

Dr hab.inż.Barbara TAL-FIGIEL, prof.PK
Katedra Inżynierii Chemicznej i Procesowej
Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej
Politechnika Krakowska

Kraków 5.05.2017

R E C E N Z J A

pracy doktorskiej mgr inż. **Agnieszki DIDYK-MUCHY**

pt. „*Zastosowanie biosurfaktantów do separacji minerałów na przykładzie serpentynitu, magnezytu i kwarcu*”,

wykonanej w Zakładzie Inżynierii Chemicznej na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej

Promotor pracy: prof.dr hab. **Zygmunt SADOWSKI**

Tematyka i cel pracy

Wykorzystanie związków powierzchniowo czynnych zwłaszcza pochodzenia biologicznego, w procesach rozdziału minerałów, a w szczególności we flotacji i flokulacji, stanowi w ostatnim okresie obszar intensywnych badań, jest bowiem bardziej ekologiczną i efektywną metodą procesów rozdziału w porównaniu z separacją konwencjonalną, co ma związek z bardziej restrykcyjnym prawem, dotyczącym ochrony środowiska i zdrowia oraz koniecznością obniżania kosztów procesów rozdziału.

Wciąż rosnące zapotrzebowanie na surowce mineralne sprawia, że eksploatuje się rudy o mniejszej zawartości składnika pożądanego, które trudno wzbogaca się metodami tradycyjnymi.

Interesującą w ostatnim okresie alternatywą dla metod konwencjonalnych przeróbki surowców mineralnych są procesy biotechnologiczne, w których biotenydy mogą pełnić funkcje kolektorów i speniaczy, przyczyniając się znacznie w ten sposób do selektywnego rozdziału minerałów. Zastąpienie reagentów chemicznych, używanych we flotacji, naturalnymi nietoksycznymi reagentami biodegradowalnymi jest bardzo atrakcyjne ze względu na ich właściwości powierzchniowe, wysoką specyficzność i odporność na zmianę takich parametrów, jak: temperatura i pH.

Wykorzystanie tanich produktów odpadowych jako pożywek dla szczepów wydajnie syntezujących tenzydy może sprawić, że produkcja biosurfaktantów stanie się procesem opłacalnym ekonomicznie i przyczyni się do ich użycia w różnych gałęziach przemysłu, zwłaszcza przy wzbogacaniu surowców mineralnych oraz ograniczy składowanie odpadów i użycie substancji syntetycznych, prowadzących do zanieczyszczenia wód gruntowych oraz gleby, co wpisuje się w koncepcję „zielonej chemii”.

Obecnie brak jest nadal rozwiązań technologicznych, które umożliwiłyby efektywną flotację na skalę przemysłową. W tym kontekście poszukuje się konkurencyjnych tenzydów, które będą stosunkowo tanie, aktywne, przyjazne dla środowiska oraz zdrowia i stabilne w warunkach procesu.

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Agnieszki Didyk-Muchy wpisuje się właśnie w ten aktualny nurt badawczy. Poświęcona jest zarówno zagadnieniom poznawczym jak i praktycznym. Opisanie w niej badania dotyczą bowiem nowych ścieżek syntezy biosurfaktantów, wyboru serpentynitu, magnezytu i krzemionki jako minerałów wzorcowych w badanym procesie bioflotacji, opisanie procesu modelem flotometrycznym, pozwalającym na określenie warunków fizykochemicznych procesu bioflotacji wybranych minerałów oraz wartości maksymalnych wielkości flotujących ziaren, co stwarza warunki dla selektywnego rozdziału serpentynitu, magnezytu i kwarcu z ich dwuskładnikowych mieszanin w procesie bioflotacji.

Opis ogólny

Praca zawiera 146 ponumerowanych stron, 74 rysunki oraz 21 tabel. Część literaturowa obejmuje 48 stron, stanowiąc 32,9% całości pracy. Po wstępie (rozdz. 1), wprowadzającym w tematykę i kontekst rozprawy, przedstawiony jest cel badań i zakres pracy (rozdz. 2), a następnie część literaturowa (rozdz. 3), prezentująca zagadnienia związane z procesem flotacji jako metody wzbogacania surowców mineralnych, aktywacją ziaren mineralnych jonami metali w procesie flotacji, biosurfaktantami i ich właściwościami, kinetyką syntezy biosurfaktantów, optymalizacją warunków hodowli i składu brzezki hodowlanej, biotenzydami jako modyfikatorami właściwości powierzchniowych minerałów, wykorzystaniem biosurfaktantów do rozdziału minerałów.

W rozdziale 4, poświęconym pracom doświadczalnym, opisano odczynniki, aparaturę badawczą i sprzęt laboratoryjny, procedury badawcze, dotyczące charakterystyki badanych surowców mineralnych, aktywacji powierzchni badanych minerałów, pomiaru potencjału dzeta, widma w podczerwieni techniką ATR(IR-ATR), wyznaczania izoterm adsorpcji jonów niklu na powierzchniach minerałów oraz SDS na powierzchni ziaren mineralnych, pomiaru napięcia powierzchniowego, selekcji i hodowli mikroorganizmów stosowanych w badaniach optymalizacji hodowli *Streptomyces sp. S4*, charakterystyki składu brzezki, kinetyki syntezy biosurfaktantów, wyznaczania CMC biotenzydów oraz ich izoterm adsorpcji na powierzchni ziaren mineralnych, badań flotacyjnych.

Najobszerniejszy rozdział pracy poświęcony jest prezentacji uzyskanych wyników badań wraz z ich dyskusją (rozdz. 5). Rozdział ten został podzielony na 15 podrozdziałów zgodnie z najważniejszymi podjętymi w pracy wątkami tematycznymi.

W rozdziale 6 znajduje się zwięzłe podsumowanie w postaci wniosków ogólnych i szczegółowych.

Pracę kończy spis literatury cytowanej (231 pozycji) rozdz.7.

Do pracy dołączono informacje, dotyczące dorobku naukowego Doktorantki, wystąpień konferencyjnych, udziałów w projektach oraz otrzymanych stypendiów, spis rysunków tabel, symboli oraz streszczenia rozprawy doktorskiej w języku polskim i języku angielskim (rozdz. 8 – 12).

Uwagi szczegółowe

Literaturowa część pracy została opracowana solidnie. Autorka dokonała właściwej selekcji informacji, niezbędnych do zrozumienia kontekstu przeprowadzonych w pracy badań doświadczalnych oraz danych literaturowych, dotyczących współczesnych trendów w badaniach nad syntezą biosurfaktantów oraz ich wykorzystaniem do opracowania taniej i wydajnej metody rozdziału serpentynitu, magnezytu i kwarcu.

W części doświadczalnej przedstawiono zwięzły opis przygotowanych brzeczek pochodzących ze szczepu *Streptomyces* sp.S4, zawierających biosurfaktanty, które mogą pełnić równocześnie funkcje kolektorów i speniaczy. Użycie biosurfaktantów pozwala na selektywny rozdział minerałów, zwłaszcza w badanych układach, które jest trudno rozdzielić przy wykorzystaniu metod tradycyjnych.

Podkreślić należy, że Autorka wykorzystwała bogaty i szeroki warsztat eksperymentalny, obejmujący: rozkład wielkości cząstek badanych minerałów (Malvern Mastersizer 2000 z przystawką Hydro Mu), wielkość powierzchni właściwej minerałów (Flow Sorb II 2300 zgodnie z metodą izotermii BET), analizę chemiczną minerałów metodą fluorescencyjnej spektroskopii rentgenowskiej (XRF) z użyciem spektrometru PW 2400 oraz rentgenowską z wykorzystaniem dyfraktometru rentgenowskiego X'Pert PW 3020, pomiar potencjału dzeta za pomocą dzetametru Malvern ZetaMaster, widma w podczerwieni techniką ATR(IR-ATR), pomiar napięcia powierzchniowego metodą tensometryczną z użyciem aparatu Krüss K12T, wyznaczenie CMC biosurfaktantów przy użyciu konduktometru Multimeter MM 41 (Crison) – pomiary przewodnictwa elektrolitycznego roztworów biotenzydów, stężenia początkowe i równowagowe biosurfaktantów – użycie chromatografii HPLC, określenie pH prowadzenia procesu flotacji (spektrofotometr Helios γ (Thermo Electron Corporation), pomiary kątów zwilżania przy wykorzystaniu kamery CCD Surface Electro Optics Phoenix-300, podłączonej do komputera z zainstalowanym analizatorem obrazu NIS Elements (Nikon Basic Research) i Image XP.

Pomiary fizykochemiczne jak i pomiary elektrochemiczne i strukturalne bardzo dobrze korelują z danymi, uzyskanymi za pomocą modeli teoretycznych, co zapewne przyniosło Doktorantce spore zadowolenie z uzyskanych wyników badań.

W pracy opisano systematycznie przeprowadzone badania dla kilku serii badanych minerałów i biosurfaktantów oraz wpływu różnych parametrów na proces flotacji z użyciem wytworzonych samodzielnie biosurfaktantów, co uważam za najciekawsze wyniki i osiągnięcia pracy.

Wyniki przeprowadzonych badań stanowią ważny punkt wyjścia do dalszych badań półtechnicznych i przemysłowych.

Na wyróżnienie zasługuje dyskusja wyników badań prowadzona równoległe z ich prezentacją, co stanowi ciekawe przedstawienie zagadnienia.

Przedstawiona do oceny rozprawa jest oryginalnym, wartościowym i samodzielnym osiągnięciem Doktorantki. Wyniki prowadzonych badań oraz ich weryfikacja za pomocą modeli ilościowych wnoszą nowe, istotne informacje do wiedzy, dotyczącej możliwości wykorzystania biosurfaktantów do rozdziału minerałów takich jak: serpentynit, magnezyt i kwarc. Ważną część pracy stanowi rozdział Wnioski, w którym Doktorantka odnosi się wnikliwie do własnych osiągnięć, podkreślając innowacyjność przeprowadzonych badań, wykazała się również bardzo dobrą znajomością literatury przedmiotu.

Przedstawiona rozprawa jednoznacznie dowodzi, że Doktorantka posiada doświadczenie i umiejętności prowadzenia wielu złożonych analiz fizykochemicznych, badań w oparciu o nowoczesną aparaturę oraz syntezy białek i ich wykorzystania w procesie flotacji.

Praca w oparciu o różne nowoczesne techniki pomiarowe nie jest trywialna i niekiedy nastrocza wiele problemów, przede wszystkim ze względu na podstawowe właściwości uzyskiwanych produktów jak np. selektywność, charakterystyka spektralna, itp.

Doktorantka dowiodła, że potrafi takie problemy rozwiązywać, a co więcej, udało się Jej znacznie poprawić wydajność procesu flotacji z wykorzystaniem wytworzonych samodzielnie biosurfaktantów.

W zakresie dokonań syntetycznych moje największe uznanie i zainteresowanie wzbudziły odpowiednio przygotowane brzożki pochodzące ze szczepu *Streptomyces* sp. S4, zawierające białka, spełniające równocześnie funkcje kolektorów i spieniaczy w procesie flotacji.

Drugim niezwykle istotnym elementem wspomagającym z powodzeniem pracę badacza, jest umiejętność korzystania z sugestii, wynikających z metod obliczeniowych. Studiując pracę doktorską uświadomiłam sobie, że spore fragmenty poświęcone wykorzystaniu wyników obliczeń same jako takie mogłyby stanowić materiał rozprawy. Mam świadomość, że dostępność szybkich komputerów i oprogramowania ułatwia generowanie wyników modelowania, znacznie poprawiających szatę graficzną dysertacji, jednakże w sposób proporcjonalny musi wzrastać krytycyzm związany z oceną wygenerowanych wyników. To również spora umiejętność, którą według mnie posiada Doktorantka. Dowodzą tego pomiary i wyniki doświadczalne, potwierdzające sugestie wynikające z przedstawionych modeli.

Uważam, że obliczenia numeryczne, prowadzone nawet najbardziej zaawansowanymi metodami, zawsze muszą być weryfikowane doświadczalnie, w tym zakresie praca ta jest tego dobrym przykładem.

W pracy natrafiłam na drobne błędy, nieścisłości i literówki. Z obowiązku recenzenta muszę wspomnieć, że w pracy często błędnie zapisane są nazwiska obcojęzyczne, np. ma być izoterma Freundlicha, plan Boxa-Behnkena.

Zauważone niedociągnięcia i elementy problematyczne przedstawiłam poniżej.

1. Str. 14 - ρ_p jest gęstością ziarna, a nie ciężarem właściwym.
2. Str. 140 – spis symboli używanych w tekście pracy powinien być sporządzony najpierw wg alfabetu polskiego, a następnie greckiego oraz powinny być podane jednostki, gdyż na niektórych rysunkach i we wzorach brak jest jednostek (np. rys. 8, 9), a to utrudnia czytanie pracy.
3. Opisy na rysunkach powinny być w języku polskim (rys. 5, 6, 11, 12, 17, 20, 22, 38, 39, 40, 46, 47, 48).
4. Str. 52- nie przedstawiono w pracy krzywych kumulacyjnych, z których odczytuje się średnice d_{10} , d_{50} , d_{90} ziaren, które zebrano w tabeli 1. Nb wielkości te są średnicami charakterystycznymi, a nie średnimi.
5. Str. 57, 60, 62, 63, 64 – powinna być częstość obrotów [min^{-1}], a nie rpm.
6. Str. 61 – brak wykresu zależności zmian gęstości optycznej hodowli od czasu jej trwania.
7. W pracy występują drobne przejęzyczenia, np.
str. 13 – jest „w sposób schematyczny” powinno być schemat; jest „fakt ten” powinno być: efektywność flotacji; jest kąt zwilżania ... staje się istotnym czynnikiem” powinno być: parametrem.
str. 14 we wzorze (6) występuje wielkość ($\rho_p a$), która jest składową wzoru, a nie czynnikiem.
str 24, 26 – powinno być cząsteczki, a nie cząstki surfaktantów.
8. Str. 75, rys. 34 – opis rysunku nie jest jasny, nie wiadomo, jakich wielkości dotyczą ich wartości zmierzone i aproksymowane?

Podsumowanie i wnioski końcowe

Przedstawione uwagi dyskusyjne oraz drobne niedociągnięcia nie mają wpływu na moją całościową pozytywną ocenę rozprawy.

Z dokumentacji wynika, że Doktorantka jest autorem lub współautorem 6 prac związanych tematycznie z doktoratem, krajowych i zagranicznych, 4 referatów i publikacji w recenzowanych materiałach konferencyjnych oraz 13 prezentacji na krajowych i zagranicznych konferencjach naukowych. Otrzymała również i wykonała w latach 2014-2015 grant w ramach programu stypendialnego Dolnośląskiego Urzędu Marszałkowskiego pt.: Separacja minerałów z wykorzystaniem biosurfaktantów na przykładzie serpentynitu, magnetytu i kwarcu. To przekonuje, że dokonania naukowe Doktorantki były już dodatkowo weryfikowane przez recenzentów czasopism naukowych.

Recenzowana rozprawa zawiera nowe elementy, dotyczące wiedzy na temat syntezy biosurfaktantów, analizy ich właściwości użytkowych, a przede wszystkim ich zastosowania w procesie selektywnej bioseparacji minerałów. Autorka wykazała się umiejętnościami analizy złożonych procesów biochemicznych, jak i wykorzystania w badaniach metod, służących do kompleksowej charakterystyki badanych procesów.

Podsumowując stwierdzam, że rozprawa doktorska Pani mgr inż. Agnieszki Didyk-Muchy spełnia w pełni wymogi ustawy z dnia 14 marca 2003r (Dz.U. Nr 65, poz 595 z 16 kwietnia 2003 r z późniejszymi zmianami) „O stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach naukowych i tytule w zakresie sztuki” i wnioskuję do Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego w dziedzinie nauki techniczne, dyscyplinie inżynieria chemiczna.

Doceniając wkład pracy, sposób prezentacji, a co najważniejsze dotychczasowe dokonania udokumentowane publikacjami naukowymi, wnioskuję o wyróżnienie tej rozprawy, o ile spełnia wymogi Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej, stawiane wyróżnieniom prac doktorskich.

Wiel - Kujal