

Szczecin 27.07.2017

dr hab. inż. Beata Michalkiewicz, prof. ZUT
Instytut Technologii Chemicznej
Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska
Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny
w Szczecinie

**Recenzja rozprawy doktorskiej pani mgr inż. Agnieszki Dobrzyńskiej - Inger
pt. : „Biokomponenty z nasion roślin jagodowych uzyskiwane w procesie ekstrakcji
ditlenkiem węgla o parametrach nadkrytycznych”
wykonanej pod kierunkiem dr. hab. inż. Edwarda Roja, prof. nadzw.**

Recenzowana rozprawa doktorska mgr inż. Agnieszki Dobrzyńskiej - Inger dotyczy technologii ekstrakcji biokomponentów z nasion maliny, truskawki i czarnej porzeczki z wykorzystaniem ditlenku węgla o parametrach nadkrytycznych. Przedstawia propozycję zagospodarowania odpadów rolno-spożywczych w celu pozyskania produktów o wysokiej wartości dodanej.

W wytwórniach soków owocowych otrzymuje się odpady, takie jak: nasiona, resztki miąższu oraz skórki. W ostatnich latach wzrasta zainteresowanie nowymi możliwościami wykorzystania i zagospodarowania wyłoków owocowych. Zwykle do tego celu wykorzystywane jest tłoczenie na zimno. Technika ta zastosowana do nasion owoców jagodowych nie jest zbyt wydajna i zwykle prowadzi do niekorzystnej polimeryzacji składników oleju. Bardziej przydatna może być ekstrakcja nadkrytycznym ditlenkiem węgla, która umożliwi ekstrakcję lipofilowych składników z nasion w warunkach zapewniających wysoką jakość produktu. Jako najważniejsze zalety tego procesu należy wymienić: niską temperaturę, stosowanie nietoksycznego rozpuszczalnika, całkowite wydzielenie rozpuszczalnika z ekstraktu i brak dostępu powietrza co chroni produkty przed utlenianiem. Warto podkreślić, że taka technologia nie zanieczyszcza środowiska i nie generuje szkodliwych pozostałości. Produkty ekstrakcji oraz pozostałości poekstrakcyjne są sterylnie czyste. Pozostałości mogą być wykorzystane np. jako składnik paszy. Mimo niezaprzeczalnych zalet technologia ta stosowana jest w Polsce tylko sporadycznie i w

niewielkiej skali. Problem stanowi przede wszystkim koszt samej instalacji oraz koszt jej pracy, a co za tym idzie cena produktu. Celowość podjęcia badań w tak aktualnej tematyce, o wyraźnych aspektach naukowych i aplikacyjnych, jest jak najbardziej uzasadniona. Głównym celem pracy było opracowanie podstaw technologii ekstrakcji biokomponentów olejowych z nasion maliny, truskawki i czarnej porzeczki z wykorzystaniem ditlenku węgla o parametrach nadkrytycznych. Ma ona więc bardzo wyraźny charakter aplikacyjny. Jednakże, aby tak sformułowany cel mógł być zrealizowany konieczne było wykonanie badań o charakterze poznawczym.

Opiniowana rozprawa liczy 218 stron maszynopisu, w tym 69 tabel i 104 rysunki. Składa się z czterech części: literaturowej, eksperymentalnej, wyników i dyskusji oraz części technologicznej. W pierwszej części omówiono następujące zagadnienia: znaczenie biokomponentów olejowych, ekstrakcja płynami w stanie nadkrytycznym, rozpuszczalność substancji w płynach w stanie nadkrytycznym oraz podstawy metod planowania eksperymentów.

W części eksperymentalnej przedstawiono stosowaną aparaturę, metody badawcze, oraz metody stosowane w badaniach eliminacyjnych i optymalizacyjnych. Moim zdaniem opis tych ostatnich metod jest zbyt ubogi. Metody badania gęstości nasykowej, strat suszenia, zawartości oleju w surowcu itp. opisano bardzo szczegółowo mimo, że potencjalni czytelnicy, studenci i doktoranci wydziałów chemicznych, będą najprawdopodobniej metody te znali. Nie stawiam tu zarzutu zbytnej szczegółowości, gdyż uważam, że taka dbałość o detale pozwoli osobom zainteresowanym na wierne powtórzenie badań. Jednak w kontraście do tego opis metod statystycznych, które nie konieczne będą dobrze znane potencjalnym czytelnikom, jest stanowczo zbyt ubogi. Należałoby rozszerzyć opisy dotyczące wykresu normalności połówkowej, wykresu Pareto, analizy wariancji ANOVA, testu F, optymalizacji wielokryterialnej, które zostały wykorzystane w pracy. Omówienie szczegółowe każdego ww. elementu podczas obrony pracy doktorskiej mogłoby zamienić się w kilkugodzinny wykład. Aby tego uniknąć proponuję, aby podczas przedstawiania tej pracy Doktorantka, na przykładach swoich badań, wyjaśniła istotę danej metody.

W części zatytułowanej „Wyniki badań i dyskusja” przedstawiono badania rozpuszczalności olejów z roślin jagodowych w CO₂ w obszarze ciśnień i temperatur z zakresu parametrów roboczych stosowanych podczas ekstrakcji. Należy podkreślić, że badania rozpuszczalności olejów z maliny oraz z truskawki nie zostały do tej pory opisane. Dane eksperymentalne wykorzystano do obliczenia współczynników czterech równań półempirycznych opisujących rozpuszczalność w płynach w stanie nadkrytycznym. Stwierdzono, że modelem najlepiej opisującym wyniki doświadczeń jest równanie Chrastila.

Opisano również wyniki badań dotyczących charakterystyki fizykochemicznej surowców takie jak zawartość związków lipidowych, zawartość wody, gęstość nasypową, rozkład granulometryczny, udziały objętościowe kształtów ziaren.

Głównym elementem tej części pracy były badania procesu ekstrakcji ditlenkiem węgla o parametrach nadkrytycznych. W pierwszym etapie wykonano badania eliminacyjne, w których określono parametry ekstrakcji wpływające w sposób istotny statystycznie na przebieg procesu. Parametry te (temperatura, ciśnienie, czas) wykorzystano do badań optymalizacyjnych. Opracowano modele matematyczne opisujące wpływ tych parametrów na zmienne wyjściowe.

W badaniach eliminacyjnych parametry istotne wyłaniano na podstawie wykresu normalności połówkowej oraz Pareto. Zabrakło informacji czym kierowano się wybierając ostatecznie parametry istotne w przypadkach, gdy oba wykresy nie wskazywały na te same parametry. Na podstawie wartości parametru testu F potwierdzano istotność modelu. Zabrakło wyjaśnienia na czym polega taki test i na jakiej podstawie można stwierdzić, że dana wartość wskazuje na istotność modelu. Dla jakiej wartości parametru testu F model byłby nieistotny? W podpisach rysunków 9.9 – 9.12, 9.14 – 9.17, 9.19 – 9.22 zabrakło informacji jakiego owocu dotyczą. W rezultacie trzykrotnie powtarzane są takie same podpisy pod różnymi rysunkami np. 9.9, 9.14 i 9.19.

Opracowanie modeli matematycznych pozwalających na opisanie wpływu temperatury, ciśnienia i czasu na zmienne wyjściowe uważam za szczególnie istotne. Celowe byłoby jednak wyznaczenie współczynników modeli, dla zmiennych rzeczywistych a nie znormalizowanych. Również wykresy na rysunkach 9.29 – 9.37 powinny odnosić się do zmiennych rzeczywistych. Brak tego ostatniego przeliczenia w niczym nie umniejsza ogromu pracy jaki został wykonany przy opracowaniu modeli matematycznych. To co najtrudniejsze zostało zrobione, lecz przedstawienie rysunków w układzie współrzędnych zmiennych rzeczywistych byłoby bardziej jasne dla czytelnika.

W części technologicznej przedstawiono wyniki badań jakie uzyskano po powiększeniu skali procesu, czyli podczas prowadzenia procesu w skali ¼ -technicznej. Porównano je z wynikami uzyskanymi w skali laboratoryjnej. Stwierdzono, że wydajności całkowite ekstrakcji uzyskane w obu skalach były podobne. Największą różnicę obserwowano w przypadku maliny. Wartość tej różnicy stanowiła mniej niż 10% całkowitej wydajności.

Należy podkreślić, że ze względu na stopień skomplikowania problem powiększania skali, jest podejmowany bardzo rzadko. Doktorantka bardzo dobrze poradziła sobie z tym zadaniem.

W oparciu o wykonane badania przedstawiono założenia technologiczne procesu ekstrakcji olejów za pomocą CO₂ o parametrach nadkrytycznych w skali przemysłowej. Uzyskano dane umożliwiające transfer technologii do warunków przemysłowych. Opracowana technologia może być wdrożona w Instytucie Nowych Syntez Chemicznych.

Przeprowadzono analizę ekonomiczną, w której wykazano, że wytwarzanie olejów wg przedstawionej w pracy technologii pozwala na wytwarzanie olejów konkurencyjnych cenowo w stosunku do olejów produkowanych metodą tłoczenia na zimno.

Na podstawie przedstawionej do recenzji rozprawy doktorskiej stwierdzam, że mgr inż. Agnieszka Dobrzyńska – Inger zrealizowała postawiony sobie bardzo trudny cel, a mianowicie opracowanie podstaw technologii ekstrakcji biokomponentów olejowych z nasion jagodowych z wykorzystaniem CO₂ w warunkach nadkrytycznych w oparciu o badania laboratoryjne. Praca ma charakter zarówno aplikacyjny jak również poznawczy. Stanowi w moim odczuciu bardzo znaczne osiągnięcie.

Do pozostałych istotnych osiągnięć, które zostały realizowane podczas dążenia do celu głównego zaliczam:

- określenie wpływu ciśnienia i temperatury na rozpuszczalność olejów z nasion roślin jagodowych w CO₂ w warunkach nadkrytycznych
- znalezienie modelu opisującego z dużą dokładnością rozpuszczalność tych olejów w CO₂
- wskazanie parametrów w sposób istotny wpływających na ekstrakcję biokomponentów olejowych z nasion jagodowych z wykorzystaniem CO₂ w warunkach nadkrytycznych
- wyznaczenie współczynników regresji funkcji opisującej wpływ parametrów procesu na zmienne wyjściowe takie jak np. wydajność ekstrakcji oleju czy wydajność całkowita ekstrakcji

Podsumowując stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr inż. Agnieszki Dobrzyńskiej - Inger spełnia wszystkie wymagania stawiane rozprawom doktorskim zgodnie z Ustawą z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki. W związku z powyższym wnioskuję do Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej o dopuszczenie mgr inż. Agnieszki Dobrzyńskiej - Inger do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

