

Prof. Dr hab. Wojciech Piątkiewicz
03-606 Warszawa
Ul. Protazego 37
Tel. (22) 675 00 78
Kom. +48 606 103 407
e-mail: w.piatkiewicz@ichip.pw.edu.pl
w.piatkiewicz@polymemtech.pl

Warszawa 5.07.2015

RECENZJA

Rozprawy Doktorskiej Pani mgr inż. Anny Dawiec pod tytułem „Wykorzystanie procesu
perwaporacji do separacji związków zapachowych z roztworów wodnych”
Promotor rozprawy: Prof. Dr hab. Zygmunt Sadowski

Przekazana do recenzji rozprawa zawiera 185 stron i składa się z 5 numerowanych
rozdziałów. Spis Literatury zawiera 170 pozycji.

UWAGI OGÓLNE

Istnieją dwie szkoły definiujące kryteria, jakie powinna spełnić rozprawa doktorska: szkoła europejska wywodząca się z tradycji szkoły niemieckiej oraz szkoła anglosaska zdominowana dorobkiem amerykańskich ośrodków naukowych. Wymogi stawiane rozprawom doktorskim w ujęciu europejskim, przed laty bardzo dobrze zdefiniował Prof. Fiszdón (Politechnika Warszawska). Wg Prof. Fiszdóna rozprawa doktorska powinna opisywać „nowe rzeczy” za pomocą tzw. „starych”, uznanych powszechnie metod (teorii) bądź opisać dobrze znane zjawisko za pomocą nowej metody (nowego narzędzia badawczego). Szkoła anglosaska zakłada, że w rozprawie doktorskiej jej autor powinien tylko udowodnić, że potrafi biegle posługiwać się nowoczesnymi narzędziami badawczymi.

Nie mniej, podstawowa struktura rozprawy doktorskiej (niezależnie od szkoły) sprowadza się do następującego wzorca:

Krytyczny przegląd literatury w przedmiocie, cel pracy oraz teza, metodyka przeprowadzenia dowodu (materiały i metody), dyskusja i wnioski.

Konstrukcja przedstawionej do recenzji pracy jest zbliżona do definicji anglosaskiej, z tą uwagą, że w jej tekście nie znalazłem jasno i jawnie wyrażonej tezy. Analizując całość pracy można domyśleć się co miało być „niewystawioną” tezą pracy. Brak postawionej tezy odbił się negatywnie na jakości pracy, ponieważ traci ona swoją klarowność z punktu widzenia wymogów stawianych tego typu dysertacjom. Niezaprzeczalnym pozytywnym aspektem pracy jest bardzo dobra znajomość problematyki aromatów oraz rozumienie potrzeb rynkowych tj. przewidywanego kierunku rozwoju dalszych badań podstawowych i rozwojowych. Kolejną uwagą o charakterze ogólnym to kwestia literatury. Załączony wykaz literatury zawiera 170 pozycji. Jest to bardzo obszerny i ciekawy zbiór, aczkolwiek czytając pracę można dojść do wniosku, że znaczna część załączonych pozycji, z punktu widzenia klarowności pracy jest zbędna. W opinii recenzenta nie ma potrzeby przywoływać olbrzymiej ilości pozycji literaturowych, a jedynie tylko te które odnoszą się (bezpośrednio lub pośrednio) do dowodzonej tezy. Swojego rodzaju zaletą (wartością) przedstawionego przeglądu literatury jest jego obszerny przeglądowy charakter.

UWAGI O CHARAKTERZE TECHNICZNYM

1. Praca charakteryzuje się dużą ilością błędów drukarskich (połączone słowa). Błąd ten jest prawdopodobnie wynikiem formatowania tekstu. To się zdarza bardzo często – Autorka pracy powinna, jednak przed uruchomieniem procedury drukowania, dokonać ostatecznej weryfikacji. Zazwyczaj robi to redaktor. W danym przypadku (sądząc po formie wydania) pracę tą wykonywała Autorka samodzielnie. Na pierwszych 23 stronach naliczyłem 53 przypadki złączonych słów (dalej przestałem liczyć). Ostateczna weryfikacja tekstu to obowiązek autora.
2. Autorka wplata w tekst rozprawy zdania mądrze brzmiące, ale nie bardzo wiadomo co ma na myśli. I tak dla przykładu str. 11 „Separacja przy zastosowaniu membran litych. Mechanizm separacji opiera się na różnicach współczynników oddziaływań danych związków względem materiału budującego membranę” Konia z rzędem temu, kto wie co Twórca tego zdania miał na myśli. Pierwsza uwaga dotyczy słowa „mechanizm separacji opiera się....” Nie jest to „szczęśliwy” zwrot. Druga uwaga- nie wiadomo, jakie „współczynniki oddziaływania” Autorka ma na myśli. Kolejna niezręczność: „materiał budujący membranę” – rozumiem, że chodzi o materiał, z którego membrana jest wykonana.
3. Praca zawiera znaczną ilość niezręczności językowych. Przykład: str. 26, 8 wiersz od dołu „Otrzymane wyniki były **niezwykle** obiecujące, dlatego też istnieje **duża** potrzeba.....”
Zdanie jest bardzo długie i poniekąd demagogiczne. Nasuwa się pytanie, w jaki sposób Autorka oceniła „niezwykłość” wyników oraz wielkość potrzeby (duża potrzeba).
Praca jest naspikowana takimi niezręcznościami.

UWAGI MERYTORYCZNE

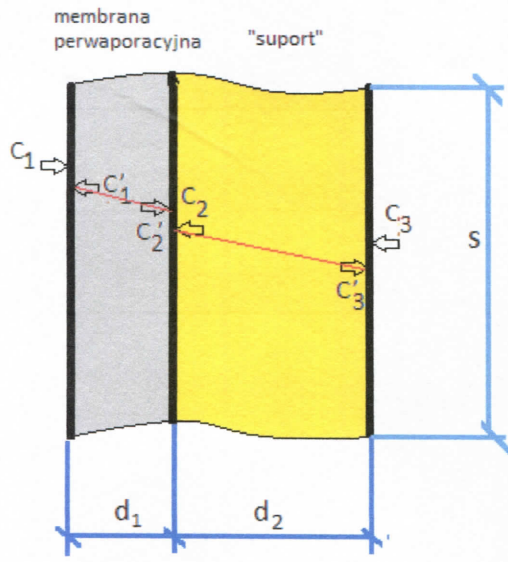
1. Autorka pracy często powołuje się na zasadę łączenia oporów tj. odnosi się do opisu zjawiska za pomocą aparatu/sposobu powszechnie stosowanego elektrotechnice. Na stronie 81 (wzór 29) Autorka przytacza zależność na gęstość strumienia transportowanej masy :

$$J_i = K_{ov} (c_{n,i} - c_{p,i}) \quad (1)$$

W analogii elektrycznej J to gęstość prądu, różnica stężeń to różnica napięć zaś K_{ov} to przewodność (odwrotność oporności). Na schemacie wymiar S (powierzchnia membrany) odnosi się do geometrycznej powierzchni obu warstw membrany (perwaporacyjna i suportowa). Ponieważ zastosowana membrana „suportowa” była membraną mikrofiltracyjną, to należało by ją traktować jako równoległe połączenie dwóch oporności (oporność szkieletu membrany oraz oporność porów), albo zakładając, że proces transportu aromatów zachodzi głównie w porach membrany (co ma swoje logiczne uzasadnienie) wprowadzić współczynnik uwzględniający porowatość membrany (pory otwarte). Inaczej założenie o stałej gęstości prądowej staje się nieaktualne.

Rozpatrzmy schemat przedstawiony na poniższym rysunku – odzwierciedla on membranę, jaką stosowała do swoich badań autorka (opis preparatyki membran str.61)

Zróbmy daleko idące uproszczenie, które nie burzy zasady transportu dyfuzyjnego przez dwie membrany (jak na rysunku)



Gęstość strumień masy przechodzącego przez pierwszą membranę (warstwę perwaporacyjną) można zapisać w postaci:

$$J = \frac{D_1}{d_1} n_1 (c_1 - c_2) \quad (2)$$

Zgodnie z opisem, mamy kompozycję membran (membrana perwaporacyjna i membrana typu suport – tak jak na rysunku). Równanie transportu przez taki układ można zapisać w postaci:

$$c_1 - c_3 - c_2 \left(\frac{n_2}{n_1} - \frac{1}{n_3} \right) = J(R_1 + R_2) \quad (3)$$

Zgodnie z analogią prądową lewa strona równania reprezentuje spadki napięcia wzdłuż linii przepływu prądu tj drogi transportu masy, J – to gęstość prądu zaś R_1 i R_2 to oporności przejścia transportowanej substancji przez poszczególne warstwy membrany. Łatwo zauważyć, że gęstość prądu (gęstość strumienia transportowanej masy) jest wprost proporcjonalny do spadków napięcia (sumy potencjałów) a odwrotnie proporcjonalny do oporności przejścia. Naturalnym dążeniem jest, ażeby dla zadanej różnicy napięć (stężeń) tj. $(c_1 - c_3)$ uzyskać jak największą gęstość prądu tj. strumienia transportowanej masy. Jak wynika z równania (3) po jego lewej stronie pojawia się wyrażenie $c_2 \left(\frac{n_2}{n_1} - \frac{1}{n_3} \right)$, które redukuje spadek „napięcia” a co za tym idzie obniża sprawność procesu. Stan idealny, to taki, w którym wyrażenie $\left(\frac{n_2}{n_1} - \frac{1}{n_3} \right)$ przyjmuje wartość równą zero. Inaczej mówiąc dobór właściwego materiału poszczególnych warstw membranowych jest ważnym, jeżeli nie kluczowym, elementem sprawności procesu. Nasuwają się zatem dwa pytania:



a. Jaka była podstawa merytoryczna badania wpływu grubości warstwy perwaporacyjnej wiedząc, że ta zależność dla membran litych jest dobrze znana, opisana i wynika ona z równania (2) ? Czy Autorka miała uzasadnione podejrzenia co do możliwych anomalii tego procesu ? Będę wdzięczny za wyjaśnienie tych wątpliwości

b. Jak wynika z równania (3) istotnym elementem wpływającym na sprawność procesu perwaporacji ma właściwy dobór pary: membrana perwaporacyjna – membrana suportowa. Czy nie należało raczej zająć się tym zagadnieniem?

Poniżej opis stosowanych symboli:

$\Omega_1, \Omega_2, \Omega_3$ - współczynniki równowagi na granicy faz 1-2, 2-3, 3-4

$$\Omega_1 = c'_1/c_1, \quad \Omega_2 = \frac{c'_2}{c_2}, \quad \Omega_3 = c'_3/c_3$$

2. Str. 41. Autorka powołuje się na analizę wariancji ANOVA. Przedstawia wzór na wartość zmierzoną „y” i stwierdza, że każda zmierzona wartość składa się z trzech składowych : całkowitej wartości średniej, efektu zmiennych niezależnych na odpowiedź układu oraz wartość błędu reszkowego. Byłbym wdzięczny za zdefiniowanie tych składowych w ujęciu metrologicznym. W moim rozumieniu wartość średnia \bar{X} (przy odpowiednio dużej ilości pomiarów patrz Test Q-Dixona) reprezentuje najbardziej prawdopodobny wynik pomiaru. Ten najbardziej prawdopodobny wynik ma swoje tolerancje określone granicami $\pm 3\sigma$ (99,9% prawdopodobieństwa, że wyliczona wartość średnia reprezentująca najbardziej prawdopodobny wynik jest nie mniejsza niż $\bar{X} - 3\sigma$ i nie większa niż $\bar{X} + 3\sigma$). W związku z powyższym mam następujące pytania:
- Dlaczego wartość średnia jest ograniczona do wartości całkowitych ?
 - Czy tzw „efekt zmiennych niezależnych.....” jest jednoznaczny z „ σ ” czyli standardowym odchyleniem ?
 - Co to jest błąd reszkowy ?
3. Na stronie 24, w tabeli 2 Autorka zakwalifikowała membrany polisulfonowe do membran hydrofilowych. Ma rację, większość membran wykonanych z polisulfonu bądź polieterosulfonu to membrany hydrofilowe. Nie mniej same polimery (PS i PES) to materiały hydrofobowe. Uważam, że jeżeli już podaje się tak szczegółowe informacje o charakterze materiału przeglądowego, to należy także zrobić mały komentarz na ten temat tj. wyjaśnić tą pozorną anomalię.
4. Str. 58, Rys. 20 pokazuje schemat układu badawczego własnej konstrukcji. Dalej w tekście Autorka stwierdza „ „..... surowiec trafiał do modułu membranowego (M-1), gdzie był podawany prostopadle do powierzchni membrany płaskiej, co pozwoliło zachować optymalne warunki hydromechaniczne”. Proszę o uzasadnienie tego stwierdzenia. Wg mnie połowa powierzchni membrany (analizując zapis i rysunek) będzie martwą, ponieważ, główny strumień będzie płynął po drodze najmniejszego oporu tj. najkrótszą drogą pomiędzy wlotem a wylotem. Być może obecny opis wymaga dodatkowego komentarza.

PODSUMOWANIE

1. Przedstawiona do recenzji rozprawa jest napisana w sposób nietypowy dla tego typu dzieł. Praca zawiera zbyt dużo, elementów nie związanych bezpośrednio z przedmiotem rozprawy. Brak jasno i wyraźnie wyartykułowanej tezy pracy prowadzi do intelektualnego bałaganu. Trudno jest zrozumieć co Autorka chce dowieść, a w związku z tym jeszcze trudniej jest stwierdzić czy ten dowód jest pełny i prawdziwy.
2. Zbyt dużo PR-u na rzecz tej tematyki – to jest zbędne i pogarsza jakość rozprawy
3. Praca zawiera bardzo duży i cenny materiał dotyczący przemysłu aromatów zapachowych pozyskiwanych z układów rzeczywistych
4. Wiele wniosków jest na „wyrost” . Przykład (str. 159 dwa zdania od dołu)
„Uzyskany współczynnik wzbogacenia był znacznie większy, w porównaniu do wyników osiągniętych w skali laboratoryjnej i osiągnął wartość 1187,6. Wynik ten był zaskakujący, wskazując jednoznacznie , iż perwaporacja stanowi doskonałą technikę separacji związków zapachowych z układów rzeczywistych i w dużym stopniu może podnieść jakość organoleptyczną finalnego produktu przy jednoczesnym obniżeniu kosztów procesowych”. Jednocześnie na stronie 160 Tabela 44 (i kolejne) oraz rysunek 70 (i kolejne) wskazują, że jeżeli mówimy o aromatach, jako takich, to postawiony wniosek nie został udowodniony. I tak, z danych przedstawionych w tabeli wynika, że poszczególne składniki aromatu przechodzą na drugą stronę membrany z różnym współczynnikiem wzbogacenia. Tego należało oczekiwać – patrz uwagi wynikające z zależności 1-3 (dla każdego składnika aromatu współczynniki równowagi i współczynniki dyfuzji mogą być różne). Związek aromatyczny to suma kilkunastu a nawet i kilkuset składników znajdujących się w odpowiedniej proporcji do siebie. Związek zapachowy wyekstrahowany z nadawy powinien być w rozumieniu matematycznym związkiem „podobnym” tzn. odzwierciedlać ten sam skład jakościowy i w tych samych proporcjach. Zmiana jednego z tych warunków prowadzi do zmiany „bukietu zapachowego”, o czym autorka pracy pisała we wstępie. Jak wynika z danych doświadczalnych, na które powołuje się autorka (np. tabela 70) uzyskane współczynniki wzbogacenia dla poszczególnych składowych są różne a więc i tzw. bukiet produktu po perwaporacji będzie się różnił od bukietu surowca wyjściowego. Kolejna uwaga do tego samego wniosku – wynikowy współczynnik wzbogacenia, na który powołuje się Autorka nie świadczy tak naprawdę o niczym. Sugerowałbym tutaj przeprowadzenie pogłębionej analizy uzyskanych wyników np. wartość średnia współczynnika wzbogacenia i odchylenie standardowe. Małe odchylenie $\pm 3 \sigma$ świadczyć będzie o małym rozrzucie współczynników wzbogacenia poszczególnych składowych a co za tym idzie i o małym odchylenie od oryginału
5. Pierwsza część dotycząca wpływu grubości warstwy perwaporacyjnej na strumień permeatu jest stwierdzeniem oczywistości. Wytłumaczeniem dla podjęcia tego

zagadnienia byłby fakt, gdyby Autorka miała uzasadnione podejrzenie o istnieniu anomalii w tym zakresie.

6. Autorka realizując swoje badania stwierdziła w sposób niejawnny, że skuteczność membrany perwaporacyjnej zależy nie tylko od jej grubości, ale także (a może i głównie) od struktury suportu oraz współzależności własności fizykochemicznych poszczególnych aromatów, własności polimerów z których ta membrana jest wykonana (warstwa perwaporacyjna i suportowa). Szkoda ,że Autorka nie skupiła się na tym zagadnieniu.
7. Recenzent odniósł wrażenie, że Autorka poszła na tzw. „ilość” – to nie dobra metoda
8. Zastrzeżenia budzą przytoczone wyniki pomiarów laboratoryjnych (brak informacji dotyczącej ich obróbki statystyczne pozwalającej na ocenę ich wiarygodności (np. Rys.40, str. 100).
9. Autorka udowodniła, że ma w miarę dobrze rozpoznane współczesne narzędzia badawcze, którymi w miarę dobrze się posługuje.
10. Niezależnie od stopnia krytycyzmu, praca ta zawiera bardzo obszerny i ciekawy materiał związany z szeroko rozumianym rynkiem aromatów (zagadnienia rynkowe, produkcyjne, problemy naukowe).
11. Wyniki swoich prac Autorka prezentowała na dwóch konferencjach międzynarodowych (Hong-Kong i Toruń) i opublikowała w odpowiednich wydawnictwach (9 pozycji) w tym jedna angielskojęzyczna o dużym zasięgu międzynarodowym z dobrym Impact Factorem (IF=2.33). To istotny „plus” tej pracy
12. Mam nadzieję, że niniejsza recenzja pomoże Autorce w dalszym rozwijaniu tej ciekawej tematyki.

WNIOSEK KOŃCOWY

Wymienione w pracy niedociągnięcia, w moim przekonaniu nie umniejszają wartości recenzowanej rozprawy (w rozumieniu) „szkoły anglosaskiej” a przedstawiona do recenzji rozprawa potwierdza, że kandydatka ma dobre rozeznanie i potrafi (w miarę dobrze) posługiwać się współczesnymi narzędziami badawczymi.

W tej sytuacji uważam, że rozprawa doktorska Pani mgr inż. Anny Dawiec spełnia wymogi stawiane odpowiednią ustawą rozprawa doktorskim i wnoszę do Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej o jej przyjęcie i dopuszczenie do obrony publicznej

Wojciech Piórkowski