

РЕЦЕНЗИЯ

на дисертационен труд
за присъждане на образователната и научна степен “доктор”
по научна специалност 02.13.03 “Технология, механизация и автоматизация на
целулозната и хартиената промишленост”
на инж. Надежда Георгиева Рангелова

на тема ”Получавне, характеристика и приложение на биополимер/ SiO_2
хибридни материали”

от проф. дхн Михаил Георгиев Евстатиев,
СУ “Св.Климент Охридски”, Химически факултет

Инж. Надежда Георгиева Рангелова придобива бакалавърска степен в Химикотехнологичен и металургичен университет, София в катедра Целулоза, хартия и полиграфия през 2003 г. През 2005 г. защитава магистърска степен в същата катедра, а през 2006 г. започва докторантура в катедра Целулоза, хартия и полиграфия в ХТМУ, София. От 2010 г. до този момент е асистент в катедра Основи на химичната технология. Научните интереси и квалификация на кандидатката са в областите природни полимери, зол-гелен синтез, имобилизация на микроорганизми и микробиално пречистване на отпадъчни води. Участвала е в два проекта на МОН и четири към НИС на ХТМУ. Била е ръководителка на 4 и консултант на 8 дипломанта. Има две научни специализации в Университета в Авейро, Португалия през 2007, както и в Университета по приложни науки, Валдау, Германия през 2008. Носителка е на 5 национални награди и грамоти. Владее писмено и говоримо руски и английски език. Член е на Съюза на химиците в България.

Представеният за рецензия дисертационен труд на инж. Надежда Рангелова отговаря на формалните изисквания, посочени в Правилника за условията и реда за придобиване на научни степени и академични длъжности в Химикотехнологичен и металургичен университет, София.

Дисертационният труд представлява част от комплексни изследвания върху синтез, охарактеризиране и практическо приложение на нови органично-неорганични хибридни материали, получени по зол-гел метода. Този тип материали заемат своя ниша в съвременното материалознание и са обект на нарастващ интерес през последните 10-12 години. Установяването на корелации между състав, структура и свойства на тези хибридни системи е от първостепенно значение при получаването и практическото им приложение. От тук произтича и актуалността на резултатите, описани в дисертацията.

Дисертационният труд съдържа 120 фигури, 4 таблици, изложен е на 142 страници и включва следните раздели: Увод и Литературен обзор (41 страници); Цели и задачи; Методична част (6 страници); Експериментални резултати и дискусия (77 страници); Изводи и Литература. Литературният обзор съдържа 239 източника от специализирани публикации и монографии, показвайки добра осведоменост и умение за систематизиране и анализиране на използваната литература, свързана с решаването на поставените проблеми. Прави добро впечатление, че болшинството от използваните литературни източници са публикувани след 2000 година.

Основната цел на дисертацията е формулирана ясно. За постигането ѝ са поставени три конкретни задачи и четири методологични подзадачи, а именно: (а) получаване на SiO_2 зол посредством прехидролизирание на различни прекурсори на силициев диоксид; (б) получаване на полимерни разтвори от пектин и метилцелулоза; (в) получаване на смеси от SiO_2 зол и полимерните разтвори и (г) използване на хибридните материали като матрици за имобилизиране на филаментозни дрожди.

Избраната методика на изследване на синтезираните хибридни материали се отличава със системност и целенасоченост. Разностранният и широко обхванат подход в работата допринася за сигурността и убедителността на резултатите. За

химичното и структурното охарактеризиране на материалите са използвани съвременни методи и апарати за изследване като: инфрачервена спектроскопия с Фурие трансформация (ФИЧ), широкоъглово рентгеново разсейване (ШЪРР); сканираща електронна микроскопия (СЕМ), диференциално термичен анализ (ДТА), атомно силова микроскопия (АСМ), определяне на специфична повърхност (ВЕТ) анализ и др. Тези техники са умело съчетани за тълкуване и анализ на синтезираните от докторанта хибридни полимерни материали. Определяните величини са съпоставени както с тези от различните методи, така и с такива от литературни източници.

Експерименталната част е добре структурирана и дава представа, както за синтетичната работа, а така също и за големия брой експериментални методи използвани за оценяване на химичната структура и морфология на хибридните материали на база SiO_2 , пектин и метилцелулоза. Проведеното изследване се характеризира с компетентно и умело описание и анализ на връзката между структурата и свойствата на синтезираните хибридни биокomпозити и използването им за пречистване на отпадни води.

Резултатите от изследванията върху темата на дисертационния труд са публикувани в 5 статии, 2, от които в специализирани международни научни списания и 3 в български такива. Върху една публикация е забелязан 1 цитат. През периода на докторантурата е взела участие в 11 международни и национални конференции и симпозиуми с доклади и постерни съобщения.

Темата на дисертацията напълно съвпада с изследванията и резултатите описани в публикациите и публичните изяви на докторанта.

Инж. Рангелова работи върху дисертационния си труд под ръководството и съавторство с проф. Санчи Ненкова и проф. Бисерка Самунева и други колеги от Университета, Авейро, Португалия, както и от Университета по приложни науки, Валдау, Германия.

Макар и в съкратен формат авторефератът правилно и точно отразява методологията, експерименталната част, обсъждане на резултатите, основните положения и научните приноси на дисертацията.

Научните приноси на дисертационния труд могат да се отнесат към доказване на нови страни в съществуващи научни проблеми в областта на полимерното материалознание и по-конкретно синтез, изучаване на връзката между структурата и свойствата на нови хибридни биополимерни материали, както и практическото приложение на тези материали за извличане на медни и кадмиеви йони из отпадни води. В дисертационния труд получените резултати са обобщени в шест извода, които отразяват научните приноси на изследването.

В концентриран вид основните приноси на труда биха могли да се резюмират по следния начин:

- Синтезирани са некрystalизиращи хибридни материали на база ябълков пектин, метилцелулоза и SiO_2 . Последният е получен от различни източници като: (а) тетраметилорто силикат (TMOS); (б) тетраетилорто силикат (TEOS); (в) метилтриетокси силан (MTES) и (г) етилтриметокси силан (ETMS);
- Предложен е механизъм на омрежване на пектина и метилцелулозата с SiO_2 в зависимост от вида на оксидния източник. Експериментално е установено, че съществува различен генезиса на съшиване на биополимерите с SiO_2 получен от TMOS или TOES от оксидите, изолирани от MTES или ETMS;
- Установено е, че хибридните материали притежават по-висока термостабилност в сравнение с хомополимерите. Термичната устойчивост е функция на количеството и вида на полимера и неорганичния компонент;
- Експериментално е потвърдено, че съществуват морфологични разлики по повърхността на синтезираните хибриди в зависимост от използвания полимерен компонент. С повишаване количеството на пектина в хибридният материал грапавостта нараства, докато в случая с използване на метилцелулоза като матрица е наблюдаван обратен ефект;
- Изследвана е корелацията между количеството на биополимерите в хибридните материали и тяхната специфична повърхност. Експериментално е установено е, че в резултат на уплътняване на структурата и увеличаване размера на порите, специфичната повърхност на материалите намалява;

- Проведени са изследвания за практическото приложение на синтезираните хибридни материали като матрици за имобилизация на филаментозни дрожди и използването им за пречистване на отпадни води. Установено е, че най-голям брой клетки от вида "*Trichosporon cutaneum*", имобилизирани чрез адсорбция, се постига при материалите съдържащи 50 тегл. % биополимер. Най-висока степен на извличане на медни и кадмиеви йони е постигнато от материалите, съдържащи ябълков пектин и SiO₂ извлечен из TMOS. Установено е, че материалите съдържащи 50 тегл. % метилцелулоза и SiO₂ получен от TEOS извличат 83% медни и 39% кадмиеви йони.

В допълнение трябва да се отбележи, че освен задълбочено, изследването е актуално и значимо, с оглед на разработването на нови материали със специфични свойства, разширяване на възможностите за интерпретиране и моделиране на тяхното поведение. Въз основа на изложеното до тук, би могло да се заключи, че дисертационният труд съдържа теоретично и научноприложно значение.

Общото впечатление от оформянето на труда е добро, макар че са допуснати известен брой повторения в интерпретирането на резултатите, които утежняват стила на изложението и излишно увеличават обема на труда. Освен това са допуснати някои технически грешки и неточности при тълкуване на експерименталните резултати. Ще посоча някои от тях, които според мен са по-съществени:

- Текстът и означенията в някои от фигури в дисертацията и автореферата е доста дребен и трудно се чете (фигури 34, 36, 42, 42, 75 и др);.
- На широкоъгловите рентгенови дифрактограми липсват скалите по ординатите, което затруднява сравняването на интензитетите на рефлексите;
- Размерът на СЕМ микрофотографии (фигури 87, 89, 90, 97и 102) е малак, което затруднява читателя за коректното интерпретиране на морфологичните разлики;
- Какъв е смисъла на използвания от Вас термин „рентгено аморфен” (стр. 89, предпоследен ред);

- От широкоъгловите рентгенови дифрактограми на чистия ябълков пектин и метилцелулозата се вижда, че и двата природни полимера са частично кристални. Указание за това са рефлексите при около 13 и $21^\circ 2\theta$ и при 9 и $20^\circ 2\theta$ (фигури 27 и 69). От своя страна SiO_2 добит от ETMS и MTES (фигури 30,31,70 и 71 притежават два пика с почти идентични ъгли на разсейване с тези на хомополимерите. Струва ми се, че поради този факт не е много коректно да се твърди, че хибридните материали са напълно аморфни и най-вече за пробите с 50% съдържание на биополимери. Това би могло да се потвърди с помощта на диференциална сканираща калориометрия (ДСК);
- Логично е наблюдаваното от Вас намаляване на специфичната повърхност с увеличаване количеството на полимера в хибридните материали поради уплътняване на структурата му. Каква обаче е връзката между уплътняването и увеличаване размера на порите (стр. 102);
- Не са много ясно очертани кои предположения (виждания) на теоретичните модели представени на фигури 84 и 85 съвпадат и кои се различават от моделите на другите автори.

Заклучение

Представеният дисертационен труд представлява актуално и значимо изследване, в което се използват нови и оригинални подходи при синтеза, разкриване на връзката между структурната организация и свойствата на хибридни материали на база ябълков пектин, метилцелулозата и SiO_2 . Поставените специфични задачи, експерименталните и теоретични решения, представянето, тълкуването и обобщаването на резултатите, ми дават основание да оценя представения труд като дисертабилен и да дам своята положителна оценка за него.

23.02.2012
София

Рецензент:

/проф. дхн Михаил Евстатиев/