



**Wydział
Chemiczny**

POLITECHNIKA WARSZAWSKA

ul. Noakowskiego 3

00-664 Warszawa

tel.: (+22) 234 5766;

fax: (+22) 629 2776;

e-mail: wiola@ch.pw.edu.pl

dr hab. inż. Wioletta Raróg-Pilecka

Warszawa, dn. 12.09.2017.

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Agnieszki Dobrzyńskiej-Inger,

zatytułowanej:

**„Biokomponenty z nasion roślin jagodowych uzyskiwane w procesie ekstrakcji
ditemlenkiem węgla o parametrach nadkrytycznych”**

Promotor: dr hab. inż. Edward Rój, prof. nadzw.

W ekstrakcji płynem o parametrach nadkrytycznych rozpuszczalnik znajduje się w warunkach ciśnienia i temperatury wyższych od jego parametrów krytycznych. W technice tej łączy się zdolności rozpuszczania rozpuszczalników ciekłych z dyfuzyjnością i zdolnością do penetracji charakterystyczną dla gazów. W ten sposób uzyskuje się lepsze efekty rozdzielenia niż w tradycyjnej ekstrakcji rozpuszczalnikami ciekłymi. Wśród rozpuszczalników w stanie nadkrytycznym znaczące miejsce zajmuje ditlenek węgla, co wynika wprost z jego stosunkowo niskich parametrów krytycznych – temperatura krytyczna - 304,2 K, ciśnienie krytyczne - 7,38 MPa. Szczególnie istotna jest w tym przypadku temperatura krytyczna, tylko nieco wyższa od temperatury „pokojoyej” tj. 298,2 K. Jest to bardzo korzystne w wypadku ekstrakcji materiałów wrażliwych na podwyższoną temperaturę. Ponadto, ditlenek węgla jest niepalny, nietoksyczny, chemicznie obojętny i bezwonny.

W latach sześćdziesiątych XX wieku zaczął rozwijać się obszar ekstrakcji z naturalnych substratów z użyciem nadkrytycznego CO₂. Wkrótce zaowocowało to zastosowaniem tego procesu do dekofeinacji kawy. Obecnie ekstrakcja ditlenkiem węgla w stanie nadkrytycznym znajduje coraz szersze zastosowanie, głównie w przemyśle spożywczym, farmaceutycznym, kosmetycznym i paliwowym. Kluczową sprawą w zastosowaniu tego sposobu pozyskiwania cennych składników z surowców odnawialnych jest jego wydajność oraz jakość produktu końcowego.

Wydajność procesu ekstrakcji zależy zarówno od rodzaju użytego płynu w stanie nadkrytycznym, jak i od warunków prowadzenia procesu, takich jak: temperatura, ciśnienie, czas ekstrakcji, sposób kontaktowania ekstrahowanego materiału z płynem o parametrach nadkrytycznych. Podstawowym problemem w prowadzeniu procesu ekstrakcji płynami w stanie nadkrytycznym jest optymalny dobór tych warunków. A zatem, tematyka rozprawy wybrana została niezwykle trafnie, zgodnie ze współczesnymi trendami aplikacyjnymi i z zasadami zielonej chemii, a także potrzebami regionu, w którym pani mgr inż. Agnieszka Dobrzyńska-Inger pracuje i mieszka.

Przedłożona do recenzji rozprawa liczy 225 stron. Składa się ona ze wstępu i czterech zasadniczych części, podzielonych na szereg mniejszych rozdziałów i podrozdziałów, bogato ilustrowanych rysunkami i tabelami. Całość rozprawy zamyka podsumowanie i wnioski. Uwagę zwraca niezwykle obszerna bibliografia obejmująca 277 pozycji, wśród których znajdują się prace starsze i najnowsze, oraz odniesienia do stron internetowych, z których Autorka czerpała informacje.

W Części Literaturowej (część pierwsza) Doktorantka przedstawiła:

- najważniejsze składniki biokomponentów olejowych, ich charakterystykę i wpływ na organizm człowieka,
- właściwości i zastosowanie płynów w stanie nadkrytycznym,
- technologię ekstrakcji surowców roślinnych płynem o parametrach nadkrytycznych, zwracając szczególną uwagę na istotne parametry tego procesu,
- rozpuszczalność substancji w płynach w stanie nadkrytycznym, z naciskiem na metodykę badawczą i modelowanie matematyczne tego zjawiska,
- przegląd metod planowania eksperymentów i analizy wyników doświadczeń stosowanych w badaniach procesu ekstrakcji ditlenkiem węgla o parametrach nadkrytycznych

Część Literaturowa (około 50 stron) napisana jest przejrzysto i stanowi wystarczające wprowadzenie do tematyki rozprawy. W ostatnim rozdziale tej części sformułowano cel pracy i precyzyjnie określono zadania badawcze.

Części druga i trzecia rozprawy, znacznie obszerniejsze od pierwszej, to opis prac własnych, obejmujących działania eksperymentalne, przedstawienie wyników i ich dyskusję. Głównym celem prac laboratoryjnych było wyznaczenie uogólnionych zależności wpływu najważniejszych parametrów ekstrakcji olejów z nasion roślin jagodowych na wydajność

procesu i właściwości uzyskanych produktów. Realizacja tak postawionego celu wymagała badań określających rozpuszczalność tych olejów w ditlenku węgla i opracowania modelu matematycznego opisującego wyniki. Uzyskane na tym etapie dane są cennym uzupełnieniem wiedzy literaturowej z tego zakresu i stały się podstawą do określenia warunków prowadzenia procesu ekstrakcji. Na podstawie badań laboratoryjnych przeanalizowano kinetykę i dokonano optymalizacji parametrów procesu ekstrakcji. Doświadczenia laboratoryjne, wykonane zgodnie z planem frakcyjnym, pozwoliły na ocenę wpływu poszczególnych zmiennych objaśniających na proces ekstrakcji i wskazanie tych spośród nich, które w istotny sposób wpływają na wydajność ekstrakcji. Do dalszych badań optymalizacyjnych wytypowano trzy zmienne objaśniające: temperatura, ciśnienie i czas ekstrakcji. Opracowano modele matematyczne procesu ekstrakcji, określające zależności funkcyjne zmiennych wyjściowych od zmiennych wejściowych (objaśniających). Do statystycznej analizy danych doświadczalnych zastosowano metodę powierzchni odpowiedzi (RSM). W oparciu o metodę optymalizacji wielokryterialnej wyznaczono funkcję użyteczności, która dała zestaw rozwiązań spełniających przyjęte kryteria optymalizacyjne. Opracowany model zweryfikowano w skali ¼-technicznej, a uzyskane wyniki opisano w ostatniej, czwartej części rozprawy zatytułowanej „Część technologiczna”. W części tej przedstawiono istotę całej pracy, czyli opis technologii ekstrakcji olejów z nasion roślin jagodowych ditlenkiem węgla w stanie nadkrytycznym i analizę ekonomiczną procesu. Doktorantka wykazała, że proponowana technologia jest opłacalna, a uzyskane z niej produkty mają duży potencjał aplikacyjny. W rozdziale tym brakuje jednak informacji o nakładzie inwestycyjnym związanym z budową instalacji do ekstrakcji ditlenkiem węgla w stanie nadkrytycznym i jej wpływu na ostateczny koszt produktu. Mam nadzieję, że do tej kwestii Doktorantka ustosunkuje się podczas publicznej obrony. Należy jednak podkreślić, że zaproponowana przez panią mgr inż. Agnieszkę Dobrzyńską-Inger strategia badawcza przyniosła pozytywne rezultaty. Poprzez dobrze zaplanowany cykl eksperymentów i odpowiednio dobrane narzędzie modelowania matematycznego wykazała ona, że z odpadu pochodzącego z przemysłu rolno-spożywczego, czyli nasion roślin jagodowych można uzyskać produkt o wysokiej wartości dodanej.

Podsumowując, główne części rozprawy to szereg dobrze zaplanowanych i dobrze wykonanych doświadczeń, których rezultaty zostały wsparte wnikliwą, nie budzącą wątpliwości analizą. Przedłożona rozprawa doktorska jest szczególnie ważna z aplikacyjnego

punktu, gdyż zawiera podstawowe dane niezbędne do wdrożenia technologii w skali przemysłowej.

Od strony redakcyjnej rozprawa jest dobrze przygotowana, układ pracy jest przejrzysty. Na szczególne wyróżnienie zasługują liczne rekapitulacje i podsumowania, ułatwiające zrozumienie całości rozprawy. Jednak jak w każdym dużym opracowaniu, tak i tu znaleźć można drobne niedociągnięcia, ale jest ich naprawdę niewiele. Z obowiązku wymienię tu:

- str. 94 – brak informacji o pełnym składzie badanych olejów,
- str. 115-116 – nieczytelne rysunki 9.2, 9.3 i 9.4, zwłaszcza opis osi,
- str. 121 – brak informacji o tym, co dzieje się z nasionami truskawki i maliny po obróbce w gniotowniku walcowym,
- str. 133 – co Autorka miała na myśli pisząc o „wolnym” oleju.

Powyższe uwagi mają charakter raczej formalny i w niczym nie umniejszają wartości rozprawy, którą oceniam bardzo wysoko. Stwierdzam zatem, że praca doktorska mgr inż. Agnieszki Dobrzyńskiej-Inger, zatytułowana „Biokomponenty z nasion roślin jagodowych uzyskiwane w procesie ekstrakcji ditlenkiem węgla o parametrach nadkrytycznych” odpowiada warunkom określonym w art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. Nr 65/2003 poz. 595) i wnoszę do Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Jednocześnie stawiam wniosek o wyróżnienie rozprawy. W uzasadnieniu tego wniosku chciałabym zwrócić uwagę na dwie istotne kwestie. Po pierwsze, tematyka rozprawy jest niezwykle aktualna, a po drugie, Doktorantka wykazała się dużą umiejętnością prowadzenia badań zmierzających do opracowania podstaw technologii. Ponadto, w dorobku naukowym Doktorantki znajduje się 13 prac opublikowanych w czasopiśmie o zasięgu krajowym i międzynarodowym. Jest ona także współautorką 8 rozdziałów w monografiach naukowych. Ważnym elementem w dorobku Doktorantki są patenty, ma ona na swoim koncie już 7 udzielonych patentów, oraz liczne nagrody związane z opracowanymi wynalazkami.