

РЕЦЕНЗИЯ

от доц. д-р Гинка Атанасова Антова,

Химически факултет, Пловдивски университет „Паисий Хилендарски“

на дисертационен труд за присъждане на образователната и научна степен 'доктор'
по научна специалност: 05.10 „Химични технологии“ (Технология, механизация и
автоматизация на целулозната и хартиена промишленост)

Автор: инж. Петя Богомилова Цекова

Форма на докторантурата: редовна форма на обучение

Катедра: Целулоза, хартия и полиграфия

Тема: *Избелване на целулоза в последна степен с ензими и пероксидни съединения*

Научен ръководител: доцент д-р инж. Иво Вълчев

Докторантът е приложил **дисертационен труд, автореферат, 4 броя** публикации, като **2** от тях са в чуждестранни списания с импакт фактор и **2** са публикации в пълен текст на международни конференции и **1** доклад на международна конференция.

1. Кратки биографични данни

Докторантката инж. Петя Богомилова Цекова е завършила висшето си образование в ХТМУ – гр. София през 2006 год. като магистър по „Целулоза, хартия и полиграфия“. От 01.03.2007 год. е зачислена като редовен докторант при катедра „Целулоза, хартия и полиграфия“ и на 01.09.2010 год. е отчислена с право на защита. През 2011 год. е избрана за асистент към катедрата. Тя е издържала отлично изпитите по научната специалност, специализация, широкопрофилния и по английски език. Научните интереси на инж. Цекова са в областта на избелване на целулозата, ензимно третиране, ензимна кинетика, лигноцелуозна биомаса и киселинната и ензимната ѝ хидролиза. В автобиографията е представила и основните си публикации през последните 5 години – 6 броя в списания с импакт фактор, 5 публикации в пълен текст на международни конференции, 1 доклад на конференция в пълен текст и 3 доклада на международни конференции.

2. Преглед на дисертационния труд и анализ на резултатите

Дисертационният труд се състои от три глави, представени на 107 стандартни страници, от които съдържание – 3 стр., списък на използваните означения и съкращения – 2 стр., въведение – 1 стр., литературен обзор – 37 стр. (~35%), цел и задачи на дисертационната работа – 1 стр., методична част – 6 стр. (~6%),

експериментални резултати и обсъждане – 46 стр. (~43%), изводи – 2 стр., списък на научни публикации – 1 стр. и цитирана литература – 8 стр. Използваната литература съдържа 153 източника, от тях само 13 са на кирилица, останалите 140 са на латиница. В дисертацията са включени 56 фигури и 14 таблици, като резултатите са отразени в 49 фигури и 10 таблици.

3. Оценка на съответствието между автореферата и дисертационния труд

Авторефератът, който е 33 страници, съответства на съдържанието на дисертацията и представлява съкратен вариант на нейната същност, отразява напълно и достоверно резултатите, постигнати в дисертацията, както и техния анализ.

3.1 Актуалност на тематиката

Представеният дисертационен труд от инж. Петя Богомилова Цекова разглежда изключително важен и актуален проблем за целулозното и хартиено производство. Избелването на целулозата с цел получаването на хартии с необходимата белота и екологичните проблеми при тези процеси изискват усъвършенстване на класическите методи за избелване на целулоза, което от своя страна налага изучаване на кинетичните закономерности на процесите, протичащи при избелването. Познаването на кинетичните закономерности на процеса позволява да се направят конкретни изводи за механизма на протичащите процеси и да се намерят оптималните условия за протичането му. Обект на изследванията са едни от най-масово използваните промишлено избелени целулози в България от „Свилоцел” АД – гр. Свищов (3 вида, като от първия вид са изследвани с 4 различни начални степени на белота), промишлено избелена иглолистна целулоза от Чехия, избелена целулоза от евкалиптова дървесина от Бразилия и лабораторно получена целулоза от кенаф, като е изследван процеса на избелването им в последната степен самостоятелно с ензими и пероксидни съединения, както и със системата тетраацетилетилендиамин и водороден пероксид (TAED/H₂O₂).

3.2 Познаване на проблема

В литературния обзор са разгледани съвременните методи за избелване на целулоза, в т.ч. класическите схеми за избелване на целулоза (ECF и TCF), избелването на целулозата с пероксидни съединения, както и използването на ензими (ксиланази, лакази) при процесите на избелване. Класическите схеми за избелване на целулоза от иглолистна и широколистна дървесина са многостепенни - 6 – 7 или поне 3 – 4 степенни. Поради екологични съображения (изключване използването на хлор и хипохлорит) в света се използват схеми за избелване, които включват избелване с водороден пероксид или пероцетна киселина, а също така и през последните години навлиза избелването на целулоза с ефективни и икономически изгодни за този процес ензими. Разгледани са съвременните тенденции в последната степен при избелването на целулозата, наличието на хромофорни групи, на които се дължи цвета, както и стареенето на самата избелена целулоза, на което се дължи промяната в цвета. В отделен раздел са дадени основните понятия в кинетиката на химичните процеси, на

хетерогенните химични процеси, както и моделите на енергетично равномерно – нееднородна повърхност и на топохимичните реакции. Направена е солидна библиографска справка и е обработена голяма по обем информация, която е интерпретирана с разбиране. Прави впечатление, че около 50% от литературата са съвременни източници (след 2000 година). На базата на обширния, съвременен, подреден и ясен литературен обзор и направените от него изводи, коректно са формулирани целта и задачите на изследванията в дисертационната работа.

3.3 Методика на изследването

В материали и методи са описани видовете използвана целулоза, видовете използвани реактиви, както и методите за анализ на целулоза, на някои от използваните реактиви и на количеството на редуциращите захари, показател, който е използван за изчисляване на безразмерната величина α – основна кинетична променлива при кинетичните изследвания. Описани са и условията при които се провеждат процесите в последна степен на избелване на различните видове целулози – ензимно третиране, с пероцетна киселина, с водороден пероксид и със системата TAED/H₂O₂. Използвани са съвременни методи за анализ на целулозата и на продуктите, отделящи се при избелването. Избраните методи за изследване позволяват постигане на поставената цел и получаване на адекватен отговор на задачите, поставени за решаване в дисертационния труд.

4. Характеристика и оценка на приносите в дисертационния труд

Докторантката е насочила изследванията си към едни от важните за целулозната промишленост проблеми – да изследва и да разкрие механизма на процесите на избелване с ензими, с пероцетна киселина и със системата TAED/H₂O₂ в последната степен на избелване на целулоза, да намери оптималните условия за протичането на процесите с използваните в работата избелващи реагенти като се запазят физикохимичните характеристики на избелените материали. В първия подраздел от експерименталната част докторантката е изследвала използването на различни ензими (ксилаза препарат „Pulprzyme HC”, целулаза „FiberCare D” и лактаза „NovoSamples 51003”) в последната степен на избелване на широколистна целулоза и е установила, че най-ефективен избелващ ефект има ксилазния ензимен продукт „Pulprzyme HC”, докато останалите два ензима не водят до промяна в белотата на целулозата, поради тяхното друго специфично действие. Проследено е влиянието на ензимното третиране върху процеса на стареене и върху физикохимичните показатели на целулозата и е установено понижаване на Рс числото с 15% и много слаба промяна в някои от показателите на целулозата (в рамките на грешката). При изследване кинетиката на ензимно действие на ксилазния препарат „Pulprzyme HC” в температурния интервал 30 – 60⁰С е установено приложимостта на модифицираното уравнение на Праут – Томкинс, с което е доказан топохимичния характер на протичащите процеси. Установено е, че степенният показател χ не зависи от температурата и има една една и съща стойност в изследвания температурен интервал. Процесът протича със сравнително ниска и непроменяща се активизираща енергия, което

показва, че ензимното взаимодействие не се променя в хода на процеса. Изведена е корелация между степента на превръщане на ксилана и белотата на целулозата, от която се вижда, че оптимален ефект (степен на белота ~88%) при ензимното избелване се постига при ниска степен на превръщане на ксилана ($\alpha = 0,15$). Проведено е и задълбочено научно изследване и на процесите в последната степен на избелване на целулоза с пероцетна киселина и със системата TAED/H₂O₂, като е установено, че кинетиката на избелване се описва с експоненциално кинетично уравнение, приложимо за равномерно – нееднородни повърхности. Доказана е приложимостта на това уравнение за различни видове целулоза – при избелване на широколистна целулоза от „Свилоцел” и при избелване на иглолистна целулоза от Чехия. При тези два начина на избелване е установена по-висока стойност на активиращата енергия и определящо значение на предекспоненциалния множител за понижаване на скоростта в хода на процеса. Много добро впечатление прави, че са проверени различни кинетични уравнения, приложими за хетерогенните химични процеси и чрез проведената статистическа обработка на резултатите, посредством корелационния коефициент R^2 е установено кое уравнение описва най-точно процеса на избелване на целулозата. Проведеното сравнително кинетично изследване на избелване на целулоза от евкалипт и широколистна букова целулоза показва, че хексаурановите киселини играят важна роля при доизбелването на целулоза както със системата TAED/H₂O₂, така при използването на пероцетна киселина. Ефективността на процесите на избелване в последна степен е показано при сравнителното изследване на процесите на избелване на широколистна целулоза в последна степен с ксиланаза, пероцетна киселина и водороден пероксид. Установено е, че не може да се даде еднозначна оценка, кой избелващ реагент е най-ефикасен и икономически обоснован, трябва да се има предвид природата и структурата на избелвания материал и за всеки конкретен случай трябва да се проведат изследвания.

Докторантката освен извеждането на отделните кинетични зависимости е дала и най-вероятния механизъм на протичането на процеса, с което е доизяснила същността на процеса на избелване на целулоза. Въз основа на проведеното научно изследване ясно и точно са формулирани основните изводи. При разработването на дисертацията докторантката е създавала кинетични модели, описващи протичащите процеси на избелване на различни видове целулози в последна степен при запазване на физикохимичните им свойства. Потърсени са и оригинални корелации между отделни кинетични параметри и характеристики на процеса на избелване. Познаването на кинетичните закономерности на процеса позволява да се правят конкретни изводи за механизма на протичащите процеси, както и да се дадат препоръки за най-оптималния и ефективен начин за провеждане на процеса. Изведените уравнения могат да се използват за бърз, лесен и прецизен контрол на процесите в последна степен на избелване на целулоза при използването на ксиланаза, пероцетна киселина и системата TAED/H₂O₂. За да бъде изследвана кинетиката на процесите е необходимо да се проведат голям брой експерименти и в отделните подраздели на експерименталната част от дисертацията се вижда големият обем от работа, която докторантката е извършила, както и проведената математическа обработка на получените резултати.

Дисертацията е много добре оформена и структурирана, като отделните части в собствените изследвания са представени в хронологична последователност. Получените експериментални резултати са представени в таблици и добре оформени фигури. Резултатите са интерпретирани коректно, на високо научно ниво, получени са уравнения с помощта на които могат да се прогнозират стойностите на някои параметри от процеса на избелване, както и да се определят оптималните условия на провеждането на процеса.

5. Мнение за публикациите на дисертанта по темата на дисертационния труд

В списъка на публикациите на инж. Цекова във връзка с дисертационния труд са представени статии в международни списания с IF – **2 броя**, публикации в пълен текст на международни конференции – **2 броя и 1 брой** доклад на международна конференция. **Две** от статиите са в издания с импакт фактор – (№1 в списание *Cellulose Chemistry and Technology* с IF = 0,825 (2011г.), №2 в *Appita Jour.* с IF = 0,481). Всички представени публикации (**5 броя**) са на английски език.

Личното участие на инж. Петя Цекова в посочените научни трудове се илюстрира с факта, че в **2** от публикациите докторантката е на **първо** място, а в останалите **3** е на **второ** място.

Резултатите от проведените изследвания са докладвани на международна конференция *ISWFPC, 2011, China*, на *10th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp, 2008, Stockholm, Sweden*, както и на *Anniversary Scientific Conference with International Participation UCTM, 2013*.

6. Критични бележки

Имам следните забележки: В обзора на стр. 16 терминът хидроперекиси трябва да бъде хидропероксиди; не е нужно да се дава структурната формула на пероцетната киселина (стр. 18); на стр. 23 е написано “рециклирани влакна с начална белота 50-57 GE”, а в обозначенията и в самия текст не е дадено какво означава GE; на стр. 25 (фиг. I. 7) неточности в текста за описание на фигурата; стр. 27 в текста е „преди (ХО) и след (ХО)” – би трябвало първото да е (ОХ); на стр. 59 във фиг. III. 9 обозначението на величината α е с буквата *a*. Числените стойности един път са изразени като цели числа, друг път – до първия, втория или третия десетичен знак, също така в по-голямата си част са изразени с точка, а в някои случаи – със запетая. Редно е да са унифицирани. Според мен би трябвало при оформянето на литературата, първо да са написани източниците на кирилица подредени по азбучен ред, а след това на латиница също по азбучен ред.

Направените забележки имат редакционен характер и не намаляват научната стойност на дисертационния труд.

Имам и един въпрос към докторантката: Проведени са изследвания върху избелване на лабораторно получена целулоза от кенаф. Произвежда ли се целулоза от тази суровина в света или у нас, с какви физикохимични показатели е, близки ли са по стойност на целулоза от друг вид растителна суровина и при производството на какъв тип хартия се използва?

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Като се има предвид актуалността и значимостта на темата на дисертацията, изпълнението на поставената цел, *съдържащите се в нея научни и научно-приложни резултати, които представляват оригинален принос в науката, както и по-големия брой научни публикации от необходимия*, предоставеният труд от инж. Петя Богомилова Цекова **отговаря на всички** изисквания на Закона за развитие на академичния състав в Република България (ЗРАСРБ), Правилника за прилагане на ЗРАСРБ и **напълно** съответства на специфичните изисквания в Правилника за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности в ХТМУ.

Дисертационният труд показва, че докторантката инж. Петя Богомилова Цекова **притежава** задълбочени теоретични знания и професионални умения по научна специалност „Химични технологии” (Технология, механизация и автоматизация на целулозната и хартиена промишленост) като **демонстрира** качества и умения за самостоятелно провеждане на научно изследване.

Поради гореизложеното, убедено давам своята *положителна оценка* за проведеното изследване, представено от дисертационен труд, автореферат, постигнати резултати и приноси, и *предлагам на почитаемото научно жури да присъди образователната и научна степен ‘доктор’* на инж. Петя Богомилова Цекова по научна специалност „Химични технологии” (Технология, механизация и автоматизация на целулозната и хартиена промишленост).

12.07. 2013 г.

Изготвил рецензията: 

Доц. д-р Гинка Антова