Dr hab. inż. Jerzy Gęga, prof. nadzw. PCz

Politechnika Częstochowska
Wydział Inżynierii Produkcji i Technologii Materiałów
Katedra Chemii
Al. Armii Krajowej 19, 42-200 Częstochowa
tel. 34 325 07 15, fax 34 325 06 02
e-mail: gega@wip.pcz.pl

Częstochowa, 05.10.2015 r.

RECENZJA
rozprawy doktorskiej mgr inż. Piotra Kujawskiego pt. „Dynamika molekularna ekstrakcji kwasu cytrynowego z wybranymi ekstrahentami" wykonanej pod kierunkiem dr hab. inż. Mariusza B. Bogackiego

Otrzymana do recenzji praca doktorska została zrealizowana pod kierunkiem dr hab. inż. Mariusza Bogackiego w Zakładzie Inżynierii Procesowej, działającym w strukturze Instytutu Technologii i Inżynierii Chemicznej na Wydziale Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej. Tematyka podjęta w rozprawie wpisuje się w profil naukowy Zakładu, obejmujący m.in. badania w zakresie separacji substancji z wykorzystaniem ekstrakcji rozpuszczalnikowej.

1. Charakterystyka i ocena pracy doktorskiej

Separacja substancji różnego rodzaju ma podstawowe znaczenie w wielu procesach produkcyjnych. Rozwój metod rozdzielania i wydzielania składników roztworów powinien przyczynić się do opracowywania ekonomicznych i przyjaznych środowisku technologii produkcji. Jedną z takich substancji, nabierających w ostatnich latach coraz większego znaczenia, jest kwas cytrynowy, produkowany zazwyczaj metodą fermentacyjną. Ważnym etapem procesu produkcyjnego jest wydzielanie odpowiedniej czystości produktu z mieszaniny pofermentacyjnej. Poszukiwanie nowych, bardziej efektywnych metod prowadzenia tego etapu jest kluczem do rozwoju technologii. Alternatywą dla prowadzenia badań laboratoryjnych w tym zakresie jest matematyczne modelowanie i symulacje procesów i zjawisk fizykochemicznych.

Celem recenzowanej pracy doktorskiej było porównanie procesu ekstrakcji kwasu cytrynowego za pomocą trzech wybranych ekstrahentów (trioktyloaminy, fosforanu tributylu oraz 1-decyloimidazolu) z wykorzystaniem symulacji komputerowych oraz modelowania molekularnego.

Rozprawa doktorska mgr inż. Piotra Kujawskiego liczy 182 ponumerowane strony i zawiera 21 tabel oraz 65 rysunków (w tym 3 w suplemencie). Układ pracy jest typowy: po spisie używanych oznaczeń i akronimów znajduje się streszczenie w języku polskim i angielskim, wstęp oraz przedstawiony cel pracy. Następnie umieszczona została część teoretyczna, na którą składają się 3 rozdziały z podrozdziałami. Kolejny fragment pracy to część badawcza (5 rozdziałów), zawierająca opis metodyki przeprowadzonych obliczeń i symulacji oraz omówienie uzyskanych wyników. Końcowa część rozprawy zawiera podsumowanie, zestawienie cytowanej literatury, spisy rysunków i tabel, suplement, a także wykaz dorobku naukowego Autora (nie ujęty w spisie treści).

W pracy Autor uwzględnił 172 dobrze dobrane odnośniki literaturowe różnego rodzaju – publikacje w czasopismach naukowych, informacje ze stron internetowych oraz książki (podręczniki) – w znakomitej większości opublikowane w ciągu ostatnich 15 lat. Szkoda tylko, że w tak bogatym zestawie literatury nie znalazła się żadna pozycja autorstwa/współautorstwa mgr inż. P.Kujawskiego. Z zamieszczonego na końcu rozprawy wykazu dorobku wynika, że jest on współautorem 5 publikacji w czasopismach i materiałach konferencyjnych, z których część jest zbieżna z tematem rozprawy.

Cytowana literatura i jej dobór świadczą o tym, że Doktorant dobrze orientuje się w obecnym stanie wiedzy w zakresie zastosowania metod obliczeniowych do modelowania procesów separacji i wydzielania składników mieszanin, szczególnie z wykorzystaniem procesów ekstrakcji rozpuszczalnikowej (ekstrakcji ciecz-ciecz).

Lektura pracy przekonuje o dobrym teoretycznym przygotowaniu Doktoranta i opanowaniu przez Niego warsztatu badawczego. Czytelność rozprawy jest zadawalająca pomimo drobnych błędów, których Autorowi nie udało się uniknąć, nie umniejszających jednak jej wartości, a omówionych w dalszym ciągu niniejszej recenzji. Poszczególne rozdziały logicznie następują po sobie, a proporcje pomiędzy częścią teoretyczną i opisem badań własnych zostały właściwie wyważone.

Na początku rozprawy doktorskiej umieszczone zostały: spis oznaczeń i akronimów oraz streszczenia w jęz. polskim i angielskim, dobrze odpowiadające treści pracy. Kolejna część to wstęp, wprowadzający w tematykę zastosowań symulacji komputerowych w procesach ekstrakcyjnych. Oprócz informacji ogólnych, typowych dla tego rodzaju prac, Autor zamieścił tu również krótkie omówienie kilkunastu publikacji, dotyczących modelowania ekstrakcji za pomocą wybranych ekstrahentów. Sądzę, że ten fragment jest we wstępie niepotrzebny i mógłby zostać przeniesiony do części teoretycznej. W kolejnym rozdziale przedstawiony został cel pracy, którym było „zastosowanie symulacji

komputerowych oraz metod modelowania molekularnego do opisu oraz porównania procesu ekstrakcji kwasu cytrynowego z wykorzystaniem (...) ekstrahentów: TOA, TBP i IMID10". Brakuje tu natomiast jasno określonych tez, które w dalszej części pracy mogłyby zostać udowodnione (lub obalone).

Dalsza część rozprawy podzielona została na dwie zasadnicze części: pierwszą – teoretyczną oraz drugą – eksperymentalną (obliczeniową). Część literaturowa składa się z trzech rozdziałów, w których mgr inż. P.Kujawski scharakteryzował wybrane fizykochemiczne procesy separacji i wydzielania substancji z mieszanin w różnych układach fazowych, najważniejsze rodzaje oddziaływań międzycząsteczkowych oraz zastosowania modelowania molekularnego. Rozdział 1 zawiera charakterystykę najważniejszych metod wydzielania (separacji) związków chemicznych z mieszanin, ze szczególnym uwzględnieniem adsorpcji i ekstrakcji. Oczywiście, nie wyczerpuje to bogactwa metod separacyjnych, ale jest zrozumiałe z punktu widzenia tematyki rozprawy. Charakteryzując proces adsorpcji, Autor wymienił i omówił tylko trzy izotermy, stosowane do opisu równowagi adsorpcyjnej (Langmuira, Freundlicha i BET). Uważam, że należało również przynajmniej wspomnieć, a może również także krótko scharakteryzować inne zależności, stosowane dość często w przypadku sorpcji z roztworów (np. izotermy Temkina lub Dubinina-Radushkevicha). W rozdziale 2 Doktorant krótko omówił najważniejsze z punktu widzenia Jego pracy rodzaje oddziaływań międzycząsteczkowych, tj. siły dyspersyjne, oddziaływania jonowe oraz polarne. Rozdział 3 zawiera ogólną charakterystykę metod obliczeniowych, stosowanych w celu modelowania molekularnego. Znalazło sie tu omówienie modeli cząsteczek i oddziaływań molekularnych, zasad stosowania tzw. dynamiki molekularnej i mechaniki kwantowej do modelowania układów ekstrakcyjnych, a także charakterystyka funkcji opisujących stan układu badawczego. Lektura części teoretycznej jest dobrym wprowadzeniem do opisu wyników obliczeń dokonanych przez mgr inż. P.Kujawskiego, ale pozostawia pewien niedosyt. Każdy z rozdziałów stanowi odrębną, samodzielną całość, brak natomiast „płynnego" przejścia od jednej tematyki do innej, a także przejścia od części literaturowej do praktycznej.

Część eksperymentalna, a właściwie obliczeniowa, składa się z pięciu rozdziałów z podrozdziałami. Metodyka badań opisana została w rozdziale 4 i 5 w sposób jasny i klarowny. Autor przedstawił charakterystykę oprogramowania używanego w pracy oraz metodykę wyboru układów do modelowania oraz warunków startowych, stosowanych w obliczeniach. Kolejne rozdziały (6-8) zawierają opis uzyskanych wyników modelowania zachowania się cząsteczek:

- ekstrahentów w czystych rozpuszczalnikach (woda i chloroform) oraz w układach trójskładnikowych chloroform/woda/ekstrahent (rozdział 6),
- kwasu cytrynowego w analogicznych układach (rozdział 7),
- kwasu cytrynowego w układach kwas/ekstrahent/chloroform/woda (rozdział 8).

Ponadto w rozdziałach 6 i 7 zamieszczona została analiza konformacyjna cząsteczek odpowiednio ekstrahentów i kwasu cytrynowego.

Przyjęta kolejność i zakres przeprowadzonych obliczeń, a więc analiza konformacyjna, zachowanie się substancji w czystych rozpuszczalnikach, a następnie w coraz bardziej złożonych układach, nie budzi zastrzeżeń. Pojawiają się jednak pewne wątpliwości co do interpretacji niektórych uzyskanych wyników, co przedstawiłem w następnej części recenzji. Poza tymi wątpliwościami trzeba jednak stwierdzić, że tego typu symulacje, poprzez analizę zachowania się cząsteczek ekstrahentów o różnej budowie w głębi fazy wodnej lub organicznej oraz na samej granicy faz, przynoszą cenne informacje, które mogą być wykorzystane podczas analizy na poziomie molekularnym mechanizmu ekstrakcji nie tylko kwasu cytrynowego, ale także innych substancji organicznych lub nieorganicznych, np. jonów metali. Symulacja komputerowa jest jak na razie jedyną metodą, pozwalającą „obserwować" pojedyncze cząsteczki ekstrahenta.

Analiza konformacyjna oraz zachowania się kwasu cytrynowego w wodzie i chloroformie potwierdziły preferencje do gromadzenia sie jego cząsteczek w fazie wodnej lub na granicy faz (ok. 1/3 wprowadzonej ilości), czego można było oczekiwać biorąc pod uwagę przewagę hydrofilowych fragmentów cząsteczki. Biorąc pod uwagę zdolność ekstrahentów również do adsorbcji na granicy faz lub migracji do obszaru międzyfazowego, te właśnie zjawiska Doktorant uznał za sprzyjające tworzeniu się wiązań wodorowych kwas-ekstrahent, odpowiedzialnych za powstawanie kompleksów przenoszonych następnie do fazy organicznej. Wyliczone wartości entalpii swobodnej solwatacji pozwoliły mu na wyciągnięcie wniosku, że uprzywilejowane jest przechodzenie do fazy organicznej kompleksów o składzie 1:1 (ekstrahent:kwas cytrynowy) w przypadku trioktyloaminy oraz 2:1 dla tributylofosforanu i 1-decyloimidazolu.

Na zakończenie mgr inż. Piotr Kujawski przedstawił podsumowanie dokonanego przeglądu literatury oraz wykonanych przez siebie obliczeń. Stwierdził, że badane ekstrahenty mają zdolność tworzenia kompleksów o różnym składzie z kwasem cytrynowym. Nie jest jednak możliwa jednoznaczna odpowiedź na pytanie, który z badanych ekstrahentów jest najlepszy. W konkluzji stwierdził, że symulacje z wykorzystaniem dynamiki molekularnej

z metodami kwantowo-mechanicznymi mogą stanowić cenne uzupełnienie badań eksperymentalnych, z czym można sie całkowicie zgodzić.

Rozprawę doktorską mgr inż. Piotra Kujawskiego kończy wykaz cytowanej literatury (172 pozycje), spisy rysunków (62) i tabel (21), suplement zawierający 3 rysunki oraz wykaz dorobku naukowego Autora. Dorobek ten obejmuje 1 publikację w czasopiśmie indeksowanym w JCR (IF=1,164) oraz jedną wysłaną i będącą w recenzji (IF=2,752) oraz 3 publikacje w materiałach konferencyjnych. Dorobek ten można uznać za wystarczający z punktu widzenia przepisów w zakresie postępowania w sprawie nadania stopnia naukowego doktora.

2. Uwagi polemiczne i krytyczne

1. Wymiary jednostek wielkości zamieszczonych w spisie oznaczeń zostały podane zgodnie z układem SI, natomiast wartości energii w różnych miejscach pracy zostały podane w [kcal mol^{-1}].
2. W języku polskim, symbolem dziesiętnym w liczbie jest przecinek, a nie kropka.
3. Autor często używa określenia „kompleks organiczny", odnosząc je do połączeń ekstrahent – kwas cytrynowy. Charakter organiczny tych kompleksów jest oczywisty i nie ma potrzeby jego podkreślania.
4. Doktorant w tekście pracy używa zamiennie określeń „ekstrahent" i „przenośnik", a także mówi o transporcie substancji. Nie precyzuje jednak, o jaki rodzaj transportu i przenośnika chodzi – czy jest to przenoszenie substancji np. od granicy międzyfazowej w głąb fazy, czy też być może chodzi o transport przez przegrodę (membranę), zawierającą wymieniony przenośnik.
5. Trudno zgodzić się ze stwierdzeniem ze str. 34, że ekstrakcja ciecz-ciecz używana jest przede wszystkim do wyodrębniania substancji organicznych z roztworów wodnych. Liczne zastosowania np. w hydrometalurgii są zaprzeczeniem tego poglądu.
6. Doktorant na str. 38 stwierdza, że „duża różnica gęstości (...) gwarantuje dokładne, a zarazem szybkie rozdzielenie faz". Różnica gęstości faz biorących udział w ekstrakcji jest tylko jednym z czynników wpływających na „dokładność" i szybkość rozdziału tych faz. Znacznie większy wpływ wykazuje ich skład. Znane są przypadki tworzenia się emulsji, utrudniających rozdzielanie pomimo znacznej różnicy gęstości fazy organicznej i wodnej.

7. Autor w wielu miejscach pracy (przede wszystkim w części badawczej) podając wartości energii oddziaływań różnego rodzaju w tekście pomija znak „–„. Te same wartości w odpowiednich tabelach zamieszczone są prawidłowo.
8. Na str. 85 Autor pisze, że „Porównanie wyników uzyskanych metodą dynamiki molekularnej z wynikami uzyskanymi metodą DFT z ciągłym modelem rozpuszczalnika pokazują, że obie metody pozwalają na uzyskanie zbieżnych wyników". Z tym ogólnym stwierdzeniem trzeba się zgodzić – obie metody pokazują na ogół te same dominujące formy konformerów. Jeśli jednak przeanalizować wartości liczbowe, zamieszczone w tabelach 5 i 6, można zauważyć w niektórych przypadkach istotne różnice. Na przykład dla TOA obliczenia metodą dynamiki molekularnej przewidują istnienie trzech konformacji w porównywalnych ilościach, natomiast metoda mechaniki kwantowej DFT wskazuje na tylko jedną dominującą formę itd. Szkoda, że Doktorant nie pokusił się o analizę i skomentowanie przyczyn tych różnic.
9. Podobnie nie znalazłem próby wyjaśnienia odmiennego zachowania się na granicy faz TBP i IMID10 (zmiana orientacji) od TOA (zmiana konformacji bez obracania się cząsteczki).
10. W rozdziale 6.4.3. przedstawiona jest analiza zachowania się układu będącego mieszaniną obydwu rozpuszczalników i ekstrahenta. Symulacja metodą dynamiki molekularnej wskazuje, że całkowity rozdział faz następuje w czasie ok. 2000 ps. Niestety, jest to czas całkowicie nierealny w układach rzeczywistych, gdzie na rozdzielenie fazy organicznej od wodnej trzeba zazwyczaj czekać od kilkunastu minut do kilku godzin.
11. Nie jest jasne, jakie wartości energii względnych (względem czego?) zostały zamieszczone w tabelach 16, 17, 18.
12. Szkoda, że Doktorant nie dokonał głębszego porównania wyników własnych obliczeń z wynikami uzyskanymi w realnych procesach ekstrakcji, dostępnymi choćby w literaturze. Ograniczył się jedynie do stwierdzenia, że skład zaproponowanych przez Niego kompleksów jest zgodny z jedną z cytowanych pozycji.
13. W pracy brakuje również komentarza na temat błędów przeprowadzonych symulacji oraz przeniesienia wyników obliczeń dokonanych dla układów w skali molekularnej do układów w skali makroskopowej. Czy np. udziały poszczególnych konformerów ekstrahentów i kwasu cytrynowego w roztworach o objętości kilku dm^3 (skala laboratoryjna) lub m^3 (skala techniczna) będą takie same, jak te wyliczone w pracy na podstawie obecności w układzie kilkudziesięciu cząsteczek?
14. W tekście pracy występuje również szereg błędów edytorskich, z których najważniejsze wymienione zostały w poniższym zestawieniu:

Strona	Jest	Powinno być
5	E_A(DCBS) – o energia E_A i E_B E_{i1} i E_{i2} – energie jonizacji obu cząsteczek [V]	E_A(DCBS) – energia E_B E_{i1} i E_{i2} – energie jonizacji obu cząsteczek [J]
6	jednakich zmiana entalpii układu masa związku chemicznego	jednakowych zmiana entalpii standardowej układu masa molowa związku chemicznego
7	liczba stopnie swobody T_k – temperatura początkowa	liczba stopni swobody T_k – temperatura końcowa
17	na co	czego
22	pracy doktorskiej zastosowanie	pracy doktorskiej było zastosowanie
28	stężenie analitu *i* [$mol \cdot dm^{-3}$]	stężenie analitu *i* [$mol \cdot m^{-3}$]
30	lub płynu	lub innego płynu
36	tzw. współczynniki podziału stężania wszystkich form procent ekstrakcji %E	tzw. współczynnik podziału stężenia wszystkich form wydajność procesu ekstrakcji E
36, 37	%E	E
39	tiocyjanowodorowy	tiocyjanowy
41	faza wodna/faz organiczna	faza wodna/ faza organiczna
42	MBIK	MIBK
44	esty jednak	estry jedna
47	energie jonizacji obu cząsteczek [V]	energie jonizacji obu cząsteczek [J]
55	masa cząsteczki n [m]	masa cząsteczki n [kg]
57	fementosekunda	femtosekunda
62	liczba stopnie swobody	liczba stopni swobody
63	masa zawiązku chemicznego	masa molowa związku chemicznego
75	stabilizacja temperatury	stabilizację temperatury
97	co skutkuje to niską intensywnością	co skutkuje niską intensywnością
101	kca/mol	kcal/mol
112	określoną współrzędnymi z i y	określonej współrzędnymi z i y
114	badania nachylenie krzywej	badania nachylenia krzywej
116	Ogólna charakterystyka kawasu	Ogólna charakterystyka kwasu
116	$K_1=4{,}02 \cdot 10^{-7}$, $pK_{a3}=5{,}40$	$K_3=4{,}02 \cdot 10^{-7}$, $pK_{a3}=6{,}40$

Oczekuję, że Doktorant podczas publicznej obrony ustosunkuje się do uwag zawartych powyżej w punktach 8, 9, 12 i 13.

3. Podsumowanie

Rozprawa doktorska mgr inż. Piotra Kujawskiego pt. „Dynamika molekularna ekstrakcji kwasu cytrynowego z wybranymi ekstrahentami" stanowi opracowanie wyników jego badań symulacyjnych w zakresie modelowania procesu ekstrakcji rozpuszczalnikowej kwasu cytrynowego z ekstrahentami: trioktyloaminą, tributylofosforanem oraz 1-decyloimidazolem. Stwierdzam, że recenzowana rozprawa doktorska pokazuje dobre opanowanie przez mgr inż. P.Kujawskiego warsztatu badawczego i obliczeniowego oraz

umiejętności prezentowania uzyskanych wyników. Praca napisana jest dobrze pod względem językowym i edytorskim, poza drobnymi uchybieniami, wskazanymi w p. 2 niniejszej recenzji, nie umniejszającymi jednak wartości naukowej rozprawy. Praca ta wnosi istotny wkład:

– w zakresie poznawczym – w rozwój metod symulacji komputerowych procesów tworzenia kompleksów i ekstrakcji rozpuszczalnikowej,
– w zakresie utylitarnym – może przyczynić się do opracowania w przyszłości bardziej efektywnej technologii ekstrakcji kwasu cytrynowego z brzeczki pofermentacyjnej.

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Piotra Kujawskiego w pełni spełnia wymogi stawiane tego typu pracom, zawarte w Ustawie o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z dn. 13.03.2003 r. (Dz.U. nr 65, poz. 595, z późniejszymi zmianami) oraz w Rozporządzeniu Ministra Edukacji Narodowej i Sportu z dn. 15.01.2004 r. (Dz.U. nr 15, poz. 128, z późniejszymi zmianami).

Biorąc powyższe pod uwagę, stawiam wniosek do Wysokiej Rady Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie mgr inż. Piotra Kujawskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.