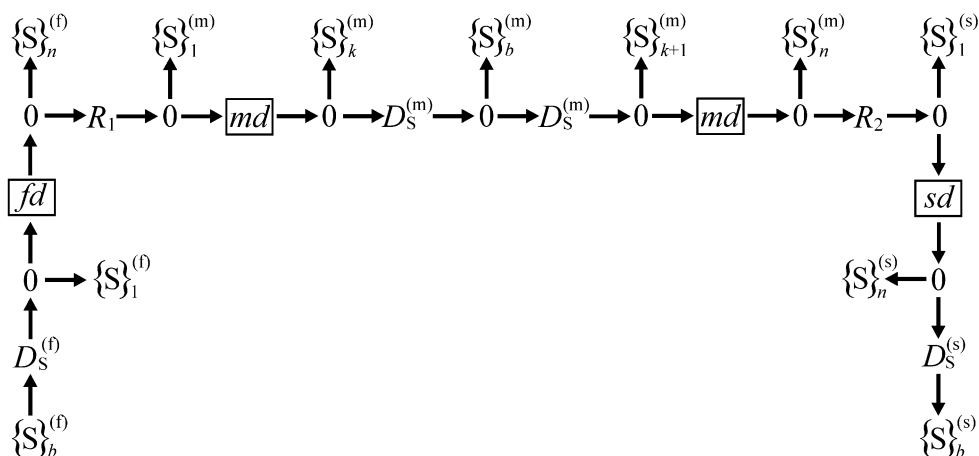
Pertracja według mechanizmu rozpuszczania-dyfuzji - wpływ objętości membrany ciekłej [H4].

Jednym z często spotykanych problemów w analizie transportu w membranach ciekłych jest brak możliwości porównania wyników uzyskanych w układach o różnej budowie. Strumień maksymalny, który opisuje efektywność pertracji, zależy między innymi od właściwości składników membrany ciekłej, konfiguracji układu oraz wielu parametrów operacyjnych, jednakże jednoczesny ich wpływ na efektywność działania układu jest trudny do ścisłego ustalenia. W związku z tym utrudnione jest także porównanie wyników prezentowanych w wielu publikacjach, szczególnie w przypadku układów grubowarstwowych membran ciekłych (BLM), w których zastosowane zostały różne objętości membrany.

Rozwiązanie tego praktycznego problemu (wpływu objętości membrany ciekłej na strumienie maksymalne) wymagało opracowania modelu przedziałowego (Rys.5) oraz modelu sieciowego (Rys.6) z wydzieloną w środkowej części membrany tzw. objętością bierną (m_b), w której transport zachodzi konwekcyjnie na skutek intensywnego mieszania.



Rys.5. Model przedziałowy pertracji uwzględniający objętość bierną (m_b) w membranie ciekłej [H4].



Rys.6. Model sieciowy pertracji uwzględniający objętość bierną w membranie ciekłej [H4].

Obliczenia modelowe posłużyły od ustalenia różnic w efektywności transportu (charakteryzowanych za pomocą wartości strumienia maksymalnego) zachodzącego w warunkach stacjonarnych, pseudostacjonarnych i niestacjonarnych.

Dla układu działającego w warunkach stacjonarnych uzyskano typową zależność strumienia od czasu wykazującą osiągnięcie stałej wartości strumienia. Strumień ten zależy wyłącznie od współczynników podziału, współczynników dyfuzji oraz początkowego stężenia substancji transportowanej w roztworze zasilającym. W warunkach laboratoryjnych układ grubowarstwowej membrany ciekłej działa zwykle w warunkach pseudo-stacjonarnych lub niestacjonarnych. W takim przypadku obserwuje się typową sigmoidalną zależność stężenia substancji w roztworze odbierającym od czasu transportu. Wyznaczone z obliczeń modelowych wartości strumieni maksymalnych nie są równoważne wartościom strumienia stacjonarnego. Dla przykładu, strumień maksymalny wyznaczony z obliczeń dla układu działającego w warunkach pseudostacjonarnych i niestacjonarnych jest odpowiednio ok. 103 i 280 razy mniejszy od strumienia stacjonarnego.

W celu ustalenia wpływu objętości membrany ciekłej na szybkość pertracji przeprowadziłem obliczenia w których objętość zmieniano od 0,03 do 400 cm³. Przeprowadzone symulacje wskazują, że strumienie stacjonarne nie zależą od objętości membrany ciekłej a ich wartości można traktować jako wielkości referencyjne dla innych transportów przeprowadzonych w układach z takimi samymi roztworami i membraną ciekłą. Przy założeniu pseudostacjonarności lub niestacjonarności transportu, strumienie maksymalne silnie zależą od objętości membrany ciekłej. Stwierdziłem, że te nieliniowe zależności mogą być ilościowo opisane empirycznym równaniem o następującej postaci:

$$\log J_{\max} = \sum_{i=0}^n a_i (\log V^{(m)})^i \quad (2)$$

Równania empiryczne wyznaczone dla różnych zestawów parametrów fizykochemicznych (współczynniki podziału, współczynniki dyfuzji, stałe szybkości procesu ekstrakcji i reekstrakcji) nie mają uniwersalnego charakteru a współczynniki regresji (a_i) zależą od budowy układu i właściwości jego składników. Przedstawione w pracy [H4] zależności strumieni maksymalnych od objętości membrany ciekłej wskazują, że nie jest możliwe porównanie wartości strumieni obliczonych dla układów działających w warunkach pseudostacjonarnych oraz niestacjonarnych, w których zastosowano różne objętości membrany ciekłej. Jedynie wartości strumieni maksymalnych wyznaczonych poprzez ekstrapolację do $V^{(m)} = 0$ pozwala uzyskać charakterystyczną wartość, którą można porównać z wartościami uzyskanymi dla innych układów. Należy jednakże wziąć pod uwagę to, że w przypadku obliczeń modelowych najmniejsza objętość membrany odpowiada grubości dwóch warstw dyfuzyjnych, czyli ok. $1\div 2 \times 10^{-3}$ cm.

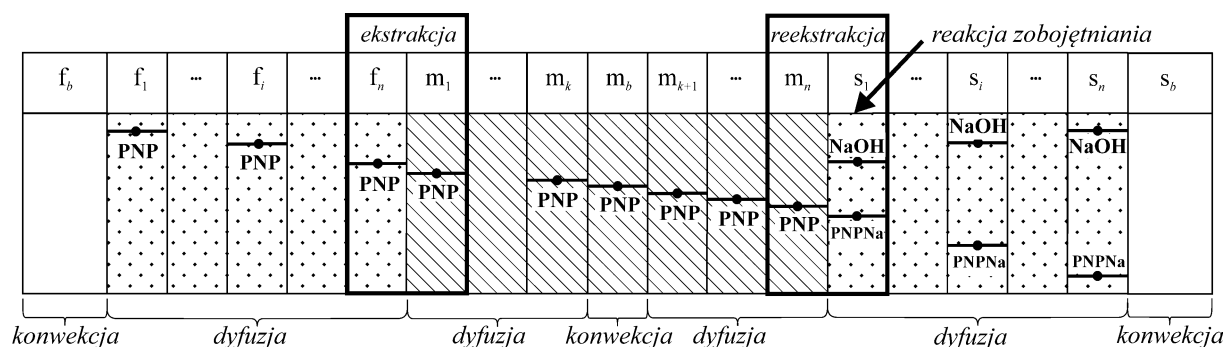
Przedstawiona w pracy procedura może zatem służyć jako metoda standaryzacji wyników uzyskanych w różnych układach BLM. Wymagane jest w tym przypadku przeprowadzenie eksperymentów z różnymi objętościami membrany ciekłej, jednakże najlepsza metoda ekstrapolacji wyników do $V^{(m)} = 0$ pozostaje ciągle problemem do rozwiązania.

Obliczenia modelowe zostały zweryfikowane badaniami eksperymentalnymi pertrakcji kwasu benzoesowego oraz błękitu bromotymolowego przez grubowarstwową membranę ciekłą. Wyniki eksperymentalne potwierdzają rezultaty uzyskane z obliczeń i wskazują, że zależność $\log J_{\max}$ od $\log V^{(m)}$ może być dla badanych układów opisana zależnością wielomianową drugiego stopnia.

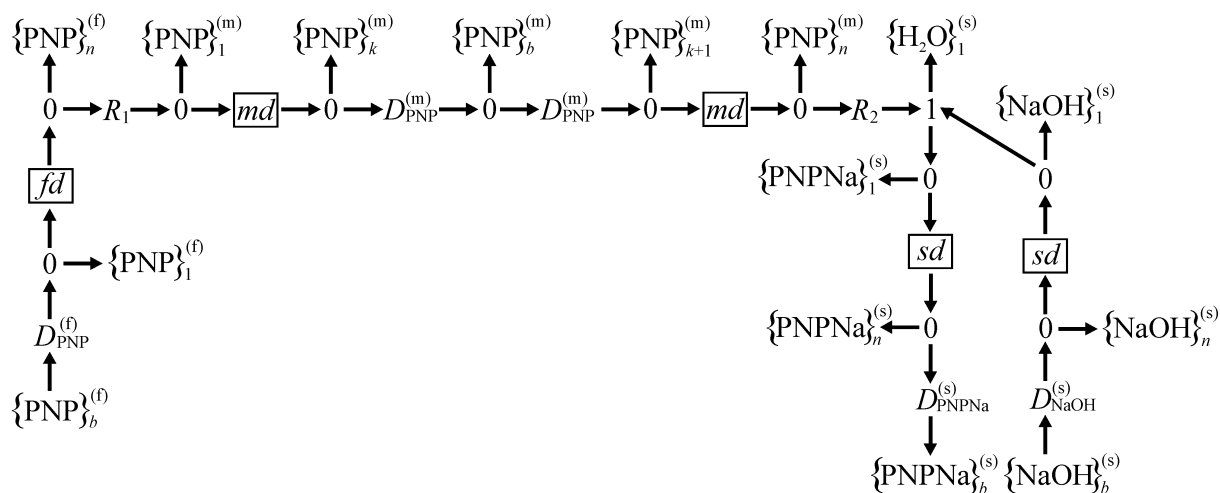
Pertrakcja według mechanizmu rozpuszczania-dyfuzji – transport p-nitrofenolu [H5]

Fenol i jego pochodne są często spotykane w różnych ściekach przemysłowych i uznawane za zanieczyszczenia niebezpieczne dla środowiska. Dopuszczalna zawartość fenoli w wodach powierzchniowych i wodach podziemnych, oznaczana jako suma wszystkich pochodnych fenolu (indeks fenolowy), została określona aktami prawa i wynosi od mniej niż 0,005 mg/dm³ dla wód o I klasie czystości do 0,05 mg/dm³ dla wód o V klasie czystości. Z tego powodu opracowanych zostało wiele metod służących do usuwania i/lub odzyskiwania fenolu i jego pochodnych ze ścieków. Badania wskazują, że spośród różnych technik oczyszczania, membrany ciekłe stanowią interesującą i nie w pełni wykorzystaną alternatywę [25-30]. W celu utrzymania maksymalnej siły napędowej procesu pertrakcji, w typowych układach eksperymentalnych jako faza odbierająca stosowany jest zwykle roztwór NaOH, który reaguje z transportowaną substancją. Jednocześnie zakwaszenie roztworu zasilającego (pH \approx 2) powoduje cofnięcie dysocjacji a tym samym zwiększenie stężenia formy niezdysoncjowanej, która jest transportowana przez membranę ciekłą.

Ponieważ rozwój technik membranowych jest ściśle związany z rozwojem teoretycznych modeli matematycznych opisujących transport, zatem opracowanie predykcyjnych modeli termodynamiczno-sieciowych procesów pertrakcji substancji organicznych (fenolu i jego pochodnych) z jedno i wieloskładnikowych roztworów wodnych, ma znaczący aspekt poznawczy, przyczyniający się do większego ich praktycznego zastosowania. W przypadku modelu przedziałowego procesu pertrakcji (Rys. 7), oprócz typowych etapów dyfuzji, ekstrakcji i reekstrakcji, uwzględniona została reakcja neutralizacji pomiędzy NaOH obecnym w roztworze odbierającym a wybranym do badań p-nitrofenolem (PNP). Poszczególne grafy dyfuzji, ekstrakcji, reekstrakcji oraz reakcji neutralizacji mogą być połączone poprzez tzw. złącze 0 (wynikające z prawa prądów Kirchoffa) co prowadzi do modelu sieciowego przedstawionego na Rys. 8.



Rys.7. Model przedziałowy pertracji p-nitrofenolu (PNP) z reakcją zobojętniania zachodzącą w roztworze odbierającym [H5].



Rys.8. Model sieciowy pertracji p-nitrofenolu (PNP) opracowany na podstawie modelu przedziałowego przedstawionego na Rys.7 [H5].

W celu zweryfikowania adekwatności modelu termodynamiczno-sieciowego przeprowadzone zostały badania pertracji PNP w układzie grubowarstwowej membrany ciekłej. W obliczeniach modelowych oprócz literaturowych danych fizykochemicznych i parametrów operacyjnych charakteryzujących układ, zastosowano także eksperymentalnie wyznaczone wartości równowagowego współczynnika podziału oraz wartości kinetycznych stałych szybkości ekstrakcji i reekstrakcji. Opracowany model posłużył także do przewidywania zmian stężenia PNP w czasie działania układu, w którym roztwór zasilający nie został zakwaszony. W takim przypadku oprócz niezdysoncjowanej formy PNP w roztworze zasilającym obecna jest także forma zdysocjowana. W związku z tym, w modelu uwzględnione zostało empiryczne równanie wiążące stopień dysocjacji ze stężeniem PNP w roztworze wodnym.

Obliczenia wykazały, że zaproponowany model umożliwia bardzo dobre przewidywanie zmian stężenia w trakcie pertracji PNP. Dotyczy to zarówno układu, w którym roztwór zasilający był zakwaszony, jak i układu z roztworem niezakwaszonym. Przeprowadzone dodatkowe badania eksperymentalne, w których objętość membrany ciekłej była 2 lub 3 razy większa również potwierdzają bardzo dobre właściwości predykcyjne opracowanego modelu. A wyznaczone dla tych układów wartości strumieni maksymalnych spełniają zaproponowaną w pracy [H4] nieliniową zależność $\log J_{\max} = f(\log V^{(m)})$ wyrażoną równaniem (2).

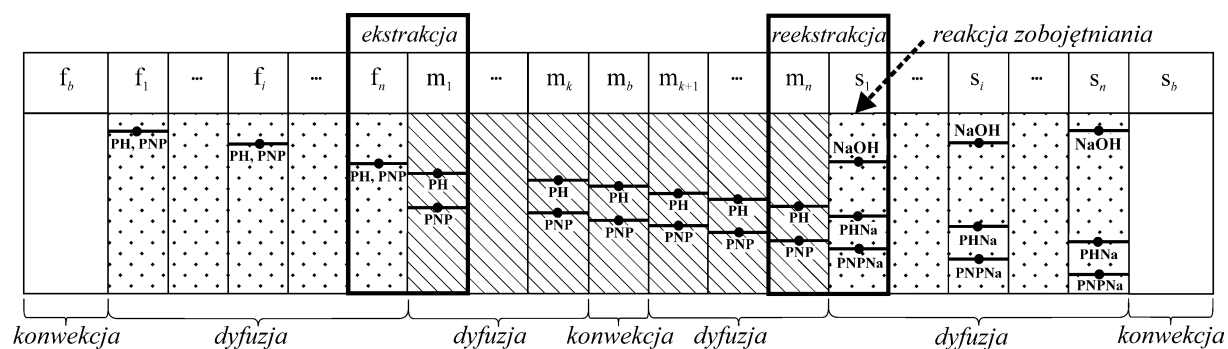
Model termodynamiczno-sieciowy dostarcza także cennych informacji niedostępnych bezpośrednio z badań eksperymentalnych. Umożliwia na przykład opisanie czasowej ewolucji lokalnych stężeń substancji transportowanej w poszczególnych subwarstwach membrany i roztworach zewnętrznych. Wyznaczone w ten sposób profile stężeniowe dla badanego układu obserwowane w różnym czasie

działania są liniowe i potwierdzają założenie o ich liniowości często spotykane w modelach opisywanych przez innych autorów.

W wielu matematycznych równaniach opisujących transport w membranach ciekłych przyjmuje się założenie, że kinetyka procesów zachodzących na granicy faz jest bardzo szybka w porównaniu do zjawisk dyfuzyjnych. Dlatego też na granicy faz zakłada się równowagę, co prowadzi do znacznie prostszego opisu. Jednakże wyniki obliczeń prezentowanego modelu termodynamiczno-sieciowego jednoznacznie wykazały, że w badanym układzie osiągnięte jest jedynie ok. 20÷25% wartości równowagowego współczynnika podziału. Wyniki te potwierdzają, że pertrakcja PNP w układzie z toluenem jako membraną ciekłą, nie może być prawidłowo opisana prostym modelem rozpuszczania-dyfuzji, w którym zakłada się występowanie równowagi na granicy faz.

Pertrakcja według mechanizmu rozpuszczania-dyfuzji – separacja fenolu i p-nitrofenolu [H8]

W kolejnej pracy będącej podstawą wniosku habilitacyjnego [H8] przedstawiony został model służący do przewidywania właściwości separacyjnych układu grubowarstwowej membrany ciekłej w transporcie fenolu (PH) i p-nitrofenolu (PNP). W tym celu opracowałem model przedziałowy oraz model sieciowy, które przedstawione zostały na Rys.9 i Rys.10.



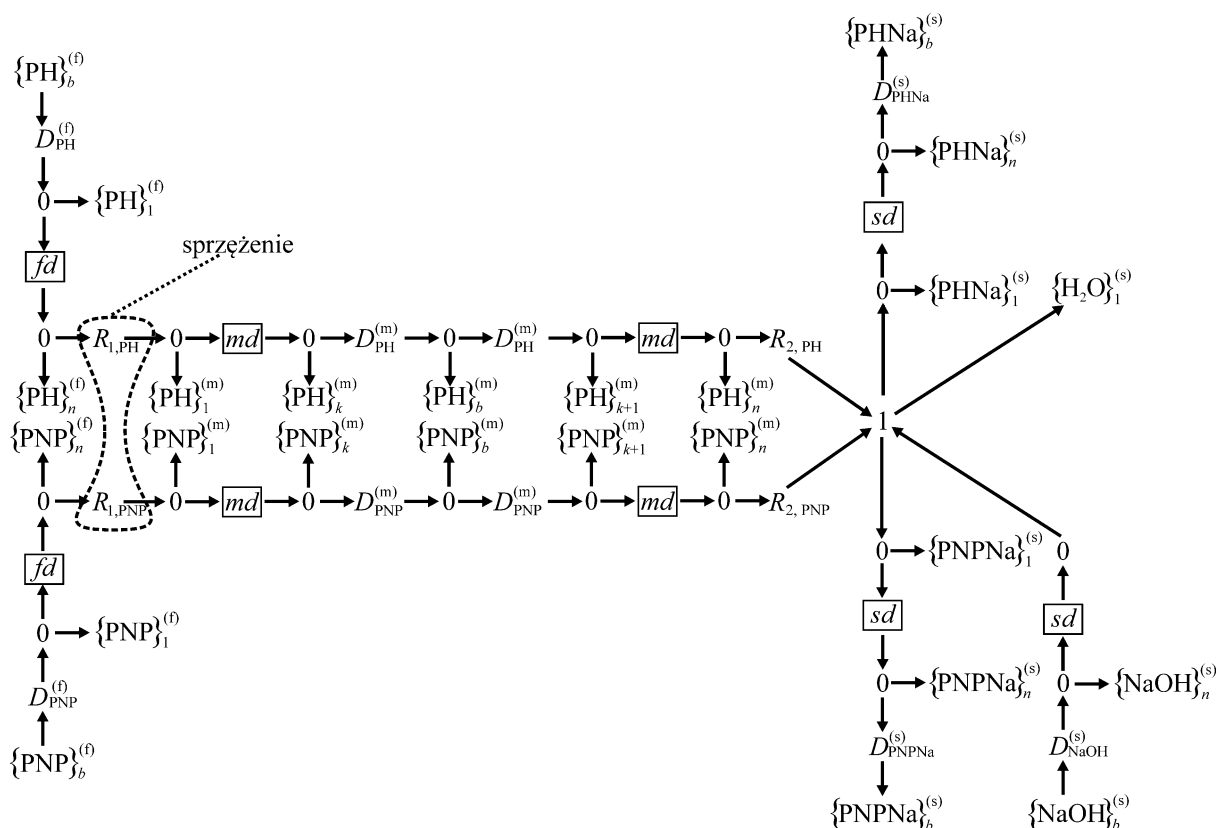
Rys.9. Model przedziałowy pertrakcji fenolu (PH) i p-nitrofenolu (PNP) z reakcją zobojętniania zachodzącą w roztworze odbierającym [H8].

W modelu przyjęto, że transport niezdysoncjowanych form PH i PNP z roztworu zasilającego do odbierającego przez membranę ciekłą zachodzi zgodnie z mechanizmem rozpuszczania-dyfuzji. Natomiast w roztworze odbierającym transportowane substancje reagują z NaOH tworząc odpowiednie związki jonowe.

W celu ustalenia wpływu obecności jednego składnika na wartości współczynnika podziału składnika drugiego, w modelu matematycznym uwzględniono sprzężenie pomiędzy współczynnikami podziału w procesie ekstrakcji (Rys. 10). Przeprowadzone badania eksperymentalne wykazały, że jedynie obecność PH wpływa na współczynniki podziału PNP i to tylko dla stosunkowo wysokich stężeń PH (od 0,01 do 0,5 mol/dm³). W związku z tym w modelu matematycznym zastosowano empiryczne równanie:

$$\alpha_{\text{PNP}} = 0,014 - 0,02 \times [\text{PH}]_{aq} \quad (3)$$

opisujące wpływ stężenia PH na równowagowe współczynniki podziału PNP.

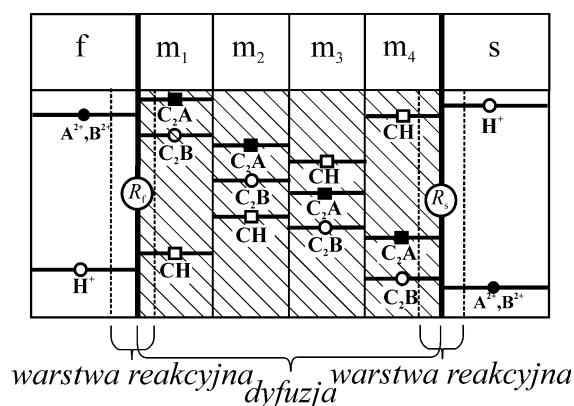


Rys.10. Model sieciowy pertracji p-nitrofenolu (PNP) i fenolu (PH) [H8].

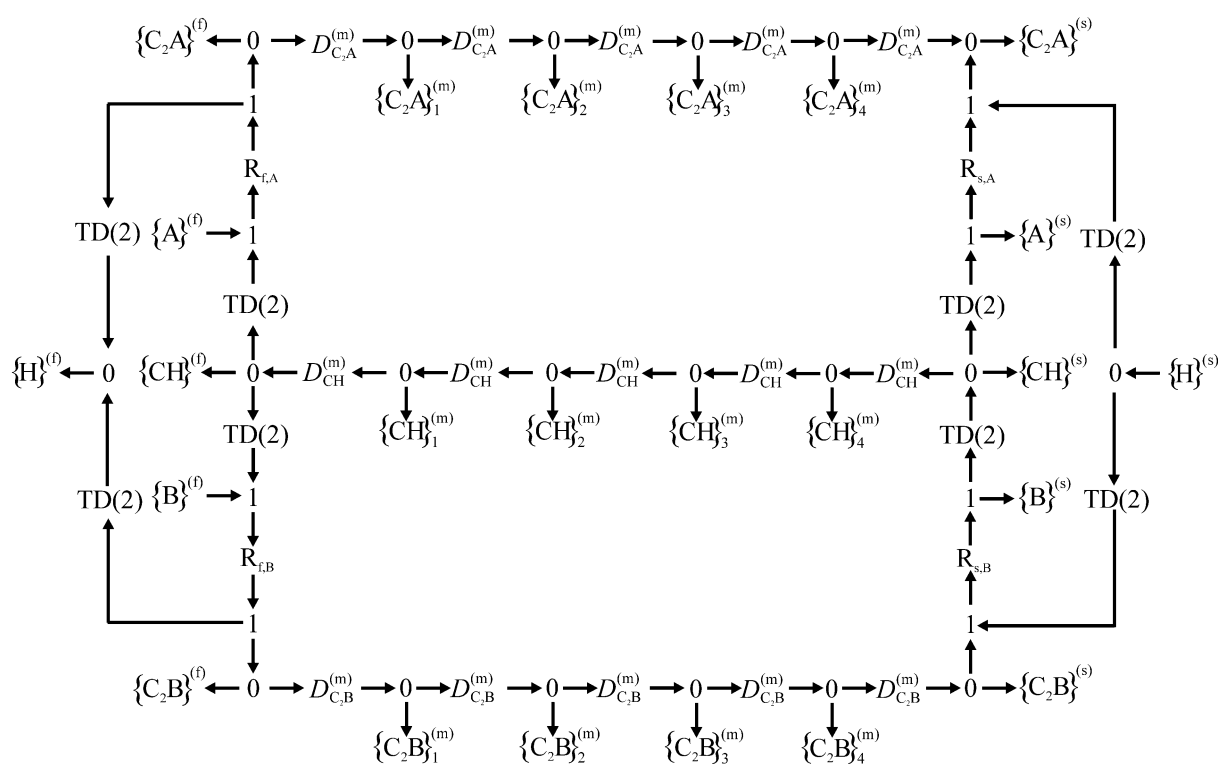
Przeprowadzone obliczenia modelowe potwierdziły wyniki obserwowane eksperymentalnie, zgodnie z którymi preferencyjnie transportowany w badanym układzie jest PH. Zaprezentowany model w zadowalający sposób przewiduje obserwowane w badaniach eksperymentalnych zależne od czasu zmiany stężenia oraz wartości współczynnika separacji. Obliczone z modelu oraz eksperymentalne wartości współczynnika separacji wskazują, że selektywność działania układu w porównaniu do klasycznej ekstrakcji ciecz-ciecz jest znacznie większa. Wyliczone z modelu współczynniki podziału na granicy faz roztwór zasilający/membrana ciekła wskazują, że dla tego układu osiągnięto 75 i 91% wartości równowagowego współczynnika podziału, odpowiednio dla PH i PNP. Można zatem stwierdzić, że w układzie z cykloheksanem jako membraną ciekłą, proces ekstrakcji jest szybki w porównaniu do procesów dyfuzyjnych, szczególnie w przypadku transportowanej substancji o niskim współczynniku podziału (np. $\alpha_{PNP}=0,0149$). Wniosek ten jest kluczowy w przypadku klasycznych modeli opisujących transport w podobnych układach, w których zakłada się występowanie/osiąganie równowagi na granicy faz.

Przeciwntransport przenośnikowy [H1]

Jednym z najbardziej złożonych mechanizmów transportu, który może występować w membranach ciekłych jest transport dyfuzyjno-wymienny nazywany przeciwntransportem przenośnikowym [24]. W przypadku tego rodzaju transportu w membranie ciekłej rozpuszczona jest substancja, nazywana przenośnikiem, która odwracalnie reaguje z transportowanym jonem. Efekt selektywności transportu obserwowany w trakcie pertracji, wynikać może z różnic we współczynnikach podziału i współczynnikach dyfuzji, jak również z różnicy w szybkości międzyfazowych procesów ekstrakcji lub reekstrakcji.



Rys.11. Model przedziałowy konkurencyjnego transportu przeniósłnikowego kationów dwuwartościowych A²⁺ i B²⁺ [H1].



Rys.12. Model sieciowy konkurencyjnego transportu przeniósłnikowego kationów dwuwartościowych A²⁺ i B²⁺ [H1].

W celu ustalenia wpływu wymienionych parametrów na efekt separacji spowodowanej niestacjonarnymi warunkami transportu, opracowany został teoretyczny model konkurencyjnego transportu przeniósłnikowego kationów dwuwartościowych [H1], którego model przedziałowy oraz sieciowy przedstawiono na Rys.11 i 12.

Model zastosowano do przewidywania zmian strumieni i selektywności w czasie, jako parametrów zależnych od szybkości reakcji oraz współczynników dyfuzji przeniósłnika (w postaci wolnej i kompleksów z transportowanymi kationami). W celu uwydatnienia kinetycznego źródła separacji, obliczenia przeprowadzone zostały przy założeniu takiej samej wartości stałej równowagi reakcji wymiany jonów. Obliczenia modelowe przeprowadzone dla różnych zestawów parametrów (współczynniki dyfuzji, stałe kinetyczne reakcji ekstrakcji i reekstrakcji) wykazały, że efektywna

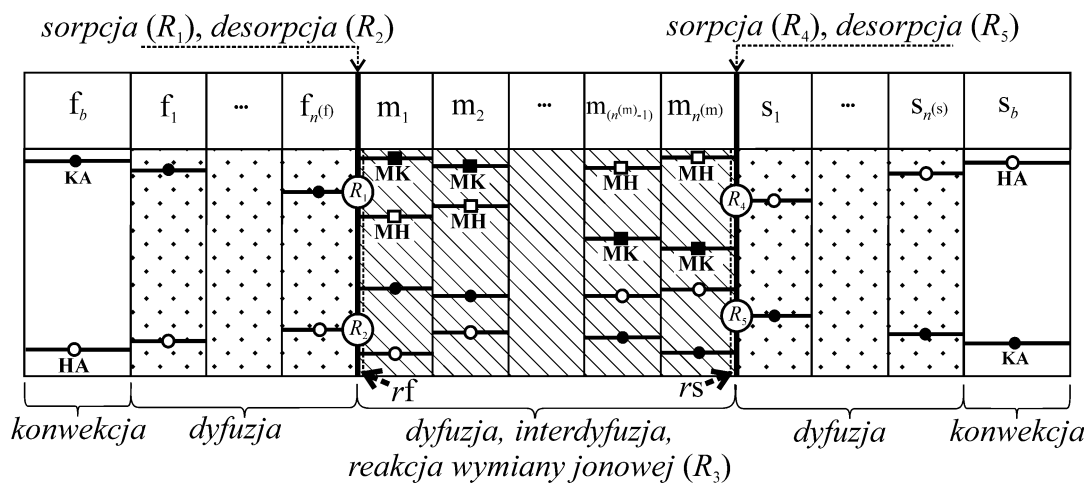
separacja możliwa jest jedynie w układzie działającym w warunkach niestacjonarnych, w którym występują znaczne różnice w wartościach stałych kinetycznych reakcji ekstrakcji.

Dializa Donnana [H7]

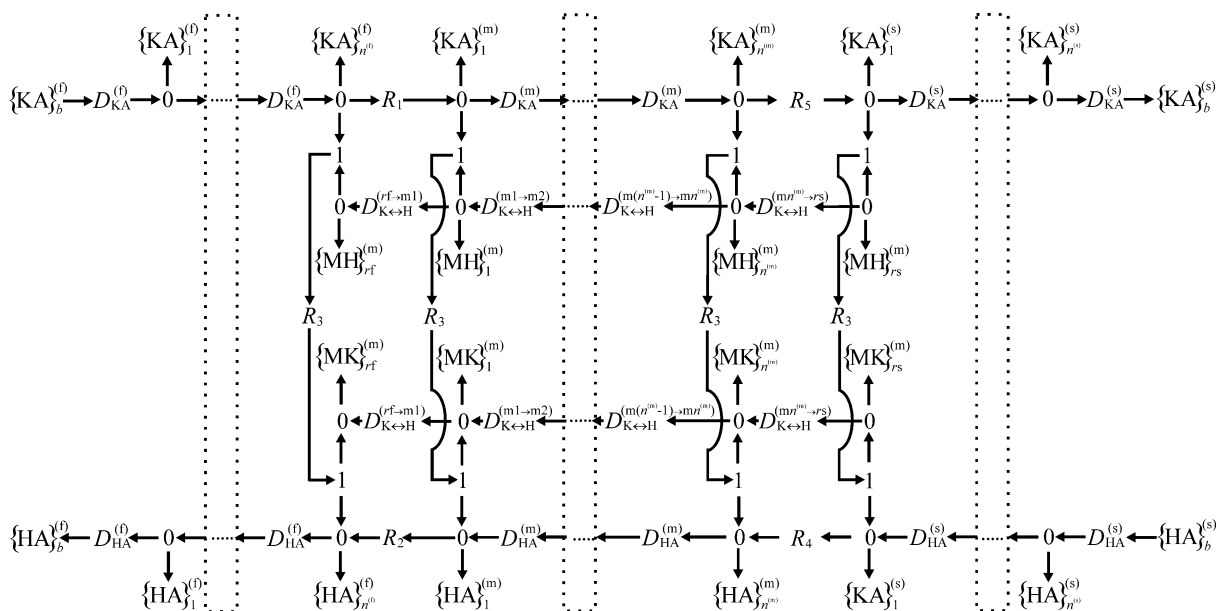
Bezprądowy, sprzężony transport jonów (przeciwtransport) w membranie jonowymiennej nazywany jest interdyfuzją. Ze względu na charakterystyczny stan końcowy transportu, okreśłany również jako dializa Donnana (DD). Do opisu kinetyki transportu jonów w DD stosowanych jest wiele modeli matematycznych, w których najczęściej wykorzystywane jest równanie Nernsta-Plancka [31-35]. Większość tych modeli zakłada pseudostacjonarność transportu co prowadzi do liniowych profili stężeniowych w membranie. Jedynie dwie prace [36, 37] dotyczą opisu DD, w którym rozpatrywany jest transport niestacjonarny. Niewiele prac poświęcono także modelom uwzględniającym, zaobserwowany w eksperymentach, osmotyczny transport wody.

Rezultaty wcześniejszych moich badań [H1, H3-H5] oraz wyniki innych autorów [10-13] wskazują, że do opisu sprzężonych procesów dyfuzyjno-wymiennych z powodzeniem zastosowana może być termodynamiczna analiza sieciowa (TAS), która pozwala w prosty sposób łączyć typowe dla nich zjawiska dyfuzyjne i reakcyjne.

W przypadku termodynamiczno-sieciowego modelu DD, oprócz dyfuzji przez warstwy wodne i membranę wyrażonej I prawem Ficka, należy wziąć pod uwagę wszystkie zjawiska zachodzące w rzeczywistych jonowymiennych membranach polimerowych, takie jak: sorpcja elektrolitu (opisana izotermą sorpcji Glueckaufa, oraz równaniem kinetycznym odwracalnej reakcji pierwszego rzędu), krętość dróg dyfuzji (scharakteryzowana teorią perkolacji), reakcja wymiany jonowej (przedstawiona równaniem kinetycznym odwracalnej reakcji dwucząsteczkowej), interdyfuzja w membranie (wyrażona równaniem Nernsta-Plancka), oraz osmotyczny transport wody (opisany uproszczonym równaniem wynikającym z prawa van't Hoffa). Analiza fenomenologicznego modelu dializy Donnana na przykładzie transportu jonów K^+ , prowadzi do odpowiedniego modelu przedziałowego (Rys. 11) oraz modelu sieciowego (Rys.12).



Rys.11. Model przedziałowy dializy Donnana [H7]. rf, rs – warstwy reakcyjne.



Rys.12. Model sieciowy dializy Donnana [H7]. Powtarzające się elementy grafów dyfuzji w warstwach wodnych oraz dyfuzji i interdyfuzji w membranie zaznaczono liniami przerywanymi.

Model matematyczny, w postaci odpowiednich równań różniczkowych wynikający z analizy modelu sieciowego rozwiązano numerycznie, stosując literaturowe lub eksperymentalnie wyznaczone wartości parametrów fizykochemicznych oraz parametry operacyjne charakteryzujące analizowany układ. Obliczenia potwierdziły, że opracowany model prawidłowo przewiduje nie tylko zależne od czasu stężenia kationów w roztworach wodnych, ale także zmiany objętości spowodowane osmotycznym transportem wody.

Dzięki obliczeniom, możliwe było także zidentyfikowanie zjawiska powodującego spadek stężenia transportowanego kationu w roztworze odbierającym. Przeprowadzone symulacje jednoznacznie wskazują, że obniżenie efektywności DD wynika głównie z osmotycznego transportu wody i w znacznie mniejszym stopniu z niewymiennej sorpcji elektrolitu do membrany. Jednocześnie stwierdzono, że za obserwowany powrotny strumień jonów K^+ z roztworu odbierającego do roztworu zasilającego, odpowiedzialny jest proces interdyfuzji oraz dyfuzji zabsorbowanego do membrany elektrolitu.

W celu oszacowania zdolności modelu do przewidywania właściwości transportowych DD przeprowadzono obliczenia, w których stężenie kwasu w roztworze odbierającym zmieniane było w zakresie od 0,01 do 1M. Uzyskano typowe dla DD hiperboliczne zależności pomiędzy strumieniem maksymalnym a stężeniem kwasu w roztworze odbierającym. Przeprowadzone badania eksperymentalne DD, w których zastosowano różne stężenia H_2SO_4 lub HNO_3 w roztworze odbierającym, potwierdziły wysoką zdolność predykcyjną opracowanego modelu. Niewielkie różnice pomiędzy wartościami wyznaczonymi z modelu (większe) a wartościami eksperymentalnymi (mniejsze) można zinterpretować zjawiskiem opisanym we wcześniejszej pracy [H3], zgodnie z którym heterogeniczność membrany i związane z tym zróżnicowanie lokalnych współczynników dyfuzji (nieuwzględnione w modelu DD) prowadzi do zmniejszenia efektywności działania układu czyli strumieni maksymalnych.

Przedstawiony model posłużył także do weryfikacji założeń o liniowości profili stężeniowych w roztworach wodnych i w membranie. Wyznaczone profile stężeniowe dla różnych czasów transportu wskazują, że prawie liniowe zależności obserwuje się jedynie w wodnych warstwach dyfuzyjnych. W przypadku membrany jonowymiennej i krótkich czasów transportu, profile stężeniowe są nieliniowe. Obserwacje te są zgodne z wnioskami zaprezentowanymi przez innych autorów [36], którzy stwierdzili, że w przypadku niskiego stężenia soli w roztworze zasilającym (poniżej 0,01M) kinetykę transportu należy opisać za pomocą stanu niestacjonarnego.

Chemometryczne metody opisu pertrakcji [H2]

Efektywność pertrakcji, szczególnie w przypadku mechanizmu rozpuszczania-dyfuzji, w dużym stopniu zależy od rodzaju rozpuszczalnika organicznego stosowanego jako membrana ciekła. Jego prawidłowy wybór przyczynić się może zarówno do wzrostu efektywności jak i selektywności transportu. Zwykle do opisu właściwości rozpuszczalnika stosowane są takie wielkości fizykochemiczne jak: gęstość, lepkość, polarność, stała dielektryczna itp. [38-44]. Do opisu wpływu rozpuszczalnika organicznego na wielkości fizykochemiczne takie jak stała podziału, stała dimeryzacji i dysocjacji zastosować można także model Kamleta-Tafta [43, 44]. Oprócz typowych parametrów fizykochemicznych oraz parametrów modelu Kamleta-Tafta, cechy substancji mogą zostać scharakteryzowane za pomocą teoretycznie wyliczonych deskryptorów molekularnych (wielkości liczbowe obliczane matematycznie w sposób jednoznaczny z grafu opisującego cząsteczkę). Deskryptory molekularne stosowane są w chemii w badaniu ilościowej zależności pomiędzy strukturą i aktywnością (QSAR), strukturą i właściwościami (QSPR) oraz strukturą i parametrami retencji chromatograficznej (QSRR) związków chemicznych [45,46]. Deskryptory molekularne nie znalazły do tej pory szerokiego zastosowania w opisie właściwości transportowo-separacyjnych układów membranowych, a przykłady ich zastosowania dotyczą wyłącznie permeacji gazowych węglowodorów i alkoholi przez membrany [47] oraz sorpcji i permeacji substancji organicznych w odwróconej osmozie [48].

W publikacji [H2] przedstawiłem zarówno typowe sposoby opisu wpływu rozpuszczalnika organicznego na efektywność pertrakcji kwasu benzoowego wyrażonej strumieniem maksymalnym, jak również sposób alternatywny, w którym do opisu właściwości rozpuszczalnika organicznego zastosowałem deskryptory molekularne. Do obliczeń wybrałem sześć wielkości fizykochemicznych (gęstość, temperatura wrzenia, temperatura topnienia, stała dielektryczna, refrakcja oraz lepkość dynamiczna) oraz sześć najczęściej stosowanych, typowych deskryptorów molekularnych (indeks Wienera, indeks Harray, indeks SPI, indeks topologiczny Gutmana, oraz indeksy wiązalności cząsteczkowej zerowego i czwartego stopnia). Wielkości fizykochemiczne oraz deskryptory molekularne skorelowane zostały z eksperymentalnie wyznaczonymi wartościami strumieni maksymalnych w układzie BLM, w którym zastosowano różne rozpuszczalniki organiczne (szereg homologiczny heksan-dodekan). W obliczeniach zastosowałem liniową regresję ważoną a zdolność predykcyjną opracowanych modeli, oceniłem na podstawie wyznaczonego współczynnika walidacji krzyżowej (Q^2). Dodatkowo zastosowałem także model Kamlet-Tafta w postaci:

$$\log J_{\max} = f(\pi^*, \alpha, \beta, \delta_H^2) \quad (3)$$

w którym δ_H^2 oznacza kwadrat parametru rozpuszczalności Hildebrandta (gęstość energii kohezji), natomiast π^* , α i β są odpowiednio bezwymiarowymi parametrami będącymi miarą stosunku polarności do polaryzowalności, zdolności protonodonorowych oraz protonoakceptorowych rozpuszczalnika.

W przypadku wielkości fizykochemicznych, wyznaczone wartości współczynnika determinacji oraz walidacji krzyżowej wskazują, że jedynie w przypadku temperatury wrzenia oraz temperatury topnienia zastosowanych jako zmienne niezależne, uzyskano modele o wystarczającej jakości dopasowania i predykcji ($R^2 > 0,96$ i $Q^2 > 0,83$). Wynikiem niewątpliwie zaskakującym, były niskie wartości R^2 i Q^2 dla modelu uwzględniającego lepkość dynamiczną, jako zmienną niezależną, pomimo tego, że właśnie ta wielkość jest często stosowana do opisu wpływu rozpuszczalnika na efektywność transportu [49].

Zastosowanie wybranych deskryptorów molekularnych jako zmiennych niezależnych prowadzi do zależności liniowych o wysokich wartościach współczynnika determinacji ($R^2 > 0,97$) oraz walidacji krzyżowej ($Q^2 > 0,96$). Jedynie dla jednego deskryptora molekularnego (indeks Wienera) uzyskałem niską wartość współczynnika walidacji krzyżowej ($Q^2 = 0,74$).

Przeprowadzone badania wykazały, że najlepszym sposobem opisu wpływu rozpuszczalnika organicznego na efektywność pertrakcji jest zastosowanie deskryptorów molekularnych, jako zmiennych opisujących właściwości membrany ciekłej. Niewątpliwą zaletą tego typu modeli w

porównaniu do modeli wykorzystujących parametry fizykochemiczne jest możliwość teoretycznego obliczenia dowolnego deskryptora molekularnego bez konieczności przeprowadzania dodatkowych eksperymentów.

Chemometryczne metody opisu pertracji – wpływ wybranych parametrów operacyjnych [H6]

Przeprowadzone badania wskazują [H2, H4], że oprócz rodzaju rozpuszczalnika organicznego, na efektywność transportu zachodzącego zgodnie z mechanizmem rozpuszczania-dyfuzji wpływają mogą inne parametry operacyjne takie jak: stężenie substancji w roztworze zasilającym oraz objętość membrany ciekłej. Ilościowy opis wpływu różnych parametrów na efektywność pertracji możliwy jest poprzez zastosowanie odpowiedniego modelu wynikającego z fizykochemii procesu [16, 50, 51]. W przypadku tego typu modeli wymagana jest znajomość wielu wielkości fizykochemicznych takich jak: współczynniki dyfuzji, grubość warstw dyfuzyjnych, współczynniki podziału oraz stałe szybkości procesu ekstrakcji i reekstrakcji. Często jednak dostępność tych danych jest ograniczona a eksperymentalne ich wyznaczenie jest trudne i wymaga często zastosowania różnych procedur adjustacji [52]. Zwykle w modelach takich uwzględnia się wpływ tylko jednego parametru (zmiennej) na efektywność procesu. Dodatkowo postać uzyskanych równań zależy od zastosowanych w modelu założeń, np.: transport limitowany dyfuzją lub reakcją, stan ustalony transportu, liniowe gradienty stężeń, itp.

Alternatywnym sposobem opisu równoczesnego wpływu wielu parametrów na analizowany proces, jest zastosowanie empirycznych modeli chemometrycznych. Sposób konstruowania takich modeli oparty jest na matematycznej analizie wyników eksperymentów, która stanowi część procedury badawczej nazywanej analizą powierzchni odpowiedzi (RSM - *Response Surface Methodology*) [53]. Zgodnie z metodologią RSM, dane służące do identyfikacji współczynników modelu regresyjnego powinny pochodzić z odpowiednio zaplanowanych eksperymentów.

W badaniach przedstawionych w pracy [H6] zastosowałem metodologię analizy powierzchni odpowiedzi do budowy modeli regresyjnych opisujących wpływ wybranych parametrów na strumień maksymalny. Jako zmienne wybrałem: początkowe stężenie kwasu benzoowego w roztworze zasilającym, objętość membrany ciekłej oraz rodzaj rozpuszczalnika organicznego (opisany za pomocą deskryptorów molekularnych). W odróżnieniu od metody RSM, w której najczęściej stosowanymi planami eksperymentalnymi są plany Boxa-Behnkena oraz centralne plany kompozycyjne, w swoich badaniach zastosowałem plan czynnikowy dwupoziomowy (2^m , m -oznacza liczbę zmiennych).

Eksperymentalne wartości strumieni maksymalnych posłużyły mi do wyznaczenia regresyjnych modeli liniowych z członami interakcyjnymi (iloczyny poszczególnych zmiennych niezależnych) o ogólnej postaci:

$$J_{\max} = a_0 + a_1 c_{f_0} + a_2 MD + a_3 V_{LM} + a_4 c_{f_0} MD + a_5 c_{f_0} V_{LM} + a_6 MD V_{LM} + a_7 c_{f_0} MD V_{LM} \quad (4)$$

w którym c_{f_0} oznacza początkowe stężenie kwasu benzoowego w roztworze zasilającym, MD – deskryptor molekularny, V_{LM} – objętość membrany ciekłej.

W celu wyeliminowania z modelu zmiennych nieistotnych zastosowałem metodę selekcji wstecznej. Uzyskane w ten sposób empiryczne równania regresji charakteryzują się wysokimi wartościami współczynników determinacji ($R^2 > 0,99$). Przeprowadzona walidacja wskazuje natomiast na bardzo wysokie zdolności prognostyczne opracowanych modeli.

Wyznaczone z modeli chemometrycznych nachylenie regresji prostej (*simple slope*) porównać można z uproszczonym równaniem wynikającym z I prawa Ficka i opisującym transport zachodzący zgodnie z mechanizmem rozpuszczania-dyfuzji:

$$J = K_{ov} \frac{c_{f_0}}{1000} \quad (5)$$

w którym J oznacza strumień w stanie stacjonarnym, a K_{ov} – całkowity współczynnik przenikania masy. Prowadzi to do zależności przedstawiającej wpływ rodzaju rozpuszczalnika organicznego oraz

objętości membrany ciekłej na pozorny współczynnik przenikania masy (K_{app}). W przypadku zastosowania indeksu wiązalności cząsteczkowej czwartego rzędu (${}^4\chi$), równanie takie zapisać można w następującej postaci:

$$K_{app}=1,984\times 10^{-4} - 5,87\times 10^{-7}\times V_{LM} - 5,34\times 10^{-5}\times {}^4\chi + 1,77\times 10^{-7}\times V_{LM}\times {}^4\chi \quad (5)$$

Weryfikację poprawności tej zależności uzyskałem poprzez porównanie obliczonej wartości pozornego współczynnika przenikania masy z wartością K_{ov} wyznaczoną z klasycznego modelu transportu dyfuzyjnego uwzględniającego warstwy dyfuzyjne i stan stacjonarny transportu [54].

Uproszczenie modelu termodynamiczno sieciowego [H9]

Przeprowadzone przeze mnie obliczenia numeryczne i badania eksperymentalne wskazują, że do opisu transportu w różnych układach membranowych zastosowane mogą być zarówno modele termodynamiczno-sieciowe [H3-H5, H7, H8] jak i modele chemometryczne [H2, H6].

Modele termodynamiczno-sieciowe uwzględniają dostępną wiedzę dotyczącą fizykochemii procesu i przewidują odpowiedzi obiektu (układu membranowego) bez konieczności adjustacji (dopasowywania) parametrów. Mogą zatem z powodzeniem służyć do przewidywania wpływu parametrów operacyjnych na wielkości charakteryzujące efektywność i selektywność transportu. Z drugiej strony modele chemometryczne i związana z nimi metoda analizy powierzchni odpowiedzi, prowadzi do stosunkowo prostych zależności opisujących wpływ wielu parametrów (zmiennych wejściowych) na wyniki (odpowiedź obiektu) w postaci modeli regresyjnych. W związku z tym głównym celem kolejnej pracy [H9] było opracowanie i zweryfikowanie algorytmu służącego do transformacji szczegółowego i złożonego modelu fizykochemicznego (termodynamiczno-sieciowego modelu dializy Donnana) do wygodnego w praktycznym stosowaniu empirycznego modelu chemometrycznego. Zaproponowaną w pracy metodologię podzielić można na 9 etapów:

- 1) Wybór zmiennych wejściowych i wyjściowych do modelu regresji
- 2) Wybór planów doświadczalnych
- 3) Symulacja procesu za pomocą modelu termodynamiczno-sieciowego
- 4) Dopasowanie modelu regresyjnego
- 5) Analiza wariancji i walidacja
- 6) Walidacja eksperymentalna
- 7) Wybór najlepszego modelu regresyjnego
- 8) Identyfikacja i eliminacja zmiennych nieistotnych
- 9) Zastosowanie ostatecznego modelu regresyjnego

Część wymienionych wyżej etapów (1,2,4,5) jest identyczna z metodologią używaną w analizie powierzchni odpowiedzi. Zasadniczą różnicą jest możliwość równoczesnego zastosowania wielu planów doświadczeń oraz zastąpienie rzeczywistych badań eksperymentalnych obliczeniami numerycznymi. Identyfikacja zmiennych nieistotnych i ich fizykochemiczna interpretacja jest również elementem, który nie występuje w typowej analizie powierzchni odpowiedzi.

Wybór zmiennych wejściowych (zmiennych niezależnych) do modelu regresji a tym samym parametrów wejściowych modelu termodynamiczno sieciowego jest kluczowy i wynika z analizy fizykochemii badanego procesu. W przypadku analizowanej dializy Donnana przyjąłem, że spośród wielu parametrów operacyjnych i wielkości fizykochemicznych, najważniejszymi czynnikami są: początkowe stężenie soli w roztworze zasilającym i kwasu w roztworze odbierającym, współczynniki dyfuzji kwasu i soli w membranie i roztworach wodnych oraz stała k_G (stała Glueckaufa) i z (współczynnik niejednorodności) opisujące sorpcję niewymienną elektrolitu do membrany (łącznie 10 zmiennych). Jako zmienne wyjściowe (wyniki symulacji modelu termodynamiczno-sieciowego a jednocześnie zmienne zależne w analizie regresji) zastosowałem różne wielkości opisujące efektywność transportu, takie jak: strumień maksymalny (J_{max}) oraz maksymalne stężenie transportowanych kationów w roztworze odbierającym ($c_{max}^{(s)}$), minimalne stężenie

transportowanych kationów w roztworze zasilającym ($c_{\min}^{(f)}$) oraz maksymalny współczynnik odzyskania (RF_{\max}).

„Eksperymenty modelowe” zaplanowałem zgodnie z planem Boxa-Behnkena i centralnym planem kompozycyjnym, czyli najczęściej stosowanymi w analizie powierzchni odpowiedzi planami doświadczeń. Zgodnie z tymi planami, przeprowadziłem obliczenia modelowe, które posłużyły do wyznaczenia wielkości opisujących efektywność transportu (odpowiedzi obiektu).

Wartości zmiennych niezależnych (10 zmiennych) oraz odpowiedzi obiektu (4 zmienne) posłużyły do wyznaczenia równań regresyjnych. Do usunięcia zmiennych nieistotnych zastosowałem metodę selekcji wstecznej. W celu ustalenia zdolności predykcyjnej wyznaczonych modeli regresyjnych, zastosowałem metodę walidacji krzyżowej (Q^2_{cv}) oraz walidacji zewnętrznej (Q^2). Wyniki przeprowadzonych obliczeń wskazują, że jakość modeli regresyjnych zależy zarówno od rodzaju zastosowanego planu doświadczeń jak również od rodzaju zmiennej zależnej (odpowiedzi obiektu) a wybór najlepszego modelu powinien odbywać się wyłącznie na podstawie wyliczonej wartości współczynnika walidacji zewnętrznej (Q^2).

Zaproponowana metoda umożliwi także ustalenie istotności statystycznej poszczególnych współczynników w równaniu regresji a tym samym wpływu poszczególnych parametrów operacyjnych i wielkości fizykochemicznych na efektywność dializy Donnana. Przeprowadzone obliczenia wskazują, że takie wielkości jak: początkowe stężenie soli w roztworze zasilającym i stężenie kwasu w roztworze odbierającym oraz współczynniki dyfuzji kwasu i soli w membranie mają istotny wpływ na wartości J_{\max} , $c_{\max}^{(s)}$ i $c_{\min}^{(f)}$. W przypadku RF_{\max} jedynie początkowe stężenie soli w roztworze zasilającym i początkowe stężenie kwasu w roztworze odbierającym są istotne statystycznie. W badanym układzie niewymienna sorpcja elektrolitu do membrany (opisana wartościami k_G i z) oraz dyfuzja kwasu i soli w roztworach wodnych nie mają istotnego wpływu na efektywność transportu. Przedstawiona analiza istotności poszczególnych współczynników w modelach regresyjnych potwierdza ogólne właściwości dializy Donnana wskazujące, że głównymi czynnikami wpływającymi na transport są: interdyfuzja w membranie oraz początkowe stężenie soli w roztworze zasilającym i kwasu w roztworze odbierającym.

Wyniki przeprowadzonych badań wskazują, że doświadczenia” numeryczne symulujące przebieg procesów transportowych pozwalają na ocenę wpływu poszczególnych parametrów układu wynikających z fizykochemii procesu, konfiguracji układu membranowego i wybranych parametrów operacyjnych. Mogą być one zaplanowane zgodnie z regułami chemometrii w taki sposób, aby możliwe było dalej sformułowanie prostszych empirycznych modeli pozwalających przewidywać ilościowo efektywność transportu membranowego.

Podsumowanie badań

Opracowywanie nowych metod teoretycznego opisu i analizowania efektywności membran w procesach transportu i separacji różnych substancji należy do zadań podstawowych. W dużym stopniu zadania takie mogą być rozwiązane poprzez modelowanie fizykochemiczne i dalej symulację numeryczną działania membran bez konieczności wykonywania kosztownych i długotrwałych doświadczeń. Istotną zaletą symulacji numerycznej jest możliwość bardzo dokładnego prześledzenia zmian zachodzących w układzie w sposób dyskretny (lub lokalny). W ten sposób możliwe jest również badanie procesów zachodzących bardzo powoli lub bardzo szybko, z oczywistych powodów sprawiających trudności doświadczalne.

Głównymi osiągnięciami (elementami nowości naukowej) cyklu dziewięciu prac stanowiących podstawę mojego wniosku, będącymi jednocześnie wkładem do dyscypliny, było:

- 1) opracowanie nowych predykcyjnych modeli termodynamiczno-sieciowych wybranych procesów membranowych.
- 2) opracowanie chemometrycznych modeli służących do przewidywania właściwości transportowych układów membranowych, w których do opisu wpływu rozpuszczalnika organicznego na efektywność transportu, zastosowano deskryptory molekularne.

- 3) opracowanie nowej metody służącej do transformacji szczegółowego i złożonego modelu fizykochemicznego (termodynamiczno-sieciowego) do wygodnego w praktycznym stosowaniu empirycznego modelu chemometrycznego. Metodyka ta umożliwiła konwersję modelu z jednoczesną identyfikacją i eliminacją zmiennych nieistotnych, czyli parametrów niemających wpływu na proces.

Rezultaty przeprowadzonych badań wskazują, że do tworzenia predykcyjnych modeli transportu substancji przez membrany, w tym pertracji przez membrany ciekłe oraz transportu jonów w dializie Donnana, zastosowana może być termodynamiczna analiza sieciowa. Pozwala ona w prosty sposób łączyć typowe dla nich zjawiska dyfuzyjne i reakcyjne bez ograniczeń dotyczących stacjonarności lub niestacjonarności transportu. Modele termodynamiczno-sieciowe uwzględniające wszystkie procesy zachodzące w trakcie transportu oraz wyznaczające stężenie substancji w każdym zdefiniowanym miejscu i czasie dostarczają dodatkowych przydatnych informacji niedostępnych bezpośrednio z badań eksperymentalnych (np. czasowa ewolucja profili stężeniowych w membranie, stopień osiągnięcia równowagi na granicy faz), mających znaczący aspekt poznawczy.

Najważniejszymi efektami naukowymi wynikającymi bezpośrednio z prac dotyczących modeli termodynamiczno-sieciowych było:

- ustalenie optymalnej ilości subwarstw dyfuzyjnych w membranie prowadzących do oszacowania współczynnika dyfuzji substancji w membranie jak również strumieni stacjonarnych z dokładnością bliską 100%,
- opracowanie modelu pertracji zachodzącej zgodnie z mechanizmem rozpuszczania-dyfuzji,
- zaproponowanie empirycznego równania opisującego zależność strumieni maksymalnych od objętości membrany ciekłej ($\log J_{\max} = f(\log V^{(m)})$), które może służyć do standaryzacji wyników uzyskanych w różnych układach BLM,
- opracowanie modelu pertracji substancji organicznej z jednoczesną reakcją neutralizacji transportowanej substancji zachodzącą w roztworze odbierającym,
- opracowanie modelu dializy Donnana z uwzględnieniem osmotycznego transportu wody.

Opracowane modele oprócz znaczenia poznawczego mają również znaczenie praktyczne i służyć mogą do przewidywania właściwości transportowo-separacyjnych układów membranowych oraz optymalizacji ich działania. Jednocześnie przeprowadzane badania eksperymentalne stanowią nieodzowny element weryfikacji wyników modelowania numerycznego prostych i złożonych procesów membranowych i umożliwiają wyznaczenie podstawowych wielkości fizykochemicznych w sposób dotychczas nieosiągalny.

Uzyskane wyniki wskazują również, że różne deskryptory molekularne mogą być stosowane w analizie QSPR (*Quantitative Structure-Property Relationship*) procesu pertracji. Deskryptory molekularne mogą być także łączone we wspólne równanie korelacyjne opisujące wpływ wielu czynników (parametrów operacyjnych) na efektywność pertracji. Stwierdzono, że na podstawie wyznaczonych równań regresji przewidzieć można także wartości strumienia maksymalnego w układach, w których zastosowano inne, zbliżone budową (np. rozgałęzione alkany) rozpuszczalniki organiczne. Modele empiryczne opracowane wyłącznie na podstawie wyników odpowiednio zaplanowanych eksperymentów mogą być zastosowane do przewidywania wpływu różnych parametrów operacyjnych na efektywność pertracji. Wyniki potwierdziły także możliwość fizykochemicznej interpretacji współczynnika nachylenia, jako wartości pozornego współczynnika przenikania.

Nowatorskim rozwiązaniem wynikającym bezpośrednio z przeprowadzonych badań było opracowanie nowej metody służącej do transformacji szczegółowego i złożonego modelu fizykochemicznego (modelu termodynamiczno-sieciowego), do empirycznego modelu chemometrycznego, z jednoczesną identyfikacją i eliminacją zmiennych (parametrów modelu), które nie posiadają istotnego wpływu na analizowany proces. W zaproponowanej metodzie, rzeczywiste eksperymenty transportu jonów w dializie Donnana, zastąpione zostały symulacjami numerycznymi. Zastosowanie chemometrycznych metod planowania doświadczeń oraz poszukiwania empirycznych modeli umożliwia uproszczenie opisu matematycznego i wyznaczenie odpowiednich współczynników

wielokrotnej regresji liniowej lub nieliniowej przy zastosowaniu minimalnej liczby pomiarów. Taki sposób postępowania stanowi ilustrację idei transformacji szczegółowego i złożonego modelu fizykochemicznego do wygodnego w praktycznym stosowaniu modelu chemometrycznego. Należy podkreślić, że opracowana nowa metoda wykorzystana może być do przewidywania właściwości transportowo-separacyjnych zarówno w procesie dializy Donnana jak również w innych procesów membranowych takich jak: pert racja, odwrócona osmoza, elektrodializa, ekstrakcja membranowa itp.

Badania przedstawione w prezentowanym cyklu prac wskazują, że numeryczne metody symulacyjne w połączeniu z metodami chemometrycznymi otwierają nowe możliwości w dziedzinie badań procesów dyfuzyjno-reakcyjnych zachodzących w układach membranowych i stanowią wkład do nowej, rozwijającej się dziedziny nauki, którą jest chemometria membran i procesów membranowych.

5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo - badawczych

W 1991 roku rozpocząłem 5 letnie studia magisterskie na Wydziale Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu. W 1996 roku po obronie pracy magisterskiej pt. Wydzielanie metali z roztworów i odpadów pogałwanicznych w hybrydowym układzie membranowym, wykonanej pod kierunkiem prof. dra hab. Romualda Wódzkiego, rozpocząłem studia doktoranckie. Przedmiotem moich badań były procesy membranowe takie jak dializa dyfuzyjna, dializa Donnana, dializa neutralizacyjna, membrany ciekłe oraz układy hybrydowe wykorzystujące membrany jonowymienne, które zastosować można do odzyskiwania jonów metali z roztworów wodnych. Po uzyskaniu stopnia doktora nauk chemicznych nadal kontynuowałem tematykę związaną z układami wielomembranowymi a opracowane rozwiązania zgłoszone były do Urzędu Patentowego, uzyskując po pewnym czasie ochronę patentową:

- Wódzki R., **Szczepański P.**, Świątkowski M., Układ urządzeń do membranowej separacji metali, opis patentowy PL nr 193024, Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej, 2007.
- Wódzki R., **Szczepański P.**, Sposób i układ urządzeń do separacji metali z płynów przemysłowych, zwłaszcza pogałwanicznych, opis patentowy PL nr 194514, Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej, 2007
- Wódzki R., **Szczepański P.**, Szczepańska G., Układ urządzeń do membranowej separacji metali z rozcieńczonych roztworów wodnych, opis patentowy PL nr 198172, Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej, 2008.

W latach 1998 do 2001 byłem głównym wykonawcą projektu badawczego finansowanego przez Komitet Badań Naukowych, pt. „Nowe zintegrowane układy membranowe z przenośnikami makrocząsteczkowymi”, nr.: 3 T09A 107 14, kierownik – prof. dr hab. Romuald Wódzki. W ramach projektu prowadziłem badania właściwości transportowych i separacyjnych prostych (dializa Donnana, membrany ciekłe) oraz złożonych układów membranowych t.j. wielomembranowego układu hybrydowego (MHS – *multimembrane hybrid system*), zintegrowanego układu wielomembranowego (połączenie dializy Donnana z MHS) oraz układu funkcjonującego jako kombinacja dwóch równolegle działających wielomembranowych układów hybrydowych (d-MHS). Rezultaty badań związane z tą tematyką zostały opublikowane w następujących pracach:

- Wódzki R., **Szczepański P.**, Pawłowski M., 1999, Recovery of metals from electroplating waste solutions and sludge: comparison of Donnan dialysis and pertraction technique, *Pol. J. Environ. Stud.*, 8, 115-128.
- Wódzki R., **Szczepański P.**, 2000, Coupled membrane processes and their biomimetic fundamentals, *Chem. Pap.*, 54, 430-436.
- Wódzki R., **Szczepański P.**, 2001, Treatment of electroplating rinse solution by continuous membrane extraction and diffusion dialysis, *Pol. J. Environ. Stud.*, 10, 101-111.

- Wódzki R., **Szczepański P.**, 2001, Integrated process of Donnan dialysis and pertraction in a multimembrane hybrid system, *Sep. Purif. Technol.*, 22-23, 697-706.
- Wódzki R., **Szczepański P.**, 2002, Integrated hybrid membrane systems-membrane extraction and pertraction coupled to a pervaporation process, *J. Membr. Sci.*, 197, 297-308.
- Wódzki R., **Szczepański P.**, 2005, Simultaneous recovery and separation of Zn²⁺ and Cu²⁺ in hybrid membrane systems, *Sep. Purif. Technol.*, 41, 289-297.

W okresie po 2004 roku prowadziłem również badania transportu i separacji kwasów karboksylowych w zależności od zastosowanego rozpuszczalnika organicznego w membranie ciekłej. Część wyników eksperymentalnych wykorzystałem w dwóch publikacjach stanowiących podstawę postępowania habilitacyjnego [H2, H6]. Natomiast pozostałe wyniki posłużyły do eksperymentalnej weryfikacji klasycznego modelu transportu dyfuzyjnego kwasu benzoowego przez grubowarstwową membranę ciekłą. W modelu opracowanym wspólnie z prof. Stanisławem Koterem uwzględnione zostały warstwy dyfuzyjne tworzące się podczas transportu przy granicy faz, dysocjacja kwasu w fazie wodnej oraz jego dimeryzacja w fazie organicznej. Przyjęto również liniową zależność współczynnika podziału od stężenia kwasu w fazie wodnej. Rozwiązanie układu równań uzyskano przy założeniu stanu stacjonarnego. Rezultaty przeprowadzonych badań i obliczeń opublikowałem w dwóch wspólnych pracach:

- Koter S., **Szczepański P.**, 2011, Modeling of diffusive transport of benzoic acid through a liquid membrane, *Chem. Pap.*, 65, 584-595.
- **Szczepański P.**, Koter S., 2011, Diffusive transport of benzoic acid through an agitated bulk liquid membrane, *Sep. Sci. Technol.*, 46, 2465-2472.

Dodatkowo klasyczne modele wykorzystujące równanie Nernsta-Plancka oraz równanie Ficka zastosowane zostały do opisu pertraktacji kationów kadmu przez grubowarstwową membranę ciekłą w której jako przenośnik użyty został kwas di-(2-etyloheksylo)fosforowy:

- Koter S., **Szczepański P.**, Mateescu M., Nechifor G., Badalau L., Koter I., 2013, Modeling of the cadmium transport through a bulk liquid membrane., *Sep. Purif. Technol.*, 107, 135-143.

Od 2010 do 2013 roku w ramach współpracy z prof. Gheorhe Nechiforem (Politehnica University of Bucharest, Rumunia), byłem opiekunem naukowym 9 doktorantów odbywających staże na Wydziale Chemii w Katedrze Chemii Fizycznej i Fizykochemii Polimerów. Efektem współpracy było opublikowanie 7 artykułów dotyczących transportu i separacji p-nitrofenolu, jonów Cr³⁺, Zn²⁺, Mn²⁺, oraz Cd²⁺ przez grubowarstwowe membrany ciekłe oraz wielomembranowy układ hybrydowy:

- **Szczepański P.**, Diaconu I., 2012, Transport of p-nitrophenol through an agitated bulk liquid membrane, *Sep. Sci. Technol.*, 47, 1725-1732.
- Pacurariu L., Mateescu M., **Szczepański P.**, Danciulescu V., Nechifor A.C., 2013, Removal of Cr³⁺ from waste solution by a bulk liquid membrane and ion-exchange membrane Nafion 117, *Rev. Chim. - Bucharest*, 64, 680-683.
- Dorca O., **Szczepański P.**, Panait V.I., Tanczos Sz.-K., Raducu A., Orbeci C., 2013, Transport and separation of Zn(II)/Mn(II) in a multimembrane hybrid system (MHS), *Rev. Chim. - Bucharest*, 64, 946-950.
- Olteanu Ch., **Szczepański P.**, Orbeci C., Lica C.G., Costache L.N., Diaconu I., 2013, Study of the transport of chromium, manganese and zinc through bulk liquid membrane using D2EHPA and Cyanex 301 as a carrier, *Rev. Chim. - Bucharest*, 64, 925-929.
- Koter S., **Szczepański P.**, Mateescu M., Nechifor G., Badalau L., Koter I., 2013, Modeling of the cadmium transport through a bulk liquid membrane., *Sep. Purif. Technol.*, 107, 135-143.

- Costache L.N., **Szczepański P.**, Olteanu Ch., Lica C.G., Teodorescu S., Orbeci C., 2014, Bulk liquid membrane separation of different cations using D2EHPA and Cyanex 302 as carriers, *Rev. Chim. - Bucharest*, 65, 26-32.
- **Szczepański P.**, Tanczos S.K., Ghindeanu L.D., Wódzki R., 2014, Transport of p-nitrophenol in an agitated bulk liquid membrane system - Experimental and theoretical study by network analysis, *Sep. Purif. Technol.*, 132, 616-626.

Wyniki badań zostały także przedstawione na 2 międzynarodowych konferencjach naukowych w postaci 5 prezentacji.

W 2014 roku nawiązałem współpracę z prof. Alexandre Chagnes (University of Lorraine, Nancy, Francja). W kierowanym przez niego laboratorium, prowadzona jest synteza nowych ekstrahentów, które zastosować można w separacji kationów takich jak: Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} [55] jak również jonów uranowych [56]. Jednym z parametrów fizykochemicznych wpływającym na współczynnik podziału i umożliwiającym oszacowanie właściwości ekstrakcyjnych nowego związku chemicznego jest jego stała dysocjacji. W przypadku nowo zsyntetyzowanych ekstrahentów, wyznaczenie K_a (lub wartości $\text{p}K_a$) jest często utrudnione ze względu na niską rozpuszczalność tych związków w wodzie i skomplikowaną metodykę. Jednocześnie do przewidywania wartości $\text{p}K_a$ zastosować można modele ilościowej zależności pomiędzy strukturą i właściwościami (QSPR, *Quantitative Structure-Properties Relationships*) wykorzystujące deskryptory molekularne. W porównaniu do metody liniowej zależności energii swobodnej (LFER, *Linear Free Energy Relationship*) oraz liniowej zależności energii solwatacji (LSER, *Linear Solvation Energy Relationship*), w których stosowane są wartości parametrów (zmiennych) wyznaczonych eksperymentalnie lub przewidywanych z innych modeli regresyjnych, w przypadku metody QSPR wszystkie deskryptory molekularne (zmiennie niezależne w modelu) obliczane są wyłącznie na podstawie budowy strukturalnej związku chemicznego. Dodatkowo, szczególnie dla nowo zsyntetyzowanych związków, przewidywanie wartości parametrów modelu LSER (zmiennych niezależnych) z odpowiednich modeli regresyjnych [43-44] może być związane z koniecznością ekstrapolacji poza tzw. zakres stosowalności (*applicability domain*) i prowadzić do błędów w oszacowywaniu tych wartości. W przypadku deskryptorów molekularnych praktycznie zawsze istnieje możliwość wyboru takich, których wartości nie wymagają przeprowadzenia ekstrapolacji. W ramach współpracy z prof. A. Chagnes opracowałem modele regresyjne służące do przewidywania wartości $\text{p}K_a$ nowo zsyntetyzowanych ekstrahentów fosforoorganicznych, w których jako zmienne niezależne zastosowałem deskryptory molekularne. W obliczeniach zastosowałem metodę liniowej regresji wielokrotnej (MLR) oraz metodę najmniejszych cząstkowych kwadratów (PLS). Uzyskane wyniki wskazują, że modele QSPR mogą służyć do przewidywania wartości $\text{p}K_a$, szczególnie w przypadku równań wyznaczanych dla zbioru uczącego, w którym wykorzystano deskryptory molekularne obliczone dla związków o zbliżonej do siebie budowie (szereg homologiczny). Wyznaczone przeze mnie modele regresyjne oraz wyznaczone za ich pomocą wartości $\text{p}K_a$ zamieszczone zostały we wspólnej publikacji:

- Omelchuk K., **Szczepański P.**, Shrotre A., Haddad M., Chagnes A., 2017, Effects of structural changes of new organophosphorus cationic exchangers on a solvent extraction of cobalt, nickel and manganese from acidic chloride media, *RSC Adv.*, 7, 5660-5668.

Literatura

- [1] Srivastava, R. C., Mehta, A., 1980, Network thermodynamic modelling of anisotropic membranes. *J. Non-Equil. Thermody.*, 5, 255-258.
- [2] González-Caballero, F., González-Fernández, C. F., Horno Montijano, J., Barrú, A. H., 1988, On the simulation of nonstationary diffusion through homogeneous membranes using network thermodynamics. *Z. Phys. Chem.-Leipzig*, 269, 1137-1146.

-
- [3] Horno, J., Castilla, J., 1994, Application of network thermodynamics to the computer simulation of non-stationary ionic transport in membranes. *J. Membr. Sci.*, 90, 173–181.
- [4] Horno, J., González-Caballero, F., Hayas, A., González-Fernández, C. F., 1990, The effect of previous convective flux on the nonstationary diffusion through membranes. Network simulation, *J. Membr. Sci.*, 48, 67–77.
- [5] Horno, J., González-Fernández, C. F., Hayas, A., González-Caballero, F. (1989). Application of network thermodynamics to the computer modelling of nonstationary diffusion through heterogeneous membranes, *J. Membr. Sci.*, 42, 1–12.
- [6] Horno, J., González-Fernández, C. F., Hayas, A., 1995, The network method for solutions of oscillating reaction-diffusion systems. *J. Comput. Phys.*, 118, 310–319.
- [7] Kargari, A., Kaghazchi, T., Sohrabi, M., Soleimani, M., 2006, Application of experimental design to emulsion liquid membrane pertraction of gold(III) ions from aqueous solutions, *Iran. J. Chem. Eng.* 3(10), 77–91.
- [8] Chimuka, L., Cukrowska, E., Soko, L., Naicker, K., 2003, Supported-liquid membrane extraction as a selective sample preparation technique for monitoring uranium in complex matrix samples, *J. Sep. Sci.*, 26, 601–608.
- [9] F. Valenzuela, J. Auspont, C. Basualto, C. Tapia and J. Sapag, Use of a surfactant liquid membrane contactor for zinc uptake from an acid aqueous effluent, *Chem. Eng. Res. Des.* 83(3) (2005) 247–255.
- [10] Oster, G., Perelson, A., Katchalsky, A., 1971, Network thermodynamics, *Nature*, 234, 393–399.
- [11] Oster, G. F., Perelson, A. S., Katchalsky, A., 1973, Network thermodynamics: dynamic modelling of biophysical systems, *Q. Rev. Biophys.*, 6, 1–134.
- [12] Peusner, L., 1986, *Studies in network thermodynamics*. Amsterdam, The Netherlands: Elsevier.
- [13] Schnakenberg, J., 1977, *Thermodynamic network analysis of biological systems*. Berlin, Germany: Springer.
- [14] Visser, H.C., Reinhoudt, D.N., de Jong, F., 1994, Carrier-mediated transport through liquid membranes, *Chem. Soc. Rev.*, 23, 75–81.
- [15] Reusch, C.F., Cussler, E.L., 1973, Selective membrane transport, *AIChE J.*, 19, 736–741.
- [16] Behr, J.P., Kirch, M., Lehn, J.M., 1985, Carrier-mediated transport through bulk liquid membranes: dependence of transport rates and selectivity on carrier properties in a diffusion-limited process, *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 241–246.
- [17] Cahn, R.P., Li, N.N., 1974, Separation of phenol from wastewater by the liquid membrane technique, *Sep. Sci. Technol.*, 9 (6), 505–519.
- [18] Prakash, P., SenGupta, A.K., 2005, Modeling Al^{3+}/H^{+} ion transport in Donnan membrane process for coagulant recovery, *Am. Ins. Chem. Eng. J.*, 51(1), 333–344.
- [19] Ring, S., Hasson, D., Shemer, H., Semiat, R., 2015, Simple modeling of Donnan separation processes, *J. Membr. Sci.*, 476, 348–355.
- [20] Chanukya, B.S., Kumar, M., Rastogi, N.K., 2013, Optimization of lactic acid pertraction using liquid emulsion membranes by response surface methodology, *Sep. Purif. Technol.*, 111, 1–8.
- [21] Romero, R., Jonsson, J., Gazquez, D., Gracia Bagur, M., Sanchez-Vinas, M., 2002, Multivariate optimization of supported liquid membrane extraction of biogenic amines from wine samples prior to liquid chromatography determination as dabsyl derivatives, *J. Sep. Sci.*, 25, 584–592.
- [22] Rajasimman, M., Sangeetha, R., Karthik, P., 2009, Statistical optimization of process parameters for the extraction of chromium(VI) from pharmaceutical wastewater by emulsion liquid membrane, *Chem. Eng. J.*, 150 (2–3), 275–279.
- [23] Crank, J., 1956, *The mathematics of diffusion*, Oxford, UK Clarendon Press.
- [24] Kislik, V.S., 2010, *Liquid Membranes. Principles and Applications in Chemical Separations and Wastewater Treatment*, Elsevier, Oxford.
- [25] Xiujian, Z., Jianghong, L., Qionsia, F., Tiangsi, L. 1988, *Industrial applications of liquid membrane separation for phenolic wastewater treatment*. *Sep. Tech.*; N. N., Strathman, H., Eds.; Engineers Foundation: New York.
- [26] Prasad, R., Sirkar, K.K., 1988, Dispersion-free solvent extraction with microporous hollow fiber modules, *AIChE J.* 34, 177–188.
- [27] Yun, C.H., Prasad, R., Sirkar, K.K., 1992, Membrane solvent extraction removal of priority organic pollutants from aqueous waste streams, *Ind. Eng. Chem. Res.* 31 (1992) 1709–1717.
- [28] Schlosser, S., Rothova, I., Frianova, H., 1993, Hollow-fibre pertractor with bulk liquid membrane, *J. Membr. Sci.*, 80, 99–106.
- [29] Zha, F.F., Coster, H.G.L., Fane, A.G., 1994, A study of stability of supported liquid membranes by impedance spectroscopy, *J. Membr. Sci.*, 93, 255–271.
-

- [30] Arana, G., Borge, G., Etxebarria, N., Fernandez, L.A., 1999, Permeation of mixtures of four phenols through a supported liquid membrane in NaCl 1.0 mol-dm⁻³, medium, *Sep. Sci. Technol.*, 34, 665–681.
- [31] Ersoz, M., Kara, H., 2000, Cobalt(II) and nickel(II) transfer through charged polysulfonated cation exchange membranes, *J. Colloid Interf. Sci.*, 232, 344–349.
- [32] Prakash, P., Hoskins, D., SenGupta, A.K., 2004, Application of homogeneous and heterogeneous cation–exchange membranes in coagulant recovery from water treatment plant residuals using Donnan membrane process, *J. Membr. Sci.*, 237, 131–144.
- [33] Prakash, P., SenGupta, A.K., 2005, Modeling Al³⁺/H⁺ ion transport in Donnan membrane process for coagulant recovery, *Am. Ins. Chem. Eng. J.*, 51(1), 333–344.
- [34] Ring, S., Hasson, D., Shemer, H., Semiat, R., 2015, Simple modeling of Donnan separation processes, *J. Membr. Sci.*, 476, 348–355.
- [35] Beck, A., Ernst, M., 2015, Kinetic modeling and selectivity of anion exchange in Donnan dialysis, *J. Membr. Sci.*, 479, 132–140.
- [36] Agarwal, Ch., Goswami, A., 2016, Nernst Planck approach based on non–steady state flux for transport in a Donnan dialysis process, *J. Membr. Sci.*, 507, 119–125.
- [37] Ho, Ch.–Ch., Jan, D.–S., Tsai, F.–N., 1993, Membrane diffusion–controlled kinetics of ionic transport, *J. Membr. Sci.*, 81, 287–294.
- [38] Mohapatra, P.K., Lakshmi, D.S., Marchanda, V.K., 2006, Diluent effect on Sr(II) extraction using di-tert-butyl cyclohexano 18 crown 6 as the extractant and its correlation with transport data obtained from supported liquid membrane studies, *Desalination*, 198, 166–172.
- [39] Visser, H.C., de Jong, F., Reinhoudt, D.N., 1995, Kinetics of carrier-mediated alkali cation transport through supported liquid membranes: Effect of membrane solvent, co-transported anion, and support, *J. Membr. Sci.*, 107, 267–276.
- [40] Wódzki, R., Nowaczyk, J., Kujawski, M., 2000, Separation of propionic and acetic acid by pertraction in a multimembrane hybrid system, *Sep. Purif. Technol.* 21, 39–54.
- [41] Robak, W., Apostoluk, W., Maciejewski, P., 2006, Analysis of liquid–liquid distribution constants of nonionizable crown ethers and their derivatives, *Anal. Chim. Acta*, 569, 119–131.
- [42] Bartsch, R.A., Jeon, E.–G., Walkowiak, W., Apostoluk, W., 1999, Effect of solvent in competitive alkali metal cation transport across bulk liquid membranes by a lipophilic lariat ether carboxylic acid carrier, *J. Membr. Sci.*, 159, 123–131.
- [43] Apostoluk, W., Gajda, B., Szymanowski, J., Mazurkiewicz, M., 2000, Estimation of properties of dialkylorganophosphorus acidic extractants in two–phase liquid systems, *Anal. Chim. Acta*, 405, 321–333.
- [44] Apostoluk, W., Robak, W., 2005, Analysis of liquid–liquid distribution constants of organophosphorus based extractants, *Anal. Chim. Acta*, 548, 116–133.
- [45] Todeschini R., Consonni V., 2000, *Handbook of Molecular Descriptors*, WILEY-VCH, 2000
- [46] Kaliszan, R., 2000, in: I.D. Wilson (Ed.), *Encyclopedia of Separation Science III, Quantitative Structure–Retention Relationships QSRR in Chromatography*, Academic Press, San Diego, 4063–4075.
- [47] Patil, G.S., Bora, M., Dutta, N.N., 1995, Empirical correlations for prediction of permeability of gases/liquids through polymers, *J. Membr. Sci.*, 101, 145–152.
- [48] Libotean, D., Giralt, J., Rallo, R., Cohen, Y., Giralt, F., Ridgway, H.F., Rodriguez, G., Phipps, D., 2008, Organic compounds passage through RO membranes, *J. Membr. Sci.*, 313, 23–43.
- [49] Visser J., Frankenfeld, W., Cahn, R.P., Li, N.N., 1981, Extraction of copper by liquid membranes, *Sep. Sci. Technol.*, 16, 385–402.
- [50] Danesi, P.R., Horwitz, E.P., Vandegrift, G.F., 1981, Mass transfer, *Sep. Sci. Technol.*, 16(2), 201–211.
- [51] Matsumoto, M., Takagi, T., Kondo, K., 1998, Separation of lactic acid using polymeric membrane containing a mobile carrier, *J. Ferment. Bioeng.*, 85 (5), 483–487.
- [52] Koter, S., Szczepański, P., Mateescu, M., Nechifor, G., Badalau, L., Koter, I., 2013, Modeling of the cadmium transport through a bulk liquid membrane, *Sep. Purif. Technol.*, 107, 135–143.
- [53] Myers, R.H., Montgomery, D.C., Anderson-Cook, C.M., 2009, *Response surface methodology. Process and product optimization using designed experiments*, third ed., John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey.
- [54] Szczepański, P., Koter, S., 2011, Diffusive transport of benzoic acid through an agitated bulk liquid membrane, *Sep. Sci. Technol.*, 46, 2465–2472.
- [55] Omelchuk K., Szczepański P., Shrotre A., Haddad M., Chagnes A., 2017, Effects of structural changes of new organophosphorus cationic exchangers on a solvent extraction of cobalt, nickel and manganese from acidic chloride media, *RSC Adv.*, 7, 5660–5668

- [56] Beltrami, D.; Chagnes, A.; Haddad, M.; Varnek, A.; Mokhtari, H.; Courtaud, B.; Cote, G., 2013, Recovery of uranium (VI) from concentrated phosphoric acid by mixtures of new bis(1,3- dialkyloxy propan-2-yl) phosphoric acids and tri-*n*-octylphosphine oxide, *Hydrometallurgy*, 140, 28-33.

Piotr Szczepański