

Puławy, 21.07.2016 r.

Dr hab. inż. Edward Rój
Zakład Ekstrakcji Nadkrytycznej
Instytut Nowych Syntez Chemicznych
Aleja Tysiąclecia Państwa Polskiego 13 a
24-110 Puławy
edward.roj@ins.pulawy.pl

Recenzja
rozprawy doktorskiej mgr inż. Darii Podstawczyk
pt. „Zastosowanie modyfikowanych sorbentów pochodzenia biologicznego
do usuwania wybranych zanieczyszczeń w wodzie”

1. Podstawa recenzji

Niniejszą recenzję opracowano na podstawie:

- uchwały nr 917/46/2012-2016 Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej z dnia 18 maja 2016 r. w sprawie m. in. wyznaczenia recenzentów;
- pisma Prodziekana ds. Nauki, prof. dr hab. inż. Andrzeja Ożyhara z dn. 20.05.2016, znak W3/4020-11/2016 r. informującego o decyzji Rady Wydziału w sprawie powołania mnie na recenzenta rozprawy doktorskiej mgr inż. Darii Podstawczyk;
- rozprawy doktorskiej pt. „Zastosowanie modyfikowanych sorbentów pochodzenia biologicznego do usuwania wybranych zanieczyszczeń w wodzie”.

2. Charakterystyka pracy

Rozprawa doktorska Pani mgr inż. Darii Podstawczyk została wykonana w Zakładzie Inżynierii Chemicznej Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej pod kierunkiem Pana prof. dr hab. Zygmunta Sadowskiego.

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska składa się ośmiu rozdziałów.

Rozdział I – część literaturowa składająca się z dwóch podrozdziałów:

I.1. – wstęp teoretyczny obejmujący wprowadzenie, opis metod oczyszczania ścieków, adsorpcję, biosorpcję, modyfikację biosorbentów, zanieczyszczanie w wodzie i ściekach oraz zagospodarowanie odpadów i produktów ubocznych z przemysłu rolno-spożywczego.

Doktorantka przeprowadziła szeroko zakrojone badania literaturowe oraz patentowe, z których wynika, że prace badawcze oraz aplikacyjne nad wykorzystaniem sorbentów pochodzenia biologicznego trwają oraz mają tendencję wzrostową. Choć nie ma jeszcze spektakularnych wdrożeń przemysłowych w dużej skali, to przedstawione dane oraz rosnąca liczba patentów wskazują, że istnieje w tej dziedzinie także określony potencjał aplikacyjny. Oczywiście opracowanie technologii będzie wymagało jeszcze sporego wysiłku badawczego, projektowego oraz analiz ekonomicznych. Analizy literaturowe pozwoliły Doktorantce stwierdzić, że surowe surowce pochodzenia biologicznego są selektywne względem kationów, natomiast obróbka chemiczna tych surowców może prowadzić do wzrostu pojemności adsorpcyjnej także anionów. Była to cenna przesłanka do wyboru odpowiednich modyfikatorów dla dalszych badań.

Na podstawie analizy danych literaturowych oraz innych dostępnych informacji Doktorantka wytypowała trzy surowce pochodzenia naturalnego, w tym dwa pochodzenia roślinnego oraz jeden zwierzęcego. Dwa surowce pochodzenia roślinnego charakteryzują się tym, że zarówno rzepak oraz len są popularnymi w kraju roślinami oleistymi, a ich nasiona zostały odolejone metodą ekstrakcji nadkrytycznej CO₂. Technika ekstrakcji nadkrytycznej zapewnia bardzo wysoką sprawność ekstrakcji związków lipidowych, nawet na poziomie 98-99 %, ale użycie tej techniki do ekstrakcji olejów w wymienionych przypadkach nie jest popularne jeszcze ani w świecie ani w Polsce. Znakomita większość wytlóków pochodzi natomiast z tłoczenia mechanicznego, gdzie sprawność procesu jest znacznie niższa. Pozostaje zatem odpowiedź na pytanie jaki wpływ ma różna zawartość oleju pozostałego w sorbentach na ich zdolności adsorpcyjne. To samo częściowo dotyczy trzeciego badanego surowca, czyli skorupki jaj. Część zewnętrzna skorupki ma inną budowę niż część wewnętrzna, która jest wyścielona błoną podskorupkową, o ile nie została usunięta w procesie obróbki. Na załączonych zdjęciach, rys. 21 i 22 widać różnice w budowie powierzchni. W części wewnętrznej skorupki mogą występować substancje lipidowe, co może mieć określony wpływ na zdolności adsorpcyjne tego sorbentu.

1.2. – modelowanie matematyczne obejmujące wprowadzenie, modelowanie równowagi adsorpcji, kinetyka adsorpcji, wpływ parametrów procesowych.

Doktorantka dokonała obszernego przeglądu literatury na temat modelowania procesu adsorpcji oraz modelowania równowag adsorpcji. Zwróciła uwagę na rosnącą złożoność modeli w przypadku układów biologicznych, oraz wskazała na potrzebę poszukiwania nowych modeli opartych o planowanie eksperymentów, w tym również z użyciem tzw. sztucznych sieci neuronowych. Oczywiście przy określonym poziomie złożoności badanego obiektu i występujących nieliniowościach modelowanie precyzyjne może stanowić barierę nie do pokonania. W takim przypadku pozostają tylko modele eksperymentalne o charakterze statystycznym, które stają się tzw. „czarnymi skrzynkami” i które pozwalają na uzyskanie odpowiedzi na niektóre pytania. Słabością takich modeli jest ich ważność tylko w badanym przedziale zmian zmiennych niezależnych wraz z zachowaniem pozostałych parametrów na badanym poziomie.

Doktorantka posługuje się biegle różnymi technikami modelowania oraz posiada rozległą wiedzę interdyscyplinarną pozwalającą na łączenie elementów inżynierii chemicznej oraz technologii z metodami modelowania i metodami obliczeniowymi.

Rozdział II – w którym przedstawiono cel pracy i hipotezy badawcze.

Celem głównym pracy było przeprowadzenie badań procesu adsorpcji trzech różnych zanieczyszczeń (jonów miedzi (II), jonów fosforanowych oraz zieleni malachitowej) z użyciem wybranych adsorbentów pochodzenia biologicznego bez modyfikacji oraz po modyfikacji powierzchni do oczyszczania wody.

W ramach celu głównego zdefiniowanych zostało sześć celów szczegółowych, w tym:

1. określenie możliwości użycia wybranych produktów odpadowych, zwanych dalej biomasą, z przemysłu rolno-spożywczego do usuwania zanieczyszczeń ze środowiska wodnego,
2. modyfikację powierzchni biomasy w celu intensyfikacji usuwania kationów, anionów i barwników,
3. zbadanie wpływu modyfikacji powierzchni biomasy na wydajność procesu adsorpcji,
4. określenie mechanizmów wiązania zanieczyszczeń z adsorbentem,
5. opracowanie modelu kinetyki i równowag procesu adsorpcji dla badanej biomasy,
6. weryfikacja efektywności adsorpcyjnej zmodyfikowanych ekstraktów.

Wymienione cele zostały zrealizowane w całości.

Hipotezy badawcze:

Doktorantka zdefiniowała następujące hipotezy badawcze do weryfikacji empirycznej:

1. modyfikacja powierzchni badanej biomasy poprawi jej właściwości adsorpcyjne,
2. obecność związków użytych do modyfikacji (magnetytu, polipirołu oraz uwodnionych tlenków żelaza i cyrkonu) spowoduje powstanie dodatkowych miejsc aktywnych, co powinno poprawić zdolności adsorpcyjne,
3. identyfikacja modeli matematycznych pozwoli ustalić mechanizm wiązania zanieczyszczeń z adsorbentami oraz zoptymalizować proces adsorpcji.

Rozdział III – w którym przedstawiono materiały i metody użyte w przeprowadzonych badaniach.

Doktorantka opisała szczegółowo użyte materiały i metody badawcze, które pozwoliły na weryfikację postawionych hipotez badawczych. Do badań użyte zostały trzy rodzaje biosorbentów: śruta rzepakowa, śruta lniana oraz skorupki jaj kurzych. Modyfikację powierzchni przeprowadzono przy użyciu uwodnionych tlenków metali (żelaza, cyrkonu oraz ich mieszanin), nanocząstek magnetycznych i polipirołu.

Badania wykazały, że modyfikacja powierzchni przebiegała w sposób charakterystyczny dla poszczególnych próbek biomasy. To oznaczało również, że poszczególne próbki biomasy wykazywały różne zdolności adsorpcyjne w stosunku do badanych zanieczyszczeń. Oczywiście udokumentowano, że modyfikacja powierzchni zmienia właściwości adsorpcyjne badanych próbek biomasy czasem nawet w dość znacznym stopniu.

Identyfikacja modeli matematycznych pozwoliła na wnioskowanie na temat charakteru wiązań oraz mechanizmu wiązania zanieczyszczeń z adsorbentem.

Opracowane funkcje celu pozwoliły wyznaczyć rozwiązania optymalne najpierw poprzez obserwacje powierzchni odpowiedzi, a następnie poprzez wyznaczenie rozwiązań poprzez użycie odpowiednich metod numerycznych, w tym algorytmu genetycznego.

Rozdział IV – w którym omówiono uzyskane wyniki oraz przeprowadzono dyskusję wyników.

W rozdziale tym zawarte zostały wyniki badań wytypowanych surowców. Zaprezentowane wyniki pochodzą częściowo z opublikowanych prac (Artykuły I-VI).

Określone zostały charakterystyki śruty rzepakowej przed i po modyfikacjach, charakterystyki skorupki jaj i kompozytów SJ.

Przeprowadzono badania adsorpcji jonów miedzi (II), zieleni malachitowej oraz fosforu fosforanowego. Dla każdego z zanieczyszczeń dokonano porównania adsorbentów, wykonano charakterystykę adsorbentów po procesie adsorpcji, zbadano wpływ parametrów procesowych, wyznaczono równowagi adsorpcji, kinetykę adsorpcji, przeprowadzono badania procesu adsorpcji oraz określono mechanizmy wiązań. Przeprowadzono także badania adsorpcji na rzeczywistych odciekach z pras. Do adsorpcji fosforu fosforanowego użyto adsorbentów na bazie skorupki jaj.

W wyniku przeprowadzonych badań zaproponowano sposób przygotowania adsorbentów na bazie biomasy do usuwania jonów miedzi (II), zieleni malachitowej oraz fosforu fosforanowego.

Rozdziały V, VI, VII i VIII stanowią podsumowanie, wnioski, zestawienie literaturowe oraz zestawienie załączników.

3. Uwagi do dyskusji

1. Jakie kryteria powinny spełniać materiały biologiczne jako potencjalne sorbenty? Czy według tych kryteriów dobrano sorbenty do badań?
2. Czy istnieje, a jeżeli tak, czy można ocenić wpływ zawartości frakcji lipidowej pozostałej w surowcu w wyniku ekstrakcji lub tłoczenia na jego zdolności adsorpcyjne?
3. Czy są przesłanki natury morfologicznej do oceny surowców pochodzenia roślinnego/naturalnego jako potencjalnych sorbentów?
4. Jakie ograniczenia można wskazać przy stosowaniu metody powierzchni odpowiedzi?
5. SSN należą do efektywnych aproksymatorów. Jednocześnie jako modele procesów są bardzo silnie zależne od jakości danych uczących. Mają też słabe zdolności ekstrapolacyjne. Ponadto, jak wszystkie aproksymatory, mają charakter czarnej skrzynki bez możliwości interpretacji fizycznej modelowanych zjawisk. Czy zatem nie byłoby bezpieczniej budować modele oparte na podstawach fizykochemicznych

z użyciem aproksymacji, również z użyciem SSN, tzw. stałych występujących w modelach fizykochemicznych?

Uwagi dotyczące języka i edycji

Język jest zwięzły i komunikatywny. Polszczyzna jest poprawna, choć czasami w tekście używano sformułowań żargonowych charakterystycznych dla środowiska specjalistów określonej branży, np. „model .. opracowano w programie Matlab” (str. 64), co by brzmiało lepiej, gdyby ten model opracowany został z użyciem oprogramowania Matlab.

Edycję tekstu oraz obiekty graficzne opracowano starannie. Jednakże tekst został napisany małą czcionką Times New Roman (może 12) z pojedynczą interlinią, co spowodowało zagęszczenie tekstu, a to z kolei pogorszyło komfort czytania. Zauważono też miejscami tzw. literówki.

4. Osiągnięcia recenzowanej pracy

Doktorantka potwierdziła, że wybrane do badań niezmodyfikowane surowce pochodzenia biologicznego posiadają znaczne zdolności adsorpcyjne głównie w stosunku do kationów.

Doktorantka udowodniła, że modyfikacje powierzchni tych surowców za pomocą nanocząstek magnetycznych i polipirołu oraz cząstek uwodnionego tlenku żelaza i cyrkonu wpływają na wzrost pojemności adsorpcyjnej w stosunku do jonów miedzi, fosforu i zieleni malachitowej.

Doktorantka określiła ilościowe pojemności adsorpcyjne badanych surowców oraz zmiany tych pojemności w wyniku działań modyfikujących strukturę powierzchni tych surowców.

Doktorantka podjęła próbę wyjaśnienia obserwowanych zjawisk fizycznych i fizykochemicznych związanych z adsorpcją zanieczyszczeń na powierzchniach badanych sorbentów.

Doktorantka opracowała i zweryfikowała modele kinetyki i równowagi adsorpcji dla badanych układów wraz z określeniem parametrów tych modeli.

Doktorantka z sukcesem zastosowała metodę powierzchni odpowiedzi do opracowania statystycznych modeli wydajności adsorpcji w funkcji parametrów procesu oraz sztucznych sieci neuronowych i algorytmu genetycznego do znalezienia rozwiązań optymalnych.

5. Dorobek naukowy

Doktorantka posiada dość bogaty dorobek naukowy: dziesięć publikacji w czasopismach z IF, dziewięć publikacji w opracowaniach monograficznych i materiałach konferencyjnych, trzynaście wystąpień konferencyjnych, w tym cztery zagraniczne. Posiada także udział w czterech projektach, w tym w jednym jako kierownik projektu.

Do celów recenzowanej pracy doktorskiej wykorzystane zostały wyniki z sześciu artykułów, z czego trzy opublikowano w czasopismach zagranicznych posiadających „impact factor-IF” oraz trzy opublikowano w formie artykułów w wydawnictwach książkowych. Na podkreślenie zasługuje fakt, że w tych artykułach Doktorantka jest pierwszym współautorem.

6. Podsumowanie i wniosek końcowy

Niniejszym stwierdzam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr inż. Darii PODSTAWCZYK spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim określone w *Ustawie z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki* (Dz. U. Nr 2014, poz. 1852).

Na tej podstawie wnioskuję o dopuszczenie Pani mgr inż. Darii PODSTAWCZYK do publicznej obrony rozprawy doktorskiej przed Radą Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej.


dr hab. inż. Edward Rój, prof. nadzw.