

POLITECHNIKA POZNAŃSKA
WYDZIAŁ TECHNOLOGII CHEMICZNEJ
Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej



Rozprawa doktorska

**Badania i optymalizacja procesu zateżania
wodnych roztworów pektyny
techniką wymuszonej osmozy (FO)**

mgr inż. Adam Andrzejewski

Promotor: prof. dr hab. inż. Krystyny Prochaska

Poznań 2023



Rozprawa doktorska została wykonana w ramach uczestnictwa w projekcie *Interdyscyplinarne Studia Doktoranckie „NanoBioTech”*, realizowanym wspólnie przez trzy jednostki:

- Politechnikę Poznańską,
- Uniwersytet Medyczny im. Karola Marcinkowskiego w Poznaniu,
- Instytut Chemii Bioorganicznej Polskiej Akademii Nauk,

w ramach Umowy o dofinansowanie nr POWR.03.02.00-00-I011/16.

Projekt *Interdyscyplinarne Studia Doktoranckie „NanoBioTech”* jest współfinansowany przez Unię Europejską z Europejskiego Funduszu Społecznego w ramach Programu Operacyjnego Wiedza Edukacja Rozwój 2014 – 2020.



NARODOWE CENTRUM NAUKI

Badania zostały realizowane w ramach projektu nr 2021/41/N/ST8/03166 pn. „Zatężanie wodnego roztworu pektyny techniką osmozy wymuszonej – analiza foulingu i optymalizacja procesu” finansowanego ze środków Narodowego Centrum Nauki.

Pragnę złożyć podziękowania Promotorowi
Pani prof. dr hab. inż. Krystynie Prochaska,
za umożliwienie mi realizacji pracy doktorskiej,
pozostawioną swobodę kreowania kierunków badań
oraz wkład w rozwój mojej kariery naukowej.

Składam również podziękowania Współpracownikom
z Zespołu *SurfMemGroup*, a w szczególności
mgr inż. Martynie Krajewskiej
oraz ***dr inż. Mateuszowi Szczygieldzie,***
za pomoc w realizacji niniejszej rozprawy doktorskiej.

SPIS TREŚCI

STRESZCZENIE.....	V
ABSTRACT	VII
1. WPROWADZENIE	1
2. PRZEGLĄD LITERATURY.....	3
2.1. PEKTYNA	3
2.2. TECHNIKA WYMUSZONEJ OSMOZY	19
2.3. MODELOWANIE I OPTIMALIZACJA PROCESÓW	38
3. CEL PRACY ORAZ HIPOTEZY BADAWCZE.....	42
3.1. CEL BADAŃ.....	42
3.2. HIPOTEZY BADAWCZE.....	43
4. METODYKA WYKONANYCH BADAŃ	44
4.1. ODCZYNNIKI I PRZYGOTOWANIE ROZTWORÓW	44
4.2. REALIZACJA PROCESU WYMUSZONEJ OSMOZY	45
4.3. ANALIZA POWIERZCHNI MEMBRAN	50
4.4. WYZNACZANIE SKŁADU ROZTWORÓW	52
4.5. OBLICZANIE WIELKOŚCI OPISUJĄCYCH PROCES.....	54
4.6. MODELOWANIE I OPTIMALIZACJA	56
5. WYNIKI I DYSKUSJA	61
5.1. ZATĘŻANIE MODELOWYCH ROZTWORÓW PEKTYNY TECHNIKĄ WYMUSZONEJ OSMOZY	61
5.2. WPLYW ROZWIĄZANIA KONSTRUKCYJNEGO MODUŁU MEMBRANOWEGO NA PROCES ZATĘŻANIA MODELOWEGO ROZTWORU PEKTYNY TECHNIKĄ WYMUSZONEJ OSMOZY	81
5.3. ZATĘŻANIE RZECZYWISTYCH EKSTRAKTÓW Z WYTŁOKÓW JABŁKOWYCH TECHNIKĄ WYMUSZONEJ OSMOZY	96
5.4. ANALIZA WPLYWU PARAMETRÓW PROCESOWYCH NA PROCES ZATĘŻANIA WODNYCH ROZTWORÓW PEKTYNY TECHNIKĄ WYMUSZONEJ OSMOZY ...	115
5.5. MODELOWANIE I OPTIMALIZACJA PROCESU ZATĘŻANIA ROZTWORU PEKTYNY TECHNIKĄ WYMUSZONEJ OSMOZY	133
6. PODSUMOWANIE I WNIOSKI.....	151
BIBLIOGRAFIA	159
SPIS SKRÓTÓW I OZNACZEŃ.....	171
DOROBEK NAUKOWY	175
ANEKS	184

STRESZCZENIE

W niniejszej rozprawie doktorskiej zaprezentowano wyniki cyklu badań nad procesem zateżania wodnych roztworów pektyny techniką wymuszonej osmozy (ang. *forward osmosis*, FO) oraz zaproponowano opis matematyczny procesu w oparciu o metody statystyczne planowania eksperymentów, pozwalający na wyznaczenie najlepszych warunków procesowych. Motywacją badań była chęć ograniczenia energochłonności i emisyjności technologii produkcji pektyny, która w głównej mierze wynika z stosowania technik wyparnych do redukcji objętości ekstraktu z wyłoków jabłkowych.

Przedstawiono tło teoretyczne zagadnień związanych z pracą doktorską. Scharakteryzowano pektynę i jej źródła pochodzenia, a także właściwości i obszary zastosowania. Omówiono również technologię produkcji polisacharydu. W dalszej kolejności opisano membranową technikę wymuszonej osmozy (FO), a w szczególności zasadę jej działania, wady i zalety, stosowane membrany, zastosowania przemysłowe oraz zjawiska obniżające wydajność zateżania techniką FO. Część teoretyczną pracy zamyka rozdział dotyczący modelowania matematycznego i optymalizacji procesów.

W celu sprawdzenia przydatności techniki FO przeprowadzono procesy zateżania modelowych roztworów pektyny oraz rzeczywistego ekstraktu z wyłoków jabłkowych z zastosowaniem dwu- lub trójkomorowych modułów membranowych. Analizę zjawiska osadzania cząsteczek pektyny na powierzchni membrany przeprowadzono z zastosowaniem metod mikroskopowych oraz na podstawie pomiarów zwilżalności powierzchni. Natomiast w celu usunięcia warstwy foulingu i przywrócenia pierwotnych właściwości transportowych membrany po procesie zateżania techniką FO zastosowano metodę czyszczenia fizycznego lub metodę wstecznego czyszczenia osmotycznego. Co więcej, w oparciu o plan eksperymentu Boxa-Behnkena zweryfikowano wpływ parametrów na rezultaty procesu, takie jak: natężenie przepływu roztworów, stężenie pektyny w roztworze zasilającym oraz typ, stężenie i objętość roztworu odbierającego. Uzyskane rezultaty posłużyły również do wyznaczenia modelu matematycznego oraz optymalizacji procesu zateżania roztworu pektyny techniką FO.

W efekcie przeprowadzonych badań potwierdzono możliwość efektywnego zateżenia techniką FO zarówno modelowego roztworu pektyny, jak i rzeczywistego ekstraktu z wyłoków jabłkowych z zastosowaniem modułu płytowo-ramowego o odpowiednio dobranej grubości przestrzeni przymembranowej. Wykazano,

że w przypadku zateżania rzeczywistego ekstraktu z wycieków jabłkowych, konieczna jest uprzednia dwuetapowa obróbka wstępna, składająca się z filtracji sitowej oraz wirowania. Udowodniono skuteczność metody wstecznego czyszczenia osmotycznego w usuwaniu warstwy foulingu i przywracaniu pierwotnych właściwości transportowych membrany po procesie FO. W pracy przeprowadzono nowatorskie badania obrazowania powierzchni membrany FO techniką cyfrowej holograficznej mikroskopii transmisyjnej (DHM), jako metody alternatywnej dla powszechnie stosowanej mikroskopii sił atomowych (AFM).

Przeprowadzono również badania dotyczące wpływu konfiguracji trójkomorowego modułu membranowego na efektywność procesu zateżania pektyny techniką FO. Uzyskane wyniki wskazały na większy potencjał aplikacyjny modułu złożonego z dwóch komór roztworu zasilającego i jednej komory roztworu odbierającego.

Wykazano przydatność opracowania strategii prowadzenia badań w oparciu o metody statystyczne, tj. plan eksperymentu Boxa-Behnkena. Wykazano, że wpływ siły napędowej procesu FO na wydajność separacji maleje wraz ze wzrostem początkowego stężenia pektyny w roztworze odbierającym. W oparciu o zastosowany plan eksperymentu opracowano wielowymiarowy model matematyczny metodą wielorakiej regresji liniowej oraz wyznaczono najlepsze warunki prowadzenia procesu zateżania roztworu pektyny techniką FO. Walidacja modelu pokazała, że wartości symulowane i doświadczalne są zbliżone, zarówno w przypadku zateżania modelowego roztworu pektyny, jak i rzeczywistego ekstraktu z wycieków jabłkowych zawierającego pektynę.

ABSTRACT

In this PhD thesis, the results of research on the process of concentration of aqueous pectin solutions by forward osmosis (FO) technique are presented. A mathematical description of the process, based on the statistical design of experiment method, is proposed to determine the optimal process conditions. The rationale behind this research is the desire to reduce the energy demand and emissions associated with current pectin production technology, which primarily relies on evaporation techniques to reduce the volume of extract from apple pomace.

The theoretical background of the dissertation-related issues is presented. Pectin and its sources of origin are characterized, as well as its properties and areas of application. Furthermore, the technology for pectin production is also discussed. This is followed by a description of the forward osmosis (FO) technique, including its principle of operation, advantages and disadvantages, membranes used, industrial applications, and various phenomena that reduce the efficiency of concentration using the FO technique. The theoretical part of the dissertation is closed with a chapter on mathematical modeling and process optimization.

In order to examine the applicability of the FO technique, the concentration processes of model pectin solutions and apple pomace extract were carried out using two- or three-chamber membrane modules. The phenomenon of deposition of pectin molecules on the membrane surface was analysed using microscopic methods and on the basis of surface wettability measurements. Furthermore, in order to remove the fouling layer and restore the original transport properties of the membrane after the FO concentration process, the physical cleaning method or the osmotic backflush method was used. Additionally, based on the Box-Behnken experimental design, the influence of parameters on the process results was verified, which included: the flow rates of the solutions, the concentration of pectin in the feed solution and the type, concentration, and volume of the draw solution. The obtained results were also utilized to determine a mathematical model and optimise the process of pectin solution concentration using the FO technique.

As a result, the possibility of efficient concentration of both model pectin solution and actual extract from apple pomace by the FO technique using a plate-frame module with the appropriately selected thickness of the membrane space was confirmed. It was demonstrated that in the case of concentrating the extract from apple pomace, a prior two-

step pretreatment consisting of sieve filtration and centrifugation is necessary. It was also proven that the osmotic backflush method is an effective method for removing the fouling layer and restoring the original transport properties of the membrane after the FO process. Furthermore, in this work, novel imaging studies of the surface of the FO membrane were carried out using the technique of digital holographic transmission microscopy (DHM), as an alternative method to the commonly used atomic force microscopy (AFM).

Furthermore, a study was conducted to determine the effect of the configuration of the three-chamber membrane module on the efficiency of the pectin concentration process using the FO technique. The results indicated that a module composed of two feed solution chambers and one draw solution chamber had greater application potential.

Last but not least, the usefulness of developing a research strategy based on statistical methods, i.e. Box-Behnken experimental design, was demonstrated. It was shown that the impact of the FO process driving force on the separation efficiency decreases, as the initial concentration of pectin in the draw solution increases. Based on the experimental design used in this study, a multivariate mathematical model was developed using the multiple linear regression method, and the best conditions for conducting the pectin solution concentration process using the FO technique were determined. Validation of the model showed that the simulated and experimental values were similar for both model pectin solution and actual extract from apple pomace.

1. WPROWADZENIE

Problemem o ogromnym znaczeniu dla całej światowej gospodarki jest ilość odpadów wytwarzanych przez przemysł oraz kierunki ich zagospodarowania. Dalsze wykorzystanie odpadów stanowi coraz większe wyzwanie zwłaszcza dla producentów przemysłu rolno-spożywczego, ponieważ efektywna gospodarka odpadami jest nie tylko pożądana ze względów ekonomicznych, ale przede wszystkim z uwagi na współczesne wymagania zrównoważonego rozwoju (ang. *sustainable development*). Z tych powodów konieczne jest poszukiwanie nowych ścieżek ponownego wykorzystania odpadów, zwłaszcza w kontekście komercjalizacji i wdrażania najlepszych rozwiązań w przemyśle. Należy również podkreślić, że odpady wytwarzane przez przemysł rolno-spożywczy, szczególnie pozostałości z przetwórstwa owoców i warzyw, są bogatym źródłem wielu cennych składników, takich jak: przeciwutleniacze, błonnik, kwasy organiczne, związki polifenolowe oraz makro- i mikroelementy. Z tego względu można je traktować jako półprodukt, który należy poddać dalszemu przetworzeniu. Na przykład wytloki jabłkowe, które przez wiele lat stosowano jako dodatek do pasz dla zwierząt, są z powodzeniem stosowane jako substrat w produkcji m.in. pektyny.

W sezonie 2021/2022 światowa produkcja jabłek wyniosła 81,8 mln ton. Największym producentem jabłek na świecie były Chiny (45 mln ton), na drugim miejscu uplasowała się Unia Europejska (11,9 mln ton), zaś trzecie zajęły USA (4,4 mln ton). Od wielu lat liderem na rynku jabłek w UE jest Polska, w której zbiory w sezonie 2021/2022 wyniosły *ca.* 4,2 mln ton. Od 70 do 75% owoców jest konsumowane jako świeży produkt, natomiast 15-18% jest przetwarzane w procesie tłoczenia do postaci zagęszczonego soku, czego skutkiem ubocznym jest powstanie stałego odpadu stanowiącego od 10 do 35% masy wykorzystanych jabłek. Według doniesień literaturowych wytloki jabłkowe zawierają od 10 do 15% pektyny, którą można wydzielić na drodze dalszego przetwórstwa. Szacując na podstawie danych z sezonu 2021/2022, w polski przemyśle przetwórstwa jabłek jest potencjał do wyprodukowania od 6,3 do 40 tys. ton pektyny.

Pektyna jest jednym z najlepiej poznanych naturalnych biodegradowalnych polimerów. Ze względu na właściwości żelujące, zagęszczające i stabilizujące emulsje polisacharyd ten jest szeroko stosowany w przemyśle farmaceutycznym, kosmetycznym

i spożywczym. Co więcej, pektyna (oznaczona w UE symbolem E440) została sklasyfikowana przez Komitet Ekspertów WHO/FAO jako dodatek funkcjonalny do żywności, bez ograniczania poziomu jej spożycia.

Należy jednak pamiętać, że każde zastosowanie pektyny rozpoczyna się od wieloetapowej technologii jej izolacji z materiału roślinnego. Wydzielanie pektyny można podzielić na cztery główne etapy: przygotowanie materiału roślinnego, ekstrakcję, separację i obróbkę końcową produktu. Z punktu widzenia zrównoważonego rozwoju należy zwrócić szczególną uwagę na przedostatni etap, którego najbardziej energochłonnymi i emisyjnymi procesem jest strącanie pektyny, co spowodowane jest koniecznością odzysku stosowanego w tym celu etanolu. Z tego względu niezbędnym procesem technologii produkcji pektyny jest zmniejszenie objętości ekstraktu z wycieków, do czego stosuje się techniki wyparne. Niemniej usunięcie znaczących ilości wody z roztworu poekstrakcyjnego za pomocą zatężania próżniowego również nie wpisuje się w aktualne trendy zrównoważonego rozwoju. Rozwiązaniem tego problemu może być zastosowanie przyjaznych środowisku metod separacji opartych o membrany półprzepuszczalne. Ze względu na brak negatywnego wpływu na walory sensoryczne i odżywcze zatężanych roztworów oraz niewielką podatność na blokowanie powierzchni membrany względem ciśnieniowych technik membranowych, zasadne wydaje się zastosowanie w tym celu techniki wymuszonej osmozy. Metoda ta jest uznawana za jedną z najbardziej obiecujących technologii stosowanych do odsalania wód, produkcji energii i rekultywacji ścieków.

2. PRZEGLĄD LITERATURY

2.1. Pektyna

2.1.1. Pochodzenie pektyny

Pierwsze wzmianki literaturowe o właściwościach ekstraktów roślinnych sięgają końca XVIII wieku. Dokładnie w 1790 Louis-Nicolas Vauquelin, profesor chemii Uniwersytetu Paryskiego, zaprezentował pracę, w której opisał zdolności do żelowania roztworu wydzielonego z tamaryndowca [1]. Jednak pektyna w sposób świadomy została wydzielona i opisana dopiero w 1825 roku przez Henriego Braconnota, francuskiego farmaceutę i chemika. Nazwa tego związku pochodzi od słowa *pektikos*, będącego greckim odpowiednikiem przymiotnika „gęsty” [2].

Pektyna należy do grupy heteropolisacharydów pochodzenia botanicznego [3,4]. Pektyna występuje w środowisku naturalnym jako składnik ściany komórkowej wyższych roślin (ang. *higher plants*) [5,6], podobnie jak hemiceluloza i celuloza. Pektynę w formie protopektyny (ang. *protopectin*), czyli w postaci nierozpuszczalnej w zimnej wodzie, wykryto w pierwszej ścianie komórkowej roślin oraz w lameli środkowej [7,8]. Obecność pektyny przyczynia się do utrzymania struktury i trwałości tkanki roślinnej oraz odporności na czynniki środowiskowe, m.in. temperaturę [9]. W trakcie dojrzewania owoców zachodzi enzymatyczna degradacja łańcuchów pektyny. Za ten proces odpowiedzialne są pektynaza i pektynoesteraza, a jej efektem jest zmniejszenie twardości owoców [10,11].

2.1.2. Budowa łańcuchów pektyny

Podstawowym budulcem pektyny (ca. 70%) są cząsteczki kwasu D-galakturonowego (ang. *galacturonic acid*, GA), połączone wiązaniami α -1,4-glikozydowymi [12]. W strukturze pektyny zidentyfikowano również monocukry, takie jak: D-apioza, D-arabinoza, fukoza, L-galaktoza, D-ksyloza, L-ramnoza [13–15].

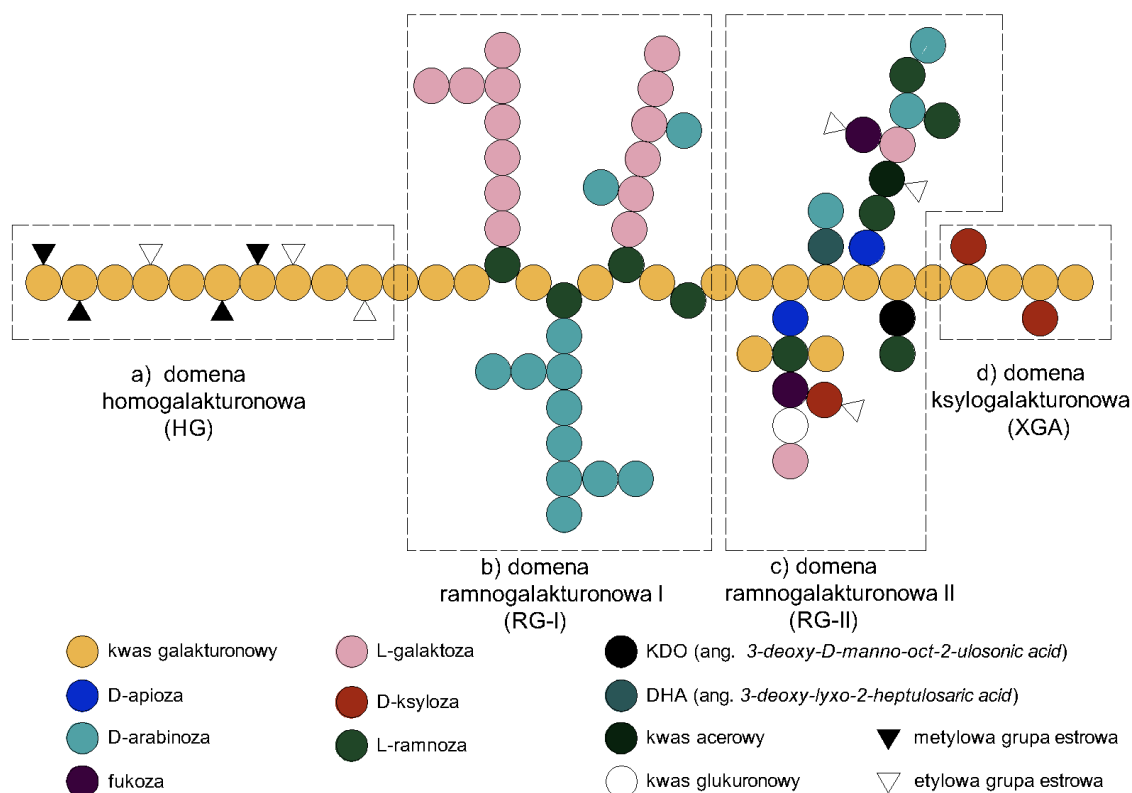
W łańcuchach pektyny budujących tkanki roślin, wyróżnia się 4 główne domeny (rys. 2.1) zwane polisacharydami pektynowymi (ang. *pectic polysaccharides*) [16,17]. Jednak schemat połączeń między domenami nie został dotychczas jednoznacznie określony. Obecność i częstotliwość występowania poszczególnych fragmentów zależą

od pochodzenia botanicznego pektyny i definiują jej właściwości fizykochemiczne [3,18,19]. Wyróżnia się:

- Domenę homogalakturnonową (ang. *homogalacturonan*, HG) o nierozgałęzionej strukturze, która stanowi 60-65% łańcucha pektyn i której segmenty zawierają od 200 do 1000 jednostek GA. Grupy karboksylowe w pozycji 6 są częściowo zestryfikowane cząsteczkami metanolu. W domenie HG mogą występować także acetylowane atomy tlenu przy atomach węgla w pozycjach 2 lub 3. Obecność fragmentów homogalakturnonowych odpowiada za zdolność pektyny do żelowania [2,20].
- Domenę ramnogalakturnonową-I (ang. *rhamnogalacturonan-I*, RG-I) o rozgałęzionej strukturze, której zawartość stanowi do 35% pektyny. Część główną łańcucha RG-I budują dimery cząsteczek kwasu D-galakturnonowego z cząsteczkami L-ramnozy, połączone wiązaniami α -1,2- oraz 1,4-O-glikozydowymi. W przypadku domeny RG-I również może występować acetylacja atomów tlenu przy atomach węgla w pozycjach 2 lub 3. Łańcuchy zbudowane z cząsteczek L-galaktoza lub D-arabinoza tworzą rozgałęzienia przyłączone w pozycję 4 do części cząsteczek L-ramnozy [21,22].
- Domenę ramnogalakturnonową-II (ang. *rhamnogalacturonan-II*, RG-II), która stanowi do 10% pektyny i jest jej najbardziej różnorodnym fragmentem. Domena RG-II składa się z łańcucha cząsteczek kwasu D-galakturnonowego, do którego przyłączone są rozgałęzienia zbudowane z neutralnych monocukrów: D-apiozy, L-fukozy, L-galaktozy i L-ksylozy, czy L-ramnozy. Pomimo niewielkiego udziału w budowaniu łańcuchów pektyny, domena RG-II w znaczącym stopniu przyczynia się do utrzymania struktury ściany komórkowej roślin [20,23].
- Domenę ksylogalakturnonową (ang. *xylogalacturonan*, XGA), która zbudowana jest z łańcucha cząsteczek kwasu D-galakturnonowego, podstawionego cząsteczkami L-ksylozy w pozycji 3. Stopień podstawienia w tej domenie waha się od 25% do 75%, a największe wartości przyjmuje dla pektyny obecnej w nasionach i owocach, m.in. jabłek [16,24].

Poza tym, zidentyfikowano również rzadziej występujące fragmenty, takie jak: domena arabinogalakturnonowa-I (ang. *arabinogalactan-I*, AG-I), domena arabinogalakturnonowa-II (ang. *arabinogalactan-II*, AG-II), domena apiogalakturnonowa

(ang. *apiogalacturonan*, AGA), które stanowią rozgałęzione pochodne domeny homogalakturnonowej [20,25]. Przedstawiony opis stanowi wyłącznie szkic głównych elementów budujących łańcuchy pektyny obecne w tkankach roślinnych. W rzeczywistości składają się one z większej liczby różnych związków chemicznych, a połączenia między nimi tworzą złożoną strukturę.



Rysunek 2.1. Schematy struktur 4 głównych domen budujących cząsteczkę pektyny [23]

2.1.3. Właściwości i zastosowania pektyny

Pektyna jest biopolimerem nieposiadającym ściśle zdefiniowanej struktury, składu cząsteczkowego i masy molowej [16,17]. Tym mianem określa się grupę pektynowych polisacharydów połączonych ze sobą w różnych proporcjach. Właściwości pektyny w głównej mierze zależą od jej pochodzenia botanicznego, ekspozycji na czynniki środowiskowe oraz metody wydzielenia [3,26]. W literaturze występują opracowania dotyczące pozyskania i charakterystyki pektyny m.in. z: ananasa, arbuza, bakłażana, banana, buraka cukrowego, cebuli, cytryny, duriana, dyni, dzakfruta, granata, grejpfruta, jabłka, limonki, mandarynki, mango, mangostanu, marakui, melona, opuncji figowej, papai, pitai, pomelo, pomidora, słonecznika, winogrona [17,27,28]. Przy czym należy zaznaczyć, że pektynę pozyskuje się głównie z odpadów po przetwórstwie wskazanych owoców i warzyw, tj. nasion, skórek i wytlóków [29].

Zainteresowanie pektyną zarówno naukowców, jak i przedstawicieli przemysłu rośnie z roku na rok [30]. Fakt ten spowodowany jest szeregiem jej unikatowych cech. Obok zdolności do tworzenia żeli, stabilizacji emulsji i zmiany właściwości reologicznych roztworów, pektyna jest biodegradowalna, biokompatybilna oraz nietoksyczna, co ma szczególne znaczenie w przypadku przemysłu farmaceutycznego i medycznego [31,32]. Co więcej, polisacharydy, w tym pektyna, wykazują większą stabilność termiczną niż inne biopolimery, takie jak lipidy czy białka [8].

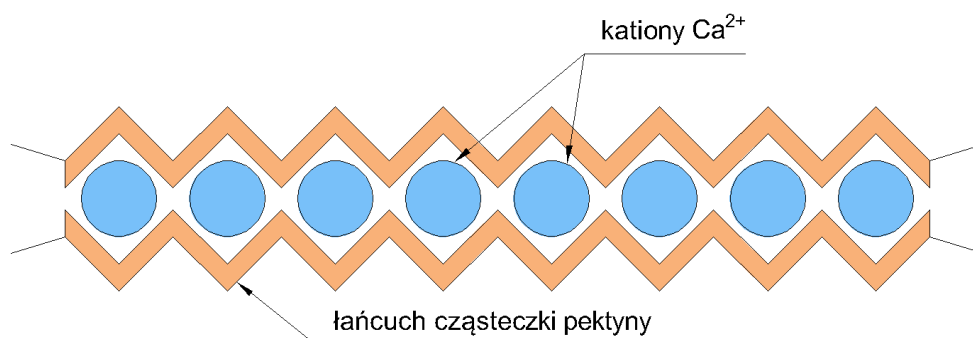
Głównymi parametrami budowy pektyny, które wpływają na jej właściwości fizykochemiczne, są: procentowa zawartość kwasu D-galakturonowego w strukturze, stopień estryfikacji grup karboksylowych GA (ang. *esterification degree*, DE), zawartość cukrów oraz rozkład masy molowej łańcuchów polimerowych [17,33]. Poza cechami budowy pektyny, jej właściwości determinują również technika wydzielenia oraz warunki operacyjne tego procesu [34,35].

Procentową zawartość kwasu D-galakturonowego należy interpretować jako liczbę cząsteczek GA odniesioną do sumarycznej liczby cząsteczek wszystkich związków budujących łańcuchy pektyny. Zawartość GA większa lub równa 65% jest warunkiem przejawiania przez pektynę charakterystycznych właściwości, które umożliwiają jej zastosowanie jako czynnik żelujący, zagęszczający, emulgujący czy stabilizujący. Z punktu widzenia kwasowości, roztwory wodne pektyny mają pH w przedziale 2,8-7,0, co spowodowane jest obecnością wolnych grup karboksylowych [17,36].

Stopień estryfikacji pektyny (również: stopień metylacji, DE) należy interpretować jako molowy stosunek cząsteczek kwasu D-galakturonowego zestryfikowanych alkoholem metylowym (zmetylowanych) do wolnych grup karboksylowych. Wartość DE determinuje mechanizm żelowania i obszary zastosowań pektyny [37]. Ze względu na stopień estryfikacji wyróżnia się pektynę niskometylowaną (ang. *low-methoxyl*, LM) oraz wysokometylowaną (ang. *high-methoxyl*, HM). Granicę między wyróżnionymi typami stanowi wartość DE równa 50% [38]. Jednak przyjmuje się, że pektyna LM ma grupy karboksylowe zmetylowane w 20-45%, natomiast pektyna HM ma grupy karboksylowe zmetylowane w 50-75% [2]. Pektynę niskometylowaną otrzymuje się poprzez kontrolowaną deestryfikację pektyny HM [33]. Stopień estryfikacji ma również wpływ na spójność tkanek roślinnych. Im mniejsza jest wartość DE, tym większa kohezja między łańcuchami pektyny [39]. W częściach jadalnych roślin stężenie jonów Ca^{2+} jest

niskie, więc utrzymanie struktury ściany komórkowej jest zależne od obecności pektyny wysokometylowanej [40].

Wśród właściwości pektyny szczególnie interesujące wydają się mechanizmy powstawania makrostruktur trójwymiarowych w procesie żelowania. Pektyna HM żeluje spontanicznie przy odpowiednim stężeniu cukrów (>55%) w środowisku kwasowym (pH = 2,8-3,6) [4,41]. Proces ten zachodzi dzięki kombinacji sił słabego oddziaływania (wiązań wodorowych i oddziaływań hydrofobowych) między domenami homogalakuronowymi sąsiednich łańcuchów pektyny, czego efektem jest powstanie strefy krzyżowania (ang. *junction zone*), zdolnej do wylapywania cząsteczek wody oraz związków rozpuszczonych. Pektyna LM, ze względu na znaczną ilość wolnych grup karboksylowych w strukturze, w celu zżelowania wymaga obecności czynnika sieciującego, np. jonów Ca^{2+} lub Mg^{2+} [42,43]. Jony dwuwartościowe są chelatowane przez atomy tlenu dostępne w licznych cząsteczkach kwas D-galakuronowego. Mechanizm żelowania pektyny niskometylowanej zachodzący w zakresie pH = 2,7-7,0 opisano w literaturze modelem *egg-box* [44,45] (rys. 2.2). Odnosi się on głównie do interakcji pektyny z jonami Ca^{2+} . Według tej teorii jony Ca^{2+} tworzą mostki między ułożonymi równolegle względem siebie domenami homogalakuronowymi dwóch sąsiadujących łańcuchów pektyny. Siła wiązania żelu (ang. *gel strength*) powstałego z pektyny niskometylowanej jest niższa od żelu wytworzonego z pektyny HM i w znacznym stopniu zależna od stężenia i rodzaju chelatowanych jonów [2,46]. Niemniej należy pamiętać, że zachowanie pektyny, a w szczególności jej zdolność i czas żelowania, zależą również od warunków procesowych, m.in. temperatury i kwasowości roztworu ekstrahującego [47].



Rysunek 2.2. Schemat modelu *egg-box* [55]

W kontekście tworzenia żeli przez pektynę nie wolno zapominać o oddziaływaniach odpychania elektrostatycznego występujących między łańcuchami

[8]. Ich siła jest zależna od kwasowości roztworu i osiąga swoje maksimum w $\text{pH} > 7$, kiedy dysocjacja grup karboksylowych jest największa. Poza pH roztworu, warunkiem maksymalizacji odpychania między łańcuchami jest niskie stężenie elektrolitów. Brak przeciwnionów względem zdysocjowanych grup karboksylowych zwiększa odpychanie między łańcuchami (brak ekranowania ładunków) i minimalizuje agregację łańcuchów [48,49].

W literaturze wyróżnia się również amidowaną odmianę pektyny niskometylowanej, w której część zmetylowanych grup karboksylowych została zastąpiona grupami amidowymi. Taka modyfikacja struktury domen homogalakturonowych poprawia właściwość termoodwracalności żelowania, zmniejsza lepkość roztworów wodnych, zwiększa wytrzymałość żelu przy niewielkich stężeniach jonów wielowartościowych oraz zmniejsza niebezpieczeństwo strącenia pektyny w stężonych roztworach Ca^{2+} [2,50].

W zależności od źródła pozyskania pektyny oraz techniki i warunków ekstrakcji, masa molowa pektyny waha się w przedziale od kilkudziesięciu do kilkuset kilodaltonów (kDa) [17,43,51]. Należy pamiętać, że w zależności od sposobu wydzielenia uzyskuje się mieszaninę polisacharydów o pewnym rozkładzie masy molowej. Na ogół pektyna wysokometylowana ma większą masę molową i dłuższe łańcuchy niż pektyna niskometylowana. Z tego powodu pektyna HM wykazuje lepsze zdolności żelujące. Natomiast preparaty o niższej średniej masie molowej łańcuchów pektyny są lepszymi czynnikami emulgującymi i stabilizującymi roztwory [1,2].

W domenie homogalakturonowej i ramnogalakturonowej-I możliwa jest acetylacja atomów tlenu przyłączonych do węgli w pozycjach 2 lub 3. Im większy jest stopień acetylacji łańcucha, tym niższa zdolność pektyny do żelowania, ale lepsze właściwości emulgujące i stabilizujące. Dzieje się tak ze względu na pojawienie się zawady sterycznej utrudniającej powstanie strefy skrzyżowania łańcuchów [14,52].

Pektyna znalazła wiele zastosowań ze względu na łatwość jej modyfikacji i oddziaływanie z szerokim spektrum związków chemicznych. Po wydzieleniu z tkanki roślinnej pektyna rozpuszcza się w wodzie, ale nie rozpuszcza się w alkoholu i innych cieczach polarnych [53]. Wykazuje ona zdolność do związania się i tworzenia funkcjonalnych struktur z innymi polisacharydami, jonami metali wielowartościowych, nanocząsteczkami oraz białkami. Sole pektyny utworzone z jonami metali wielowartościowych również nie są rozpuszczalne w wodzie [48]. Co więcej, pektyna

ma zdolność łączenia się z polimerami posiadającymi dodatnio naładowane grupy funkcyjne, z którymi tworzy nierozpuszczalne kompleksy [54]. Najczęściej spotykane funkcje oraz obszary zastosowania pektyny i jej pochodnych zestawiono w tab. 2.1.

Tabela 2.1. Zestawienie wybranych zastosowań pektyny i jej pochodnych w przemyśle

Rodzaj przemysłu	Zastosowanie	Źródło
farmaceutyczny i medyczny	substrat do produkcji oligosacharydów pektynowych o działaniu prebiotycznym	[13]
	działanie przeciwzapalne w organizmie człowieka	[55]
	regulacja zawartości insuliny i glukozy we krwi	[56]
	obniżanie zawartości cholesterolu we krwi	[57]
	leczenie otyłości oraz chorób związanych z zaburzeniami gospodarki tłuszczowej	[57]
	usuwanie metali ciężkich i związków radioaktywnych z organizmu	[58]
	zapobieganie tworzeniu się kamieni żółciowych	[59]
	biomimetyczny hydrożel pełniący funkcję scaffoldu 3D do wzrostu komórek	[46]
	wspomaganie leczenia ran	[60]
	systemy dostarczania leków doustnych do jelita grubego	[61]
	systemy powolnego uwalniania leków	[56]
	biosensory na bazie hydrożelu pektynowego, np. do wykrywania trójglicerydów	[62]
	zapobieganie chorobom układu sercowo-naczyniowego	[31]
	zapobieganie chorobom układu żołądkowo-jelitowego	[22]
	substytut tłuszczów i cukrów w diecie niskokalorycznej	[63]
	inhibicja metastazy komórek nowotworowych	[10]
mukoadhezyjne systemy dostarczania leków	[64]	
kosmetyczny	czynnik nadający teksturę kremom i olejkom	[30,65]
	czynnik zagęszczający i stabilizujący w szamponach	
	składnik produktów przeciw starzeniu skóry	
spożywczy	czynnik zagęszczający i żelujący m.in. w produkcji dżemów i galaretek	[66]
	jadalne filmy, które zabezpieczają produkty spożywcze przez transportem tlenu, dwutlenku węgla i wody	[67]
	produkty dietetyczne, takie jak: niskotłuszczowy serek, niskotłuszczowy jogurt, niskocholesterolowy majonez; substytut tłuszczów i cukrów	[68]
	źródło błonnika pokarmowego	[69]
technologiczny	usuwanie metali ciężkich i barwników	[67]
	zwiększanie rozmiaru micel powstałych w procesie micelizacji białek	[70]
	immobilizacja enzymów w celach katalitycznych	[71]

Należy pamiętać, że handlowe preparaty pektynowe w postaci proszków mają skład odmienny względem pektyny *in muro*, co rzutuje na ich właściwości [72,73]. Zawierają

one mniej cukrów (5-30%), a w ich skład wchodzi głównie domena homogalakturnonowa pektyny. W handlowych preparatach obecność domen ramnogalakturnonowej-I i -II została w znacznym stopniu ograniczona, z powodu większej podatności połączeń międzycząsteczkowych w tych segmentach na hydrolizę [74,75]. Co więcej, proszek pektynowy może zawierać pewne ilości glukozy i fruktozy, które są pozostałościami z procesu hydrolizy innych biopolimerów budujących ścianę komórkową roślin [76]. Do preparatów pektynowych dodaje się sacharozę w celu standaryzacji zawartości cukrów prostych.

2.1.4. Światowa produkcja pektyny

Od 2000 roku popularność pektyny w przemyśle spożywczym rosła rokrocznie. W roku 2010 Europejski Urząd ds. Bezpieczeństwa Żywności oficjalnie uznał jej prozdrowotne właściwości, co przyciągnęło zainteresowanie przemysłu medycznego i farmaceutycznego tym biopolimerem [30]. Około medyczne zastosowania pektyny są nie tylko gwarantem szybkiego rozwoju branży, ale również stawiają bardziej wysrubowane wymagania co do czystości stosowanych substratów i technologii produkcji. Świat nauki również zwrócił uwagę na pektynę. Badacze poszukiwali coraz nowszych i bardziej ekologicznych metod jej wydzielenia, przy jednoczesnym zwiększeniu wydajności i zmniejszeniu kosztocłonności technologii [77–79].

Na skalę przemysłową prawie 85% pektyny wytwarza się ze skórek cytrusów. Na drugim miejscu rankingu znajdują się wytloki jabłkowe (*ca.* 14%), a trzecią pozycję zajmują odpady z przetwórstwa buraków cukrowych (*ca.* 1%) [80]. Głównym kryterium wyboru miejsca przetwórstwa odpadów jest bliskość surowca. Największe zakłady produkcji pektyny cytrynowej są w Argentynie, Meksyku i Hiszpanii. Natomiast najwięcej pektyny z wytlóków jabłkowych produkuje się w Niemczech, gdzie w 1908 roku powstała pierwsza na świecie firma produkująca ten biopolimer. Nie można zapomnieć o Chinach, które w 2003 roku dołączyły do krajów produkujących pektyny, będąc liderem światowego rynku produkcji jabłek [30].

Od roku 2009 produkcja pektyny została podwojona, osiągając w roku 2015 około 60 tys. ton. Wynik ten odpowiada wartości światowej produkcji dochodzącej do 990 mln \$ [30]. W roku 2021 globalny rynek pektyny osiągnął wartość ponad 1,2 mln \$. Natomiast, prognozowany skumulowany roczny wskaźnik wzrostu w latach 2021-2027 wynosi 2,54%.

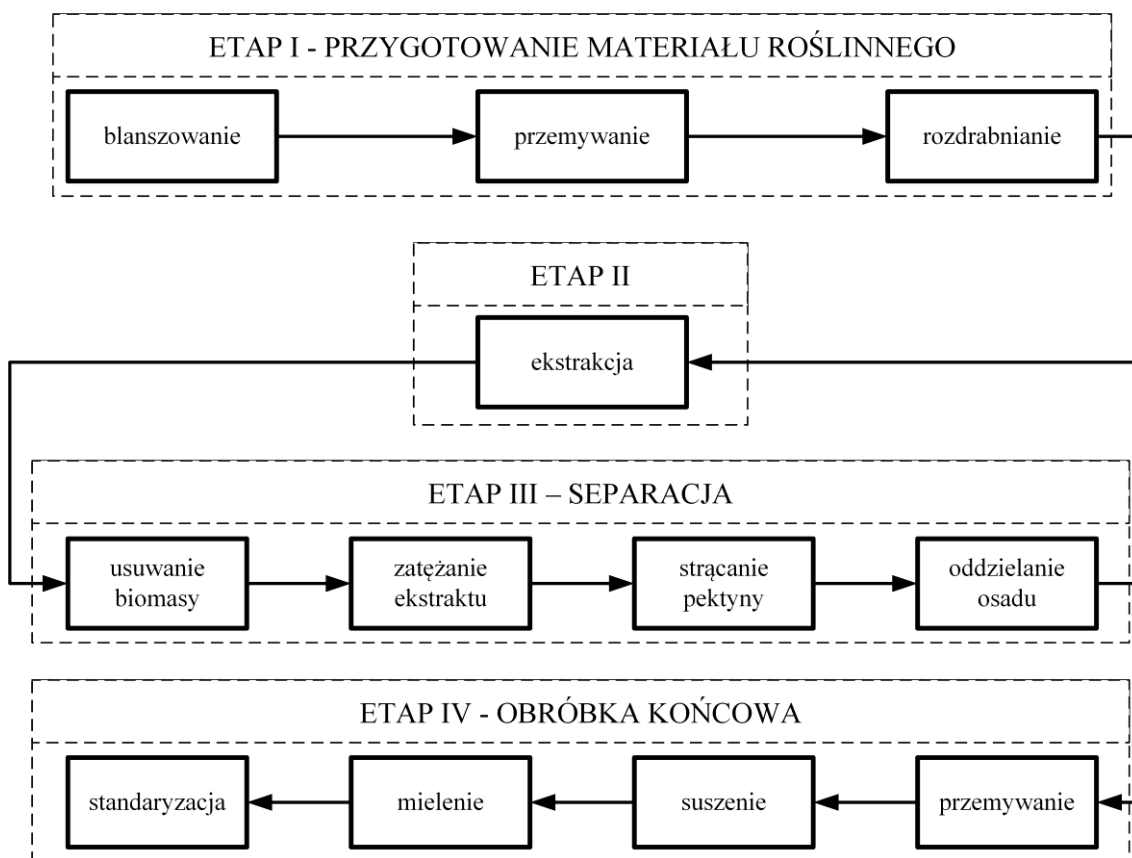
Jedynym producentem pektyny w Polsce była firma Pektowin, która pod koniec 2011 roku została kupiona przez francuską spółkę Naturex – europejskiego lidera produkcji specjalistycznych składników pochodzenia roślinnego. Naturex kontynuuje produkcję pektyny z wyłoków jabłkowych w przejętych zakładach przetwórczych. W Polsce, w roku 2021, zebrano *ca.* 4,2 mln ton jabłek, co pozwoliłoby wyprodukować minimum 6,3 tys. ton pektyny. Ilość ta odpowiada *ca.* 7% całkowitej światowej produkcji pektyny. Przedstawione dane świadczą o wysokim potencjale polskiego rynku pektyny oraz konieczności rozwijania technologii wykorzystania odpadów przemysłu spożywczego.

2.1.5. Technologia produkcji pektyny

Pomimo możliwości pozyskania pektyny z wielu roślin, np. owoców tropikalnych i subtropikalnych [17,81], na skalę przemysłową pektynę wydziela się głównie z pozostałości po przetwórstwie cytrusów i jabłek, przede wszystkim ze względu na znaczną ilość wyłoków (do 35% masy jabłka) powstających w procesie produkcji zagęszczonego soku jabłkowego oraz odpadowej skórki (do 55% masy cytrusów) po produkcji kwasu cytrynowego i olejku cytrynowego z cytrusów [65]. Drugim aspektem wykorzystania tychże odpadów jest duża zawartość pektyny, która wynosi 15-20% wagowych suchej masy wyłoków jabłkowych i około 30% wagowych w suchej masie cytrusów [77]. Pojawiły się również próby komercjalizacji produkcji pektyny z opadów z przetwórstwa buraków cukrowych. Zaletą tego surowca jest niska zawartość cukrów po procesie rafinacji, jednak jego udział w rynku pektyny stanowi zaledwie 1% światowej produkcji [1].

Wydzielanie pektyny (rys. 2.3) można podzielić na cztery główne etapy: przygotowanie materiału roślinnego, ekstrakcję, separację i obróbkę końcową produktu. Celem pierwszego etapu jest oczyszczenie surowca z pozostałości po przetwórstwie, m.in. cukrów prostych i enzymów. W tym celu materiał roślinny jest blanszowany, a następnie przemywany wodą [33]. Jeżeli surowiec będzie przechowywany, należy go odsączyć i wysuszyć do poziomu zawartości wilgoci w zakresie 10-12%, aby uniemożliwić jego fermentację [30]. Przed ekstrakcją rozpuszczalnikową wyłoki jabłkowe lub skórki cytrusów należy poddać rozdrobnieniu w celu zwiększenia

powierzchni wymiany masy. Ten etap może zostać pominięty w przypadku stosowania ekstrakcji enzymatycznej [82].



Rysunek 2.3. Etapy technologii wydzielenia pektyny z tkanek roślinnych

Pektynę z tkanek roślinnych wydziela się metodami ekstrakcyjnymi. Głównymi parametrami operacyjnymi, które mają wpływ na jakość, skład i właściwości produktu, są: pH, temperatura, czas procesu, zastosowane techniki wspomagające oraz typ i stężenie ekstrahenta [33,65]. Niezależnie od przyjętej modyfikacji techniki i warunków procesu, protopektyna obecna w materiale roślinnym ulega hydrolizie [83]. Rozpad łańcuchów polisacharydu na mniejsze części powoduje rozpuszczenie w wodzie. W skali przemysłowej ekstrakcję pektyny prowadzi się metodą ekstrakcji rozpuszczalnikowej (metoda konwencjonalna) z zastosowaniem kwasów mineralnych ($\text{pH} = 1,5-3,0$) w podwyższonej temperaturze ($T = 50-100^{\circ}\text{C}$) [72,84,85]. Jednak ze względu na nieekologiczny charakter procesu oraz jego koszty- i energochłonność w literaturze pojawił się szereg prac badających rozwiązania alternatywne (metody niekonwencjonalne) dla aktualnej technologii. Zestawienie obecnie znanych podejść do ekstrakcji pektyny przedstawiono w tab. 2.2. Ze względu na zależność warunków operacyjnych procesu wydzielenia oraz jego wydajności od rodzaju tkanki roślinnej, w tab. 2.2 zestawiono wybrane przykłady dotyczące ekstrakcji pektyny z wyłoków

jabłkowych. Obszerny przegląd dotyczący pozyskania wartościowych substancji, tj. polifenoli i pektyny, z odpadów po przetwórstwie jabłek został przygotowany przez Perussello i współpracowników [84]. W literaturze można również znaleźć zastosowanie tożsamyh technik w odniesieniu do surowców odpadowych po przetwórstwie innych owoców i warzyw [17,33,65,85].

Możliwa jest ekstrakcja pektyny z zastosowaniem wody doprowadzonej do warunków podkrytycznych (ang. *subcritical water extraction*). Metoda polega na podgrzaniu wody powyżej 100°C, przy jednoczesnym podniesieniu ciśnienia, aby nie nastąpiła zmiana stanu na gazowy. Warunki są utrzymywane poniżej punktu krytycznego. Zyskiem z zastosowania wody podkrytycznej jako ekstrahenta jest ograniczenie stosowania agresywnych substancji i możliwość prowadzenia procesu w trybie ciągłym lub półciągłym. Ponadto ta odmiana ekstrakcji skraca czas i zwiększa wydajność wydzielania pektyny. Niemniej kontrola procesu jest trudniejsza względem ekstrakcji z zastosowaniem kwasów mineralnych, ponadto istnieje ryzyko zbytnej degradacji łańcuchów pektyny. W przypadku stosowania cieczy innych niż woda, metoda występuje w literaturze pod nazwami ciśnieniowa ekstrakcja rozpuszczalnikowa lub ciśnieniowa ekstrakcja cieczowa [86,87].

Inną opcją jest zastosowanie jako ekstrahenta płynu w stanie nadkrytycznym (ang. *supercritical fluid extraction*). Metoda polega na podniesieniu ciśnienia i temperatury powyżej punktu krytycznego charakterystycznego dla danego układu, a następnie potraktowaniu nim materiału roślinnego. Dzięki zapewnionym warunkom, płyn wykazuje właściwości pośrednie między cieczą a gazem. Jak dotąd najszerszej zbadano ekstrakcje w warunkach nadkrytycznych stosując ditlenek węgla (CO₂). Związek ten ma szereg cech sprzyjających temu zastosowaniu – stosunkowo niską temperaturę nadkrytyczną (*ca.* 31°C), jest inertny chemicznie, nietoksyczny oraz tani. Istnieje również możliwość prowadzenia ekstrakcji innymi płynami w stanie nadkrytycznym, m.in. etanolem czy metanolem. Niewątpliwymi zaletami procesu tego typu są: łatwość usunięcia rozpuszczalnika po procesie, wysoki stopień penetracji tkanki roślinnej oraz dezaktywacja mikroorganizmów obecnych w ekstrahowanym materiale. Do wad ekstrakcji płynem w stanie nadkrytycznym należą: skomplikowana aparatura, konieczność odwodnienia środowiska procesu oraz wysokie koszty inwestycyjne [27,88].

Tabela 2.2. Wybrane przykłady modyfikacji procesu ekstrakcji pektyny z odpadów na przykładzie wyłoków jabłkowych

Czynniki ekstrahujące	Warunki operacyjne ^b	Wydajność ^a	Źródło
kwasy solny	pH = 2,5; T = 97°C; CS:C = 1:50; t = 30 min;	16,75	[89]
wodny roztwór kwasu siarkowego (VI)	pH = 2; T = 95°C; CS:C = 1:20; t = 90 min;	19,65	[90]
wodny roztwór kwasu azotowego (V)	pH = 2,4; T = 100°C; CS:C = 1:25; t = 110 min;	14,30	[91]
wodny roztwór kwasu octowego	pH = 2,4; T = 100°C; CS:C = 1:25; t = 110 min;	19,60	[91]
wodny roztwór kwasu winowego	pH = 1,5-1,8; T = 85°C; CS:C = 1:25; t = 120 min;	6,90	[92]
wodny roztwór kwasu jabłkowego	pH = 1,5-1,8; T = 85°C; CS:C = 1:25; t = 120 min;	6,90	[92]
woda z preparatem enzymatycznym Celluclast 1.5L	pH = 4,5; T = 50°C; CS:C = 1:15; t = 1080 min; ED = 50;	18,95	[93]
woda z <i>endo</i> -1,5- α -arabinazą (EC 3.2.1.99)	pH = 4,0; T = 40°C; CS:C = 1:15; t = 600 min; ED = 50;	16,34	[94]
woda z <i>endo</i> -1,4- β -mannazą (EC 3.2.1.78)	pH = 4,0; T = 40°C; CS:C = 1:15; t = 600 min; ED = 50;	14,42	[94]
wodny roztwór kwasu cytrynowego wspomagany mikrofalami	pH = 2,2; T = nd.; CS:C = 1:10; t = 2 min; P = 560 W;	23,32	[95]
woda w stanie podkrytycznym	pH = nd; T = 150°C; CS:C = 1:50; t = 5 min;	16,68	[96]
wodny roztwór kwasu cytrynowego wspomagany ultradźwiękami	pH = 1,8; T = nd.; CS:C = 1:10; t = 30 min; P = 70W; f = 20 kHz;	9,18	[95]
wodny roztwór kwasu cytrynowego wspomagany falami radiowymi	pH = 2,2; T = 88°C; CS:C = 1:25; t = 19 min;	11,24	[97]

^a określono jako ilość otrzymanych gramów suchej pektyny ze 100 g suchych wyłoków jabłkowych

^b legenda: T – temperatura [°C]; t – czas [min]; CS:C – stosunek masowo-objętościowy suchych wyłoków jabłkowych do roztworu ekstrakcyjnego [g:cm³]; ED – ilość dodanego enzymu na każdy gram suchych wyłoków [mm³·g⁻¹]; P – moc [W]; f – częstotliwość [kHz]

Pojawiły się również metody wydzielania pektyny, w których stosowano techniki wspomagające konwencjonalną ekstrakcję rozpuszczalnikową, takie jak:

- Traktowanie roztworu mikrofalami, co zapewnia homogeniczne grzanie całej objętości mieszaniny i powoduje wzrost wydajność ekstrakcji [97].
- Zastosowanie stosunkowo taniego generatora ultradźwięków, co pozwalające skrócić czas procesu [95].
- Wspomaganie ekstrakcji pektyny poprzez działanie pola elektrycznego, zwiększające przepuszczalność tkanki roślinnej oraz ułatwiające penetrację materiału przez rozpuszczalnik [84].

Kolejną propozycją wydzielania pektyny jest zastosowanie enzymów, które powodują degradację łańcuchów pektynowych w naturze. Zastosowanie ekstrakcji enzymatycznej umożliwia rezygnację z korozyjnego środowiska procesu oraz wyeliminowanie substancji toksycznych, które są niepożądane ze względu na dalsze kierunki zastosowania pektyny. Co więcej, taki sposób wydzielania jest znacznie bardziej selektywny i pozwala uniknąć powstania ubocznych produktów hydrolizy tkanki roślinnej. Wydajność ekstrakcji enzymatycznej, prowadzona w odpowiednich warunkach, jest wyższa niż ekstrakcji z zastosowaniem kwasów [82,98].

Wyekstrahowaną pektynę oddziela się od pozostałej biomasy za pomocą prasy hydraulicznej, wirówki lub kombinacji obu procesów jednostkowych [1,99]. Po tym etapie cyklu technologicznego istnieje możliwość zastosowania dodatkowego procesu w celu doprowadzenia pektyny do formy niskometylowanej lub amidowanej. W pierwszym przypadku stosuje się hydrolizę klasyczną lub enzymatyczną, natomiast w drugim przypadku konieczne jest potraktowanie roztworu poekstrakcyjnego zasadą amonową [77]. Następnie z roztworu wytrąca się pektynę, używając alkoholu etylowego, metylowego lub izopropylowego, jako czynnika strącającego [100]. Proces ten można prowadzić jedno- lub wieloetapowo [84]. Ponadto istnieje możliwość wytrącenia pektyny w formie nierozpuszczalnych kompleksów z kationami Cu^{2+} , kazeiny lub anionami cytrynianowymi [72,101]. Takie podejście pozwala na osiągnięcie zarówno wyższego uzysku, jak i czystości pektyny.

W celu zmniejszenia objętości alkoholu zużywanego na etapie strącania, supernatant bogaty w pektynę poddaje się zateżeniu z zastosowaniem technik wyparnych [102,103]. Proces ten jest szczególnie ważny, ponieważ strącanie stanowi drugi najbardziej emisyjny (w przeliczeniu na ekwiwalent CO_2) etap produkcji pektyny [104].

Następnie osad jest wirowany, zbierany i przemywany kilkakrotnie (woda DI i alkohol) w celu pozbycia się związków fenolowych, cukrów i pozostałości roztworu ekstrahującego [105,106]. Odpadowy alkohol może zostać zregenerowany [107].

Ostatnim etapem obróbki pektyny jest suszenie i mielenie, którego celem jest doprowadzenie materiału do formy sproszkowanej. Zgodnie z normami, zawartość wody w produkcie końcowym nie powinna przekraczać 12%, aby nie zachodził proces fermentacji [30].

W literaturze pojawiło się niewiele prac, które zawierają opis całego ciągu technologicznego produkcji pektyny – od tkanki roślinnej do preparatu handlowego. Większość publikacji dotyczących wydzielania pektyny ogranicza się do ekstrakcji i strącania pektyny w skali laboratoryjnej lub analizy jednego z etapów technologii. Graham i Shepherd [99] w 1951 roku opisali rzeczywistą metodę produkcji pektyny niskometylowanej ze skórki cytrusów w skali pilotażowej. Natomiast de Freitas i współpracownicy [108] przedstawili koncepcję linii technologicznej do zagospodarowania odpadów po przetwórstwie marakui. Proponowana instalacja miałaby wydajność *ca.* 24 ton pektyny rocznie. Z kolei Pourbafrani i współpracownicy [109] zasugerowali możliwość produkcji w jednym ciągu technologicznym etanolu, metanu, 4-izopropenylo-1-metylocykloheksenu i pektyny z odpadów cytrusowych. Według przedstawionych kalkulacji uzysk pektyny wyniósłby do 3,88% masy mokrych skórek cytrusowych. Niemniej autorzy zaznaczyli, że niezbędna jest wnikliwa analiza techniczno-ekonomiczna w celu oceny opłacalności procesu. Sukhenko i współpracownicy [103] poszukiwali najlepszej ścieżki wytwarzania pasty pektynowej z dyni. Davila i Rosenberg [110] przedstawili symulację cyklu technologicznego, w którym skórka pomarańczowa była przetwarzana do p-cymenu oraz pektyny. Autorzy rozważyli dwa scenariusze, które różniły się między sobą uwzględnieniem procesu zgazowania stałego odpadu, w celu wygenerowania energii. Z kolei Casas-Orozco i współpracownicy [104] zaprezentowali koncepcję technologii do wydzielania pektyny ze skórki pomarańczowej. Zaproponowana instalacja miałaby pracować w trybie półciągłym i produkować około 348 ton pektyny rocznie. Istnieją również opracowania koncepcji zagospodarowania odpadów po przetwórstwie warzyw i owoców, w których produkcja pektyny jest wyłącznie jednym z etapów zintegrowanej biorafinerii [111–113]. Prace te zawierają analizy techniczno-ekonomiczne lub środowiskową ocenę cyklu życia (ang. *life-cycle assessment*, LCA).

W literaturze dotyczącej wydzielenia i oczyszczania pektyny dostępnych jest wiele prac, w których przedstawiono próby poprawy wydajności i opłacalności etapu ekstrakcji (tab. 2.2). Autorzy w nielicznych przypadkach pochyłali się nad innymi procesami jednostkowymi. Jednak jak wskazali Nadar i współpracownicy [106], to zużycie alkoholu etylowego do strącenia pektyny i przemycia uzyskanego osadu generuje największy ślad węglowy. Wyznaczony przez autorów ekwiwalent emisji CO₂ był ponad dwukrotnie wyższy dla etapu strącenia niż dla ekstrakcji. Cytowani autorzy wskazali konieczność odzysku etanolu lub zmniejszenia jego zużycia. Co więcej, całkowity koszt stosowanego alkoholu został wskazany przez de Freitas i współpracowników [107] jako czynnik limitujący wielkoskalową produkcję pektyny. Autorzy przygotowali symulację techniczno-ekonomiczną linii do produkcji pektyny, którą rozszerzono o układ służący do regeneracji etanolu. Zaproponowane rozwiązanie miałooby pozwolić na zwrot zainwestowanych środków w ciągu 5 lat pracy instalacji. Niemniej należy zaznaczyć, że zateżanie wodnych ekstraktów pektyny lub odpadowego etanolu z zastosowaniem technik wyparnych znacząco zwiększa zużycie energii, a co za tym idzie podnosi koszt całego procesu oraz nie wpisuje się w aktualne trendy ekologiczne [106].

W literaturze opisano próby zastosowania niskoemisyjnych i łatwo skalowalnych technik membranowych do oczyszczania i zateżania wodnego roztworu pektyny. Ze względu na dużą masę molową łańcuchów pektynowych, naturalnym krokiem było sprawdzenie efektywności ciśnieniowych technik membranowych, których siłą napędową jest różnica ciśnienia między stronami porowatej, półprzepuszczalnej membrany [114]. Sulaiman i współpracownicy [115] zbadali ultrafiltrację modelowego roztworu pektyny za pomocą modułu w skali pilotażowej. Autorzy pokazali, że obecność glukozy w roztworze zasilającym w znaczącym stopniu wpływa na spadek strumienia permeatu w trakcie procesu. Ocampo i współpracownicy [116] w swoich badaniach pochyłili się nad wpływem obecności celulozy, ligniny i pektyny w nadawie na wartość strumienia permeatu podczas procesu mikrofiltracji z przepływem krzyżowym. Ostatni ze wskazanych polimerów okazał się głównym makrozwiązkiem odpowiedzialnym za utratę wydajności podczas procesu, a membrana była blokowana przede wszystkim na skutek powstawania placka filtracyjnego. Lianwu i współpracownicy [117] badali ultrafiltrację rzeczywistego ekstraktu ze skórki mandarynki, który zawierał od 2 do 6 g·dm⁻³ pektyny. Według autorów zjawisko powstawania warstwy żelowanej pektyny na powierzchni rurowej membrany ceramicznej było głównym czynnikiem powodującym spadek natężenia przepływu nadawy oraz wydajności procesu separacji.

Jednak powstała warstwa ograniczająca przepuszczalność membrany była możliwa do usunięcia z zastosowaniem roztworu kwasu chlorowego(VII). Qiu i współpracownicy [118] zbadali proces ultrafiltracji ekstraktu z wyłoków jabłkowych za pomocą membran o granicznej masie cząsteczkowej (ang. *molecular weight cut-off*, MWCO) z zakresu 5-300 kDa. Autorzy wykazali, że aby odzyskać 90-95% wydajności membrany po procesie filtracji konieczne było zastosowanie złożonej procedury czyszczenia (woda – roztwór zasady – woda), trwającej łącznie 160 minut. Ponadto stwierdzono, że mikro-, ultra- i nanofiltrację w połączeniu z diafiltracją można zastosować do oczyszczania roztworu pektyny ze związków małowcząsteczkowych i jonów. Muñoz-Almagro i współpracownicy [119] pokazali, że powyższy proces można z powodzeniem przenieść ze skali laboratoryjnej do skali pilotażowej. Nowością w stosowaniu technik membranowych do oczyszczania i zateżania wodnych roztworów pektyny było zbadanie skuteczności działania wielostopniowej diafiltracji przez Muhidinova i współpracowników [16]. Autorzy wykazali kilkukrotny wzrost strumienia permeatu podczas procesu trójstopniowej diafiltracji względem ultrafiltracji rzeczywistego ekstraktu z wyłoków jabłkowych, przy jednoczesnym obniżeniu zużycia energii. Niemniej ze względu na występowanie zjawiska polaryzacji stężeniowej oraz foulingu konieczne było okresowe stosowanie fizycznego czyszczenia membran.

Kłopotliwa obecność pektyny została również zauważona w procesie klarowania soków owocowych i warzywnych z zastosowaniem technik membranowych. Wykazano, że ten polisacharyd stanowił główny foulant [120–122]. Autorzy wskazali na konieczność okresowego zastosowania metod czyszczenia membran (ang. *cleaning-in-place*, CIP) lub wcześniejszej hydrolizy polisacharydów obecnych w roztworze nadawy [123–126]. Usuwanie pektyny z soków jest konieczne ze względu na [127]:

- tworzenie razem z białkami kompleksów, które są potencjalnym źródłem odżywczym dla mikroorganizmów, co przyspiesza proces fermentacji;
- zwiększanie lepkości roztworu, co utrudnia przetwarzanie soku;
- żelowanie w procesie filtracji.

Na podstawie przeprowadzonej analizy dostępnej literatury można stwierdzić, że zateżanie i oczyszczanie wodnego roztworu pektyny możliwe jest za pomocą ciśnieniowych technik membranowych. Niemniej zastosowanie procesów separacji ciśnieniowej ma szereg wad wpływających na opłacalność ich aplikacji, tj.:

- częściową permeację pektyny przez membrany mikro-, ultra- i nanofiltracyjne;

- występowanie zjawiska foulingu membran, który w znaczącym stopniu zmniejsza wydajność procesu, a nawet może blokować przepływ mediów roboczych;
- konieczność zastosowania kwasów i zasad, podwyższonej temperatury lub technik wspomagających czyszczenie w celu przywrócenia pierwotnych właściwości separacyjnych membrany po procesie filtracji.

Interesującą alternatywą dla procesu zateżniania wodnych roztworów zawierających pektynę z zastosowaniem ciśnieniowych technik membranowych może być technika wymuszonej osmozy (ang. *forward osmosis*, FO). Metoda ta cieszy się w okresie ostatnich 20 lat znaczącym wzrostem zainteresowania ze strony naukowców, co można stwierdzić na podstawie rokrocznie rosnącej liczby publikacji dotyczących procesów FO [128].

2.2. Technika wymuszonej osmozy

2.2.1. Charakterystyka techniki wymuszonej osmozy

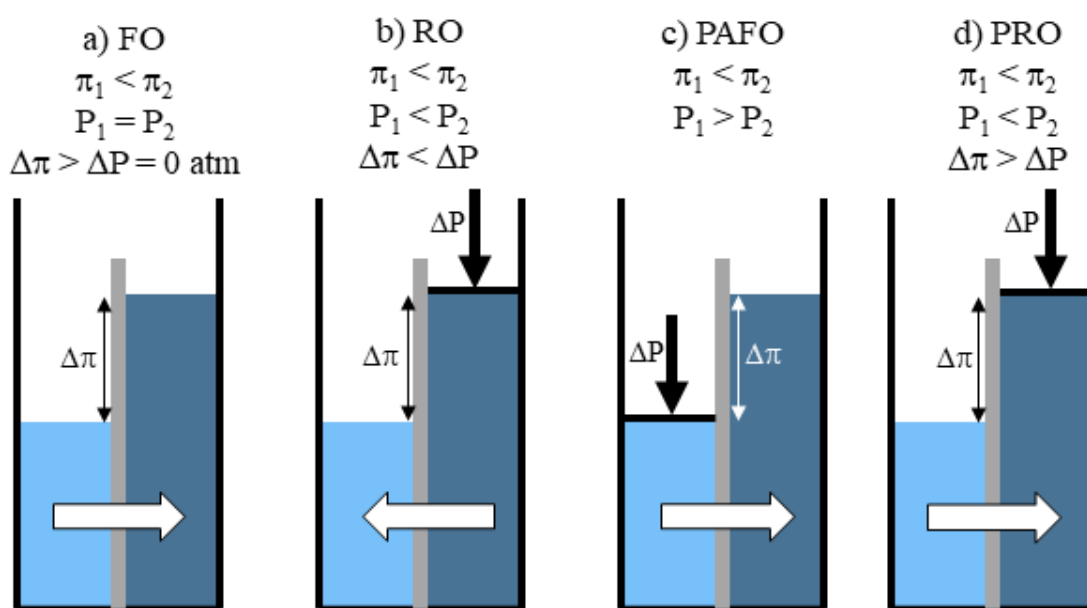
Wymuszona osmoza, nazywana również osmozą prostą [129], jest techniką membranową, w której przepływ rozpuszczalnika (permeacja) przez membranę wymuszony jest różnicą ciśnienia osmotycznego (ang. *osmotic pressure*, π) między roztworami rozdzielonymi półprzepuszczalną membraną (rys. 2.4a). Powstały gradient ciśnienia, powodujący migrację wody, wynika z różnicy stężeń rozpuszczonych związków między roztworem odbierającym (ang. *draw solution*, DS), który ulega rozcieńczeniu, a roztworem zasilającym (ang. *feed solution*, FS), który jest zateżniany. Transport masy zachodzi zgodnie z mechanizmem sorpcyjno-dyfuzyjnym [130,131]. Koncepcja procesu wymuszonej osmozy znana jest od lat 70. XX wieku. Jednak ze względu na brak membran o zadowalających właściwościach transportowych, rozważania dotyczące FO pozostawały w głównej mierze teoretyczne [132].

Należy pamiętać, że ciśnienie osmotyczne odgrywa znaczącą rolę w kwestii transportu masy również w trakcie realizacji innych procesów membranowych niż proces wymuszonej osmozy. Należą do nich:

- Proces odwróconej osmozy (ang. *reverse osmosis*, RO), w którym migracja rozpuszczalnika przez membranę z roztworu o większym stężeniu substancji rozpuszczonych, jest wymuszana wyłącznie dzięki przyłożeniu zewnętrznego ciśnienia hydraulicznego po stronie fazy zasilającej o wartości większej

od ciśnienia osmotycznego roztworu odbierającego (rys. 2.4b). Proces RO jest stosowany do odzysku wody z roztworów o umiarkowanym zasoleniu [133,134].

- Proces osmotyczny wspierany ciśnieniem (ang. *pressure-assisted osmosis*, PAFO), w którym wytworzone ciśnienie hydrauliczne wspomaga różnicę ciśnienia osmotycznego wymuszającą migrację cząsteczek rozpuszczalnika z roztworu zasilającego do roztworu odbierającego [135,136] (rys. 2.4c).
- Proces osmotyczny z ograniczonym ciśnieniem (ang. *pressure-retarded osmosis*, PRO), w którym różnica ciśnienia osmotycznego między roztworami rozdzielonymi membraną jest przetwarzana na ciśnienie hydrauliczne, co pozwala generować prąd elektryczny [137,138] (rys. 2.4d).



Rysunek 2.4. Schematyczne przedstawienie zasady działania procesów membranowych, w których ciśnienie osmotyczne odgrywa znaczącą rolę: a) proces wymuszonej osmozy (FO), b) proces odwróconej osmozy (RO), c) proces osmotyczny wspierany ciśnieniem (PAFO), d) proces osmotyczny z ograniczonym ciśnieniem (PRO) [134]

Równanie opisujące strumień wody transportowanej przez membranę w procesach, w których osmoza odgrywa znaczącą rolę (tj. FO, RO, PAFO, PRO), ma postać:

$$J_w = A \cdot (\sigma \cdot \Delta\pi - \Delta P), \quad (2.1)$$

w której: J_w – strumień rozpuszczalnika migrującego przez membranę, $\text{dm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$; A – stała przepuszczalności membrany dla rozpuszczalnika, $\text{dm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$; ΔP – różnica ciśnienia hydraulicznego po obu stronach membrany (ciśnienie transmembranowe), bar; σ – współczynnik odbicia, który jest miarą selektywności membrany względem substancji rozpuszczonych [129]; $\Delta\pi$ – różnica ciśnienia osmotycznego roztworów rozdzielonych membraną, bar.

Równanie (2.1) opisuje idealny przypadek, w którym membranę stanowi symetryczna, nieskończenie cienka warstwa aktywna, przenikalna wyłącznie dla rozpuszczalnika. Ponadto zakłada się idealne wymieszanie roztworów po obu stronach membrany [139].

W porównaniu z opisanymi procesami membranowymi (tj. RO, PAFO i PRO), w trakcie realizacji procesu wymuszonej osmozy (FO) jedyną siłą wpływającą na przepływ rozpuszczalnika przez membranę jest różnica ciśnienia osmotycznego między roztworami rozdzielonymi membraną. Przyjmuje się, że podczas procesu FO wartość ciśnienia transmembranowego (ΔP) jest równa zero, dzięki czemu równanie (2.1) upraszcza się do postaci:

$$J_w = A \cdot (\pi_{DS,b} - \pi_{FS,b}), = A \cdot \Delta\pi, \quad (2.2)$$

w której: $\pi_{DS,b}$ i $\pi_{FS,b}$ są ciśnieniami osmotycznymi odpowiednio roztworu odbierającego i roztworu zasilającego zmierzonymi w objętości (ang. *bulk*) [140,141].

Wartość ciśnienia osmotycznego można interpretować jako nadciśnienie hydrauliczne, jakie należy wytworzyć po stronie roztworu odbierającego, aby powstrzymać spontaniczny przepływ rozpuszczalnika z FS do DS przez idealnie selektywną błonę półprzepuszczalną [139,142]. W przypadku modelowym możliwe jest obliczenie ciśnienia osmotycznego roztworu zgodnie z równaniem van't Hoffa postaci [143]:

$$\pi = i \cdot c \cdot R \cdot T, \quad (2.3)$$

w którym: π – ciśnienie osmotyczne, bar; i – współczynnik van't Hoffa dla związku rozpuszczonego; c – stężenie molowe substancji rozpuszczonej, mol·dm⁻³; R – uniwersalna stała gazowa, 8,314 J·K⁻¹·mol⁻¹; T – bezwzględna temperatura roztworu, K.

Równanie (2.3) jest analogią do równania gazu idealnego i pozostaje prawdziwe przy założeniu niskiego stężenia substancji rozpuszczonej oraz jej pełnej dysocjacji [130]. Współczynnik van't Hoffa zależy od równowagi asocjacyjno-dysocjacyjnej substancji rozpuszczonej i przyjmuje wartość równą jedności dla nieelektrolitów rozpuszczonych w wodzie [144].

Ważnym aspektem realizacji procesu wymuszonej osmozy jest konstrukcja układu membranowego. W skali laboratoryjnej, układ do zatężenia roztworów techniką FO składa się z dwóch zamkniętych obiegów, w których następuje cyrkulacja mediów roboczych. Każdy z roztworów (DS i FS) po przepłynięciu przez moduł membranowy jest zwracany do odpowiedniego naczynia, w którym zachodzi rozcieńczanie lub zatężanie, odpowiednio dla roztworu odbierającego lub roztworu zasilającego [131,145,146]. Niemniej istnieje możliwość prowadzenia zatężania techniką FO w trybie ciągłym, jednak wyłącznie w układzie wieloetapowym, z jednoczesną regeneracją roztworu odbierającego [147,148].

2.2.2. Membrany stosowane w procesie wymuszonej osmozy

Membrany do realizacji procesu wymuszonej osmozy mają budowę asymetryczną (rys. 2.5). Składają się z przynajmniej dwóch warstw o odmiennych właściwościach – porowatej warstwy nośnej (ang. *membrane support* lub *support layer*, SL), nazywanej również warstwą wspierającą, oraz litej warstwy naskórkowej (ang. *skin layer* lub *active layer*, AL), nazywanej również warstwą aktywną [129]. Zadaniem warstwy wspierającej jest zapewnienie odpowiednich właściwości mechanicznych membrany, co przekłada się na jej żywotność [149]. Natomiast przepuszczalność membrany dla rozpuszczalnika i substancji rozpuszczonych zależy wyłącznie od charakteru warstwy aktywnej [150]. Warstwa nośna membran przeznaczonych do procesu wymuszonej osmozy ma grubość 50-200 μm , a warstwa aktywna ma grubość od 0,1 do 1 μm [151].

Proces wymuszonej osmozy można przeprowadzić z zastosowaniem membran przeznaczonych do procesu odwróconej osmozy [152–154]. Te jednak cechują się względnie dużą grubością warstwy wspierającej, co jest konieczne w przypadku występowania znacznego ciśnienia hydraulicznego w procesie RO, ale nie jest niezbędne podczas realizacji procesu wymuszonej osmozy [139]. Co więcej, procesy FO z zastosowaniem membran do odwróconej osmozy charakteryzują się małą wartością strumienia [155,156]. Z tych względów na rynku pojawiły się membrany z octanu celulozy (ang. *cellulose acetate*, CA) i trioctanu celulozy (ang. *cellulose triacetate*, CTA), które są przeznaczone dla procesu wymuszonej osmozy. Mają one budowę asymetryczną integralną, czyli obie warstwy membrany są wykonane z tego samego polimeru [151]. Najpopularniejszą techniką wytwarzania takich płaskich membran z CA i CTA jest metoda inwersji faz [151].

W kontekście transportu masy podczas osmotycznego zateżenia, mówi się głównie o migracji rozpuszczalnika. Fakt ten spowodowany jest zastosowaniem w procesie FO membran polimerowych o nieporowatej warstwie aktywnej, co zdecydowanie ogranicza transport cząsteczek związków o większej masie molowej. Ponadto powierzchnia warstwy aktywnej membran CTA ma charakter hydrofilowy, co faworyzuje transport wody i jonów niewielkich rozmiarów, przy jednoczesnym utrudnianiu permeacji większych cząsteczek związków niepolarnych. Wymienione cechy składają się na dużą selektywność membran FO, sięgającą nawet 99% [132,155].

Komercyjnie dostępną alternatywą dla membran FO wykonanych z pochodnych celulozy są cienkowarstwowe membrany kompozytowe (ang. *thin-film composite*, TFC),

których warstwa aktywna wykonana jest z poliamidu [157]. Charakteryzują się one stabilnością pracy w szerszym zakresie wartości pH niż membrany z CTA [158,159]. Jednak ze względu na hydrofobowy charakter powierzchni, cienkowarstwowe membrany kompozytowe cechują się mniejszą przepuszczalnością dla rozpuszczalnika niż membrany wykonane z pochodnych celulozy [159]. Najczęściej warstwa aktywna membran TFC jest nanoszona na *support* metodą polimeryzacji na granicy faz [151]. Membrany do realizacji procesu FO można formować również techniką warstwa po warstwie (ang. *layer-by-layer*), techniką mokrego spinningu lub elektrospinningu [159].

W ostatnich latach dużym zainteresowaniem cieszą się membrany biomimetyczne, należące do grupy membran TFC. Warstwę aktywną tych membran tworzą akwaporyny, czyli białka odpowiedzialne za transport wody w komórkach organizmów żywych. Związki te mają zdolność do tworzenia kanałów wodnych, które faworyzują migrację cząsteczek wody względem cząsteczek posiadających ładunek [160]. Dzięki zastosowaniu akwaporyn, podczas prowadzenia procesu zateżnienia FO uzyskuje się wysokie wartości strumienia permeującego rozpuszczalnika przy zachowaniu retencji związków rozpuszczonych, czego nie zapewniają polimerowe membrany FO. Niemniej należy mieć na uwadze, że cząsteczki białek mogą degradować w warunkach wysokiej temperatury i silnie zasadowym lub kwasowym pH roztworu, co ma wpływ na właściwości transportowe membran biomimetycznych [161–163].

2.2.3. Zjawiska niepożądane w procesie osmotycznego zateżnienia

Zjawisko polaryzacji stężeniowej

Rzeczywista wydajność zateżnienia roztworów wodnych techniką wymuszonej osmozy różni się od przypadku idealnego, opisanego równaniem (2.2). Powodem są zjawiska towarzyszące migracji rozpuszczalnika przez membranę, do których należy polaryzacja stężeniowa (ang. *concentration polarization*, CP) po obu jej stronach.

Zjawisko CP nie jest charakterystyczne wyłącznie dla techniki FO, lecz występuje także w trakcie separacji z zastosowaniem każdego innego procesu wykorzystującego membrany półprzepuszczalne [164]. Odnosząc się ogólnie do technik membranowych, zjawisko polaryzacji stężeniowej zdefiniowane jest jako powstanie różnic w stężeniu separowanych składników w warstwie granicznej przy powierzchni membrany. Zjawisko CP jest efektem selektywnego transportu składników przez membranę. Powstały gradient

stężenia ma ten sam kierunek, lecz przeciwny zwrot, w porównaniu ze strumieniem transportowanej przez membranę wody. [129,165].

W kontekście procesu wymuszonej osmozy zjawisko polaryzacji stężeniowej występuje po obu stronach membrany oraz wewnątrz porowatej warstwy nośnej membrany. Rezultatem występowania gradientu stężenia w przestrzeni przymembranowej względem objętości roztworu oraz wewnątrz warstwy nośnej membrany względem stężenia przy powierzchni membrany jest obniżenie efektywnej siły napędowej procesu, czyli strumienia migrującego rozpuszczalnika W konsekwencji występowania zjawiska CP równanie (2.2) przyjmuje postać:

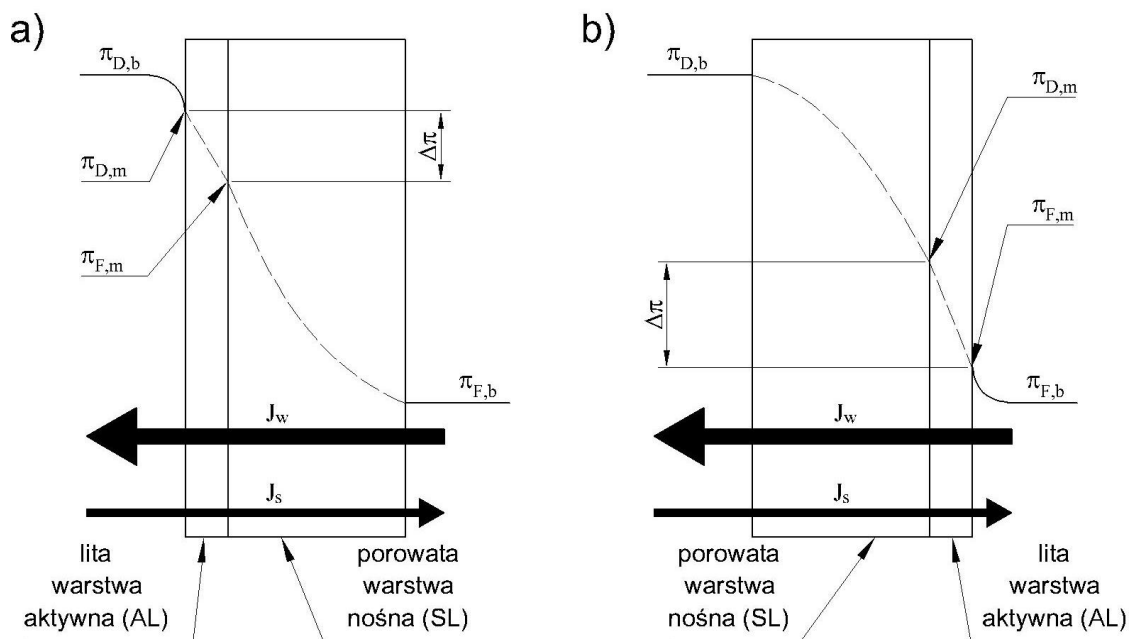
$$J_w = A \cdot (\pi_{DS,m} - \pi_{FS,m}) = A \cdot \Delta\pi_m, \quad (2.4)$$

w której: $\pi_{DS,m}$ i $\pi_{FS,m}$ są ciśnieniami osmotycznymi zmierzonymi w bezpośrednim sąsiedztwie membrany, odpowiednio dla roztworu odbierającego i roztworu zasilającego, bar; $\Delta\pi_m$ – różnica ciśnienia osmotycznego przy powierzchni membrany FO roztworów DS i FS, bar.

Należy zaznaczyć, że prawdziwa jest zależność $\Delta\pi_m < \Delta\pi$. Schemat rozkładu stężeń wewnątrz modułu membranowego, wyposażonego w asymetryczną membranę płaską, zaprezentowano na rys. 2.5.

W zależności od lokalizacji występowania zjawiska polaryzacji stężeniowej, w przypadku zateżnienia roztworów za pomocą techniki FO, wyróżnia się dwa główne typy omawianego zjawiska – zewnętrzną (ang. *external concentration polarization*, ECP) i wewnętrzną polaryzację stężeniową (ang. *internal concentration polarization*, ICP). Zewnętrzna polaryzacja stężeniowa występuje w warstwie dyfuzyjnej powstałej w przestrzeni przymembranowej, zarówno po stronie roztworu odbierającego, jak i roztworu zasilającego. Natomiast zjawisko wewnętrznej polaryzacji stężeniowej ma miejsce wewnątrz porowatej warstwy nośnej membrany FO [166].

Zjawisko CP jest związane z efektem miejscowego rozcieńczenia lub zateżnienia jednego z roztworów, co powoduje powstanie wariantów zjawisk polaryzacji stężeniowej ECP i ICP [167]. Od strony roztworu zasilającego występuje zjawisko polaryzacji stężeniowej zawiązanej z zateżnieniem (ang. *concentrative external concentration polarization*, CECP), co objawia się lokalnym wzrostem stężenia związków zawartych w FS, w warstwie dyfuzyjnej powstałej w bezpośrednim sąsiedztwie membrany. Natomiast za lokalne obniżenie stężenia związków obecnych w roztworze odbierającym, w warstwie dyfuzyjnej powstałej przy powierzchni membrany od strony DS, odpowiada zjawisko polaryzacji stężeniowej zawiązanej z rozcieńczeniem (ang. *dilutive external concentration polarization*, DECP) [168].



Rysunek 2.5. Schemat rozkładu ciśnienia osmotycznego wewnątrz modułu membranowego podczas procesu FO w zależności od orientacji warstwy aktywnej membrany FO względem roztworów: a) AL-DS, b) AL-FS [179]

Membrany FO mogą zostać zamontowane w module membranowym w jednej z dwóch konfiguracji, co również wpływa na intensywność i występujące typy zjawiska CP. Pierwszą możliwością jest zwrócenie warstwy aktywnej membrany w stronę roztworu zasilającego (ang. *active-layer-facing-feed-solution*, AL-FS). Alternatywą jest ustawienie warstwy aktywnej membrany w stronę roztworu odbierającego (ang. *active-layer-facing-draw-solution*, AL-DS) [155]. Proces prowadzony w konfiguracji AL-FS, nazywanej również *FO mode*, charakteryzuje się mniejszą wydajnością względem konfiguracji AL-DS. Powodem obniżenia wartości strumienia wody przepływającej przez membranę jest duża intensywność zjawiska wewnętrznej polaryzacji stężeniowej, związanego z rozcieńczaniem roztworu odbierającego wewnątrz warstwy nośnej (ang. *dilutive internal concentration polarization*, DICP) [169]. Natomiast proces prowadzony w konfiguracji AL-DS, nazywanej również *PRO mode*, cechuje się mniejszym natężeniem zjawiska ICP, co wpływa na większą efektywną różnicę ciśnienia osmotycznego między roztworami, czyli większą siłę napędową wymuszającą migrację wody przez membranę [170]. Ostatnie z opisanych zjawisk nazywane jest rozcieńczeniową wewnętrzną polaryzacją stężeniową (ang. *concentrative internal concentration polarization*, CICP) [169,171].

Uwzględniając efekt wszystkich odmian polaryzacji stężeniowej, w zależności od orientacji membrany, otrzymujemy następujące równania opisujące wartość

strumienia wody migrującej przez membranę w trakcie procesu FO, odpowiednio dla konfiguracji AL-FS (J_w^{AL-FS}) i AL-DS (J_w^{AL-DS}) [168,172,173]:

$$J_w^{AL-FS} = A \cdot \left[\pi_{DS,b} \cdot \exp(J_w \cdot K) - \pi_{FS,b} \cdot \exp\left(-\frac{J_w}{k}\right) \right], \quad (2.5)$$

$$J_w^{AL-DS} = A \cdot \left[\pi_{DS,b} \cdot \exp\left(-\frac{J_w}{k}\right) - \pi_{FS,b} \cdot \exp(J_w \cdot K) \right], \quad (2.6)$$

w których: k – współczynnik wymiany masy, $m \cdot s^{-1}$; K – opór dyfuzji substancji rozpuszczonych migrujących wewnątrz porowatej warstwy nośnej, $s \cdot m^{-1}$.

Zaproponowane równania są prawdziwe przy założeniu 100% zatrzymania substancji rozpuszczonych w roztworach roboczych, czyli nie uwzględniają możliwości wstecznej dyfuzji substancji rozpuszczonych z roztworu odbierającego do roztworu zasilającego. Równania (2.5) i (2.6) w dobrym stopniu przybliżają wyniki eksperymentalne procesu wymuszonej osmozy, odpowiednio w konfiguracji membrany AL-FS i AL-DS, jednak wyłącznie w zakresie małych wartości ciśnienia osmotycznego (π) roztworu odbierającego, tj. dla wartości π nie większych niż odpowiadające 1 M NaCl [174].

Zjawisko foulingu membran

Substancje nagromadzone w warstwie granicznej mogą odkładać się na powierzchni lub w porach membran w skutek oddziaływań chemicznych lub działania sił zewnętrznych [175]. Opisane zjawisko nazywane jest foulingiem [129]. Pokrycie membrany dodatkową warstwą powoduje wzrost oporów transportu masy, co zmniejsza wydajność procesu, a także pogarsza selektywność membrany.

W procesach membranowych wykorzystujących membrany porowate fouling może przyjmować kilka postaci, w zależności od składu roztworu poddawane separacji. Cząsteczki związków chemicznych o względnie małej masie cząsteczkowej i budowie amfifilowej mogą adsorbować się w porach, powodując zmniejszenie ich średnic, a co za tym idzie zmniejszenia strumienia permeatu. W przypadku cząsteczek o średnicy hydraulicznej porównywalnej ze średnicą porów membrany, może dochodzić do zacopowania porów. Jeżeli cząsteczki lub cząstki występujące w roztworze zasilającym mają rozmiary geometryczne znacznie większe niż średnica porów membrany, zachodzi proces formowania placka filtracyjnego. Całkowity spadek wydajności procesu jest sumą efektów blokowań różnego typu. Dodatkowo w przypadku występowania ciśnienia transmembranowego o znaczących wartościach, zachodzi proces kompresji warstwy blokującej, a co za tym idzie zmniejszenia jej przepuszczalności [176,177].

Jednak w przypadku zateżania roztworów wodnych techniką FO blokowanie membrany nie zależy wyłącznie od rodzaju cząstek i cząsteczek obecnych w roztworze, ale również od orientacji asymetrycznej membrany FO. W konfiguracji AL-FS fouling ma miejsce wyłącznie na powierzchni litej warstwy aktywnej membrany i przyjmuje formę placka filtracyjnego. Natomiast w konfiguracji AL-DS to porowata warstwa nośna jest narażona na blokowanie, poprzez odkładanie się foulanta wewnątrz porów lub na powierzchni membrany [128,178,179].

Proces powstawania warstwy foulingu na powierzchni membrany FO można podzielić na trzy etapy. Początkowo cząsteczki bądź cząstki ulegają adhezji do powierzchni membrany. W drugim etapie zachodzi akumulacja foulanta, spowodowana działaniem siły napędowej procesu, a następnie utrwalenie warstwy foulingu [175]. Największą utratę wydajności procesu FO obserwuje się w przypadku warstwy foulingu zbudowanej z cząstek koloidalnych, takich jak białka, polisacharydy i związki humusowe, lub w przypadku biofoulingu spowodowanego odkładaniem się mikroorganizmów obecnych w roztworze zasilającym [158,168,178]. W przypadku związków z wymienionych grup, istnieje niebezpieczeństwo nieodwracalnego zablokowania powierzchni membrany [180].

W procesie osmotycznego zateżania roztworów wodnych związków takich jak polisacharydy, rodzaj zastosowanego roztworu odbierającego odgrywa szczególną rolę. Powodem jest możliwość tworzenia chelatów jonów migrujących przez membranę z cząsteczkami polisacharydu [181]. Obecność jonów wielowartościowych w roztworze zasilającym może prowadzić do intensyfikacji zjawiska blokowania powierzchni membrany FO [46,182]. W takim przypadku fouling bywa nieodwracalny, w przeciwieństwie do placka filtracyjnego powstającego na powierzchni litej warstwy aktywnej membrany FO w konfiguracji AL-FS [149]. W literaturze autorzy rekomendują konfigurację AL-FS dla klasycznego wariantu procesu zateżania techniką FO.

Wsteczny strumień substancji rozpuszczonych

Nieporowate membrany przeznaczone do procesu wymuszonej osmozy charakteryzują się bardzo dużą selektywnością, jednak nie jest ona równa 100%. Różnica w stężeniu substancji rozpuszczonych między roztworem odbierającym a roztworem zasilającym wymusza migrację cząsteczek i jonów przez membranę. Zjawisko to, nazywane wstecznym strumieniem substancji rozpuszczonych (ang. *reverse solute flux*, RSF lub J_s) lub wstecznym strumieniem soli (ang. *reverse salt flux*, RSF lub J_s),

negatywnie wpływa na jakość zateżanego roztworu i powoduje wzrost ciśnienia osmotycznego FS. Kierunek przepływu substancji rozpuszczonych jest przeciwny do kierunku przepływu rozpuszczalnika, a wartość RSF w przypadku modelowym opisuje równanie:

$$J_s = B \cdot \Delta c = B \cdot (c_{DS,m} - c_{FS,m}), \quad (2.7)$$

w którym: J_s – wsteczny strumień substancji rozpuszczonych, $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$; B – współczynnik przepuszczalności membrany dla substancji rozpuszczonej, s^{-1} ; Δc – różnica w stężeniu substancji rozpuszczonej po obu stronach membrany, $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $c_{DS,m}$ i $c_{FS,m}$ – stężenie substancji rozpuszczonej przy powierzchni membrany, odpowiednio od strony roztworu odbierającego i roztworu zasilającego, $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Jednak ze względu na trudność zmierzenia stężenia substancji rozpuszczonych bezpośrednio w sąsiedztwie membrany, konieczne jest uzależnienie równania od innych, możliwych do wyznaczenia parametrów. Równanie (2.7) przyjmuje postać [183]:

$$J_s = B \cdot \left[\frac{c_{DS,b} + \frac{J_s}{J_w}}{\exp(J_w K) \cdot \exp\left(\frac{J_w}{k_{DS}}\right)} - \left(c_{FS,b} + \frac{J_s}{J_w}\right) \cdot \exp\left(\frac{J_w}{k_{FS}}\right) \right], \quad (2.8)$$

w której: $c_{DS,b}$ i $c_{FS,b}$ – stężenie substancji rozpuszczonej w objętości, odpowiednio dla roztworu odbierającego i roztworu zasilającego, $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$; k_{DS} i k_{FS} – współczynniki wymiany masy, odpowiednio dla roztworu odbierającego i roztworu zasilającego, $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$.

Wsteczny strumień soli wpływa na osiągnięte wartości strumienia rozpuszczalnika przepływającego przez membranę w trakcie procesu wymuszonej osmozy. Po uwzględnieniu występowania RSF równania (2.5) i (2.6) przyjmują następującą postać [184]:

$$J_w^{AL-FS} = A \cdot \left\{ \frac{\pi_{DS,b} \cdot \exp\left[-J_w \cdot \left(\frac{1}{k_{DS}} + \frac{S}{D_{DS}}\right)\right] - \pi_{FS,b} \cdot \exp\left(\frac{J_w}{k_{FS}}\right)}{1 + \frac{B}{J_w} \cdot \left\{ \exp\left(\frac{J_w}{k_{FS}}\right) - \exp\left[-J_w \cdot \left(\frac{1}{k_{DS}} + \frac{S}{D_{DS}}\right)\right] \right\}} \right\} \quad (2.9)$$

$$J_w^{AL-DS} = A \cdot \left\{ \frac{\pi_{DS,b} \cdot \exp\left(-\frac{J_w}{k_{DS}}\right) - \pi_{FS,b} \cdot \exp\left(J_w \cdot \left(\frac{1}{k_{FS}} + \frac{S}{D_{FS}}\right)\right)}{1 + \frac{B}{J_w} \cdot \left\{ \exp\left(J_w \cdot \left(\frac{1}{k_{FS}} + \frac{S}{D_{FS}}\right)\right) - \exp\left(-\frac{J_w}{k_{DS}}\right) \right\}} \right\} \quad (2.10)$$

w której: K_{DS} i K_{FS} – opór dyfuzji substancji rozpuszczonych migrujących wewnątrz porowatej warstwy nośnej, odpowiednio dla roztworu odbierającego i roztworu zasilającego, $\text{s} \cdot \text{m}^{-1}$; D_{DS} i D_{FS} – współczynniki dyfuzji substancji rozpuszczonych, odpowiednio w roztworze odbierającym i roztworze zasilającym, $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; S – parametr opisujący strukturę membrany, μm .

Szczególnie silny wpływ na obniżenie wydajności procesu wymuszonej osmozy ma połączenie wpływów wstecznego strumienia substancji rozpuszczonych

ze zjawiskiem foulingu. Jeżeli mamy do czynienia z odpowiednio grubą i żelowaną warstwą pokrywającą powierzchnię membrany, to pojawia się niebezpieczeństwo akumulacji substancji migrujących zgodnie ze zjawiskiem RSF między powierzchnią membrany a warstwą foulingu. Powodem spadku wydajności jest lokalny wzrost ciśnienia osmotycznego, dzięki obecności placka filtracyjnego (ang. *cake-enhanced osmotic pressure*, CEOP), co powoduje intensyfikację zewnętrznej polaryzacji stężeniowej [185,186].

Szczególnie niebezpieczna jest dyfuzja jonów Ca^{2+} i Mg^{2+} we wstecznym strumieniu substancji rozpuszczonych. W zależności od zawartości materii organicznej w roztworze odbierającym, migrujące jony Ca^{2+} i Mg^{2+} mogą powodować skaling, czyli odkładanie się kryształów nierozpuszczalnych soli na powierzchni membrany [179].

Ograniczenie wpływu zjawisk obniżających wydajność zateżenia

Istnieje szereg możliwych działań, które pozwalają ograniczyć wpływ negatywnych zjawisk na proces osmotycznego zateżenia. Należą do nich: modyfikacje powierzchni i struktury membrany, zwiększenie burzliwości przepływu wewnątrz modułu, metody przemywania membrany czy działanie ultradźwiękami. Skuteczność każdego z zaproponowanych sposobów ograniczania wpływu zjawisk obniżających wydajność procesu wymuszonej osmozy zależy od wielu czynników, takich jak: zawartości i stężenia związków chemicznych w roztworach roboczych, konstrukcji modułu membranowego, stosowanej membrany czy warunków operacyjnych. Ponadto dobór odpowiednich parametrów procesowych oraz obróbka wstępna roztworu również mogą powodować ograniczenie występowania zjawisk negatywnych podczas procesu zateżenia FO [187,188].

Modyfikacja membrany polegająca na wytworzeniu warstwy aktywnej po obu stronach warstwy nośnej, nazywana *double-skinned membrane*, pozwala ograniczyć polaryzację stężeniową, związaną z rozcieńczeniem roztworu odbierającego [156]. Wang i współpracownicy [189] pokazali, że taka modyfikacja płaskiej membrany FO z octanu celulozy umożliwia uzyskiwanie satysfakcjonujących wartości strumienia rozpuszczalnika migrującego przez membranę. Jednak autorzy wskazali, że obustronna warstwa naskórkowa przyczynia się do wzrostu wstecznego strumienia substancji rozpuszczonych. Z kolei Zhao i współpracownicy [190] przygotowali cienkowarstwową membranę kompozytową, której warstwa nośna została pokryta dwiema warstwami

poliamidu o odmiennych właściwościach. Jedna strona membrany zyskała właściwości antyfoulingowe, natomiast druga miała za zadanie ograniczyć polaryzację stężeniową po stronie DS. Wytworzona membrana charakteryzowała się dobrą przepuszczalnością dla wody, a fouling powstający na skutek odkładania się cząstek stałych z zatężonego roztworu modelowego był łatwy do usunięcia za pomocą czyszczenia hydraulicznego.

W literaturze pojawia się coraz więcej doniesień o dostosowaniu właściwości warstwy aktywnej membrany FO do konkretnego celu. Modyfikacji ulega stopień hydrofilowości membrany, morfologia oraz ładunek powierzchniowy, dzięki czemu zmienia się siła oddziaływania powierzchni membrany z wybranymi grupami związków obecnych w roztworach zasilających [168,191]. Rezultatem może być mniejsza intensywność zjawiska foulingu membrany. Niemniej modyfikacja powierzchni membrany jest trudna do realizacji w skali przemysłowej [192,193]. Wytworzone warstwy ograniczające zjawisko foulingu nie zawsze są stabilne i tracą swoje właściwości w czasie [194]. Sposobem na ograniczenie negatywnego efektu zjawiska wewnętrznej polaryzacji stężeniowej poprzez modyfikację membrany, jest zmniejszenie grubości lub zwiększenie porowatości warstwy nośnej. Wykazano, że modyfikacje *supportu* poprawiające wymianę masy między wnętrzem porów a objętością roztworu DS wpływają pozytywnie na wydajność procesu FO [165].

Innym sposobem ograniczania wpływu foulingu i polaryzacji stężeniowej na proces zatężania techniką wymuszonej osmozy jest zwiększenie prędkości przepływu mediów roboczych w module membranowym, co wpływa na wzrost turbulencji [165]. Ten zabieg powoduje zmniejszenie grubości warstwy granicznej, w której transport zachodzi wyłącznie na sposób dyfuzji oraz lepsze mieszanie wewnątrz modułu. Co więcej, zachodzi bardziej intensywne obmywanie membrany, co przyczynia się do redukcji grubości warstwy foulingu odłożonej na powierzchni membrany [168].

W literaturze opisano przypadki prowadzenia procesu wymuszonej osmozy, który był wspierany działaniem ultradźwięków. Zastosowanie naddźwięków o odpowiedniej częstotliwości pozwala osłabić działanie zjawiska polaryzacji stężeniowej wewnątrz porowatej warstwy nośnej membrany, co przekłada się na wyższą wydajność procesu wymuszonej osmozy. Niemniej użycie fal o zbyt dużej mocy może prowadzić do zniszczenia membrany. Poza tym, proponowane rozwiązanie nie wpływa na fouling cząstek koloidalnych oraz jest kosztowne i trudne do zastosowania w skali przemysłowej [195,196].

Innym, stosunkowo prostym sposobem wpływania na niepożądane zjawiska w trakcie procesu zateżania techniką wymuszonej osmozy jest modyfikacja geometrii modułu. Zwiększona przerwa przymembranowa, dzięki zastosowaniu przekładki dystansowej, pozwala na zmniejszenie zjawiska zewnętrznej polaryzacji stężeniowej. Jednak przekładka taka musi mieć odpowiednią grubość, aby nie wpływać na wzrost intensywności zjawiska foulingu [165,178,197].

Zaleca się również obróbkę wstępną roztworu zasilającego przed realizacją procesu zateżania techniką wymuszonej osmozy. Ważne jest, aby usunąć jony wielowartościowe oraz cząstki koloidalne, które w połączeniu mogą powodować znaczącą stratę wydajności procesu. W literaturze zaproponowano metody obróbki wstępnej roztworu zasilającego, takie jak: mikro- i ultrafiltracja, czy bioreaktory membranowe [168,188,198].

Istnieje również możliwość okresowego czyszczenia membrany, co może powodować zmniejszenie lub nawet usunięcie warstwy blokującej z powierzchni membrany i przywrócenie pierwotnych właściwości separacyjnych. Do metod czyszczenia membran FO należą [168,199–202]:

- obmywanie powierzchni membrany wodą dejonizowaną przy zwiększonej wartości natężenia przepływu i temperatury mediów,
- wprowadzenie przepływu pulsacyjnego podczas procesu,
- wsteczne płukanie modułu FO roztworem osmotycznym (ang. *osmotic backflush*, *osmotic backwashing*),
- obmywanie powierzchni membrany roztworami kwasów lub zasad o dopuszczalnym przez producenta stężeniu i pH,
- okresowe przemywanie pęcherzykami CO₂,
- stosowanie roztworów enzymatycznych w celu usunięcia biofoulingu.

2.2.4. Parametry wpływające na wynik osmotycznego zateżania

Rezultaty separacji roztworów wodnych ocenia się ze względu na dwie miary – wydajność i selektywność transportu masy. Miarą wydajności separacji membranowej jest strumień permeatu, czyli masa, objętość lub liczba moli substancji migrującej przez jednostkową powierzchnię membrany w jednostce czasu. Natomiast miarą selektywności procesu oczyszczania lub zateżania z zastosowaniem technik membranowych jest stosunek stężenia danej substancji w roztworach rozdzielonych membraną [129,150,203]. Ponadto zdolność membrany do zatrzymywania separowanego składnika można ocenić

w oparciu o współczynnik zatrzymania (retencji), czyli różnicę w stężeniu danego związku między roztworami rozdzielonymi membraną, odniesioną do stężenia tego związku w roztworze zasilającym. W przypadku zateżenia techniką wymuszonej osmozy, na rezultaty procesu mają wpływ parametry związane z [191,204,205]:

- cechami i właściwościami fizykochemicznymi roztworów roboczych (FS i DS),
- morfologią membrany,
- geometrią i budową modułu membranowego,
- warunkami operacyjnymi.

Jednym z głównych zagadnień związanych z poprawą efektywności procesu FO jest dobór odpowiedniego roztworu odbierającego. Odpowiedni DS powinien gwarantować wysoką wartość ciśnienia osmotycznego, być tani w regeneracji po procesie FO oraz charakteryzować się niską lepkością i niską wartością wstecznego strumienia substancji rozpuszczonych [130]. Roztwory odbierające stosowane w procesie FO można podzielić na pięć grup: roztwory rozpuszczonych gazów, roztwory związków nieorganicznych, roztwory związków pochodzenia organicznego, nanocząstki magnetyczne i hydrożele polimerowe. W przypadku roztworów gazów, największą popularnością cieszą się CO_2 , SO_2 i NH_3 , ze względu na dobrą rozpuszczalność w wodzie i możliwość łatwego wydzielenia z roztworu poprzez podgrzanie [206]. Z grupy związków nieorganicznych stosuje się wodne roztwory soli (m.in. NaCl , MgCl_2 , MgSO_4 , CaCl_2), z powodu generowania wysokiego ciśnienia osmotycznego oraz szerokiego zakresu rozpuszczalności w wodzie. W przypadku związków organicznych jako roztwory odbierające stosowane są roztwory związków lotnych (ze względu na łatwość regeneracji) lub sole związków wielkocząsteczkowych (ze względu na niewielką wartość wstecznego strumienia substancji rozpuszczonych) [205]. Zainteresowanie nanocząstkami magnetycznymi w kontekście procesu wymuszonej osmozy jest spowodowane łatwością ich oddzielenia od wody po realizacji zateżenia oraz niewielką dyfuzją wsteczną. Natomiast hydrożele polimerowe stosuje się jako roztwór odbierający, ze względu na posiadanie rozwiniętej struktury trójwymiarowej, która jest zdolna do absorpcji znacznych ilości wody [128]. Pomimo wielu możliwości, w praktyce laboratoryjnej najczęściej rolę DS pełni wodny roztwór chlorku sodu, ze względu na niską lepkość, nietoksyczność, łatwość pozyskania i gwarancję dużej wartości strumienia [207,208]. W ostatnich latach obserwuje się również trend stosowania roztworów odpadowych (m.in. glicerolu, roztworów nawozów, roztworów barwników)

lub pochodzenia naturalnego (wody morskiej) jako roztwory odbierające w procesie zateżania techniką wymuszonej osmozy [168].

Skład jakościowy i ilościowy roztworu zasilającego bezpośrednio przekłada się na występowanie i intensywność polaryzacji stężeniowego oraz blokowania powierzchni membrany. Szczegóły wymienionych zjawisk zostały opisane w podrozdziale 2.2.3.

Na rezultaty procesu zateżania techniką wymuszonej osmozy ma również wpływ morfologia stosowanych membran. Im mniej chropowata powierzchnia membrany, tym mniejsza skłonność membrany do foulingu [158]. Ponadto przepuszczalność dla rozpuszczalnika, występowanie zjawiska polaryzacji stężeniowej oraz wsteczny strumień soli związane są również z parametrami strukturalnymi membrany. Z punktu widzenia maksymalizacji wydajności procesu, droga jaką przebywają cząsteczki wody powinna być możliwie najkrótsza. Z tego względu dąży się do minimalizacji grubości zarówno warstwy nośnej, jak i warstwy naskórkowej membrany. Dodatkowo, strumień rozpuszczalnika oraz zdolności separacyjne membrany zależą od jej orientacji względem roztworów. W przypadku zastosowania konfiguracji AL-FS, pory warstwy nośnej powinny być jak najmniej kręte oraz mieć jak największą średnicę, aby ułatwiać transport rozcieńczonego roztworu odbierającego z wnętrza porów do objętości roztworu [130,159,191,207].

Podobnie jak w przypadku ciśnieniowych technik membranowych, w procesie wymuszonej osmozy możliwe jest zastosowanie modułów membranowych różnego typu. Wybór właściwego rozwiązania zależy od właściwości roztworu zasilającego i odbierającego, warunków operacyjnych oraz możliwych zjawisk niekorzystnych, zachodzących podczas procesu zateżania. Do najczęściej stosowanych modułów membranowych do procesu FO należą [129,208–210]:

- Moduły o konstrukcji płytowo-ramowej, składające się z naprzemiennie ułożonych membran płaskich i przekładek dystansowych, które umożliwiają przepływ roztworów i poprawiają ich rozprowadzenie po powierzchni membrany. Zaletami konfiguracji płytowo-ramowej są prosta konstrukcja oraz szeroki zakres regulacji natężenia przepływu roztworów.
- Moduły o konstrukcji spiralnej. Wytwarza się je poprzez naprzemiennie ułożenie membran i elastycznych przekładek dystansowych, a następnie nawinięcie ich na centralną rurę zbiorczą. Ze względu na minimalizację przestrzeni przymembranowej moduły spiralne charakteryzują się dużą czułością

na blokowanie powierzchni membrany.

- Moduły z włóknami kanalikowymi (ang. *hollow fiber*), składające się z wiązki polimerowych włókien kanalikowych umieszczonych wewnątrz cylindrycznego płaszcza. Moduły tego typu charakteryzują się wielokrotnie większą powierzchnią aktywną membrany, w porównaniu z wcześniej opisanymi rozwiązaniami. Niemniej ze względu na niewielką średnicę włókien, membrany z włóknami kanalikowymi są podatne na zjawiska polaryzacji stężeniowej oraz foulingu.

Bez względu na typ modułu, zapewnienie odpowiedniej przestrzeni przymembranowej wpływa na zjawisko polaryzacji stężeniowej i foulingu. Dzięki zachowaniu odpowiedniego odstępów przy membranie uzyskuje się znacznie większą wydajność procesu wymuszonej osmozy [211,212]. Co więcej, w literaturze opisano próby poprawienia wydajności procesu zateżniania techniką FO, poprzez wprowadzenie elementów zaburzających przepływ wewnątrz modułu płytowo-ramowego lub wydłużających drogę mediów roboczych, co przekłada się na ich dłuższy czas kontaktu z powierzchnią membrany [213].

Na przebieg i rezultaty zateżniania techniką FO wpływ mają również warunki operacyjne, do których należą: temperatura, pH i natężenie przepływu roztworów roboczych. Ciśnienie osmotyczne roztworów wodnych wzrasta wraz ze wzrostem temperatury, co przekłada się na większą wartość strumienia rozpuszczalnika i osłabienie działania wewnętrznej polaryzacji stężeniowej. Należy jednak zaznaczyć, że wartość wstecznego strumienia substancji rozpuszczonych również wzrasta wraz ze wzrostem temperatury. Zmiana pH roztworów roboczych może powodować wytrącenie substancji rozpuszczonych, np. jonów metali ciężkich, co przyczynia się do bardziej intensywnego blokowania powierzchni membrany i spadku wydajności procesu. Natomiast zwiększenie natężenia przepływu mediów roboczych przyczynia się do ograniczenia grubości warstwy dyfuzyjnej, powstałej przy powierzchni membrany oraz zmniejszenia wpływu zewnętrznej polaryzacji stężeniowej, co przekłada się na zwiększenie szybkości transportu rozpuszczalnika przez membranę [205,208,212]. Ponadto najlepszą wymianę masy między roztworami rozdzielonymi membraną półprzepuszczalną osiąga się, zapewniając przepływ mediów w przeciwnym kierunku [214].

2.2.5. Zalety i wady techniki wymuszonej osmozy

Technika wymuszonej osmozy może być odpowiedzią na największe wyzwania, przed którymi staje ludzkość w XXI wieku. Rokrocznie wzrasta światowe zapotrzebowanie na energię elektryczną, co powoduje wzmożoną produkcję gazów cieplarnianych, w szczególności CO₂. Zateżanie osmotyczne, ze względu na niskie koszty operacyjne, może być alternatywą dla termicznych metoda zateżania. Technika wymuszonej osmozy sprawdza się również w systemach odsalania wody, co ma szczególnie istotne znaczenie ze względu na stale rosnące zapotrzebowanie na wodę pitną przez dynamicznie powiększającą się populację Ziemi [139,159].

W przeciwieństwie do ciśnieniowych technik membranowych, w trakcie zateżania techniką wymuszonej osmozy nie jest konieczne wytworzenie ciśnienia transmembranowego wymuszającego przepływ rozpuszczalnika przez membranę. Do realizacji procesu FO niezbędne jest wyłącznie zapewnienie cyrkulacji mediów roboczych, co obniża koszty operacyjne separacji [215].

W procesie wymuszonej osmozy z zastosowaniem membrany o litej warstwie aktywnej, podobnie jak w przypadku ciśnieniowych technik membranowych, zachodzi zjawisko foulingu membrany. Membrany stosowane w procesie osmotycznego zateżania są nieporowate, a więc blokowanie dotyczy jedynie powierzchni membrany i odbywa się zgodnie z mechanizmem powstawania placka filtracyjnego. Ponadto powstała warstwa blokująca ma mniej zwartą strukturę niż w przypadku technik takich jak mikro-, ultra-, czy nanofiltracja. Z tych względów, fouling występujący w procesie FO jest w większości przypadków uważany za „odwracalny”, gdyż powstała warstwa blokująca jest łatwiejsza do usunięcia niż zbity placek filtracyjny czy cząsteczki zaadsorbowane w porach membrany. [200,211,216].

Inną zaletą techniki wymuszonej osmozy jest możliwość zastosowania roztworów odpadowych jako roztwór odbierający, m.in.: wody morskiej, gliceryny, retentatu z procesu odwróconej osmozy, wód kopalnianych, czy roztworów nawozów [168].

Ponadto w przeciwieństwie do ciśnieniowych technik membranowych i metod wyparnych, osmotyczne zateżanie nie wpływa negatywnie na wartości odżywcze produktów spożywczych [217]. Według badań, zateżanie soków owocowych i warzywnych za pomocą techniki FO nie wpływa negatywnie na ich jakość i walory sensoryczne [147]. Warto zauważyć, że wspomniane roztwory zawierają pektynę,

co może być dobrym prognostykiem w kontekście zastosowania FO do zateżania wodnych roztworów pektyny.

Proces FO charakteryzuje się bardzo wysoką retencją substancji rozpuszczonych, w porównaniu do nanofiltracji i odwróconej osmozy. Dzieje się tak ze względu na obecność nieporowatej warstwy aktywnej, która jest zdolna do selektywnego przepuszczania jedynie rozpuszczalnika i jonów niewielkich rozmiarów. Lita warstwa aktywna membrany jest zaletą w kontekście odkładania się materii na jej powierzchni oraz retencji substancji rozpuszczonych, tym niemniej jej przepuszczalność jest czynnikiem limitującym permeację wody przez membranę FO [205,218].

Z opisanych względów proces wymuszonej osmozy może być niskoemisyjną i przyjazną środowisku alternatywą dla klasycznych metod zateżania termicznego, takich jak destylacja czy odparowanie próżniowe. Niemniej technika wymuszonej osmozy posiada ograniczenia, na podstawie których wytyczane są kierunki kolejnych badań. Do wad zateżania technika FO należą [132,207,208,219]:

- koszt produkcji membran FO, który przewyższa koszt wytworzenia membran przeznaczonych do procesu odwróconej osmozy;
- krótka (deklarowana przez producentów) żywotność (do 3 lat) i niewielka wytrzymałość mechaniczna membran FO;
- niska tolerancja cienkowarstwowych membran kompozytowych na obecność jonów chlorkowych;
- konieczność i koszt regeneracji roztworu odbierającego;
- występowanie wstecznego strumienia substancji rozpuszczonych, który zanieczyszcza roztwór zasilający;
- obniżenie rzeczywistej siły napędowej procesu ze względu na zjawisko polaryzacji stężeniowej;
- konieczność wstępnej obróbki zateżanych roztworów przed procesem FO, ze względu na możliwy fouling membrany;
- niska wydajność w porównaniu do ciśnieniowych technik membranowych.

2.2.6. Zastosowania techniki wymuszonej osmozy

Zateżanie osmotyczne znalazło szereg zastosowań w wielu gałęziach przemysłu. Do najciekawszych z nich należą: odzysk wody ze ścieków, odsalanie wody morskiej, odwadnianie i zateżanie roztworów wodnych w przemyśle spożywczym

i farmaceutycznym, czy usuwanie jonów metali z roztworów wodnych. Nierzadko proces wymuszonej osmozy jest elementem wielostopniowego układu membranowego. Przykładowo instalacje składające się z modułów FO i NF lub FO i RO stosowane są do oczyszczania i zateżania roztworów wodnych [220–222].

Największe nadzieje dotyczące techniki wymuszonej osmozy są pokładane w wykorzystaniu tego procesu w systemach odsalania wody, której deficyt z roku na rok staje się coraz większym problemem. W tym przypadku technikę FO stosuje się w połączeniu z techniką odwróconej osmozy. W pierwszym etapie migracja wody z roztworu zasilającego jest wymuszana przez zastosowanie roztworu odbierającego o wyższym ciśnieniu osmotycznym. Następnie czysta woda jest wydzielana z DS w procesie RO. Takie połączenie pozwala na ograniczenie zjawiska foulingu, który jest znaczącą przeszkodą w bezpośrednim zastosowaniu techniki odwróconej osmozy do bezpośredniego odzysku wody z rzeczywistych ekstraktów z wyłoków jabłkowych [128,223,224].

Proces wymuszonej osmozy z powodzeniem zastosowano do zagęszczania soków owocowych i warzywnych, w tym arbuzych [225], buraczanych [226], grapefruitowych [227], jabłkowych [228], pomidorowych [217]. Niewątpliwą zaletą zastosowania techniki FO jest brak negatywnego wpływu na wartości sensoryczne i odżywcze zateżanych roztworów. W literaturze występują również doniesienia o zastosowaniu procesu wymuszonej osmozy w innej gałęzi przemysłu spożywczego niż przetwórstwo owoców i warzyw – w przemyśle mleczarskim. Opisano proces zateżania odpadowego roztworu po produkcji serów i masel techniką FO, w celu późniejszego wydzielenia serwatki [229,230]. Należy zaznaczyć, że uzyskana wydajność procesu FO była większa w porównaniu z zateżaniem tych samych roztworów techniką odwróconej osmozy czy nanofiltracji.

Technika wymuszonej osmozy sprawdza się również w systemach odzysku wody ze ścieków komunalnych czy strumieni odpadowych przemysłu odzieżowego [208,231]. Proces FO jest stosowany do wstępnego przygotowania ścieku komunalnego, co pozwala zmniejszyć fouling oraz koszty operacyjne właściwego etapu oczyszczania [132]. Technika wymuszonej osmozy może pełnić podobną rolę w osmotycznych bioreaktorach membranowych [232]. Szczególnie w oczyszczalniach ścieków położonych w sąsiedztwie akwenów o znacznym zasoleniu, co umożliwia obniżenie kosztów zateżania dzięki wykorzystaniu słonej wody jako roztworu odbierającego.

Osmotyczne zateżanie znalazło również zastosowanie w procesie produkcji substancji czynnych dla przemysłu farmaceutycznego (ang. *active pharmaceutical ingredient*, API). Powodem atrakcyjności techniki FO jest fakt, że wiele związków chemicznych pełniących rolę API w lekach cechuje się wrażliwością na wysokie temperatury, przez co nie można ich zateżać technikami wyparnymi [132,153].

2.3. Modelowanie i optymalizacja procesów

2.3.1. Optymalizacja

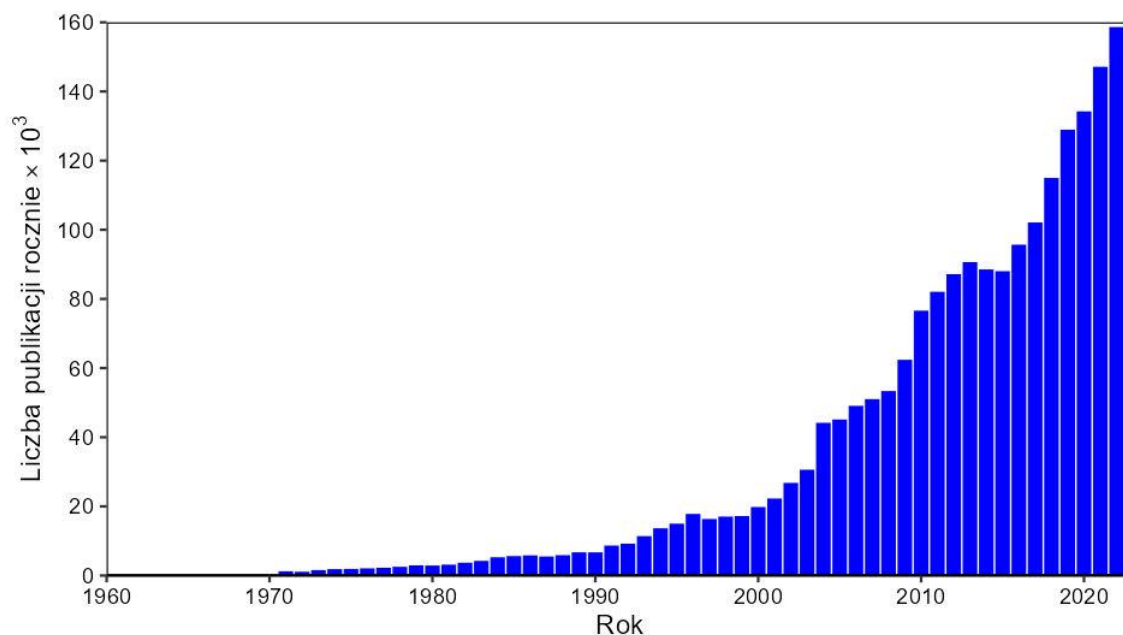
W ogólnym rozumieniu poszukiwanie najlepszych rozwiązań, czyli optymalizacja, polega na wyznaczeniu takiego zestawu parametrów opisujących dany proces, który w najlepszym stopniu realizuje zdefiniowany cel. W zależności od przyjętych założeń optymalizacja polega na maksymalizacji, minimalizacji bądź przybliżeniu się jak najbardziej do ustalonej wartości [233].

Poszukiwanie najlepszych rozwiązań napotkanych problemów jest naturalne w kontekście każdego aspektu życia – organizacji czasu, wyboru trasy podróży czy inwestycji finansowych. Optymalizacja oparta o metody matematyczne stosowana jest w wielu dziedzin naukowych, np. w systemach wspierających podejmowanie decyzji i procesach minimalizacji kosztów w przypadku nauk społecznych czy w redukcji masy konstrukcji z zachowaniem ich wytrzymałości i poszukiwaniu najlepszych warunków prowadzenia procesu w reaktorze chemicznym w naukach inżynierjno-technicznych [234].

W ciągu ostatnich 50 lat (od roku 1970) obserwuje się rokroczny przyrost liczby publikacji związanych ze słowami *optimisation* i *optimization*, a od *ca.* 2000 roku wskazana tendencja ma przebieg wykładniczy (rys. 2.6). Na podstawie analizy zmiany liczby artykułów w bazie Scopus, można jednoznacznie stwierdzić, że w badaniach naukowych coraz częściej obserwuje się próbę poprawienia rezultatów badanych procesów w oparciu o metody optymalizacyjne.

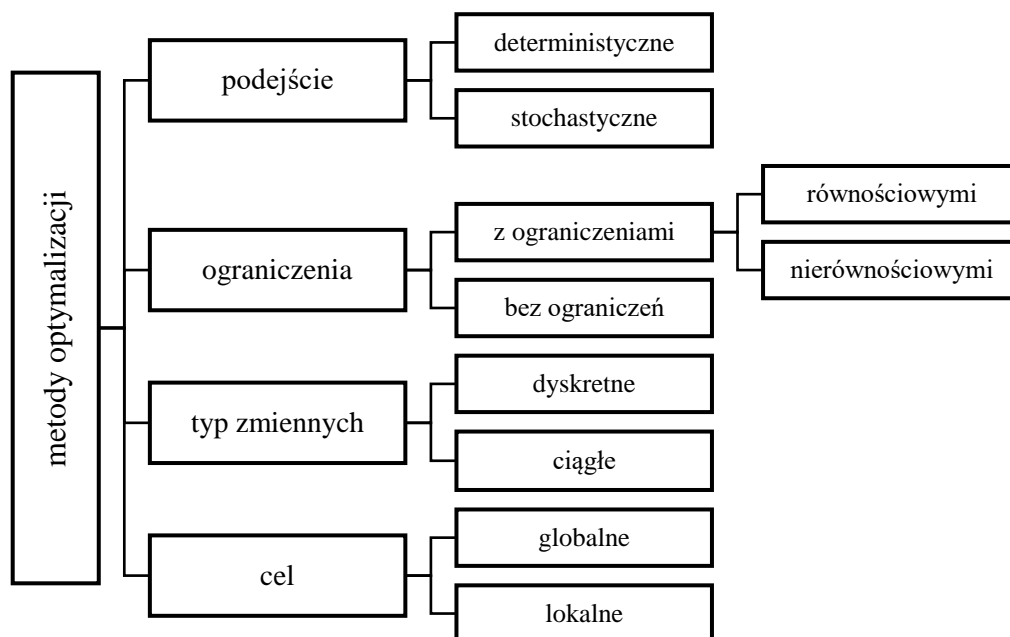
Istnieje wiele podejść do zagadnienia optymalizacji matematycznej, a wybrane kategorie podziału zaprezentowano na rys. 2.7. Ze względu na podejście wyróżnia się algorytmy oparte o probabilistykę (stochastyczne) oraz o ściśle zdefiniowane reguły matematyczne (deterministyczne). W zależności od definicji przestrzeni poszukiwania najlepszych warunków procesowych można wskazać metody optymalizacji

z ograniczeniami (równościami lub nierównościami) oraz bez ograniczeń. Zastosowana metoda zależy również od typu zmiennych. Natomiast poszukiwany punkt optymalny może być zarówno optimum lokalnym, jak i globalnym [235].



Rysunek 2.6. Wykres przyrostu liczby publikacji dotyczących optymalizacji wg bazy Scopus

Jednak dobór właściwej metody poszukiwania najlepszych warunków procesowych zależy od wielu czynników, m.in.: złożoności problemu, typu i liczby założeń oraz zależności między zmiennymi, czyli od opisu matematycznego procesu. Nierzadko optymalizacja polega na znalezieniu rozwiązania, które musi spełnić dwa lub więcej sprzecznych celów, np. minimalizować zużycie surowców przy jednoczesnym



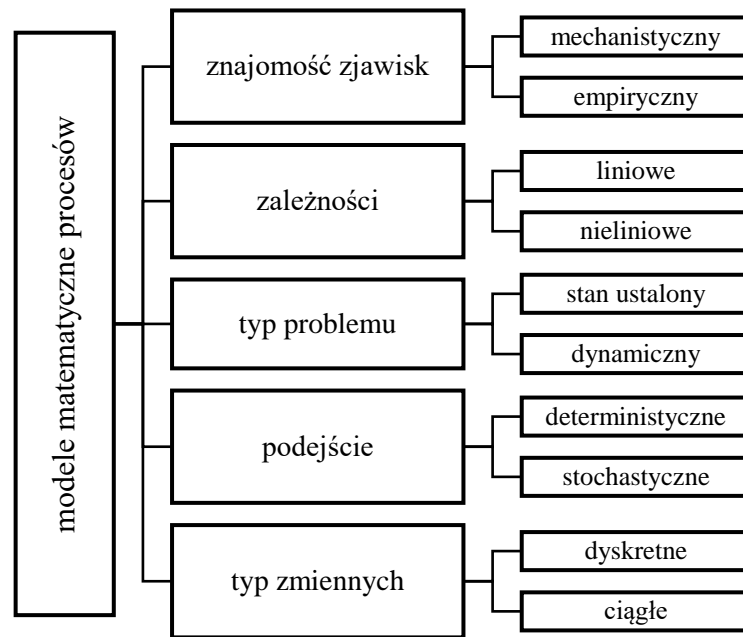
Rysunek 2.7. Wybrane kategorie podziału metod optymalizacji

zapewnieniu dotychczasowych właściwości mechanicznych produktu, co wymaga zastosowania metod optymalizacji wielokryterialnej (ang. *multi-objective optimisation*) [236].

2.3.2. Modelowanie matematyczne

Opis matematyczny jest skończenie wymiarowym uproszczeniem nieskończenie wymiarowego procesu, ze względu na co zawsze obarczony jest błędem. Jako niedoskonałe przybliżenie rzeczywistości ma swoje ograniczenia i w zależności od poziomu znajomości szczegółów dotyczących mechanizmów rządzących procesem umożliwia wnioskowanie na temat faktycznych zjawisk fizycznych. Niemniej modele uniwersalne oraz bardzo złożone często nie spełniają swoich celów. Ze względu na ograniczenia sprzętowe i obliczeniowe, konieczne jest wprowadzenie założeń, które uproszczą opis matematyczny układu. Mnogość zastosowań i odmienne cele modelowania poskutkowały powstaniem różnorodnych struktur modeli. Ze względu na to, że modele są wykorzystywane jako podstawa do dalszego wnioskowania na temat zachodzących zjawisk, nie powinny być zbyt skomplikowane, ale jednocześnie dawać wystarczająco dokładny opis rzeczywistości [237,238].

Modele matematyczne procesów można podzielić ze względu na 4 główne kategorie (rys. 2.8). Modele mechanistyczne (*white box*) opierają się o prawa fizyki związane z zachowaniem masy, energii oraz pędu i są przydatne w opisie matematycznym dobrze poznanych procesów. W kontrze do nich są modele empiryczne (*black box*), które są wyznaczone na podstawie eksperymentów i opierają się o metody dopasowania równań do danych. Zaletą tego podejścia jest możliwość opisania zmienności w układach, w których mechanizmy działania nie zostały jeszcze dobrze poznane. Pod względem zależności między zmiennymi objaśnianymi i objaśniającymi wyróżniamy modele liniowe i nieliniowe, przy czym należy zaznaczyć, że te drugie są bardziej kłopotliwe w opracowaniu. Ponadto opis matematyczny procesu na podstawie zmiennych wejściowych (objaśniających) może informować o wartości zmiennych wyjściowych (objaśnianych) w stanie ustalonym (ang. *steady-state*) lub przedstawiać przebieg ich zmienności w czasie (ang. *dynamic*). Pozostałe kategorie, czyli podejście i typ zmiennych mają analogiczne wyjaśnienie, jak w przypadku opisanych wcześniej technik optymalizacji [239].



Rysunek 2.8. Wybrane kategorie podziału modeli matematycznych

Podsumowując, dobór metody optymalizacji zależy w głównej mierze od posiadanej wiedzy na temat badanego procesu i zdefiniowanych celów poszukiwania najlepszych warunków procesowych, co determinuje opis matematyczny procesu. Niemniej nawet przy niewielkiej znajomości zjawisk rządzących procesem oraz stałych charakterystycznych równań, możliwe jest opracowanie modelu empirycznego w oparciu o dane eksperymentalne.

3. CEL PRACY ORAZ HIPOTEZY BADAWCZE

3.1. Cel badań

Rosnące ceny surowców energetycznych i galopujące globalne ocieplenie wymagają od przemysłu natychmiastowej reakcji. Konieczna jest redukcja emisji i zastąpienie energochłonnych procesów jednostkowych bardziej ekologicznymi rozwiązaniami. Ta kwestia dotyczy również przetwórstwa jabłek, które jest ważną gałęzią przemysłu spożywczego w Polsce. Jak wspomniano wcześniej, podczas produkcji zagęszczonego soku jabłkowego powstaje odpad stały nazywany wytlókami, który stanowi do 35% masy owoców. Materiał ten może być źródłem cennych substancji, m.in. pektyny, którą z tkanek roślinnych zwyczajowo wydziela się technikami ekstrakcyjnymi. Następnie otrzymany ekstrakt należy oczyścić ze stałych pozostałości, zateńczyć oraz przeprowadzić proces strącania w celu separacji pektyny. To właśnie proces redukcji objętości ekstraktu jest kluczowy w kontekście ograniczenia energochłonności i emisyjności technologii produkcji pektyny. Aktualnie zazwyczaj stosowane techniki wyparne są nieekologiczne i mogą zostać zastąpione technikami membranowymi, wśród których coraz większą popularność zyskuje proces wymuszonej osmozy (FO). Niewątpliwą zaletą FO w kontekście zateżniania roztworów wodnych jest prowadzenie procesu w warunkach ciśnienia atmosferycznego, czyli bez konieczności dodatkowego nakładu energii, co stanowi główną wadę ciśnieniowych technik membranowych.

Mając powyższe na uwadze za cel naukowy i poznawczy niniejszej rozprawy postawiono zbadanie przydatności techniki wymuszonej osmozy do zateżniania wodnych roztworów pektyny wyekstrahowanej z wytlóków jabłkowych oraz zbudowanie matematycznego opisu procesu FO, pozwalającego na wyznaczenie najlepszych warunków prowadzenia zateżniania techniką FO. Wyznaczonymi zadaniami badawczymi były:

- analiza zjawiska foulingu, który jest główną przyczyną utraty wydajności w trakcie procesu zateżniania techniką FO wodnych roztworów pektyny;
- zbadanie wpływu konstrukcji modułu membranowego na rezultaty zateżniania FO;
- analiza wpływu parametrów procesowych na zateżnianie FO roztworów pektyny, z uwzględnieniem interakcji (wzajemnego wpływu) między parametrami;

- wyznaczenie modelu empirycznego na podstawie procesów zateżania FO jednoskładnikowego (modelowego) roztworu pektyny;
- optymalizacja procesu zateżania wodnych roztworów pektyny techniką FO, a następnie walidacja uzyskanych najlepszych warunków procesowych za pomocą procesów zateżania FO modelowych roztworów pektyny i rzeczywistego ekstraktu z wycieków jabłkowych.

3.2. Hipotezy badawcze

Sformułowano następujące hipotezy badawcze, które zostały poddane weryfikacji w niniejszej rozprawie:

Hipoteza 1. Spadek wydajności procesu zateżania rzeczywistego ekstraktu z wycieków jabłkowych techniką wymuszonej osmozy jest w głównej mierze spowodowany osadzaniem się cząsteczek pektyny na powierzchni membrany.

Hipoteza 2. Efektywne zateżanie roztworów pektyny techniką wymuszonej osmozy jest możliwe, ale wymaga zastosowania płytowo-ramowego modułu membranowego o odpowiednich wymiarach geometrycznych.

Hipoteza 3. Odpowiednia obróbka wstępna rzeczywistego ekstraktu z wycieków jabłkowych jest niezbędna do efektywnego przeprowadzania procesu zateżania techniką wymuszonej osmozy.

Hipoteza 4. Zastosowanie odpowiedniej procedury czyszczenia membrany FO po procesie zateżania roztworu pektyny pozwala przywrócić pierwotne właściwości transportowe membrany FO bez konieczności czyszczenia mechanicznego.

Hipoteza 5. Możliwa jest efektywna optymalizacja procesu zateżania techniką FO rzeczywistego ekstraktu z wycieków jabłkowych zawierającego pektynę w oparciu o model empiryczny procesu przygotowany na podstawie eksperymentów zateżania FO z zastosowaniem modelowych roztworów pektyny.

4. METODYKA WYKONANYCH BADAŃ

4.1. Odczynniki i przygotowanie roztworów

W cyklu badań zastosowano 6 odczynników chemicznych, których specyfikację zestawiono w tab. 4.1. Chlorki magnezu(II), sodu(I) i wapnia(II) użyto do przygotowania wodnych roztworów, które pełniły rolę roztworów odbierających wodę w procesach zateżania techniką wymuszonej osmozy. Chlorki odważono za pomocą wagi laboratoryjnej WTC 2000 (Radwag, Polska), a następnie dodawano porcjami do wody dejonizowanej (ang. *deionized*, DI) zapewniając ciągle mieszanie. Po całkowitym rozpuszczeniu soli uzupełniano roztwór wodą DI do założonej objętości. Wszystkie roztwory wodne przygotowano z zastosowaniem wody DI o pH równym 6,66 i zmierzonej oporności właściwej wynoszącej 0,56 MΩ·cm.

Pektynę, której charakterystyka została przedstawiona w tab. A1 zamieszczonej w Aneksie, użyto do przygotowania modelowych roztworów wodnych, które pełniły rolę roztworów zasilających w procesach zateżania techniką wymuszonej osmozy. Pektynę odważono za pomocą wagi analitycznej (Sartorius, Niemcy), a następnie dodano do odmierzonej objętości wody DI. Mieszaninę wytrząsano z częstotliwością 180 min⁻¹ przez 12 godzin, w celu rozpuszczenia pektyny.

Tabela 4.1. Odczynniki chemiczne stosowane w cyklu badań

Nazwa substancji	Wzór sumaryczny	Czystość	Producent
alkohol etylowy	C ₂ H ₅ OH	min. 96%	Chempur, Polska
azotan(V) srebra	AgNO ₃	min. 99,0%	Chempur, Polska
magnezu(II) chlorek sześciowodny	MgCl ₂ ·6H ₂ O	min. 97,0%	Chempur, Polska
pektyna APA103	nd.	-	C. E. Roeper GmbH, Niemcy
sodu chlorek	NaCl	min. 99,9%	Chempur, Polska
wapnia(II) chlorek	CaCl ₂	min. 99,0%	Chempur, Polska

Azotan(V) srebra użyto do przygotowania roztworu wodnego, który zastosowano w procesie miareczkowania potencjometrycznego jonów chlorkowych. Sól odważono za pomocą wagi analitycznej (Sartorius, Niemcy), a następnie dodawano porcjami

do wody DI, zapewniając ciągle mieszanie. Po całkowitym rozpuszczeniu azotanu(V) srebra roztwór uzupełniono wodą DI do założonej objętości.

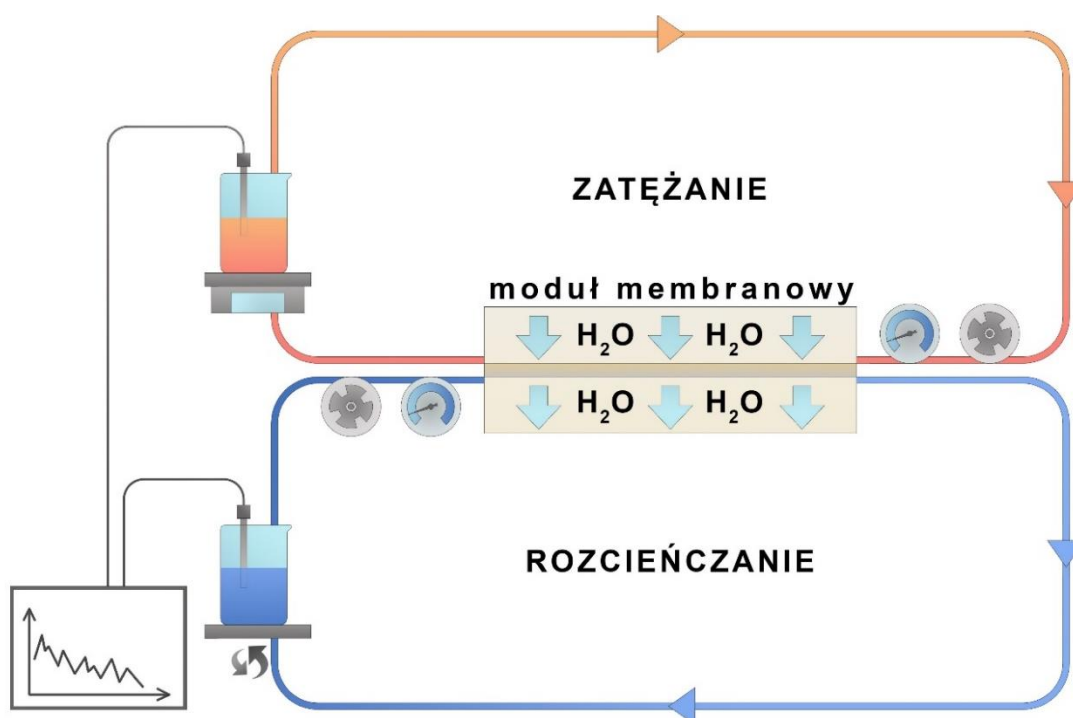
Rzeczywisty ekstrakt z wyłoków jabłkowych zawierający pektynę przygotowano na drodze enzymatycznej ekstrakcji pektyny z wyłoków jabłkowych. Materiał odpadowy po produkcji zagęszczonego soku został dostarczony przez firmę Tłocznia Jabłuszko Jarosław Ozdoba (Polska). Ekstrakcja została wykonana na podstawie procedury zaproponowanej przez Wikierę i współpracowników [93,240]. Suche wyłoki połączone z wodą DI w stosunku wagowo-objętościowym równym 1:15. Na każdy litr mieszaniny dodano 15 ml preparatu enzymatycznego Celluclast 1.5L. Ekstrakcję prowadzono przez 18h w temperaturze 25°C, przy ciągłym mieszaniu. Po procesie materiał stały oddzielono od roztworu wodnego za pomocą sita o rozmiarze siatki (ang. *mesh*) równym 20, a powstały przesącz poddano wirowaniu (4100 min⁻¹, 10 min). Supernatant bogaty w pektynę zebrano.

4.2. Realizacja procesu wymuszonej osmozy

4.2.1. Opis stanowiska badawczego

Przeprowadzenie badań wymagało zbudowania stanowiska laboratoryjnego. Przygotowano układ badawczy składający się z dwóch obiegów zamkniętych (rys. 4.1). Media robocze były cyrkulowane za pomocą pomp MWP50 (WATTS, Tajwan), o maksymalnym osiągalnym objętościowym natężeniu przepływu wynoszącym 60 dm³·h⁻¹, stosując węże wykonane z polietylenu o średnicy zewnętrznej równej 6 mm. Kontrolę ciśnienia prowadzono za pomocą manometrów firmy OT020313 (OTTONE, Polska) włączonych za pompą do każdego z obiegów.

Wymiana masy zachodziła wewnątrz wybranego modułu membranowego (tab. 4.2). W całym cyklu badań stosowano asymetryczne, płaskie membrany z trioctanu celulozy (ang. *cellulose triacetate*, CTA) (Fluid Technology Solution, USA), które w trakcie procesów FO były zwrócone warstwą aktywną w kierunku roztworu zasilającego. Charakterystykę membran z CTA przedstawiono w tab. 4.3. Efektywna powierzchnia membran, którą brano do obliczania wielkości charakterystycznych dla procesów zateżania była zależna od zastosowanego typu modułu membranowego (tab. 4.2).



Rysunek 4.1. Schemat stanowiska badawczego do prowadzenia procesów zateżniania roztworów techniką wymuszonej osmozy

Tabela 4.2. Specyfikacja zastosowanych modułów membranowych

Typ modułu	Powierzchnia membran [cm ²]	Grubość przestrzeni przymembranowej [mm]	Rodzaj przepływu mediów	Liczba komór
dwukomorowy moduł płytowo-ramowy	32	10	przeciwny	2
moduł SEPA FO	140	ca. 2	przeciwny	2
trójkomorowy moduł płytowo-ramowy (stos)	64	10	przeciwny	3

Minimalny gwarantowany strumień wody transportowanej przez membranę oraz maksymalna wartość wstecznego strumienia substancji rozpuszczonych odnoszą się do procesu referencyjnego FO, w którym jako roztwór odbierający stosowano 1 M NaCl, natomiast roztworem zasilającym była woda DI (tab. 4.3).

Tabela 4.3. Specyfikacja czystej membrany z CTA [241–243]

Cecha	Wartość
producent	Fluid Technology Solution
materiał	trioctan celulozy
grubość [μm]	<50
maksymalna temperatura pracy [$^{\circ}\text{C}$]	50
pH pracy	3-7
maksymalne stężenie jonów Cl^- [ppm]	2
minimalny gwarantowany strumień wody [$\text{dm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$]	10
maksymalna wartość wstecznego strumienia soli [$\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$]	2

W trakcie prowadzenia procesu wymuszonej osmozy roztwór odbierający był mieszany za pomocą mieszadła magnetycznego, w celu zapewnienia ujednoczenia stężenia soli w roztworze. Zmiana masy w naczyniu zawierającym roztwór zasilający była monitorowana w trybie ciągłym za pomocą wagi laboratoryjnej WTC 2000 (Radwag, Polska). Podczas procesów w obu roztworach mierzono pH i przewodnictwo za pomocą mierników wielofunkcyjnych CX-601 (ELMETRON, Polska).

4.2.2. Zastosowane metody czyszczenia membran

Po każdym procesie zateżania roztworu zawierającego pektynę techniką FO, stosowane membrany z CTA poddawano czyszczeniu. W cyklu badań sprawdzono efektywność dwóch procedur usuwania zanieczyszczeń z powierzchni membrany.

- Czyszczenie fizyczne (ang. *physical cleaning*), które polegało na przepompowaniu przez każdy obieg układu 5 dm^3 wody DI w celu usunięcia mediów roboczych, a następnie cyrkulacji kolejnych 5 dm^3 w trybie zamkniętym przez 60 minut. Procedurę powtarzano przed rozpoczęciem kolejnego procesu zateżania roztworu pektyny, stosując objętości wody DI równe 2 dm^3 .
- Wsteczne czyszczenie osmotyczne (ang. *osmotic backflush, osmotic backwashing*), które w pierwszym etapie polegało na przepompowaniu przez każdy obieg układu 2 dm^3 wody DI w celu usunięcia mediów roboczych. Drugim etapem była cyrkulacja 2 dm^3 roztworu osmotycznego (rozcieńczony w trakcie procesu roztwór odbierający zmieszany z wodą DI w proporcji 3:1) po stronie FS. Membranę od strony DS obmywały 2 dm^3 wody DI. Czyszczenie membrany w trybie

zamkniętym trwało 30 minut. Następnie media usuwano z układu poprzez przepompowanie 2 dm³ wody DI.

4.2.3. Układy badawcze

Parametry charakteryzujące przeprowadzone badania zestawiono w tab. 4.4. Kolorem niebieskim oznaczono procesy referencyjne (ang. *baseline*, BL), w których rolę roztworu zasilającego pełniła woda DI. Celem przeprowadzenia eksperymentów tego typu było wyznaczenie maksymalnych możliwych zdolności transportowych membrany w danych warunkach operacyjnych oraz weryfikacja stopnia odzysku strumienia po zastosowaniu wybranej procedury czyszczenia. Kolorem zielonym oznaczono procesy zateżenia modelowych roztworów pektyny, a kolorami brązowym i pomarańczowym procesy zateżenia rzeczywistych ekstraktów z wyłoków jabłkowych, odpowiednio po jedno- i dwuetapowej procedurze obróbki wstępnej. Specyfikację stosowanych substancji oraz sposób przygotowania roztworów roboczych przedstawiono w podrozdziale 4.1.

Tabela 4.4. Charakterystyka procesów zateżania techniką wymuszonej osmozy przeprowadzonych w cyklu badań

Rozdział pracy	Typ DS	Stężenie soli [mol·dm ⁻³]	Objętość DS [cm ³]	Typ FS	Stężenie pektyny [g·dm ⁻³]	Objętość DS [cm ³]	Moduł membranowy	Objętościowe natężenie przepływu [dm ³ ·h ⁻¹]	Uwagi
5.1	NaCl	1; 2; 3; 4	300	woda	0	300	moduł płytowo-ramowy	40	proces referencyjny
	NaCl	3	300	pektyna	2	300	moduł płytowo-ramowy	40	roztwór modelowy
5.2 5.3	NaCl	3	300	pektyna	0	300	moduł płytowo-ramowy	30	proces referencyjny
	NaCl	3	300	pektyna	2	300	moduł płytowo-ramowy	30	roztwór modelowy
5.2	NaCl	3	300	pektyna	0	300	stos płytowo-ramowy	30	proces referencyjny
	NaCl	3	300	pektyna	2	300	stos płytowo-ramowy	30	roztwór modelowy
5.2	NaCl	3	1312,5	woda	0	1312,5	SEPA	30	proces referencyjny
	NaCl	3	1312,5	pektyna	2	1312,5	SEPA	30	roztwór modelowy
5.3	NaCl	3	300	ekstrakt	2±0,08	300	moduł płytowo-ramowy	30	ekstrakt po dwuetapowej obróbce wstępnej (RR(2))
	NaCl	3	300	ekstrakt	2±0,08	300	moduł płytowo-ramowy	30	ekstrakt po jednoetapowej obróbce wstępnej (RR(1))
5.4 5.5	NaCl MgCl ₂ CaCl ₂	2; 3; 4	100 300 500	pektyna	1; 2; 3	300	moduł płytowo-ramowy	20; 25; 30	roztwór modelowy
5.5	NaCl	warunki optymalne	warunki optymalne	pektyna	warunki optymalne	300	moduł płytowo-ramowy	warunki optymalne	roztwór modelowy
	NaCl	warunki wyznaczone	warunki wyznaczone	pektyna	2	300	moduł płytowo-ramowy	warunki wyznaczone	roztwór modelowy
	NaCl	warunki wyznaczone	warunki wyznaczone	ekstrakt	2±0,08	300	moduł płytowo-ramowy	warunki wyznaczone	ekstrakt po dwuetapowej obróbce wstępnej (RR(2))

4.3. Analiza powierzchni membran

4.3.1. Sposób przygotowania próbek

Wycięte fragmenty membran FO (1 cm × 1 cm) przyklejono za pomocą taśmy dwustronnej do szkiełka nakrywkowego, aby uniknąć rolowania wysychającej membrany. Proces suszenia prowadzono w warunkach otoczenia przez co najmniej 48h.

4.3.2. Pomiar kąta zwilżania powierzchni

Pomiary kątów zwilżania wykonano metodą siedzącej kropli (ang. *sessil drop method*) z zastosowaniem tensjometru optycznego Theta Lite (Biolin Scientific, Finlandia) sterowanego za pomocą oprogramowania One Attension. W badaniach jako ciecz polarną zastosowano ultraczystą wodę dejonizowaną (pH 6,20 i oporność właściwa 18 MΩ·cm), natomiast jako ciecz niepolarną zastosowano diiodometan. Za pomocą kamery rejestrowano krople o objętości 2 mm³ położone na powierzchni próbki. Zmierzono prawy i lewy kąt zwilżania, a następnie uśredniono wynik. Dla każdej analizowanej membrany dokonano pomiaru dla 10 kropli. Wartości kątów zwilżania posłużyły do wyznaczenia swobodnej energii powierzchniowej (ang. *surface free energy*, SFE). Badania wykonała Pani mgr inż. Martyna Krajewska z Instytutu Technologii i Inżynierii Chemicznej Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej.

4.3.3. Wyznaczanie swobodnej energii powierzchniowej

Swobodną energię powierzchniową obliczono według teorii Owensa-Wendta (OWRK) w oparciu o zmierzone wartości kątów zwilżania dla wody i diiodometanu, zgodnie z którą:

$$\gamma_S = \gamma_S^d + \gamma_S^p, \quad (4.1)$$

Wartości SFE obliczono na podstawie równania:

$$\gamma_L(1 + \cos\theta_i) = 2 \left(\sqrt{\gamma_L^d \cdot \gamma_S^d} + \sqrt{\gamma_L^p \cdot \gamma_S^p} \right), \quad (4.2)$$

w którym: θ_i – zmierzony kąt zwilżania, rad; γ_L^d – składowa niepolarna napięcia powierzchniowego cieczy pomiarowej, mN·m⁻¹; γ_S^d – człon niepolarny swobodnej energii powierzchniowej ciała stałego, mJ·m⁻²; γ_L^p – składowa polarna napięcia powierzchniowego cieczy pomiarowej, mN·m⁻¹; γ_S^p – człon polarny swobodnej energii powierzchniowej ciała stałego, mJ·m⁻².

4.3.4. Analiza morfologii

Morfologię membran zbadano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (ang. *scanning electron microscope*, SEM) S-3400N (Hitachi, Japonia), z wykorzystaniem detektora SE (Thermo Fisher Scientific, USA). Zdjęcia SEM (powierzchni i przekrojów membran) wykonano przy napięciu przyspieszającym równym 22 kV, powiększeniu 100- i 250-krotnym oraz odległości roboczej z zakresu 7,5-8,4 mm. Przed obserwacją każdą próbkę napyłono materiałem węglowym za pomocą Cressington Carbon Coater 108carbon/A, w celu podniesienia jakości obrazowania. Analizę jakościową i ilościową składu chemicznego powierzchni membran wykonano techniką rentgenowskiej spektroskopii energodispersyjnej (ang. *energy-dispersive X-ray spectroscopy*, EDS). Badania wykonał Pan dr inż. Krzysztof Knofczyński z Instytutu Chemii i Elektrochemii Technicznej Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej.

4.3.5. Analiza topografii i tekstury

W badaniach topografii membran zastosowano cyfrowy holograficzny mikroskop transmisyjny (ang. *digital holographic transmission microscopy*, DHM) T1000 (Lyncée Tec, Szwajcaria) w celu nieinwazyjnego i nieniszczącego obrazowania powierzchni czystej membrany FO oraz membran FO po procesie zatężania modelowego roztworu pektyny techniką wymuszonej osmozy. Urządzenie było wyposażone w obiektyw z dziesięciokrotnym powiększeniem (N.A. = 0.3; FOV = max 660 μm ; bez immersji) oraz kamerę CCD (1024 x 1024 pikseli, 30 fps), co umożliwiło obserwację obszaru o powierzchni $519,2 \times 519,2 \mu\text{m}^2$. Rozdzielczość poprzeczna była równa 0,1 μm , a rozdzielczość osiowa poniżej 1 nm. Pozyskanie i ocena danych odbywała się przy użyciu oprogramowania Koala Software firmy Lyncée Tec. Na wszystkich komputerowych rekonstrukcjach 3D kolory czerwone odpowiadają największym dodatnim zmianom fazowym w stosunku do wartości średniej, a kolory niebieskie największym zmianom ujemnym. W płaszczyźnie XY skala wyrażona jest w μm , a na osi OZ w stopniach. Skrót W_a odpowiada średniej falistości powierzchni, a S_a średniej chropowatości powierzchni. Dla każdej analizowanej próbki membrany FO wykonano pomiary parametrów topologicznych dla 30 obszarów o powierzchni 8 mm^2 , a otrzymane wyniki uśredniono. Badania wykonały Pani prof. dr hab. Ewa Stachowska

oraz Pani mgr inż. Jagoda Nowak-Grzebyta z Wydziału Inżynierii Mechanicznej Politechniki Poznańskiej.

Analizy topografii i tekstury czystej membrany FO oraz membran po procesie zatężania rzeczywistych ekstraktów z wyłoków techniką wymuszonej osmozy przeprowadzono za pomocą mikroskopu sił atomowych (ang. *atomic force microscope*, AFM) NX10 (Park Systems, Korea). Każdorazowo zastosowano nieużywany wspornik AFM (All-In-One D, Budget Sensors, Bułgaria), aby uniknąć zanieczyszczenia próbki. Nominalna stała siły wynosiła *ca.* $40 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$. Pomiary prowadzono w trybie bezdotykowym z rozdzielczością 512 pikseli w temperaturze 22°C . Zastosowano szybkość skanowania w zakresie od 0,3 do 0,5 Hz. Wyznaczono wartości średniej chropowatości (R_a) dla każdej badanej próbki membrany FO z obszaru skanowania $10 \times 10 \text{ }\mu\text{m}^2$. Niepewność obliczono na podstawie odchylenia standardowego co najmniej pięciu pojedynczych pomiarów. Dane z mikroskopu sił atomowych zostały pobrane za pomocą oprogramowania Gwyddion. Badania wykonał Pan mgr inż. Filip Jaworski z Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej.

4.4. Wyznaczanie składu roztworów

W trakcie badań zmierzono stężenia substancji obecnych w stosowanych roztworach. Za pomocą wysokosprawnej chromatografii ciekowej zbadano skład rzeczywistego ekstraktu z wyłoków w próbkach pobranych przed i po procesie zatężania. Stężenie chlorków niezbędne do wyznaczenie wstecznego strumienia soli określono stosując miareczkowanie potencjometryczne. Natomiast zawartość pektyny w roztworze zasilającym przed i po procesie osmotycznego zatężania oceniono za pomocą wagosuszarki. Osmometr zastosowano do wyznaczenia osmolalności pobranych próbek.

4.4.1. Wysokosprawna chromatografia ciekowa

Stężenie i zawartość związków chemicznych w rzeczywistym ekstrakcie z wyłoków jabłkowych oznaczono za pomocą techniki wysokosprawnej chromatografii ciekowej (ang. *high-performance liquid chromatography*, HPLC) stosując aparat Agilent 1100 Series (Hewlett-Packard, Niemcy) wyposażony w detektor RI (HP 1047A). Analizę prowadzono z zastosowaniem kolumny separacyjnej Rezex ROA-Organic Acid H^+ (8%) o wymiarach $300 \text{ mm} \times 7,8 \text{ mm}$ (Phenomenex, USA). Na wejściu do detektora

ustalono temperaturę i ciśnienie robocze równe odpowiednio 50°C i 0,2 MPa. Chromatograf wyposażono w autosampler, interfejs (HP 35900) oraz pompę (HP 1050), która dozowała eluent (2,5 mM H₂SO₄) ze stałą szybkością 0,6 ml·min⁻¹. Badania wykonał Pan dr inż. Mateusz Marek Szczygiełda z Instytutu Technologii i Inżynierii Chemicznej Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej.

4.4.2. Miareczkowanie potencjometryczne

Zawartość jonów chlorkowych w pobranych próbkach roztworu odbierającego i roztworu zasilającego wyznaczono metodą miareczkowania potencjometrycznego za pomocą titratora 703 Ti Stand (Metrohm, Polska). Każdorazowo do 2 cm³ próbki dodawano 10 cm³ wody DI oraz 1 cm³ buforu octanowego (pH *ca.* 2) i miareczkowano 0,1 N roztworem AgNO₃, aż do całkowitego wytrącenia chlorku srebra(I). Stężenie jonów chlorkowych zostało wyznaczone na podstawie równania:

$$C_{Cl^-} = \frac{C_{AgNO_3} \cdot V_{AgNO_3}}{V_{próbki}}, \quad (4.3)$$

w którym: C_{Cl^-} – stężenie jonów chlorkowych w DS lub FS, mol·dm⁻³; C_{AgNO_3} – stężenie użytego titranta, mol·dm⁻³; V_{AgNO_3} – objętość zużytego titranta AgNO₃, cm³; $V_{próbki}$ – objętość analizowanej próbki, cm³.

4.4.3. Wagosuszarka

Stężenie pektyny w modelowym roztworze zasilającym przed i po procesie zatężania obliczano na podstawie zawartości suchej masy pektyny wyznaczonej za pomocą wagosuszarki MA50 (Radwag, Polska). Każdorazowo 10 cm³ próbki suszono na aluminiowej tacce w temperaturze 120°C, aż do uzyskania stabilnej masy układu przez co najmniej 30 sekund. Stężenie pektyny obliczano zgodnie ze wzorem:

$$C_p = \frac{m_k - m_s}{10} \cdot 1000, \quad (4.4)$$

w którym: C_p – stężenie pektyny w roztworze zasilającym, g·dm⁻³; m_k – masa szalki z pektyną po procesie suszenia, g; m_s – masa szalki przed nałożeniem próbki, g.

Próbki rzeczywistego ekstraktu z wyłoków jabłkowych wymagały wcześniejszego przygotowania. Pektynę strącano z roztworu za pomocą alkoholu etylowego. Proporcja objętościowa roztworu zasilającego do alkoholu dobrano tak, aby końcowe stężenie procentowe etanolu wynosiło 70%. Powstały osad sączono i przemywano alkoholem etylowym. Następnie zebraną pektynę poddawano suszeniu w wagosuszarce.

4.4.4. Ciśnienie osmotyczne

Ciśnienie osmotyczne wyznaczono na podstawie pomiarów osmolalności wykonanych za pomocą osmometru OS 3000 (Marcel, Polska). Każdorazowo pobierano próbkę roztworu o objętości 0,1 cm³ i umieszczano w probówce typu eppendorf, w celu zbadania osmolalności. Ciśnienie osmotyczne obliczono na podstawie równania [142,244]:

$$\pi = 2,393 \cdot 10^{-2} \cdot O, \quad (4.5)$$

w którym: π – ciśnienie osmotyczne, bar; O – osmolalność próbki, mOsm·kg⁻¹.

4.5. Obliczanie wielkości opisujących proces

Zaprezentowanie pełnego opisu ilościowego procesu zateżenia techniką wymuszonej osmozy wymaga wyznaczenia szeregu wielkości, m.in.: wydajności procesu, wstecznego strumienia soli i stopnia zateżenia.

Wydajność procesów określono na podstawie wartości strumienia wody transportowanej przez membranę, który wyznaczono na podstawie równania:

$$J_w = \frac{\Delta m}{\rho \cdot A_m \cdot \Delta t}, \quad (4.6)$$

w którym: J_w – strumień, dm³·m⁻²·h⁻¹; Δm – masa wody przetransportowanej przez membranę w czasie Δt , g; ρ – gęstość wody, g·dm⁻³; A_m – efektywna powierzchnia membrany, m²; Δt – czas, h.

Wsteczny strumień soli (ang. *reverse salt flux*, RSF), nazywany również wstecznym strumieniem substancji rozpuszczonych (ang. *reverse solute flux*, RSF), określono na podstawie stężenia jonów chlorkowych w roztworze zasilającym zgodnie z równaniem:

$$RSF = \frac{(C_t \cdot (V_{FS,0} - \Delta V) - C_0 \cdot V_{FS,0})}{A_m \cdot t}, \quad (4.7)$$

w którym: RSF , mol·m⁻²·h⁻¹; C_0 oraz C_t – stężenie chlorków w FS na początku procesu oraz po czasie t trwania eksperymentu, mol·dm⁻³; $V_{FS,0}$ – objętość FS na początku procesu, dm³; ΔV – objętość wody przetransportowanej przez membranę, dm³.

W części teoretycznej pracy stosowano pojęcie wstecznego strumienia substancji rozpuszczonych, w kontekście zagadnień związanych z dyfuzją cząsteczek i jonów z roztworu odbierającego do roztworu zasilającego, ponieważ odnoszono się do przypadku ogólnego tego zjawiska. Na potrzeby części wynikowej przyjęto nazwę wsteczny strumień soli, gdyż wszelkie obliczenia RSF dotyczą wyłącznie soli

nieorganicznych, stosowanych jako roztwory odbierające w procesach zateżenia techniką wymuszonej osmozy.

Względny wsteczny strumień soli (ang. *specific reverse salt flux*, SRSF) określono na podstawie równania:

$$SRSF = \frac{RSF}{J_w}, \quad (4.8)$$

w którym: $SRSF$, $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$; RSF – wsteczny strumień soli, $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$; J_w – strumień wody, $\text{dm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$.

Utratę wydajności transportu wody przez membranę w trakcie procesu zateżenia określono procentowym spadkiem strumienia (ang. *flux decline*, FD), który obliczono na podstawie równania:

$$FD = \left(1 - \frac{J_{w,k}}{J_{w,0}}\right) \cdot 100\%, \quad (4.9)$$

w którym: FD , %; $J_{w,0}$ – wartość strumienia wody przepływającej przez membranę na początku procesu zateżenia, $\text{dm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$; $J_{w,k}$ – wartość strumienia wody przepływającej przez membranę na końcu procesu zateżenia, $\text{dm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$.

Należy zaznaczyć, że przy obliczaniu wartości spadku strumienia nie uwzględniono pojedynczych wartości strumienia na początku ($J_{w,0}$) i na końcu ($J_{w,k}$) procesu FO. Do obliczeń wzięto uśrednione wartości odpowiednio 1% początkowych oraz 1% końcowych wartości strumienia wody dla danego procesu FO.

Stożenie odzysku wody (ang. *water recovery*, WR) wyznaczono na podstawie równania:

$$WR = \frac{\Delta V}{V_{FS,0}} \cdot 100\%, \quad (4.10)$$

w którym: WR , %; $V_{FS,0}$ – objętość FS na początku procesu, dm^3 .

Teoretyczny stopień zateżenia roztworu zasilającego (ang. *concentration factor*, CF) obliczono na podstawie równania:

$$CF = \frac{C_{p,t}}{C_{p,0}}, \quad (4.11)$$

w którym: $C_{p,t}$ – końcowe stężenie pektyny w roztworze zasilającym, $\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$; $C_{p,0}$ – początkowe stężenie pektyny w roztworze zasilającym, $\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Analizie poddano również zatrzymanie substancji w roztworze zasilającym podczas procesu zateżenia roztworu pektyny. Wartości współczynnika (RT) retencji obliczono na podstawie równania:

$$RT = \left(1 - \frac{C_{DS,i}}{C_{FS,i}}\right) \cdot 100\%, \quad (4.12)$$

w którym: R , %; $C_{FS,i}$ – stężenie i -tej substancji w roztworze zasilającym, $\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$, $\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$; $C_{DS,i}$ – stężenie i -tej substancji roztworze odbierającym, $\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Przywrócenie właściwości transportowych membrany po wybranej procedurze czyszczenia opisano wielkością procentowego odzysku strumienia (ang. *flux recovery*, FR), który zdefiniowano równaniem:

$$FR = \left(\frac{J_{w,x+1}}{J_{w,x}}\right) \cdot 100\%, \quad (4.13)$$

w którym: FR , %; $J_{w,x+1}$ – wartość strumienia wody transportowanej przez membranę na końcu procesu referencyjnego (ostatnie 5 minut) wykonanego po procesie załączenia roztworu pektyny oraz przeprowadzeniu wybranej procedury czyszczenia membrany, $\text{dm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$; $J_{w,x}$ – wartość strumienia wody transportowanej przez membranę na końcu procesu referencyjnego (ostatnie 5 minut) wykonanego przed procesem załączenia roztworu pektyny, $\text{dm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$.

4.6. Modelowanie i optymalizacja

4.6.1. Dopasowanie funkcji do danych eksperymentalnych

W celu zaprezentowania uśrednionej zmienności wartości strumienia permeującego przez membranę FO w trakcie procesów FO do punktów eksperymentalnych dopasowano krzywe lokalnej regresji wielomianowej (ang. *locally estimated scetterplot smoothing*, LOESS). Do aproksymacji zastosowano funkcję logarymiczną. LOESS jest nieparametryczną metodą dopasowania funkcji, łączącą cechy regresji wielomianowej i średniej kroczącej. Wyznaczono również przedziały ufności na poziomie ufności równym 0,99, w celu zilustrowania jakości dopasowania linii regresji do danych doświadczalnych [245].

W celu wyznaczenia etapów spadku strumienia wody permeującej przez membranę FO w trakcie procesów FO do punktów eksperymentalnych dopasowano równania wielozmiennej regresji adaptacyjnej z użyciem funkcji sklepanych (ang. *multivariate adaptive regresssion spline*, MARS). Metoda ta jest rozszerzeniem regresji liniowej i cechuje się zdolnością dopasowania do nieliniowości danych poprzez dobór odpowiedniej liczby węzłów, między którymi prowadzone są funkcje liniowe [246].

4.6.2. Przygotowania modelu eksperymentalnego

Opis matematyczny procesu zateżania wodnego roztworu pektyny techniką wymuszonej osmozy przygotowano o oparciu o dane eksperymentalne zebrane w oparciu o plan eksperymentu Boxa-Behnkena. Pod uwagę wzięto 5 zmiennych objaśniających (czynników) na 3 poziomach, co z uwzględnieniem 9 punktów centralnych (ang. *center points*) wymagało wykonania 49 eksperymentów zateżania roztworu pektyny. Zestawienie parametrów procesowych wraz z przyjętymi poziomami przedstawiono w tab. 4.5.

Tabela 4.5. Zastawienie parametrów procesu zateżania roztworu pektyny techniką FO, które poddano analizie

Oznaczenie parametru procesowego	Parametr procesowy	Jednostka	Wartość rzeczywista odpowiadająca danemu poziomowi czynnika		
			-1	0	1
Czynnik A	typ soli stosowanej w roztwór odbierający	nd.	CaCl ₂	NaCl	MgCl ₂
Czynnik B	natężenie przepływu mediów roboczych (FS i DS)	[dm ³ ·h ⁻¹]	20	25	30
Czynnik C	początkowa objętość roztworu odbierającego	[cm ³]	100	300	500
Czynnik D	początkowe stężenie pektyny w roztworze zasilającym	[g·dm ⁻³]	1	2	3
Czynnik E	początkowe stężenie soli w roztworze odbierającym	[mol·dm ⁻³]	2	3	4

Zestawienie wartości parametrów procesowych, odpowiadających poziomom czynników zgodnych z planem Boxa-Behnkena, przy których przeprowadzono poszczególne eksperymenty zateżania FO przedstawiono w tab. 4.6. Procesy zateżania FO wykonano w kolejności losowej.

Tabela 4.6. Plan eksperymentu Boxa-Behnkena dla procesu zateżania pektyny techniką wymuszonej osmozy, oznaczenia zostały wyjaśnione w tab. 4.5

Lp.	Czynnik A	Czynnik B	Czynnik C	Czynnik D	Czynnik E
1	NaCl	30	300	3	3
2	MgCl ₂	30	300	2	3
3	NaCl	30	100	2	3
4	NaCl	25	300	2	3
5	NaCl	25	300	2	3
6	NaCl	25	300	2	3
7	CaCl ₂	25	100	2	3
8	NaCl	25	100	1	3
9	CaCl ₂	25	300	1	3
10	CaCl ₂	25	500	2	3

Lp.	Czynnik A	Czynnik B	Czynnik C	Czynnik D	Czynnik E
11	NaCl	25	500	3	3
12	CaCl ₂	25	300	3	3
13	MgCl ₂	25	300	1	3
14	NaCl	25	100	3	3
15	NaCl	30	300	1	3
16	CaCl ₂	30	300	2	3
17	NaCl	30	500	2	3
18	MgCl ₂	25	100	2	3
19	NaCl	25	300	2	3
20	MgCl ₂	25	300	3	3
21	MgCl ₂	25	500	2	3
22	NaCl	25	500	1	3
23	NaCl	25	300	2	3
24	NaCl	20	300	3	3
25	MgCl ₂	20	300	2	3
26	NaCl	20	100	2	3
27	NaCl	20	300	1	3
28	CaCl ₂	20	300	2	3
29	NaCl	20	500	2	3
30	NaCl	25	300	2	3
31	NaCl	25	300	2	3
32	NaCl	25	300	2	3
33	CaCl ₂	25	300	2	4
34	NaCl	25	300	1	4
35	CaCl ₂	25	300	2	2
36	MgCl ₂	25	300	2	4
37	NaCl	25	300	1	2
38	MgCl ₂	25	300	2	2
39	NaCl	20	300	2	4
40	NaCl	25	300	3	4
41	NaCl	30	300	2	4
42	NaCl	20	300	2	2
43	NaCl	25	300	3	2
44	NaCl	30	300	2	2
45	NaCl	25	500	2	4
46	NaCl	25	300	2	3
47	NaCl	25	100	2	4
48	NaCl	25	500	2	2
49	NaCl	25	100	2	2

Opracowany model składał z układu trzech równań algebraicznych wyznaczonych metodą wielorakiej regresji liniowej (ang. *multiple linear regression*, MLR). Zmiennymi objaśnianymi były rezultaty procesu zateżenia FO: strumień wody transportowanej przez membranę, wsteczny strumień soli oraz końcowe stężenie pektyny. Do danych dla każdej zmiennej objaśnianej dopasowano pełne równanie kwadratowe. W równaniach uwzględniono wyrażenia liniowe, interakcje między zmiennymi objaśniającymi oraz wyrażenia kwadratowe. Każde równanie można przedstawić w postaci ogólnej:

$$y = \sum_{i=1}^n \beta_i x_i + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j>i}^n \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^n \beta_{ii} x_i^2 + \varepsilon, \quad (4.14)$$

w której: y – zmienna objaśniana; β_0 – wyraz wolny równania, który należy wyznaczyć; β_i , β_{ii} , β_{ij} – współczynniki równania, które należy wyznaczyć; x_i , x_j – zmienne objaśniające; n – liczba zmiennych objaśniających, ε – błąd.

W równaniu regresji nie uwzględniono wyrazu wolnego β_0 .

W celu zmniejszenia złożoności zaproponowanego modelu matematycznego, dla każdego przeprowadzono selekcję zmiennych niezależnych metodą w oparciu o analizę wariancji (ANOVA), pozostawiając wyłącznie statystycznie istotne człony równania (p -wartość $< 0,001$). Jakość dopasowania finalnych równań modelowych oceniono na podstawie skorygowanego współczynnika determinacji (ang. *adjusted coefficient of determination*, R_{adj}^2) oraz pierwiastka błędu średniokwadratowego (ang. *root mean square error*, RMSE).

W przypadku niespełnienia warunków koniecznych wielorakiej regresji liniowej przez wyznaczony model do przekształcenia danych doświadczalnych zastosowano transformację Boxa-Coxa zgodnie z równaniem:

$$y_i^{(\lambda)} = \begin{cases} \frac{y_i^\lambda - 1}{\lambda}, & \lambda \neq 0 \\ \log(y_i^\lambda), & \lambda = 0 \end{cases}, \quad (4.15)$$

w którym: $y_i^{(\lambda)}$ – wektor przekształconych danych eksperymentalnych; y_i – wektor danych eksperymentalnych przed przekształceniem; λ – współczynnik przekształcenia, który może przyjmować wartości od -5 do 5.

Wartość współczynnika przekształcenia λ , dla którego otrzymano dane o rozkładzie najbliższym rozkładowi normalnemu, został uznany jako optymalny. Niemniej jednak, do przekształcenia zastosowano przybliżoną wartość λ , z dokładnością do jednego miejsca znaczącego.

4.6.3. Założenia optymalizacji

Optymalizację układu równań wielorakiej regresji liniowej tworzących model procesu FO wykonano w oparciu o metodę funkcji dobroci (ang. *desirability function method*) [247–249], która pozwala na połączenie wielu równań w jedną funkcję. Najpierw przeprowadzono normalizację typu min-max rzeczywistych wartości zmiennej objaśnianej na przedział 0-1, gdzie 1 oznacza najbardziej, a 0 najmniej pożądaną wartość.

Celem tego działania jest możliwość porównywania zmiennych o różnym zakresie wartości. W przypadku zmiennej, która ma zostać zmaksymalizowana, przeliczenie wartości następuje zgodnie z równaniem:

$$d_i = \frac{y_i - \min(Y)}{\max(Y) - \min(Y)}, \quad (4.16)$$

w którym: d_i – znormalizowana wartość zmiennej objaśnianej, która przyjmuje wartości w zakresie 0-1; Y – wektor wartości zmiennej objaśnianej.

Natomiast w przypadku minimalizacji wartości zmiennej normalizację typu min-max przeprowadza się zgodnie z równaniem:

$$d_i = \frac{y_i - \max(Y)}{\min(Y) - \max(Y)} \quad (4.17)$$

Następnie znormalizowane wartości zmiennych objaśnianych łączy się w jedną funkcję, którą stanowi ich iloczyn z uwzględnionymi wagami. Funkcja całkowitej dobroci (ang. *overall desirability*, OD) ma postać:

$$OD = \sqrt[\sum_{i=1}^n w_i]{\prod_{i=1}^n d_i^{w_i}}, \quad (4.18)$$

w której: w_i – waga, określająca znaczenie i -tej zmiennej objaśnianej, która przyjmuje wartości w zakresie 1-10; n – liczba zmiennych objaśnianych.

Poszukiwanie maksimum funkcji D zrealizowano za pomocą algorytmu Nelder-Meada [250].

4.6.4. Zastosowane oprogramowanie

Obliczenia statystyczne, modelowanie oraz optymalizacja procesu zostały zrealizowane w programie RStudio przy użyciu języka programowania R w wersji 4.0.2, który jest rozpowszechniany na warunkach General Public License (GNU). Wszystkie zastosowane pakiety funkcji (*earth*, *effects*, *ggpubr*, *lattice*, *olsrr*, *rsm*, *tidyverse*) są dostępne w repozytorium pakietów sieci archiwów języka R (ang. *comprehensive R archive network*, CRAN) [251].

5. WYNIKI I DYSKUSJA

5.1. Zateżanie modelowych roztworów pektyny techniką wymuszonej osmozy

Pierwszym etapem cyklu badań było zweryfikowanie możliwości zateżania modelowych wodnych roztworów pektyny techniką wymuszonej osmozy oraz ocena intensywności zjawisk wpływających na wydajność procesu, tj. foulingu, polaryzacji stężeniowej i wstecznego strumienia soli. Eksperymenty przeprowadzono za pomocą modułu płytowo-ramowego, którego specyfikacja znajduje się w podrozdziale 4.2 (tab. 4.2). Zastosowano asymetryczną membranę z trioctanu celulozy, zamontowaną w konfiguracji AL-FS, której charakterystykę zamieszczono w podrozdziale 4.2 (tab. 4.3). W tej części cyklu badawczego natężenie przepływu roztworów FS i DS było równe $40 \text{ dm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. Szczegółowe dane dotyczące zastosowanych roztworów i warunków operacyjnych procesu zateżania modelowych roztworów pektyny techniką wymuszonej osmozy zostały przedstawione w podrozdziale 4.2.3 (tab. 4.4).

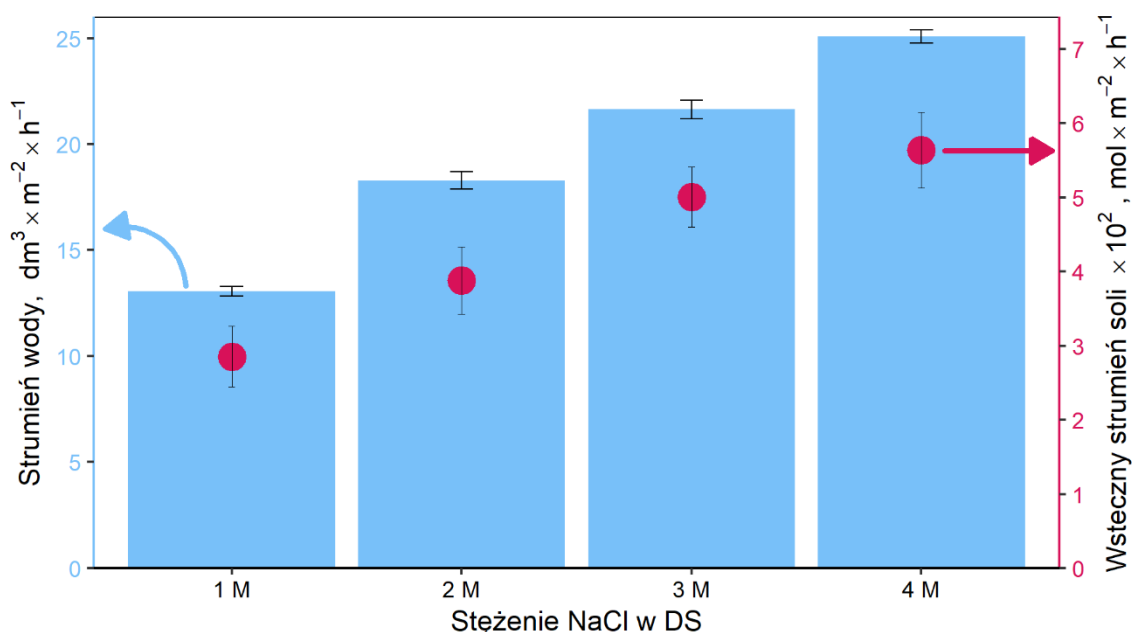
Roztwór odbierający dobrano na podstawie wyników procesów referencyjnych techniki wymuszonej osmozy. Następnie przeprowadzono analizę procesu zateżania roztworu pektyny techniką FO. W kolejnym etapie badań sprawdzono możliwość usuwania warstwy blokującej z powierzchni membrany za pomocą przemywania wodą DI. W ostatniej fazie tej części badań przeprowadzono analizę powierzchni membrany FO po procesach zateżania roztworu pektyny.

5.1.1. Dobór roztworu odbierającego

Jak wspomniano w podrozdziale 2.2.4, w kontekście realizacji procesu wymuszonej osmozy niezwykle ważny jest dobór odpowiedniego roztworu odbierającego. Jako DS w procesie zateżania modelowych roztworów pektyny techniką FO, zdecydowano zastosować NaCl, mając na uwadze, że NaCl wykazuje wszystkie cechy dobrego roztworu odbierającego. Ponadto powszechność stosowania NaCl jako DS w licznych doniesieniach literaturowych [207,208], ułatwiła ocenę i porównanie otrzymanych wyników eksperymentalnych.

W celu wyznaczenia stężenia NaCl w roztworze odbierającym, podczas badania zateżnienia modelowego roztworu pektyny techniką FO, przeprowadzono procesy referencyjne (ang. *baseline*, BL) dla 4 różnych stężeń soli. Warunkiem zakończenia procesu było osiągnięcie stopnia odzysku wody (WR) równego 80% (równanie (4.10)). Jako DS zastosowano roztwory NaCl o stężeniu od 1 do 4 M, a jako roztwór zasilający wodę dejonizowaną (DI). Każdy z procesów referencyjnych przeprowadzono 3 razy. Na podstawie równania (4.8) obliczono wartości względnego wstecznego strumienia soli (SRSF), czyli stosunku wartości wstecznego strumienia soli (RSF) do wartości strumienia rozpuszczalnika migrującego przez membranę (J_w) w trakcie procesu FO. Najmniejsza osiągnięta wartość SRSF wskazuje najlepsze warunki operacyjne prowadzenia procesu FO [252,253].

Wartości strumienia wody (J_w) dla przeprowadzonych procesów referencyjnych FO przedstawiono na rys. 5.1 (niebieskie słupki, lewa oś). Im wyższe stężenie NaCl w DS, tym wyższe wartości strumienia rozpuszczalnika. Strumień przy 80% odzysku wody osiągał najwyższą wartość dla stężenia NaCl w DS równego 4 M i wynosił *ca.* $24 \text{ dm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$. Natomiast najmniejszą wartość strumienia wody, równą *ca.* $12 \text{ dm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, uzyskano dla procesu referencyjnego FO, w którym rolę DS pełnił 1 M NaCl. W badanym zakresie stężeń NaCl, wraz ze wzrostem stężenia następuje proporcjonalny wzrost ciśnienia osmotycznego (π) roztworu. Dla roztworów NaCl o stężeniu 1, 2, 3 i 4 M uzyskuje się wartości π , równe odpowiednio 43,31; 84,71; 124,20



Rysunek 5.1. Wartości strumienia i wstecznego strumienia soli procesów referencyjnych techniki wymuszonej osmozy dla stężeń NaCl w roztworze odbierającym od 1 M do 4 M

i 168,29 bar. Przedstawione wartości obliczono zgodnie z równaniem (4.5), na podstawie pomiarów osmolalności badanych roztworów z zastosowaniem osmometru OS 3000 (Marcel, Polska).

Oprócz wydajności procesu (wielkości strumienia wody transportowanej przez membranę), równie istotną wielkością opisującą proces wymuszonej osmozy jest wsteczny strumień soli (RSF), będący miarą dyfuzji jonów z roztworu odbierającego do roztworu zasilającego. Wartości RSF dla przeprowadzonych procesów referencyjnych FO obliczono zgodnie z równaniem (4.7) i przestawiono na rys. 5.1 (czerwone kropki, prawa oś). Wartość wstecznego strumienia soli wzrasta od $2,85 \cdot 10^{-2}$ do $5,63 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ wraz ze wzrostem stężenia NaCl w DS od 1 do 4 M. Obserwowana tendencja wzrostowa jest zgodna z prawem Ficka, które wskazuje na proporcjonalność strumienia dyfundujących jonów soli do gradientu ich stężenia między roztworem odbierającym a roztworem zasilającym [183], tzn. im większa jest różnica stężeń, tym większa jest wartość RSF.

Na podstawie wartości strumienia wody (J_w) i wstecznego strumienia soli (RSF), obliczono wartość specyficznego wstecznego strumienia soli (SRSF). Dla roztworów NaCl o stężeniach 1, 2, 3 i 4 M, średnie wartości SRSF były równe odpowiednio 2,18; 2,12; 2,32 i 2,25 $\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Między obliczonymi wartościami różnice były niewielkie, a dodatkowo wyniki charakteryzowały się dużym rozrzutem, co uniemożliwiło wybór właściwego stężenia NaCl na podstawie wartości specyficznego wstecznego strumienia soli. Z tego względu podjęto decyzję o arbitralnym wyborze 3 M NaCl jako roztworu odbierającego w pierwszym etapie cyklu badań, dotyczącym zatężania roztworu pektyny techniką wymuszonej osmozy. Należy zaznaczyć, że przy wyborze stężenia NaCl w DS kierowano się również maksymalną rozpuszczalnością NaCl w wodzie w 25°C, która wynosi *ca.* 6,16 M ($360 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$), co pozwala na szeroki zakres zmiany stężenia soli w roztworze odbierającym.

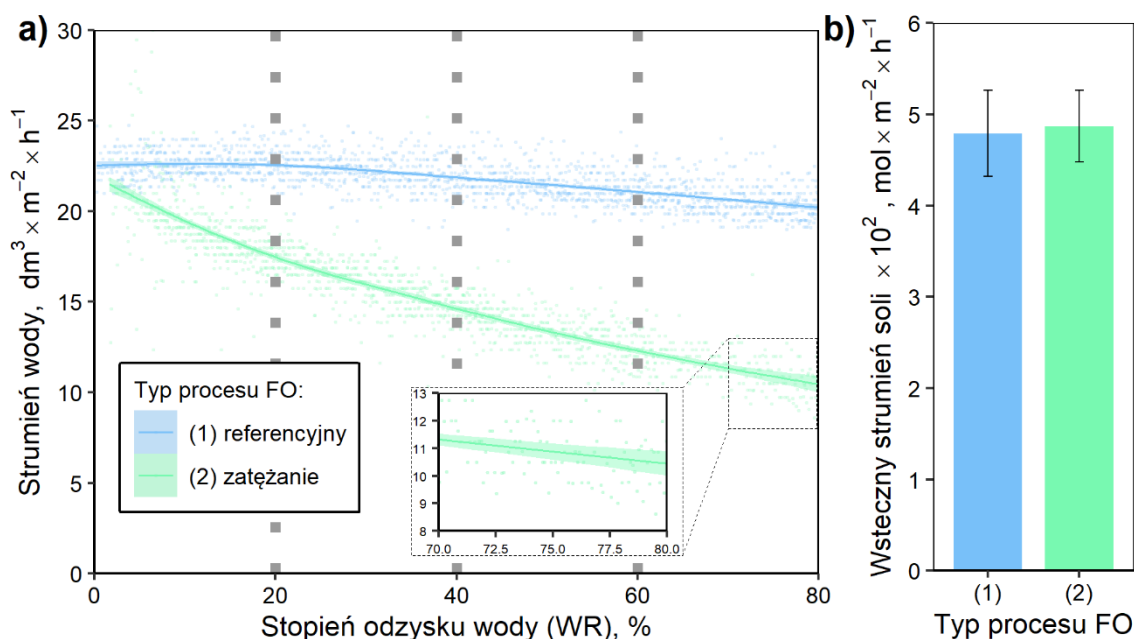
5.1.2. Analiza rezultatów procesu

W drugim etapie tej części cyklu badań przeprowadzono zatężanie modelowego roztworu pektyny techniką wymuszonej osmozy. Jako roztwór odbierający stosowano wodny roztwór NaCl o stężeniu 3 M, natomiast jako roztwór zasilający jednoskładnikowy wodny roztwór pektyny wysokometylowanej o stężeniu $2 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$. Stężenie modelowego

roztworu pektyny ustalono na podstawie analizy składu rzeczywistego ekstraktu z wyłoków jabłkowych.

Wykonano cztery niezależne eksperymenty zateżnienia roztworu pektyny do wartości stopnia odzysku wody równego 20%, 40%, 60% lub 80%. Przed każdym procesem zateżnienia roztworu pektyny przeprowadzono proces referencyjny do stopnia odzysku wody równego 80%. Po każdym procesie zastosowana membrana FO była poddawana dalszym badaniom fizykochemicznym.

Porównanie wartości strumienia wody permeującej przez membranę podczas procesu referencyjnego i procesu zateżnienia modelowego roztworu pektyny, w zależności od stopnia odzysku wody, przedstawiono na rys. 5.2a. Wartości strumienia wody zaprezentowane jako rezultaty procesu referencyjnego są wynikami 4 procesów referencyjnych FO przeprowadzonych przed każdym procesem zateżnienia roztworu pektyny. Natomiast wartości strumienia wody zaprezentowane jako rezultaty procesu zateżnienia są wynikami 4 przeprowadzonych procesów zateżnienia roztworu pektyny do wartości WR wskazanych wcześniej. Szczegóły dotyczące dopasowania linii regresji do danych eksperymentalnych przedstawiono w paragrafie 4.6.1.



Rysunek 5.2. Porównanie rezultatów procesu zateżnienia modelowego roztworu pektyny techniką wymuszonej osmozy z wynikami procesu referencyjnego FO: a) wartości strumienia wody w funkcji stopnia odzysku wody, b) wartości wstecznego strumienia soli

W trakcie zarówno procesów zateżnienia roztworów pektyny, jak i procesów referencyjnych FO zaobserwowano utratę wydajności, czego miarą jest wartość spadku strumienia (ang. *flux decline*, FD), wyliczona na podstawie równania (4.8). W przypadku

procesu referencyjnego FO, spadek strumienia wody był równy 12,02%. W pierwszej fazie procesu referencyjnego FO (przy stopniu odzysku wody (WR) w zakresie 0-20%) spadek strumienia nie został zaobserwowany, krzywa była w obszarze *plateau* (rys. 5.2a). Począwszy od WR równego 20%, aż do WR równego 80%, nastąpiła w przybliżeniu linowa utrata wydajności procesu referencyjnego, związana ze zmniejszaniem się siły napędowej wymuszającej migrację cząsteczek wody przez membranę FO. Efektywna różnica ciśnienia osmotycznego między roztworami rozdzielonymi membraną FO malała ze względu na rozcieńczanie roztworu odbierającego wodą permeującą z roztworu zasilającego, czyli z powodu występowania zjawiska polaryzacji stężeniowej związanej z rozcieńczaniem wewnątrz porowatej warstwy nośnej membrany FO (DICP). Jak wskazali Qin i współpracownicy [171], w przypadku procesów referencyjnych FO, zjawisko DICP odpowiada za 99,9% obserwowanego spadku strumienia. Należy zaznaczyć, że w trakcie procesów referencyjnych FO może występować również zewnętrzna polaryzacja stężeniowa związana z rozcieńczaniem roztworu odbierającego (DECP). Jednak, jak pokazali Ahmadizadeh i współpracownicy [254] na podstawie modelowania matematycznego, wpływ DECP jest pomijalny względem DICP w przypadku konfiguracji membrany AL-FS.

W przypadku procesu zatężania roztworu pektyny spadek strumienia wody był równy 51,37%, przy WR równym 80%, co stanowi ponad czterokrotnie większą utratę wydajności niż w przypadku procesu referencyjnego FO. Przyczyną obserwowanej różnicy w intensywności spadku strumienia była obecność pektyny w roztworze zasilającym, co stanowiło o możliwości występowania zjawiska foulingu oraz różnego typu wariantów polaryzacji stężeniowej. Niemniej należy zaznaczyć, że dynamika spadku strumienia wody nie była stała podczas procesu zatężania roztworu pektyny. Na rys. 5.2a, zauważalne jest stopniowe dążenie krzywej do *plateau*, co może świadczyć o stabilizacji przebiegu lub słabnięciu zjawisk niekorzystnych towarzyszących procesowi zatężania techniką wymuszonej osmozy. Nieliniowy spadek strumienia jest wyraźnie widoczny do stopnia odzysku wody równego *ca.* 60%. Podobne obserwacje zostały opisane w przedmiotowej literaturze dotyczącej zjawiska foulingu organicznego membran FO [227,255]. Uzyskane wyniki świadczą o nieliniowym wpływie zjawisk polaryzacji stężeniowej i foulingu niekorzystnie oddziałujących na proces zatężania roztworu pektyny techniką FO. Dynamika spadku wydajności procesu dla WR większych niż 60% była spowodowana głównie efektem rozcieńczenia roztworu odbierającego.

Po zakończeniu procesu zateżania techniką FO, po otwarciu modułu membranowego zaobserwowano pojawienie się makroskopowej warstwy żelowej pektyny (ang. *gel fouling layer*) na powierzchni warstwy aktywnej membrany FO. Na tej podstawie stwierdzono, że w trakcie procesu zateżania roztworu pektyny, poza zjawiskiem wewnętrznej polaryzacji stężeniowej związanej z rozcieńczaniem (DICP) roztworu odbierającego, występowało również zjawisko zewnętrznej polaryzacji stężeniowej związanej ze wzrostem stężenia pektyny w warstwie przymembranowej (CECP), którego pośrednim następstwem było odkładanie się cząsteczek pektyny na powierzchni membrany FO po stronie roztworu zasilającego. Obecność powstałej warstwy żelowej foulingu spowodowała znacznie większą utratę wydajności w trakcie procesu zateżania, w porównaniu z procesem referencyjnym FO. Na podstawie doniesień literaturowych wiadomo, że żelowanie pektyny w warstwie foulingu powstałej na powierzchni membrany FO stanowiło główną przyczynę ograniczenia permeacji wody przez membranę FO w trakcie procesów zateżania techniką wymuszonej osmozy soków jabłkowego [228], grejpfrutowego [227] i pomarańczowego [256], w których była obecna pektyna.

Na podstawie informacji zawartych w literaturze możliwe jest wnioskowanie na temat zjawisk fizykochemicznych, odpowiedzialnych za powstanie warstwy żelowej na powierzchni membrany FO w trakcie procesu zateżania roztworu pektyny techniką wymuszonej osmozy. Za zjawisko żelowania pektyny wysokometylowanej odpowiedzialne są zarówno oddziaływania hydrofobowe między zmetylowanymi grupami cząsteczek kwasu galakturonowego, jak i wiązania wodorowe między domenami homogalakturonowymi łańcuchów pektyny [4]. Efektem opisanych oddziaływań jest powstanie strefy krzyżowania (ang. *junction zone*), zdolnej do immobilizacji cząsteczek wody oraz związków rozpuszczonych [49]. Co więcej, wewnątrz modułu membranowego występowały warunki sprzyjające samorzutnemu żelowaniu warstwy pektyny wysokometylowanej. Zgodnie z deklaracją producenta, zastosowany preparat pektynowy zawierał sacharozę, która działa stabilizująco na strefę krzyżowania łańcuchów homogalakturonowych. Ponadto cząsteczki sacharozy zmniejszają aktywność cząsteczek wody obecnych wokół zmetylowanych grup karboksylowych cząsteczek kwasu galakturonowego, co umożliwia oddziaływania hydrofobowe między nimi. Natomiast pH roztworu zasilającego w zakresie 3,3-3,5, spowodowało zmniejszenie stopnia dysocjacji grup karboksylowych cząsteczek kwasu galakturonowego, co wpłynęło na osłabienie sił odpychania między łańcuchami [17].

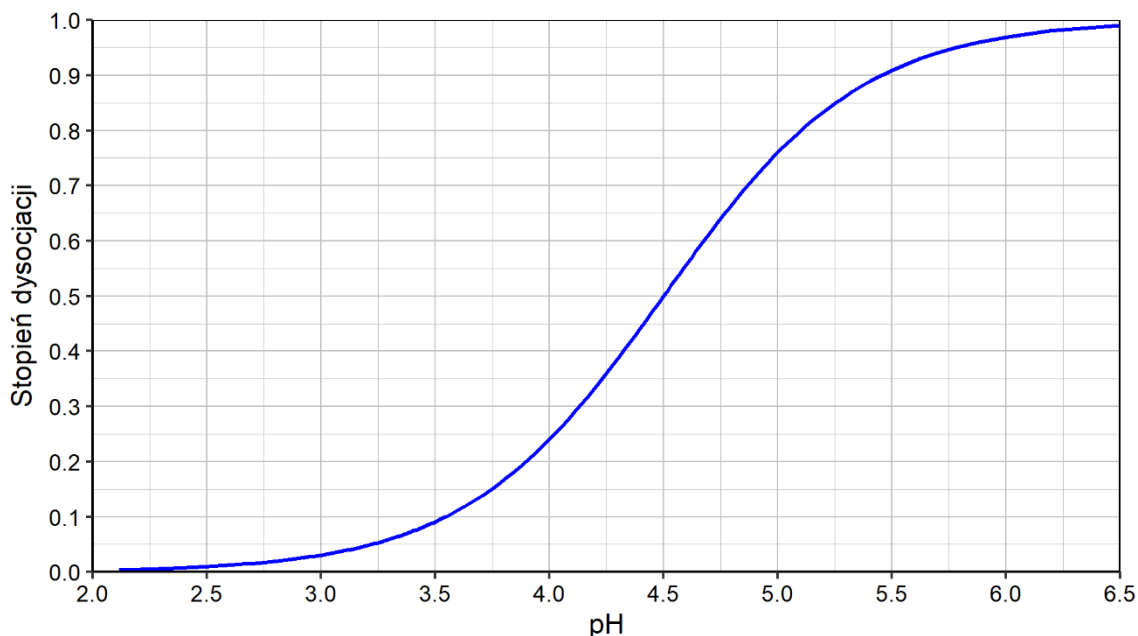
Ponadto środowisko kwasowe sprzyjało tworzeniu wiązań wodorowych między niezdysonowanymi grupami karboksylowymi i alkoholowymi, zarówno w obrębie jednej cząsteczki, jak i między cząsteczkami. Reasumując można stwierdzić, że powstanie warstwy żelowej pektyny na powierzchni membrany FO w trakcie procesu zatężania techniką wymuszonej osmozy było możliwe ze względu na charakterystykę zastosowanego preparatu pektynowego oraz zastosowane warunki procesu.

Pomimo różnic w przebiegu krzywych zmiany wartości strumienia wody permeującej przez membranę FO (rys. 5.2a), nie zaobserwowano statystycznie znaczących różnic między wartościami wstecznego strumienia soli (rys. 5.2b) dla rozważanych procesów. Wartość RSF dla procesu zatężania pektyny techniką FO była równa $4,87(\pm 0,39) \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, natomiast dla procesu referencyjnego FO wartość RSF była równa $4,79(\pm 0,47) \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$. Jednak należy zaznaczyć, że wartość wstecznego strumienia soli została oszacowana na podstawie stężenia jonów Cl^- obecnych w objętości roztworu zasilającego. W przypadku procesu zatężania roztworu pektyny, część jonów chlorkowych, które przepiermeowały przez membranę FO, mogła zostać zamknięta wewnątrz struktury 3D żelu pektynowego lub między warstwą foulingu a powierzchnią membrany FO, przez co jony te nie zostały wykryte podczas miareczkowania potencjometrycznego.

Wspomniany wzrost stężenia jonów w przestrzeni między warstwą żelowanej pektyny a powierzchnią membrany FO może mieć szczególnie negatywny wpływ na wydajność procesu zatężania roztworu pektyny techniką FO. Istnieje niebezpieczeństwo wystąpienia wzrostu ciśnienia osmotycznego (π) ze względu na obecność placka filtracyjnego (ang. *cake-enhanced osmotic pressure*, CEOP). Zjawisko to polega na zatrzymaniu w przestrzeni przymembranowej jonów dyfundujących wstecznie z roztworu odbierającego do roztworu zasilającego, powodując lokalny wzrost π , a co za tym idzie zmniejszenie efektywnej różnicy ciśnienia osmotycznego i spadek strumienia wody [257,258]. Przykładowo Lee i współpracownicy [185] badając proces zatężania roztworu zawierającego alginiany techniką wymuszonej osmozy stwierdzili, że gdy w roztworze odbierającym był obecny NaCl, utrata wydajności procesu była spowodowana głównie zjawiskiem CEOP, a nie oporem permeacji wody wywołanym powstaniem żelowej warstwy blokującej. Co więcej, w cytowanej pracy uznano, że intensywność zjawiska CEOP zależy od rozmiaru cząsteczek obecnych w roztworze zasilającym. Ze względu na szereg podobieństw

w mechanizmie żelowania alginianów i pektyny [44], można wnioskować, że w przypadku zatężania roztworu pektyny techniką FO zachodzą podobne zjawiska.

Warto również zaznaczyć, że obecność jonów wielowartościowych w zatężonym roztworze, głównie Ca^{2+} i Mg^{2+} , jest czynnikiem intensyfikującym szybkość żelowania pektyny wysokometylowanej [259]. Jednak wpływ kationów jednowartościowych nie pozostaje obojętny, gdyż mają one zdolność ekranowania negatywnie naładowanych grup karboksylowych cząsteczek kwasu galakturonowego, który jest głównym budulcem łańcuchów homogalakturonowych w cząsteczce pektyny. Efektem ekranowania jest osłabienie sił elektrostatycznego odpychania między łańcuchami homogalakturonowymi, co sprzyja ich agregacji i formowaniu żelu pektynowego [49]. Niemniej w przypadku stosowanej w badaniach pektyny wysokometylowej liczba wolnych grup karboksylowych, zdolnych do dysocjacji, jest mniejsza niż 30% wszystkich grup karboksylowych [19]. Co więcej, ze względu na zakres pH FS (3,3-3,5) stosowanego podczas procesu zatężania techniką FO i pKa pektyny (ca. 4,5) [19] można przyjąć, że dysocjacja grup karboksylowych była mniejsza niż 15% (rys. 5.3). Z opisanych względów należy przypuszczać, że znaczenie efektu ekranowania miało niewielki wpływ na przebieg procesu żelowania pektyny na powierzchni membrany FO.



Rysunek 5.3. Wykres zmiany stopnia dysocjacji grup karboksylowych cząsteczek pektyny w zależności od pH roztworu

Warto w tym miejscu zwrócić uwagę na kompleksowe badanie wpływu NaCl na właściwości warstwy żelowej alginianu opisane przez Tenga i współpracowników [260]. Badania cytowanych autorów dotyczyły powstawania warstwy foulingu

na powierzchni membrany FO w trakcie procesu zatężania roztworu alginianu w osmotycznym bioreaktorze membranowym (ang. *forward osmosis membrane bioreactor*, FOMBR). Autorzy zauważyli, że wraz ze wzrostem stężenia jonów Na^+ i Cl^- w roztworze odbierającym zwiększyły się siły wiążące cząsteczki wody w strukturze sieci żelu alginianowego. Warstwa żelowa zawierająca jony miała znaczący wpływ na efektywną różnicę ciśnienia osmotycznego, a co za tym idzie na wydajności procesu FO. Natomiast Zsivanovits i współpracownicy [261] wykazali, że ilość zaabsorbowanej wody przez powstający żel pektynowy zależy od rozłożenia ładunków wzdłuż łańcuchów budujących cząsteczki pektyny i rośnie wraz ze wzrostem stopnia estryfikacji grup karboksylowych. Na podstawie przytoczonych wyników można sądzić, że pomimo prawdopodobnie niewielkiego wpływu jonów na ekranowanie ładunków cząsteczek pektyny, wsteczny strumień soli odgrywał znaczącą rolę w obniżaniu wydajności procesu zatężania roztworu pektyny techniką wymuszonej osmozy.

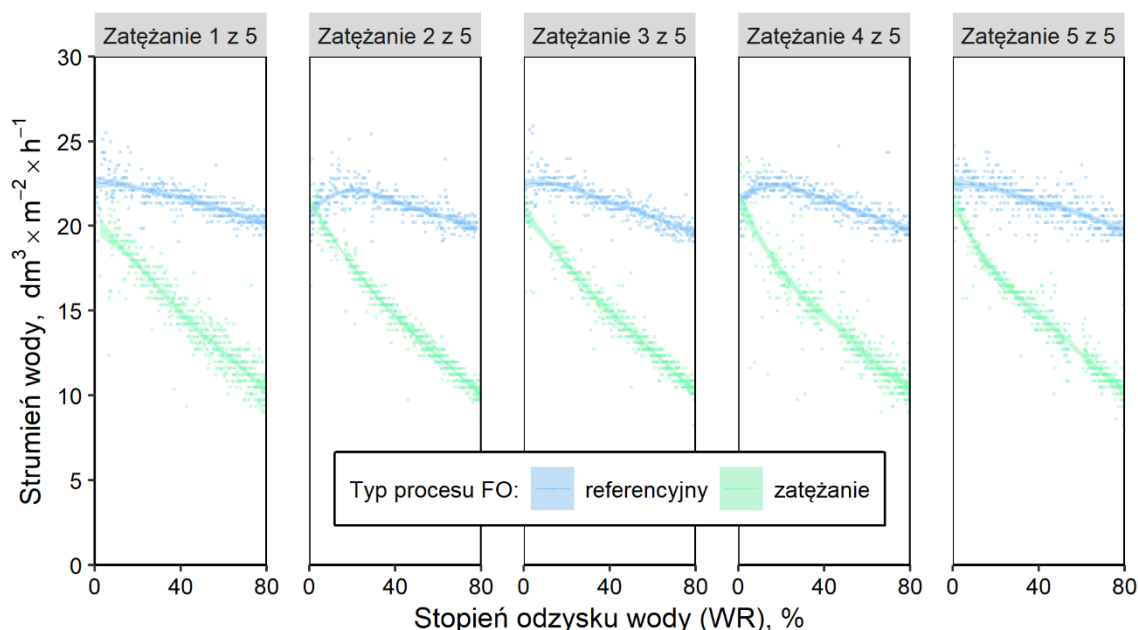
W rozważaniach dotyczących rezultatów procesu zatężania modelowego roztworu pektyny należy również uwzględnić współczynnik zatężenia roztworu zasilającego (CF). Obliczona wartość CF (rów. 5.11) była równa *ca.* 2,1, podczas gdy teoretyczny CF dla rozważanego procesu, w przypadku stopnia odzysku wody równego 80%, powinien wynosić 5. Przy czym, zatrzymanie (retencja) pektyny w FS była równa 100% (rów. (4.12)). Rzeczywiste końcowe stężenie pektyny w roztworze zasilającym było mniejsze od oczekiwanego z powodu dwóch czynników – osadzania się cząsteczek pektyny na powierzchni membrany FO¹ oraz uwzględnienia w obliczeniach teoretycznych wyłącznie objętości FS znajdującej się w zbiorniku. Ponadto pominięto objętość roztworu zasilającego, która znajdowała się w systemie rur rozprowadzających FS po układzie, pompie, a także module membranowym oraz wodę zaabsorbowaną przez hydrożel powstały na powierzchni membrany FO. Jednak wpływ pojemności wymienionych elementów układu badawczego maleje ze wzrostem początkowej objętości roztworu zasilającego. Rozwiązaniem wskazanego problemu może być zwiększenie objętości FS i DS, przy zachowaniu stosowanej aparatury.

¹ Średnia masa warstwy żelowej pektyny, którą mechanicznie usunięto z powierzchni membrany FO po procesie zatężania roztworu pektyny techniką wymuszonej osmozy do wartości stopnia odzysku wody równego 80% i wysuszono, wynosiła $0,21 \pm 0,02$ g.

5.1.3. Efektywność procedury usuwania warstwy pektyny z powierzchni membrany FO

Wielokrotne zastosowanie techniki wymuszonej osmozy do zatężania roztworu pektyn w cyklu technologicznym wymaga opracowania procedury *in situ* usuwania warstwy żelowej powstałej na powierzchni membrany FO. Właściwie dobrana metoda czyszczenia powinna zapewniać przywrócenie pierwotnych właściwości transportowych membrany FO bez konieczności przeprowadzenia czyszczenia mechanicznego. Ze względu na podatność membran FO z trioctanu celulozy na działanie kwasów i zasad [131], wybrano metodę czyszczenia fizycznego (ang. *physical cleaning*) wodą dejonizowaną (DI). Zaproponowana procedura polegała na przepompowaniu przez każdy z dwóch obiegów układu 5 dm³ wody DI, w celu usunięcia roztworów roboczych (DS i FS). Następnie kolejne 5 dm³ wody (w każdym obiegu) poddano cyrkulacji w trybie zamkniętym przez 60 minut. Procedurę powtarzano przed rozpoczęciem procesu referencyjnego FO, stosując objętości wody DI równe 2 dm³.

W celu zbadania możliwości usunięcia warstwy żelowej pektyny z powierzchni membrany FO po procesie zatężania przeprowadzono 5 następujących po sobie cykli składających się z: procesu zatężania, procedury czyszczenia membrany oraz procesu referencyjnego FO. Każdorazowo zatężaniu poddawano roztwór wodny pektyny o stężeniu 2 g·dm⁻³, natomiast jako roztwór odbierający stosowano 3 M NaCl. Procesy



Rysunek 5.4. Porównanie wartości strumienia wody w funkcji stopnia odzysku wody (WR) dla pięciu następujących po sobie cykli składających się z: zatężania modelowego roztworu pektyny, procedury czyszczenia i procesu referencyjnego FO

referencyjne FO przeprowadzono w celu weryfikacji efektywności procedury usuwania warstwy pektyny po każdym procesie zateżenia. Warunkiem zakończenia procesów FO obu typów było osiągnięcie stopnia odzysku wody (WR) równego 80%.

Przebieg zmian wartości strumienia dla każdego z procesów FO przedstawiono na rys. 5.4. Szczegóły dotyczące dopasowania linii regresji do danych eksperymentalnych przedstawiono w paragrafie 4.6.1. Nie zaobserwowano spadku wydajność zarówno dla kolejnych procesów zateżenia roztworów pektyn, jak i procesów referencyjnych FO. Odchylenie standardowe czasu trwania procesu dla każdego z rozważanych typów procesu FO wynosiło mniej niż 4 minuty. Uzyskany wynik wskazuje na zadowalającą powtarzalność eksperymentów, a co za tym idzie efektywność usuwania warstwy żelowej z powierzchni membrany FO z zastosowaniem wybranej procedury czyszczenia. Ponadto wartość odzysku strumienia (ang. *flux recovery*, FR), obliczona zgodnie z równaniem (4.13), dla dwóch następujących po sobie procesów referencyjnych FO, była każdorazowo wyższa niż 99%. Nie zaobserwowano również wzrostu wartości wstecznego strumienia soli (RSF) dla następujących po sobie procesów zateżenia roztworu pektyny techniką FO. Średnia wartość RSF dla pięciu kolejnych procesów zateżenia z zastosowaniem tej samej membrany FO była równa $4,65 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, natomiast odchylenie standardowe wartości tego parametru wyniosło $0,68 \cdot 10^{-2}$. Tak więc uzyskane wyniki wskazują na możliwość wielokrotnego stosowania tej samej membrany FO w procesie zateżenia wodnego roztworu pektyny techniką wymuszonej osmozy.

Możliwość usuwania warstwy foulingu organicznego z powierzchni membrany FO za pomocą czyszczenia fizycznego opisali Lee i współpracownicy [185]. Autorzy stwierdzili, że ze względu na brak występowania ciśnienia hydraulicznego w procesie FO osadzone cząsteczki tworzą nieskompresowaną warstwę foulingu. W takim przypadku fouling jest odwracalny, a czyszczenie fizyczne jest wystarczające do odzyskania pierwotnych właściwości transportowych membrany FO.

Zaproponowana procedura czyszczenia pozwoliła na skuteczne usunięcie warstwy żelowej pektyny z powierzchni membrany i zapewniła powtarzalność procesu FO. Jednak nie można mieć pewności, czy warstwa foulingu była usuwana z powierzchni membrany FO w trakcie cyrkulacji wody DI. Istnieje możliwość, że wpływ na usunięcie pektyny miało jej rozpuszczenie w wodzie obecnej w module membranowym między kolejnymi procesami FO.

5.1.4. Analiza zjawiska foulingu membrany FO

Badanie organoleptyczne nie jest wystarczające, aby scharakteryzować membranę FO, określić etapy procesu powstawania warstwy foulingu na powierzchni membrany FO w trakcie procesu zatężania modelowego roztworu pektyny techniką wymuszonej osmozy oraz ocenić efektywność procedury usuwania warstwy żelowanej pektyny. W tym celu przeprowadzono kompleksową analizę powierzchni membrany FO po procesach zatężania roztworu pektyny techniką FO. Zastosowano szereg metod badawczych, które pozwoliły na obserwację oraz ilościowy opis zmian topografii, tekstury i morfologii membrany FO. Obrazowanie powierzchni i przekrojów oraz morfologię membrany FO wykonano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (ang. *scanning electron microscope*, SEM). Falistość (parametr opisujący topografię) oraz chropowatość (parametr opisujący teksturę) membrany zmierzono z zastosowaniem cyfrowego holograficznego mikroskopu transmisyjnego (ang. *digital holographic transmission microscopy*, DHM). Swobodną energię powierzchniową (ang. *surface free energy*, SFE) obliczono na podstawie zmierzonych wartości kątów zwilżania powierzchni membrany FO. Szczegółowe informacje dotyczące zastosowanych metod zostały zamieszczone w podrozdziale 4.3. Badaniom z zastosowaniem każdej ze wskazanych metod poddano próbki membran FO:

- przed procesem wymuszonej osmozy (membrana czysta),
- po zatężeniu roztworu pektyny techniką FO do stopnia odzysku wody (WR) równego 20%,
- po zatężeniu roztworu pektyny techniką FO do WR = 40%,
- po zatężeniu roztworu pektyny techniką FO do WR = 60%,
- po zatężeniu roztworu pektyny techniką FO do WR = 80% i mechanicznym usunięciu warstwy pektyny,
- po zatężeniu roztworu pektyny techniką FO do WR = 80% i procedurze czyszczenia fizycznego (szczegóły w podrozdziale 4.2.2),
- po przeprowadzeniu 5 następujących po sobie cykli składających się z: procesu zatężania techniką FO, procedury czyszczenia fizycznego membrany oraz procesu referencyjnego FO (szczegóły w paragrafie 5.1.3).

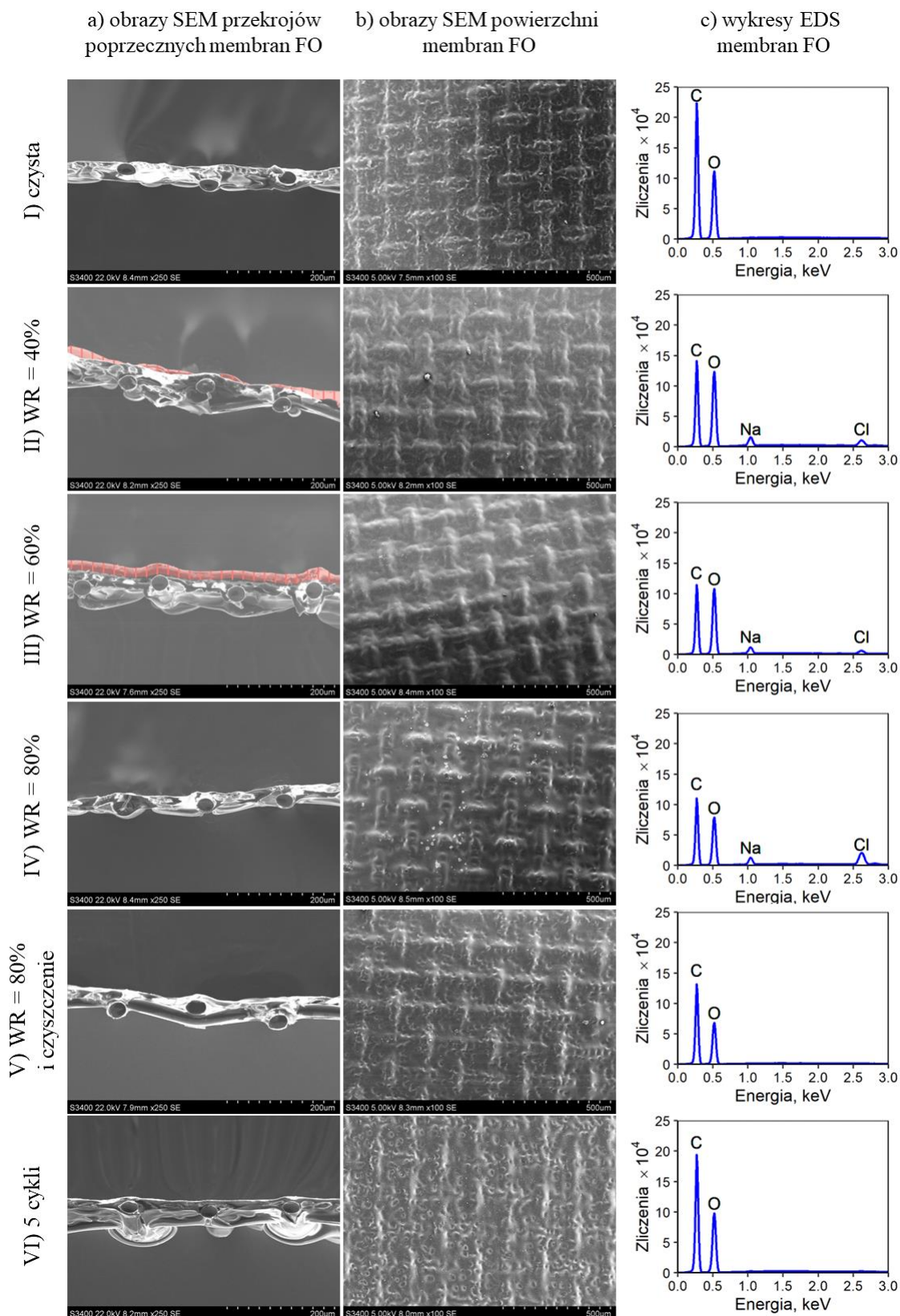
Jednak ze względu na niejednorodność warstwy foulingu powstałej na membranach FO po procesach zatężania roztworu pektyny do stopnia odzysku wody równego 20%, nie było możliwe dla membrany przeprowadzenie badań technikami skaningowej

mikroskopii elektronowej (SEM) i cyfrowej holograficznej mikroskopii transmisyjnej (DHM). W przypadku tych membran również niemożliwe było oszacowanie wartości swobodnej energii powierzchniowej (SFE).

Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM)

Pokazane na rys. 5.5 obrazy zarówno przekrojów poprzecznych (rys. 5.5a), jak i powierzchni membrany FO (rys. 5.5b), wykonane techniką SEM, ilustrują charakterystyczną strukturę tkanej siatki poliestrowej (ang. *woven mesh*), która stanowi osnowę zastosowanej membrany z trioctanu celulozy (CTA). Dobrze widoczna jest również asymetria membrany z CTA oraz znacząca różnica w grubości między warstwą nośną i warstwą aktywną. Ponadto ze względu na zastosowanie wiązki elektronów o dużej energii [262], na powierzchni warstwy aktywnej membrany FO bez warstwy foulingu można zaobserwować zarys porów (rys. 5.5b). Opisany efekt jest szczególnie widoczny w przypadku membrany FO po przeprowadzeniu 5 następujących po sobie cykli składających się z: procesu zateżnienia roztworu pektyny techniką FO, procedury czyszczenia fizycznego oraz procesu referencyjnego FO (rys. 5.5b VI), co wskazuje, że powtarzane po sobie procesy wpłynęły na zmianę morfologii membrany FO.

Na podstawie porównania obrazów SEM czystej membrany FO z obrazami SEM membran FO po procesie zateżnienia roztworu pektyny do stopnia odzysku wody (WR) równego 20%, 40%, 60% i 80% (rys. 5.5a i b), zaproponowano następujące etapy powstawania warstwy żelowej na powierzchni membrany FO. W początkowej fazie procesu (WR < 20%), w kilku odseparowanych miejscach na membranie FO zaczęła powstawać warstwa foulingu (etap I). Po osiągnięciu stopnia odzysku wody równego 40%, cała powierzchnia membrany FO była pokryta cząsteczkami pektyny, jednak powstała warstwa blokująca była nierównomierna (etap II). Im dłuższej trwał proces zateżnienia roztworu pektyny techniką FO, tym grubsza była warstwa foulingu. Po uzyskaniu WR = 60%, na powierzchni membrany FO zaobserwowano zwartą i ciągłą warstwę zżelowanej pektyny (etap III). Powstała warstwa foulingu była równomierna i miała grubość równą *ca.* 20 μm . Ostatecznie, po przetransportowaniu 80% wody z roztworu zasilającego do roztworu odbierającego, warstwa żelowa pektyny stała się łatwa do mechanicznego usunięcia, nie pozostawiając widocznych pozostałości na powierzchni membrany FO (etap IV).



Rysunek 5.5. Wyniki badań membran FO po procesach zatykania techniką FO opisanych w paragrafach 5.1.1-5.1.3, wykonanych za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego: a) obrazy SEM przekrojów poprzecznych membran FO; b) obrazy SEM powierzchni membran FO; c) wykresy EDS dla badanych membran FO

Jednak należy zaznaczyć, że w przypadku procesów zateżnienia roztworu pektyny techniką wymuszonej osmozy do $WR < 80\%$ mechaniczne usunięcie warstwy foulingu nie było możliwe. Przypuszcza się, że powodem było niecałkowite zżelowanie warstwy pektyny oraz jej silna adhezja do powierzchni membrany FO. Zgodnie z wynikami, które przedstawił Pei i współpracownicy [263], potencjał zeta (ang. *zeta potential*, ZP) membrany z CTA rośnie wraz ze zmniejszaniem się wartości pH, przy czym dla wartości pH mniejszych od *ca.* 4 wartość ZP jest większa niż 0 mV. Na tej podstawie stwierdzono, że podczas procesów zateżnienia roztworu pektyny techniką wymuszonej osmozy powierzchnia zastosowanych membran FO była dodatnio naładowana i miała zdolność przyciągania ujemnie naładowanych cząsteczek pektyny wysokometylowanej [34]. Co więcej, należy mieć na uwadze, że w trakcie procesów FO pH roztworu zasilającego malało od *ca.* 3,6 do *ca.* 3,3, co wpłynęło na intensyfikację zjawiska żelowania pektyny na powierzchni membrany FO oraz zwiększenie siły wiązania żelu (ang. *gel strength*) [49]. Przedstawione rozważania wyjaśniają różnice w zachowaniu warstwy fouling podczas procesu zateżnienia w zależności od stopnia odzysku wody.

Obrazy SEM (rys. 5.5a III i 6.4b III) dowodzą, że mechaniczne usunięcie warstwy żelowej po procesie zateżnienia roztworu pektyny techniką wymuszonej osmozy do stopnia odbioru wody (WR) równego 80% nie uszkodziło membrany FO. Zgodnie ze składem pierwiastkowym, wyznaczonym techniką EDS, po procesach zateżnienia do WR równego 40% (rys. 5.5c II), 60% (rys. 5.5c III) i 80% (rys. 5.5c IV), na powierzchni warstwy aktywnej membran FO znajdowały się śladowe ilości sodu i chloru. Pierwiastki te przepiermeowały wstecznie z roztworu odbierającego do roztworu zasilającego przez membranę FO w postaci jonów Na^+ i Cl^- , a następnie wykrystalizowały w postaci NaCl, ze względu na wysokie lokalne stężenie soli w warstwie przymembranowej po stronie FS. Obecności atomów sodu i chloru nie zaobserwowano w przypadku czystej membrany FO (rys. 5.5c I) oraz membran z procesów, po których zastosowano metodę czyszczenia fizycznego wodą DI (rys. 5.5c V i VI). Na wykresach ilustrujących wyniki analizy EDS tych membran widoczne są wyłącznie piki odpowiadające atomom węgla i tlenu, które są budulcem stosowanych w badaniach membran z CTA. Przedstawione rezultaty potwierdzają efektywność usuwania nie tylko warstwy pektyny, ale również kryształów NaCl z zastosowaniem zaproponowanej procedury czyszczenia.

Swobodna energia powierzchniowa (SFE)

Oddziaływania między powierzchnią membrany FO a warstwą foulingu mają swoje odzwierciedlenie w zmienności wartości swobodnej energii powierzchniowej (SFE), która według teorii Owensa-Wendta (OWRK) jest sumą oddziaływań polarnych i niepolarnych (dyspersyjnych). Składową polarną SFE należy interpretować jako sumę siły wiązań wodorowych, indukcji i oddziaływań kwasowo-zasadowych. Natomiast wartość składowej dyspersyjnej zależy od sił Londona. Wartości wskazanych składowych swobodnej energii powierzchniowej dla badanych membran FO obliczono na podstawie wartości kątów zwilżania jej powierzchni zmierzonych z użyciem cieczy polarnych i niepolarnych. Szczegółowy opis metodyki badań oraz zastosowane wzory do szacowania wartości SFE przedstawiono w paragrafach 4.3.2 i 4.3.3, natomiast wyniki pomiarów oraz obliczeń zestawiono w tab. 5.1.

Tabela 5.1. Zestawienie wartości zmierzonych kątów zwilżania oraz obliczonych wartości swobodnej energii powierzchniowej wraz z jej składowymi dla membran FO po zateżeniu modelowego roztworu pektyny techniką wymuszonej osmozy

Membrana	Zmierzona wartość kąta zwilżania dla:		SFE [mJ·m ⁻²]	Składowa SFE [mJ·m ⁻²]	
	wody	dijodometanu		dyspersyjna	polarna
czysta	87,45±2,11	62,78±1,75	30,69	26,98	3,72
WR=40%	95,00±1,26	51,59±2,96	34,15	33,38	0,77
WR=60%	109,03±4,04	49,42±3,13	34,77	34,60	0,17
WR=80%	89,74±3,16	54,67±2,1	33,72	31,64	2,08
WR=80% i czyszczenie	90,92±3,03	54,83±1,39	33,39	31,54	1,80
5 cykli	81,00±3,69	54,37±2,77	36,68	31,81	4,87

Całkowita wartość swobodnej energii powierzchniowej czystej membrany FO wynosiła 30,69 mJ·m⁻², z czego *ca.* 12% stanowiła składowa polarna. Stosunkowo duża wartość tej składowej, względem próbek membran FO po kolejnych etapach procesu zateżania, była spowodowana obecnością wielu grup hydroksylowych na powierzchni membrany FO z trioctanu celulozy [264,265]. Analiza danych zestawionych w tab. 5.1 wskazuje, że wraz z przyrostem grubości warstwy blokującej na powierzchni membrany FO, tj. w trakcie procesu zateżania roztworu pektyny techniką wymuszonej osmozy (membrany FO dla WR równego 40% i 60%), wartość składowej dyspersyjnej SFE wzrosła, co jest związane z dominacją oddziaływań typu foulant-foulant [264,266]. Pokrycie membrany cząsteczkami pektyny (WR = 40%) spowodowało wyraźne

zmniejszenie udziału składowej polarnej SFE. Natomiast membrana FO całkowicie pokryta warstwą pektyny ($WR = 60\%$) była prawie całkowicie hydrofobowa, na co wskazuje wartość składowej polarnej SFE równa $0,17 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$. Z kolei w przypadku powierzchni membrany FO po procesie zateżania roztworu pektyny techniką FO do stopnia odzysku wody (WR) równego 80% i mechanicznym usunięciu warstwy foulingu, składowa polarna SFE osiągnęła wartość znacznie większą ($2,08 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$) niż przy $WR = 60\%$ ($0,17 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$), tym niemniej mniejszą niż wartość obliczona dla czystej membrany FO ($3,72 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$). Opisane obserwacje wskazują na przywrócenie dostępności pewnej liczby grup hydroksylowych obecnych na powierzchni stosowanej w badaniach membrany FO z CTA. Jednak należy przypuszczać, że skoro wartość składowej polarnej SFE nie wróciła do pierwotnego poziomu, to zastosowana metoda mechanicznego usunięcia żelowanej warstwy foulingu nie daje możliwości całkowitego przywrócenia hydrofilowego charakteru membrany.

Wartym podkreślenia jest, że niezależnie, czy warstwa foulingu po procesie zateżania roztworu pektyny techniką wymuszonej osmozy do stopnia odzysku wody równego 80% została usunięta mechanicznie, czy na drodze czyszczenia fizycznego, obliczone wartości swobodnej energii powierzchniowej były porównywalne. Co więcej, wartość składowej polarnej SFE po usunięciu warstwy pektyny w dowolny sposób była znacząco większa w porównaniu ze składową polarną oszacowaną dla membrany FO pokrytej równomiernie warstwą foulingu ($WR = 60\%$). Należy również zauważyć, że obliczona wartość swobodnej energii powierzchniowej membrany FO po 5 cyklach, składających się z procesu zateżania FO, czyszczenia fizycznego i procesu referencyjnego FO, była większa ($36,68 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$) od wartości SFE wyznaczonej dla czystej membrany FO ($30,69 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$). Niemniej udział składowej polarnej SFE, w przypadku obu omawianych membran FO, był na podobnym poziomie i wynosił odpowiednio *ca.* 13% i *ca.* 12% .

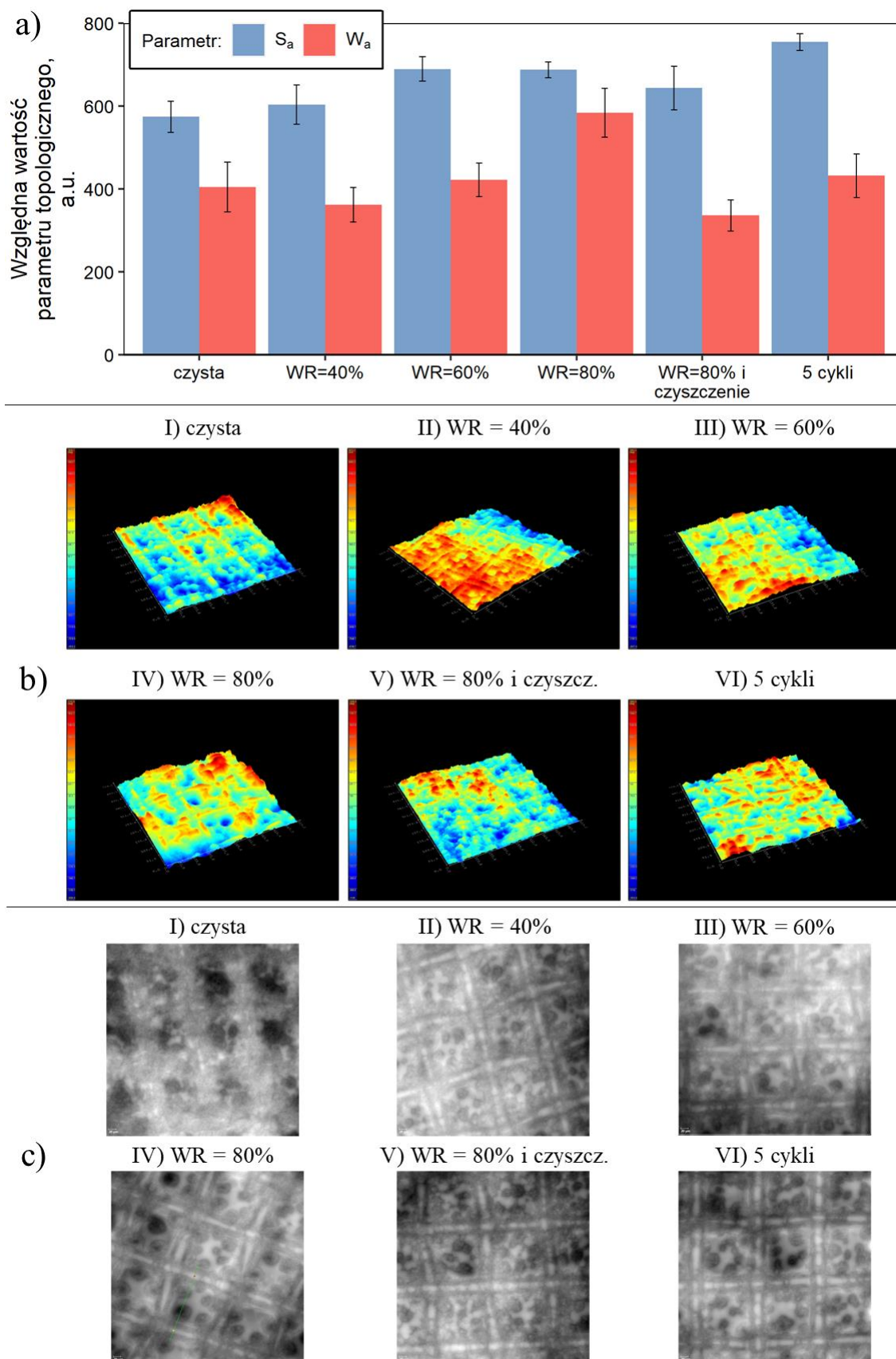
Cyfrowa holograficzna mikroskopia transmisyjna (DHM)

Obok morfologii membrany FO, którą w niniejszej pracy zbadano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM), innym ważnym aspektem ewaluacji zjawiska foulingu powierzchni membrany FO jest zbadanie zmienności jej tekstury i topografii. W tym celu zastosowano nieniszczącą metodę optyczną, jaką jest cyfrowa holograficzna mikroskopia transmisyjna (DHM). W literaturze przedmiotu jak dotychczas brak jest doniesień o zastosowaniu obrazowania DHM do oceny tekstury

i topografii membran FO oraz charakterystyki warstwy foulingu. Tak więc przedstawione w niniejszej pracy analizy mają charakter nowatorski. Powierzchnię badanych membran FO scharakteryzowano dwoma parametrami – chropowatością (S_a) i falistością (W_a). Wyniki przeprowadzonej analizy przedstawiono na rys. 5.6. Zastosowanie metody DHM było podyktowane brakiem możliwości wykonania pomiarów za pomocą mikroskopii sił atomowych (ang. *atomic force microscopy*, AFM) z powodu niestabilności i dużej lepkości warstwy foulingu.

Wartość średniej falistości powierzchni opisują okresowo występujące nieregularności (w porównaniu z idealnie płaską powierzchnią), które są od siebie oddalone bardziej niż zastosowana długość próbkowania chropowatości. W przypadku badanej membrany FO z trioctanu celulozy (CTA), wartość średniej falistości powierzchni (W_a) częściowo odzwierciedla regularność występowania włókien tkanej siatki poliestrowej (ang. *woven mesh*), która stanowi osnowę membrany.

Wartość W_a dla czystej membrany FO była równa 405 jednostek arbitralnych [a.u.] (rys. 5.6a). Dla próbek po procesie zateżania roztworu pektyny techniką wymuszonej osmozy do stopnia odzysku wody (WR) równego 40% zaobserwowano niewielki spadek falistości, co wskazuje na wyrównanie powierzchni membrany FO. Na podstawie tej obserwacji stwierdzono, że proces odkładania się cząsteczek pektyny na powierzchni membrany w trakcie procesu zateżania techniką FO rozpoczyna się przez wypełnienie przestrzeni między kolejnymi włóknami siatki polimerowej, które odpowiadają za falistość czystej membrany FO. Natomiast wartość W_a dla membrany FO po procesie zateżania do WR równego 60% była porównywalna z wartością tego parametru dla czystej membrany FO, co wskazuje i potwierdza wcześniej sygnalizowane równomierne rozłożenie warstwy pektyny na powierzchni membrany FO. Wniosek ten jest bowiem zgodny z wynikami analizy SEM (rys. 5.5a), jednak w przypadku techniki DHM obrazowaniu poddano większy obszar powierzchni membrany FO.



Rysunek 5.6. Rezultaty badań membran FO po procesach zateżenia opisanych w paragrafach 5.1.1-5.1.3, za pomocą cyfrowego mikroskopu holograficznego: a) wykres słupkowy zmierzonych wartości chropowatości (S_a) i falistości (W_a) membran FO; b) rekonstrukcja 3D powierzchni membran FO; c) obraz fazowy powierzchni membrany FO

Wyznaczona wartość falistości membrany FO po procesie zateżania roztworu pektyny techniką wymuszonej osmozy była różna w zależności od sposobu usunięcia warstwy foulingu (rys. 5.6a). Powierzchnia membrany FO po mechanicznym usunięciu żelowanej warstwy pektyny charakteryzowała się większą wartością W_a , równą 584 a.u., co wskazuje na miejscową obecność pozostałości warstwy foulingu lub kryształów NaCl, które zidentyfikowano na podstawie analizy EDS. Natomiast dla membrany FO po usunięciu warstwy żelowej z zastosowaniem procedury czyszczenia fizycznego wodą DI, obliczono średnią wartość falistości równą 336 a.u. Różnice w oszacowanych wartościach W_a są również widoczne na rys. 5.6b, który ilustruje rekonstrukcje 3D powierzchni badanych membran FO.

Wartość średniej chropowatości (S_a) informuje o drobnych nierównościach na powierzchni membrany. Wartość S_a dla czystej membrany FO była najniższa ze wszystkich badanych próbek i wynosiła 580 a.u. (rys. 5.6a). Ze względu na przyrost warstwy foulingu na powierzchni membran FO w trakcie procesu zateżania roztworu pektyny techniką wymuszonej osmozy, wartość chropowatości rosła wraz ze wzrostem wartości stopnia odzysku wody (WR). Parametr S_a osiągnął maksymalną wartość, równą 690 a.u., dla membrany FO pokrytej równomierną warstwą cząsteczek pektyny (rys. 5.6b), czyli dla wartości WR równej 60%. Co ciekawe, mechaniczne usunięcie warstwy żelowanej pektyny z membrany FO po procesie zateżania do WR równego 80%, nie przywróciło pierwotnej tekstury membrany (rys. 5.6b IV). Nie zaobserwowano już zarysu małych i średnich porów warstwy nośnej, jak w przypadku czystej membrany z CTA (rys. 5.6b I). Widoczne pozostały jedynie stosunkowo duże pory, o średnicy co najmniej 30 μm . Tak więc wyniki pomiaru chropowatości również wskazują, że pomimo mechanicznego usunięcia warstwy żelowanej pektyny, na powierzchni membrany FO obecne są pozostałości warstwy foulingu.

Czyszczenie fizyczne wodą DI zmniejszyło wartość S_a powierzchni membrany FO, w porównaniu z wartością S_a wyznaczoną dla membrany FO po mechanicznym usunięciu warstwy żelowanej pektyny. Co więcej, nie odnotowano statystycznie istotnych różnic między średnimi wartościami chropowatości membrany FO po zastosowaniu procedury czyszczenia fizycznego i czystej membrany FO. Natomiast średnia wartość S_a po przeprowadzeniu 5 następujących po sobie cykli składających się z: procesu zateżania techniką FO, procedury czyszczenia fizycznego membrany oraz procesu referencyjnego FO, była większa względem wyniku wyznaczonego dla membrany FO po pojedynczym

procesie zateżania roztworu pektyny techniką wymuszonej osmozy, po którym zastosowano procedurę czyszczenia fizycznego wodą DI. Efekt ten może być związany ze zmianą morfologii membrany FO, którą sygnalizował wzrost widoczności porów zaobserwowany podczas analizy obrazów SEM (rys. 5.5b VI).

Przedstawione w tym paragrafie analizy wskazują na zmiany w morfologii, swobodnej energii powierzchniowej, chropowatości i falistości membrany FO, spowodowane przeprowadzonymi procesami zateżania roztworu pektyny techniką wymuszonej osmozy, czyszczeniem fizycznym wodą DI oraz procesami referencyjnymi FO. Niemniej jednak efekty obserwowane w mikroskali nie znalazły swojego odzwierciedlenia w skali makro. Nie odnotowano bowiem ani spadku wydajności procesu FO, ani wzrostu wartości wstecznego strumienia soli, co wskazuje na efektywność zaproponowanej procedury czyszczenia oraz możliwość wielokrotnego stosowania tej samej membrany FO.

5.2. Wpływ rozwiązania konstrukcyjnego modułu membranowego na proces zateżania modelowego roztworu pektyny techniką wymuszonej osmozy

W drugim etapie cyklu badań sprawdzono wpływ wybranych rozwiązań konstrukcyjnych modułu membranowego FO na proces zateżania modelowych roztworów pektyny techniką wymuszonej osmozy. Celem przeprowadzonej serii eksperymentów było zweryfikowanie, czy konieczne jest stosowanie modułu membranowego z przestrzenią przymembranową o grubości 10 mm oraz czy zasadna jest rozbudowa modułu płytowo-ramowego w kierunku osiowym. Eksperymenty przeprowadzono z zastosowaniem modułów membranowych wyposażonych w asymetryczne membrany z trioctanu celulozy, skierowane warstwą aktywną w kierunku roztworu zasilającego (AL-FS). Należy zauważyć, że dostępna powierzchnia aktywna membrany FO była różna w zależności od zastosowanego rozwiązania konstrukcyjnego modułu membranowego. Szczegółowy opis elementów układu badawczego znajduje się w podrozdziale 4.2.

W tej części cyklu badawczego natężenie przepływu roztworu zasilającego i roztworu odbierającego było równe $30 \text{ dm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. Przyczyną zmiany wartości natężenia przepływu, względem badań przedstawionych w podrozdziale 5.1, było pojawienie się

ciśnienia transmembranowego podczas próby realizacji zateżenia roztworu pektyny z zastosowaniem innych modułów membranowych, przy wcześniej zastosowanych warunkach procesu. Szczegółowe dane dotyczące zastosowanych roztworów i warunków operacyjnych procesu zateżenia techniką wymuszonej osmozy zostały przedstawione w podrozdziale 4.2.3.

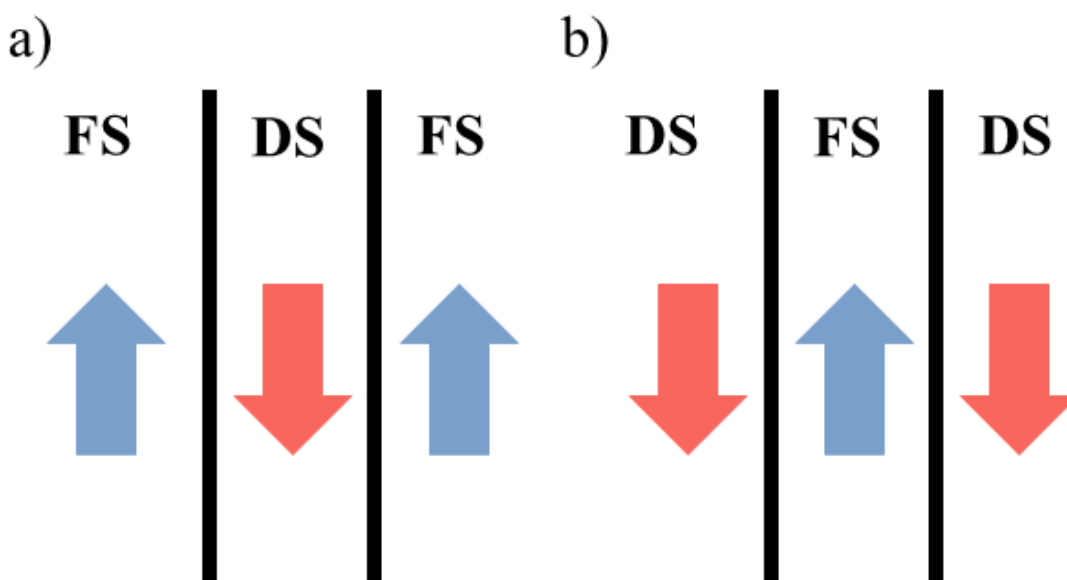
Najpierw przeprowadzono badania nad wpływem rozwiązania konstrukcyjnego modułu membranowego na proces zateżenia modelowego roztworu pektyny FO z zastosowaniem modułu płytowo-ramowego rozbudowanego w kierunku osiowym o kolejną komorę roztworu odbierającego lub roztworu zasilającego. Następnie sprawdzono, czy wyniki zateżenia roztworu pektyny techniką wymuszonej osmozy z zastosowaniem modułu membranowego, dla którego grubość przestrzeni przymembranowej była równa 2 mm, różnią się od rezultatów procesu prowadzonego z zastosowaniem modułu płytowo-ramowego, dla którego grubość przestrzeni przymembranowej była równa 10 mm, czyli pięciokrotnie większa.

5.2.1. Zateżanie modelowego roztworu pektyny techniką wymuszonej osmozy z zastosowaniem stosu membranowego

Możliwość zastosowania techniki wymuszonej osmozy do zateżenia roztworu pektyny w skali przemysłowej wymaga badania nad różnymi wariantami powiększenia skali procesu, polegającymi na zwiększeniu powierzchni czynnej membrany FO. Jak wspomniano w podrozdziale 2.2.4, istnieje kilka rozwiązań konstrukcyjnych modułów membranowych, których stosowność zależy od wybranego układu badawczego. O ile moduły z włóknami kanalikowymi oraz moduły spiralne gwarantują duże powierzchnie aktywne membrany FO, o tyle nie są to moduły przeznaczone do zateżenia roztworów polisacharydów, ze względu na ich zdolność do tworzenia żeli. Alternatywnym rozwiązaniem może być rozbudowa modułu płytowo-ramowego w kierunku osiowym o kolejne komory roztworu zasilającego lub roztworu odbierającego, a więc tworzenie stosu. Ciekawym aspektem takiego rozwiązania jest potencjalne występowanie dodatkowych zjawisk (synergistycznych lub antagonistycznych) ze względu na pojawienie się dodatkowych sił w środkowej komorze modułu. Mając powyższe na uwadze celem kolejnego etapu pracy była analiza procesu zateżenia roztworu modelowego pektyny techniką wymuszonej osmozy z zastosowaniem trójkomorowego modułu płytowo-ramowego oraz porównanie

z wynikami zateżenia techniką FO dla modułu dwukomorowego. Zaproponowano dwa rozwiązania konstrukcyjne omawianego modułu membranowego:

- Komora roztworu odbierającego stanowiła środkową komorę modułu, natomiast komory roztworu zasilającego stanowiły skrajne komory modułu. Takiej konfiguracji przyporządkowano nazwę stos FDF (ang. *feed solution – draw solution – feed solution*) (rys. 5.7a).
- Komora roztworu zasilającego stanowiła środkową komorę modułu, natomiast komory roztworu odbierającego stanowiły skrajne komory modułu. Takiej konfiguracji przyporządkowano nazwę stos DFD (ang. *draw solution – feed solution – draw solution*) (rys. 5.7b).

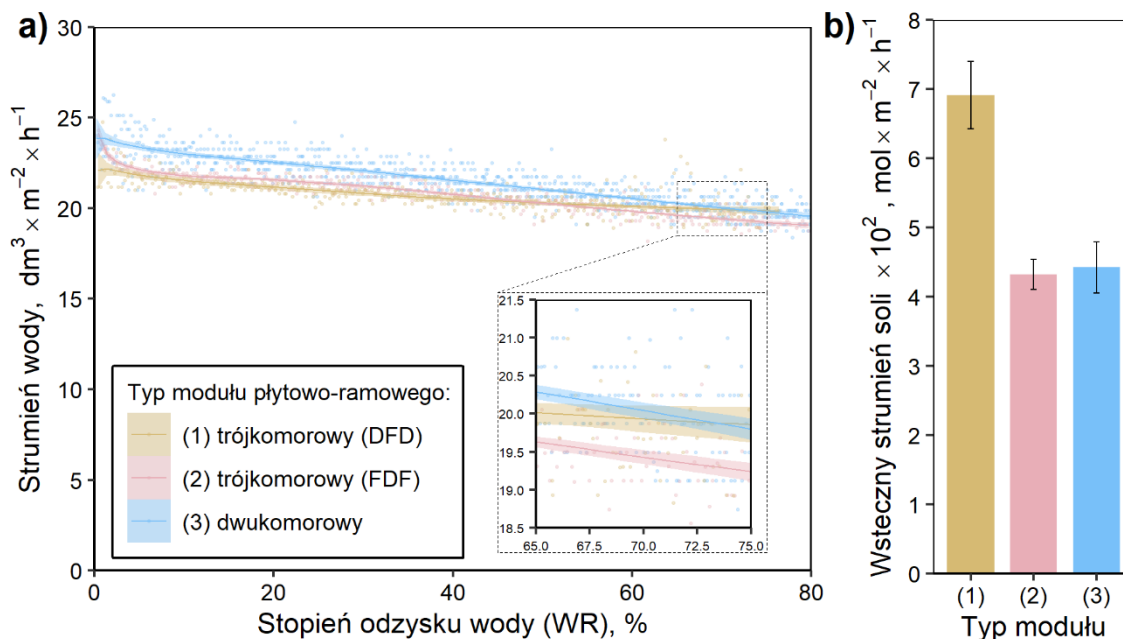


Rysunek 5.7. Schemat układu komór FS i DS w stosie membranowym do prowadzenia procesu wymuszonej osmozy: a) FDF, b) DFD

Zastosowany trójkomorowy moduł płytowo-ramowy, nazywany dalej stosem, był wyposażony w dwie membrany FO z trioctanu celulozy o łącznej powierzchni równej 64 cm^2 . Jako roztwór odbierający zastosowano wodny roztwór NaCl o stężeniu 3 M, natomiast jako roztwór zasilający zastosowano wodę DI (w przypadku procesów referencyjnych FO) lub jednoskładnikowy wodny roztwór pektyny wysokometylowanej o stężeniu $2 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$. Procesy FO prowadzono aż do stopnia odzysku wody równego 80%. W celu zapewnienia jednakowego natężenia przepływu roztworów roboczych (FS i DS) przez komory zastosowano trzy pompy zamiast dwóch, jak w przypadku modułu dwukomorowego.

Procesy referencyjne FO

Porównanie wartości strumienia wody dla procesów referencyjnych FO przeprowadzonych z zastosowaniem dwóch wariantów modułu trójkomorowego (DFD i FDF) oraz modułu dwukomorowego, w zależności od stopnia odzysku wody (WR), przedstawiono na rys. 5.8a. Szczegóły dotyczące dopasowania linii regresji do danych eksperymentalnych przedstawiono w paragrafie 4.6.1.



Rysunek 5.8. Porównanie rezultatów procesów referencyjnych techniką wymuszonej osmozy z zastosowaniem modułów płytowo-ramowych dwu- i trójkomorowych (FDF i DFD); a) wartości strumienia wody w funkcji stopnia odzysku wody, b) wartości wstecznego strumienia soli

W trakcie procesu referencyjnego FO z zastosowaniem każdego z badanych modułów membranowych zaobserwowano spadek wydajności procesu spowodowany zmniejszeniem efektywnej różnicy ciśnienia osmotycznego, którego przyczyną było rozcieńczenie roztworu odbierającego. Niemniej wartość strumienia wody permeującego przez membranę przy wartości stopnia odbioru wody równej 80% była w przybliżeniu równa dla każdego z omawianych procesów FO. Spadek strumienia (FD) (tab. 5.2) był równy 18,55%; 14,65%; i 23,67% odpowiednio dla modułu FDF, DFD i dwukomorowego. Krzywe zmiany wartości strumieni w zależności od stopnia odzysku wody (rys. 5.8a), pomimo odmiennego przebiegu w pierwszej fazie procesu (WR = 0-20%), są zbieżne, co jest szczególnie widoczne w przypadku procesów FO przeprowadzonych z zastosowaniem modułu FDF i dwukomorowego. Ponadto wydajności na końcu procesów referencyjnych FO również nie różniły się znacząco. Z tych względów, pomimo, że różnice między FD dla poszczególnych procesów są znaczące, w tym przypadku nie była to dobra miara do określenia,

który z badanych modułów gwarantował największą efektywność procesu referencyjnego FO. Na wartość spadku strumienia, obliczoną zgodnie z równaniem (4.8), miała głównie wpływ wartość strumienia w jego początkowej fazie, kiedy proces wymuszonej osmozy charakteryzuje się największą zmiennością, a wahania pomiarów są największe. Niemniej należy zwrócić uwagę na przebieg krzywej spadku strumienia dla procesu FO prowadzonego z zastosowaniem modułu trójkomorowego, w którym środkowa komora była wypełniona roztworem zasilającym (stos DFD). Pomimo najmniejszych wartości strumienia w początkowej fazie procesu referencyjnego FO, moduł DFD zapewnił najwyższe wartości strumienia w jego końcowej fazie (tab. 5.2). Omawiana krzywa spadku strumienia dla modułu DFD różni się od krzywych dla pozostałych dwóch modułów, w przypadku których krzywe spadku strumienia są praktycznie równoległe do wartości WR równej 40%. Przyczyną wskazanej różnicy może być obecność dwóch komór roztworu odbierającego w module DFD, co wpływa na mniejsze lokalne rozcieńczenie DS w przestrzeni przymembranowej, gdyż w tym przypadku objętość DS wewnątrz modułu była dwukrotnie większa względem pozostałych omawianych modułów membranowych.

Tabela 5.2. Zestawienie rezultatów procesów referencyjnych FO z zastosowaniem modułu dwukomorowego i dwóch wariantów modułu trójkomorowego

Typ modułu membranowego	Spadek strumienia [%] ^a	Końcowy strumień [$\text{dm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$] ^b	Czas procesu [min]	$\text{SRSF} \cdot 10^3$ [$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$]
dwukomorowy	23,67	19,65±0,38	210,35±0,35	2,25
trójkomorowy (FDF)	18,55	19,07±0,24	108,07±2,11	2,26
trójkomorowy (DFD)	14,65	19,94±0,12	109,75±0,35	3,47

^a dla wartości średnich początkowego i końcowego strumienia

^b średnia dla ostatnich 5 minut procesu

Przeanalizowano również wartości wstecznego strumienia soli (RSF) dla każdego z rozważanych procesów referencyjnych FO. Wyniki zestawiono na rysunku 5.8b. Migracja jonów z komory roztworu odbierającego do komory roztworu zasilającego była największa w przypadku procesu referencyjnego FO z zastosowaniem trójkomorowego modułu o konfiguracji DFD ($6,91(\pm 0,49) \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$). Zgodnie z równaniem (2.7) (paragraf 0), siłą napędową RSF jest różnica stężenia soli po obu stronach membrany FO. Jeżeli, jak wskazano w poprzednim akapicie, roztwór odbierający był najmniej rozcieńczony w przypadku procesu referencyjnego FO prowadzonego w module DFD,

to różnica stężenia soli była w tym przypadku największa względem pozostałych procesów FO, co naturalnie przełożyło się na większą wartość wstecznego strumienia soli. Natomiast wartości RSF obliczone dla procesów referencyjnych FO prowadzonych z zastosowaniem trójkomorowego modułu FDF i modułu dwukomorowego były porównywalne i wynosiły odpowiednio $4,32(\pm 0,56) \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ i $4,42(\pm 0,37) \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$.

Analizie porównawczej poddano także procesy referencyjne FO (BL) wykonane z użyciem modułu dwukomorowego, w zależności od natężenia przepływu roztworów roboczych (FS i DS). Spadek strumienia osiągnął większą wartość dla procesu referencyjnego FO prowadzonego z zastosowaniem modułu dwukomorowego przy natężeniu przepływu roztworów równym $30 \text{ dm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. Obliczona wartość FD była ponad dwukrotnie większa niż w przypadku analogicznego procesu FO prowadzonego przy natężeniu przepływu roztworów roboczych (DS i FS) równym $40 \text{ dm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ (wyniki zaprezentowano w paragrafie 5.1.2). Niemniej pomimo wskazanej różnicy w FD, wartość strumienia wody permeującej przez membranę FO w końcowej fazie procesu typu BL (ostatnie 5 minut) była zbliżona w przypadku obu procesów. Co więcej, wartości wstecznego strumienia soli (RSF) były porównywalne i wynosiły odpowiednio $4,42(\pm 0,37) \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ i $4,79(\pm 0,47) \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ dla procesu referencyjnego FO prowadzonego przy natężeniu przepływu roztworów roboczych (FS i DS) równym $30 \text{ dm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ i $40 \text{ dm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. Przedstawione wyniki wskazują, że zmiana warunków procesowych (natężeń przepływu) nie wpłynęła w znaczącym stopniu na wydajność procesu typu BL.

Procesy referencyjne FO prowadzone do wartości stopnia odzysku wody równego 80% z zastosowaniem trójkomorowych modułów membranowych (DFD i FDF) trwały *ca.* dwa razy krócej niż proces FO z zastosowaniem modułu dwukomorowego (tab. 5.2). Efekt ten był spowodowany zastosowaniem dwa razy większej powierzchni membrany FO w stosie membranowym (FDF i DFD). Wynik ten wskazuje na brak oczekiwanych dodatkowych efektów, spowodowanych rozbudową modułu membranowego w kierunku osiowym.

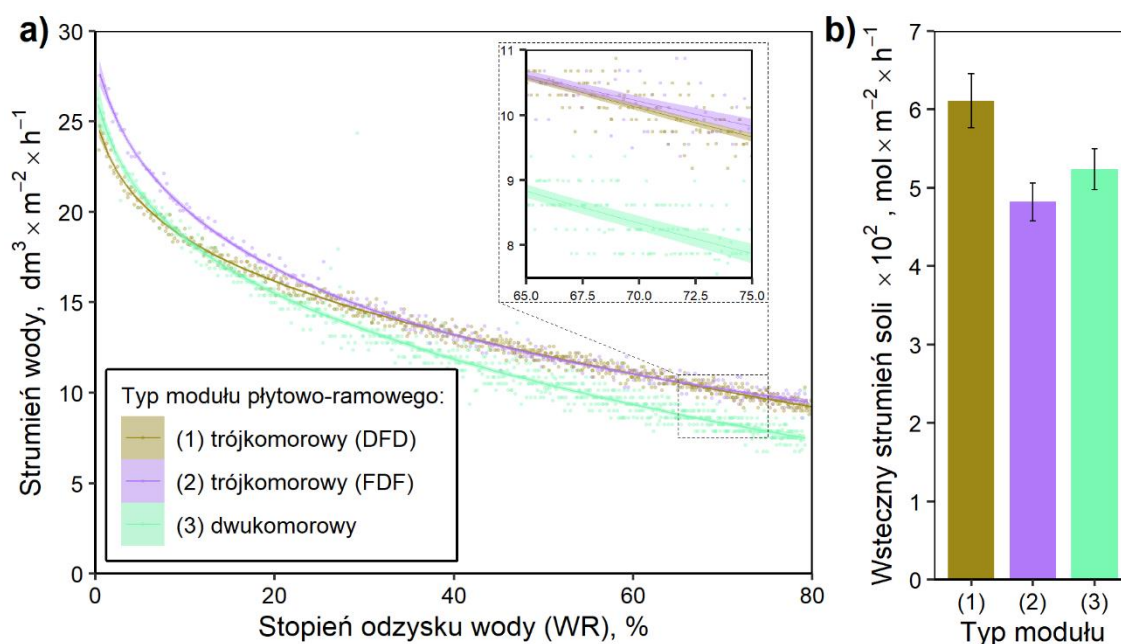
W przypadku procesów referencyjnych FO miarą łączącą zarówno wydajność, jaki i selektywność membrany FO jest względny wsteczny strumień soli (SRSF) (rów. (4.8)). Wartości SRSF dla omawianych procesów, zaprezentowane w tab. 5.2, wskazują, że pomimo największej wartości strumienia wody w końcowej fazie procesu

referencyjnego FO, moduł DFD był najgorszym z badanych (największe SRSF). Przyczyną była dużo większa wartość wstecznego strumienia soli względem pozostałych procesów referencyjnych FO. Bazując na wartościach względnego wstecznego strumienia soli, najlepsze rezultaty osiągnięto dla modułu dwukomorowego. Niemniej w przypadku procesu zateżania wodnego roztworu pektyny techniką wymuszonej osmozy wyniki mogą być odmienne.

Procesy zateżania modelowego roztworu pektyny

Porównanie zmiany wartości strumienia wody permeującej przez membranę w procesach zateżania FO wodnego roztworu pektyny o stężeniu $2 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ przeprowadzono z zastosowaniem dwóch wariantów modułu trójkomorowego (FDF i DFD) oraz modułu dwukomorowego. Wartości strumienia wody w zależności od stopnia odzysku wody (WR), przedstawiono na rys. 5.9a. Szczegóły dotyczące dopasowania linii regresji do danych eksperymentalnych przedstawiono w paragrafie 4.6.1.

W trakcie procesów zateżania roztworu pektyny techniką wymuszonej osmozy z zastosowaniem modułów membranowych dwu- i trójkomorowych zaobserwowano spadek strumienia wody permeującej przez membranę FO z roztworu zasilającego do roztworu odbierającego. Obliczone wartości spadku strumienia (FD) były równe 64,75%; 59,03% i 69,56% odpowiednio dla modułu FDF, DFD i dwukomorowego



Rysunek 5.9. Porównanie rezultatów procesów zateżania roztworu pektyny techniką wymuszonej osmozy z zastosowaniem modułów płytowo-ramowych dwu- i trójkomorowych (FDF i DFD); a) wartości strumienia wody w funkcji stopnia odzysku wody, b) wartości wstecznego strumienia soli

(tab. 5.3). Wyznaczone wartości FD były kilkukrotnie większe w przypadku procesu zateżenia roztworu pektyny względem wyników FD uzyskanych w odpowiadających procesach referencyjnych FO. Różnice między wartościami spadku strumienia w trzech rozważanych konfiguracjach modułu membranowego były niewielkie, co mogłoby oznaczać podobne tworzenie się warstwy foulingu na powierzchni membran FO w porównywanych procesach zateżenia FO. Niemniej przebiegi krzywych spadku strumienia w początkowej fazie procesu ($WR = 0-20\%$) nie były jednakowe. Wydajność procesu zateżenia roztworu pektyny z zastosowaniem obu typów modułu trójkomorowego (FDF i DFD) w początkowej fazie była zauważalnie wyższa niż w przypadku procesu zateżenia prowadzonego z zastosowaniem modułu dwukomorowego, co może świadczyć o większym wpływie zjawiska polaryzacji stężeniowej oraz foulingu w module dwukomorowym. Należy również zauważyć (rys. 5.9), że krzywe spadku strumienia dla modułów trójkomorowych, pomimo różnic w początkowej fazie procesu, są zbieżne, a osiągnięta końcowa wartość strumienia (tj. średnia dla ostatnich 5 minut procesu) była porównywalna (tab. 5.3) i wynosiła $9,55 \pm 0,27 \text{ dm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ i $9,48 \pm 0,16 \text{ dm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ odpowiednio dla modułu FDF i DFD. Natomiast wydajność w końcowej fazie procesu zateżenia z zastosowaniem modułu dwukomorowego była znacznie mniejsza i wynosiła $7,55 \text{ dm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$. Porównanie tych rezultatów wskazuje, że proces zateżenia pektyny z zastosowaniem modułu dwukomorowego cechował się mniejszą wydajnością, pomimo mniejszego, co do wartości procentowej, spadku strumienia wody permeującej przez membranę, względem procesów z zastosowaniem obu typów modułu trójkomorowego. Przypuszcza się, że powodem wskazanej różnicy był inny stosunek zawartości pektyny w zateżonym roztworze do powierzchni czynnej membrany i w efekcie inna dynamika i charakter tworzącej się warstwy foulingu. W przypadku modułów trójkomorowych ta sama ilość pektyny osadziła się na dwa razy większej powierzchni membrany niż w przypadku modułu dwukomorowego. Z tego względu warstwa foulingu mniej intensywnie blokowała permeację wody z roztworu zasilającego do roztworu odbierającego.

Tabela 5.3. Zestawienie rezultatów procesów zateżania modelowego roztworu pektyny z zastosowaniem modułu dwukomorowego i dwóch wariantów modułu trójkomorowego

Typ modułu membranowego	Spadek strumienia [%] ^a	Końcowy strumień [dm ³ ·m ⁻² ·h ⁻¹] ^b	Czas procesu [min]	Stopień zateżenia ^c
dwukomorowy	69,56	7,55±0,33	379,35±3,32	2,10
trójkomorowy (FDF)	64,75	9,55±0,27	168,04±1,36	1,35
trójkomorowy (DFD)	59,03	9,48±0,16	171,11±0,36	1,86

^a dla wartości średnich początkowego i końcowego strumienia

^b średnia dla ostatnich 5 minut procesu

^c dla wartości średniej stopnia odzysku wody

Hipoteza dotycząca zmniejszenia grubości warstwy foulingu w przypadku procesu zateżenia z zastosowaniem modułu trójkomorowego znajduje potwierdzenie w analizie czasu trwania procesów (tab. 5.3). W przypadku modułów trójkomorowych odzysk 80% wody z roztworu zasilającego trwał 169,04 min i 171,11 min odpowiednio dla modułu FDF i DFD. Wyniki te są ponad dwa razy mniejsze w porównaniu z czasem trwania procesu zateżenia roztworu pektyny techniką FO z zastosowaniem modułu dwukomorowego (379,35 min), co wskazuje na większy wzrost strumienia wody permeującej przez membranę niż wynikający ze zwiększenia powierzchni membrany z 32 do 64 cm².

Przeanalizowano również wartości wstecznego strumienia soli (RSF) dla każdego z rozważanych procesów zateżenia FO roztworu pektyny. Wyniki zilustrowano na rys. 5.9b. Migracja jonów NaCl z roztworu odbierającego do roztworu zasilającego była największa w przypadku procesu z zastosowaniem trójkomorowego modułu o konfiguracji DFD ($6,11(\pm 0,35) \cdot 10^{-2}$ mol·m⁻²·h⁻¹). Natomiast wartości RSF dla pozostałych dwóch procesów FO różniły się nieznacznie i wynosiły $4,82(\pm 0,24) \cdot 10^{-2}$ mol·m⁻²·h⁻¹ i $5,24(\pm 0,26) \cdot 10^{-2}$ mol·m⁻²·h⁻¹ odpowiednio dla procesów zateżenia FO z zastosowaniem modułu FDF i dwukomorowego. Wyjaśnieniem uzyskania najgorszego wyniku w przypadku procesu zateżenia techniką FO z zastosowaniem modułu DFD może być największa efektywna różnica stężenia NaCl między komorą roztworu odbierającego, a komorą roztworu zasilającego, o czym wspomniano podczas omawiania analogicznego procesu referencyjnego FO.

Warta omówienia jest również różnica między wartościami wstecznego strumienia soli uzyskanymi w procesach zateżenia roztworu pektyny techniką FO i odpowiadającymi im procesami referencyjnymi FO (BL). Porównanie wyników

przedstawionych na rys. 5.8b i 5.9b wskazuje na tę samą kolejność procesów, jeżeli posortuje się je pod względem wartości RSF. Niemniej jednak zaobserwowano różnicę w kierunku zmiany wartości RSF w zależności od typu modułu. W przypadku procesu FO roztworu pektyny z zastosowaniem modułu trójkomorowego DFD nastąpił spadek wartości RSF względem analogicznego procesu typu BL. Natomiast w przypadku zateżania FO z zastosowaniem modułu dwukomorowego i trójkomorowego FDF zaobserwowano wzrost wartości RSF w porównaniu z odpowiadającymi im procesami referencyjnymi FO. Wskazane różnice sięgają kilkunastu procent i mogą wynikać z odmiennego wpływu zjawiska zewnętrznej polaryzacji stężeniowej związanej z zateżaniem po stronie roztworu zasilającego oraz powstawania warstwy foulingu. Należy zaznaczyć, że zmiana wartości natężenia przepływu roztworów roboczych z $40 \text{ dm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ (paragraf 5.1.2) na $30 \text{ dm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ (niniejszy paragraf) miała zauważalny, ale statystycznie nieznaczący ($\alpha=0,05$), wpływ na wartość wstecznego strumienia soli w przypadku procesu zateżania FO prowadzonego z zastosowaniem modułu dwukomorowego.

Celem prowadzenia zateżania techniką wymuszonej osmozy jest uzyskanie retentatu o jak największym stężeniu składników roztworu zasilającego. Wartość stopnia zateżenia (CF) była najmniejsza (1,35) dla procesu zateżenia roztworu pektyny techniką FO z zastosowaniem trójkomorowego modułu o konfiguracji komór FDF. Natomiast w przypadku procesu zateżenia z zastosowaniem trójkomorowego modułu o konfiguracji komór DFD wartość CF wynosiła 1,85 (tab. 5.3). Wskazana różnica w stopniu zateżenia przy tym samym WR równym 80% wynikała najprawdopodobniej z większej pojemności elementów układu po stronie FS w przypadku procesu zateżenia prowadzonego z zastosowaniem modułu FDF. Jak wspomniano, układ był wyposażony w dodatkową pompę i orurowanie powiększające objętość roztworu zasilającego, która z przyczyn technicznych nie mogła zostać poddana dalszemu zateżaniu i w efekcie zmniejszyła rzeczywisty stopień odzysku wody. Wyniki dla modułów trójkomorowych należy również porównać z rezultatem zateżenia roztworu pektyny techniką FO z zastosowaniem modułu dwukomorowego. Wartość CF w tym przypadku wynosiła 2,1 i była większa od stopnia zateżenia uzyskanego w przypadku procesu zateżenia z zastosowaniem modułu trójkomorowego DFD. Uzyskany rezultat wskazuje, że pomimo rozłożenia warstwy foulingu na większą powierzchnię membrany, utrata pektyny, co do masy, była większa. Biorąc pod uwagę rozważania dotyczące czasu

trwania procesów oraz powyższe obserwacje, można stwierdzić, że warstwa foulingu w przypadku zateżania z zastosowaniem modułów trójkomorowych była grubsza niż wynika z podziału tej samej ilości pektyny, co w procesie z zastosowaniem modułu dwukomorowego, na dwa razy większą powierzchnię membrany FO lub opór transportu wody w warstwie pektyny nie zmieniał się liniowo w zależności od jej grubości.

Reasumując powyższe analizy należy stwierdzić, że każde z omówionych rozwiązań konstrukcyjnych modułu membranowego zastosowanych do zateżania roztworu pektyny techniką wymuszonej osmozy ma zalety i wady. W przypadku modułu FDF duże wartości strumienia wody permeującej przez membranę i najmniejszy wsteczny strumień soli wystąpiły kosztem małego stopnia zateżenia roztworu pektyny. W przypadku modułu DFD duże wartości strumienia i akceptowalny stopień zateżenia wystąpiły kosztem największego gradientu stężenia soli między komorami roztworu odbierającego i roztworu zasilającego, co miało swoje odzwierciedlenie w dużej wartości RSF. Należy stwierdzić, że moduł dwukomorowy pomimo największej podatności na zjawisko foulingu gwarantował największy stopień zateżenia FS, ale proces zateżania techniką wymuszonej osmozy trwał ponad dwa razy dłużej niż w przypadku modułów trójkomorowych.

Rezultaty zateżania wodnych roztworów pektyny techniką FO z zastosowaniem modułu FDF pozwalają sądzić, że istnieje możliwość powiększenia skali procesu bez utraty jego efektywności. Niemniej rozbudowa modułu i zastosowanie dodatkowej pompy zwiększyły objętość martwą układu, co wpłynęło na obniżenie rzeczywistej efektywności procesu zateżania. Dalsze eksperymenty prowadzono z zastosowaniem modułu dwukomorowego, aby badać proces zateżania techniką wymuszonej osmozy w jak najszerszym zakresie rzeczywistej wartości odzysku wody. Natomiast moduł trójkomorowy FDF może sprawdzić się przy zateżaniu większych objętości roztworu pektyny lub gdy roztwór pektyny ma większe stężenie. Zasadność zastosowania modułu płytowo-ramowego FO rozbudowanego w kierunku osiowym została również wskazana w literaturze przedmiotu [267,268]. Autorzy cytowanych prac stwierdzili, że moduł płytowo-ramowy zapewnia większą wydajność odzysku wody oraz jest mniej podatny na spadek ciśnienia względem modułu spiralnego.

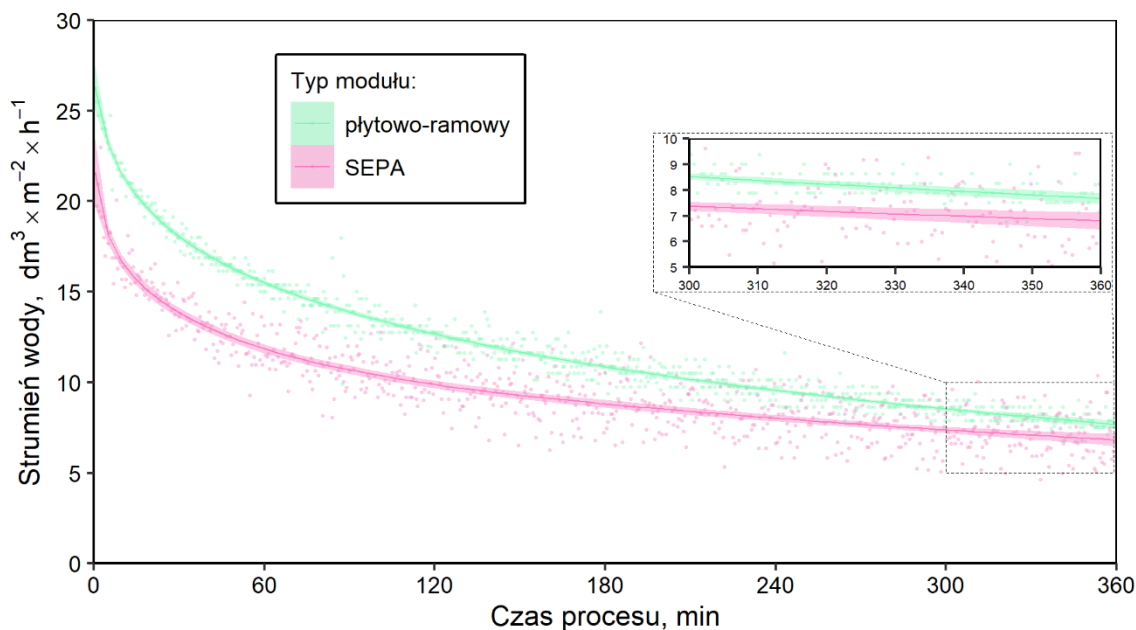
5.2.2. Zateżanie modelowego roztworu pektyny techniką wymuszonej osmozy z zastosowaniem modułu o zmniejszonej przestrzeni przymembranowej

Jak wspomniano w podrozdziale 2.2.4, zapewnienie odpowiednio dużej przestrzeni przymembranowej wpływa na zjawisko polaryzacji stężeniowej i fouling powierzchni membrany FO, a co za tym idzie na zmniejszenie wydajności procesu wymuszonej osmozy. W pierwszej części cyklu badań (podrozdział 5.1) eksperymenty zateżania roztworu pektyny techniką FO przeprowadzono z zastosowaniem modułu płytowo-ramowego, który charakteryzował się grubością przestrzeni przymembranowej równą 10 mm. Celem tej części badań było zweryfikowanie, czy znacznie mniejsza przestrzeń przymembranowa, o grubości 2 mm, jest wystarczająca do efektywnego prowadzenia procesu zateżania roztworu pektyny techniką wymuszonej osmozy. Zmniejszenie grubości przestrzeni przymembranowej zaproponowano z dwóch względów. Po pierwsze wzięto pod uwagę, że spowoduje to zmniejszenie pojemności modułu membranowego, co może skutkować wzrostem stopnia zateżenia roztworu. Co więcej, przestrzeń przymembranowa o mniejszej grubości pozwala na upakowanie większej liczby komór roztworów roboczych (FS i DS) w stosie membranowym, którego koncepcję zaproponowano w paragrafie 5.2.1.

Eksperymenty, w tych samych warunkach operacyjnych, przeprowadzono z zastosowaniem modułu membranowego typu SEPA oraz modułu o konstrukcji płytowo-ramowej (tab. 4.2). Moduł typu SEPA był wyposażony w membranę FO z trioctanu celulozy o powierzchni równej 140 cm^2 , czyli 4,375 razy większej niż powierzchnia membrany FO zamontowana w module płytowo-ramowym ($A_m = 32 \text{ cm}^2$). Jako roztwór odbierający zastosowano wodny roztwór NaCl o stężeniu 3 M, natomiast jako roztwór zasilający zastosowano jednoskładnikowy wodny roztwór pektyny wysokometylowanej o stężeniu $2 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$. Jednak ze względu na większą powierzchnię membrany FO, w module typu SEPA stosowano objętości roztworów roboczych (FS i DS) równe $1312,5 \text{ cm}^3$. Stanowi to proporcjonalne zwielenokrotnienie w stosunku do objętości 300 cm^3 FS i DS stosowanych w module płytowo-ramowym. Celem tego zabiegu było zapewnienie jednakowej ilości foulanta (tj. pektyny) w przeliczeniu na metr kwadratowy membrany FO w roztworze zasilającym oraz jednakowej szybkości rozcieńczania roztworu odbierającego podczas procesów

zateżania techniką FO z zastosowaniem modułów obu typów. Warunkiem zakończenia procesów było prowadzenie separacji przez 360 minut.

Porównanie zmiany wartości strumienia wody transportowanej przez membranę w trakcie procesu zateżania roztworu pektyny techniką FO z zastosowaniem modułu płytowo-ramowego i modułu typu SEPA, przedstawiono na rys. 5.10. Szczegóły dotyczące dopasowania linii regresji do danych eksperymentalnych przedstawiono w paragrafie 4.6.1.



Rysunek 5.10. Porównanie zmiany wartości strumienia w trakcie procesu zateżania modelowego roztworu pektyny techniką wymuszonej osmozy z zastosowaniem modułu płytowo-ramowego i modułu typu SEPA

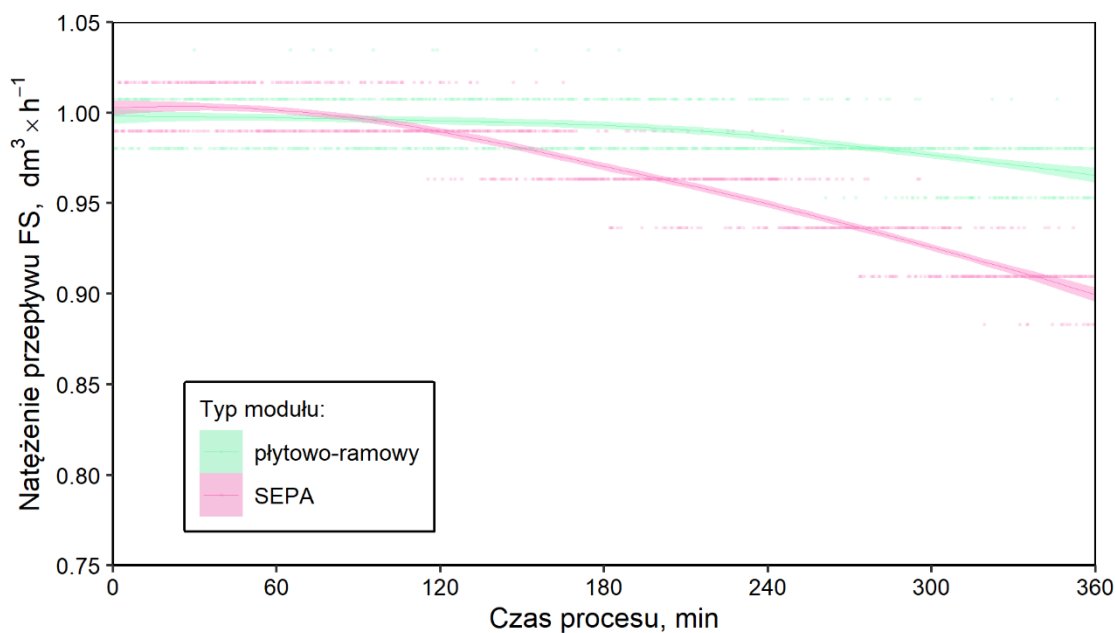
W trakcie procesów zateżania roztworu pektyny techniką wymuszonej osmozy z zastosowaniem modułów obu typów zaobserwowano utratę wydajności, której miarą jest wartość spadku strumienia (FD), wyliczona na podstawie równania (4.8). Wartości strumienia wody dla eksperymentów z zastosowaniem modułu płytowo-ramowego były wyraźnie większe od wartości tożsamego eksperymentu przeprowadzonego z zastosowaniem modułu typu SEPA, w trakcie 360 minut procesu zateżania techniką FO. W przypadku procesu FO z zastosowaniem modułu płytowo-ramowego wartość spadku strumienia permeatu była równa 69,05%. Szczegółowe wyjaśnienie przyczyny oraz zjawisk, które spowodowały utratę wydajności procesu, opisano w paragrafie 5.1.2. Wartość FD zaprezentowana w tej części badań jest większa niż wartość FD pokazana w paragrafie 5.1.2, czego prawdopodobną przyczyną było zmniejszenie natężenia przepływu roztworów roboczych (FS i DS), a co za tym idzie mniej intensywne obmywanie powierzchni membrany FO. Natomiast wartość spadku strumienia w trakcie

procesu zateżania roztworu pektyny techniką FO z zastosowaniem modułu typu SEPA była równa 68,06%, co wskazuje na porównywalny wpływ zjawiska zewnętrznej polaryzacji stężeniowej związanej ze wzrostem stężenia pektyny w warstwie przymembranowej (CECP). Pomimo porównywalnych wartości spadku strumienia (FD), wartość strumienia wody permeującej przez membranę w końcowej fazie procesu (średnia dla 355-360 minuty) była większa i wynosiła $7,55 \pm 0,33 \text{ dm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ w przypadku zateżania roztworu pektyny techniką FO z zastosowaniem modułu płytowo-ramowego, względem $6,43 \pm 0,72 \text{ dm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ dla procesu zateżania z zastosowaniem modułu typu SEPA. Na podstawie zaobserwowanej różnicy stwierdzono, że dalsze prowadzenie procesu zateżania roztworu pektyny (powyżej 360 min) z zastosowaniem modułu płytowo-ramowego przyniosłoby większą korzyść (większa wartość stopnia odbioru wody), niż w przypadku procesu z zastosowaniem modułu typu SEPA.

Efektom większej intensywności zjawisk niekorzystnych w trakcie procesu zateżania roztworu pektyny techniką FO z zastosowaniem modułu typu SEPA był niższy stopień odzysku wody (WR), równy 61,32%, względem WR równego 75,85% w przypadku procesu FO przeprowadzonego z zastosowaniem modułu płytowo-ramowego. Niemniej obliczone wartości stopnia zateżania (CF) roztworu zasilającego różniły się nieznacznie i były równe odpowiednio 2,26 i 2,27. Należy przyjąć, że przyczyną braku zgodności między wartościami WR i CF była pojemność pompy, modułu membranowego oraz orurowania doprowadzającego roztwory robocze (FS i DS). Objętość zateżanego roztworu pektyny obecna we wskazanych elementach układu badawczego nie była brana pod uwagę podczas obliczania stopnia odzysku wody (WR). Opisane zjawisko silniej wpłynęło na proces zateżania techniką FO z zastosowaniem modułu płytowo-ramowego. Przyczyną tego efektu była mniejsza początkowa objętość roztworu zasilającego równa 300 cm^3 , względem objętości początkowej FS równej $1312,5 \text{ cm}^3$ dla procesu FO z zastosowaniem modułu typu SEPA, co znacząco wpłynęło na obniżenie rzeczywistej wartości stopnia zateżenia (CF) w porównaniu z teoretyczną wartością CF. Ten problem został szerzej opisany w paragrafie 5.1.2.

Analizie poddano również zmienność wartości natężenia przepływu roztworu zasilającego podczas procesu zateżania roztworu pektyny techniką wymuszonej osmozy z zastosowaniem modułów obu typów (rys. 5.11). Szczegóły dotyczące dopasowania linii regresji do danych eksperymentalnych przedstawiono w paragrafie 4.6.1. W początkowej fazie procesu FO (od 0 do *ca.* 90 minuty) obie krzywe przebiegają w obszarze *plateau*.

Następnie w obu przypadkach zaobserwowano spadek wartości natężenia przepływu FS, który utrzymywał się aż do końca każdego z procesów FO. Ponadto analiza obu krzywych wskazała, że dynamika spadku natężenia przepływu FS była nieliniowa i rosła wraz z postępowaniem procesu FO. W przypadku zateżnienia roztworu pektyny techniką wymuszonej osmozy z zastosowaniem modułu płytowo-ramowego, spadek natężenia przepływu FS wynosił 3,82% i najpewniej był wynikiem wzrostu lepkości roztworu, spowodowanym wzrostem stężenia pektyny. Natomiast w przypadku procesu zateżnienia techniką FO z zastosowaniem modułu typu SEPA, spadek natężenia przepływu FS był znacznie większy, równy 10,15%. Wynik wskazuje, że warstwa pektyny osadzająca się na powierzchni membrany FO w trakcie procesu zateżnienia w znaczącym stopniu wpływa na przepływ roztworu zasilającego przez przestrzeń przymembranową w komorze roztworu zasilającego. Fakt ten powoduje, że moduł membranowy typu SEPA, w którym grubość przestrzeni przymembranowej była równa 2 mm, nie jest odpowiedni do zateżnienia roztworu pektyny techniką wymuszonej osmozy w zaproponowanych warunkach procesowych. Co więcej, należy wyraźnie zaznaczyć, że dzięki zastosowanej konstrukcji modułu płytowo-ramowego wzrost grubości warstwy pektynowej nie wpłynął na przepływ roztworu zasilającego, co pozwala na przeprowadzenie długotrwałego, stabilnego procesu zateżnienia techniką FO. Bazując na rezultatach przedstawionych w niniejszym paragrafie w dalszych badaniach zdecydowano stosować moduł membranowy z powiększoną przestrzenią przymembranową, równą 10 mm.



Rysunek 5.11. Porównanie zmiany wartości natężenia przepływu roztworu zasilającego w trakcie procesu zateżnienia modelowego roztworu pektyny techniką wymuszonej osmozy z zastosowaniem modułu płytowo-ramowego i modułu typu SEPA; wartości zostały znormalizowane

5.3. Zateżanie rzeczywistych ekstraktów z wytlóków jabłkowych techniką wymuszonej osmozy

Na podstawie wyników analiz zaprezentowanych w podrozdziale 5.1 stwierdzono, że możliwe jest zateżenie jednoskładnikowego modelowego roztworu pektyny techniką wymuszonej osmozy. Przeprowadzone badania pokazały, że możliwe jest usuwanie z powierzchni membrany FO warstwy foulingu powstałej podczas procesu i przywrócenie jej właściwości transportowych. Mając powyższe na uwadze w kolejnej części cyklu badań zweryfikowano możliwości zateżania rzeczywistych ekstraktów z wytlóków jabłkowych techniką wymuszonej osmozy. Ekstrakt z wytlóków jabłkowych, nazywany również *roztworem rzeczywistym pektyny*, przygotowano zgodnie z procedurą opisaną w podrozdziale 4.1. Celem serii eksperymentów była analiza rezultatów procesu zateżania ekstraktu z wytlóków jabłkowych techniką FO po dwóch różnych procedurach wstępnego przygotowania roztworu zasilającego, które miały na celu usunięcie cząstek stałych pozostałych w roztworze po procesie ekstrakcji. Wyniki porównano z rezultatami zateżania modelowego roztworu pektyny techniką FO. Ponadto zbadano efektywność czyszczenia osmotycznego do przywracania właściwości separacyjnych membrany FO po procesie zateżania rzeczywistego ekstraktu z wytlóków jabłkowych. Eksperymenty przeprowadzono z zastosowaniem dwukomorowego modułu płytowo-ramowego, którego specyfikacja znajduje się w podrozdziale 4.2 (tab. 4.2). Zastosowano asymetryczną membranę z trioctanu celulozy (CTA), która była zwrócona warstwą aktywną w kierunku roztworu zasilającego (AL-FS). Charakterystykę membrany z CTA przedstawiono w podrozdziale 4.2 (tab. 4.3). Jako roztwór odbierający stosowano wodny roztwór NaCl o stężeniu 3 M, natomiast jako roztwór zasilający:

- jednoskładnikowy wodny roztwór pektyny wysokometylowanej o stężeniu $2 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ (RM);
- rzeczywisty ekstrakt z wytlóków jabłkowych zawierający pektynę o stężeniu $2 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$, poddany jednoetapowej obróbce wstępnej (filtracji na sicie) (RR(1));
- rzeczywisty ekstrakt z wytlóków jabłkowych zawierający pektynę o stężeniu $2 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$, poddany dwuetapowej obróbce wstępnej (filtracji na sicie oraz wirowaniu) (RR(2)).

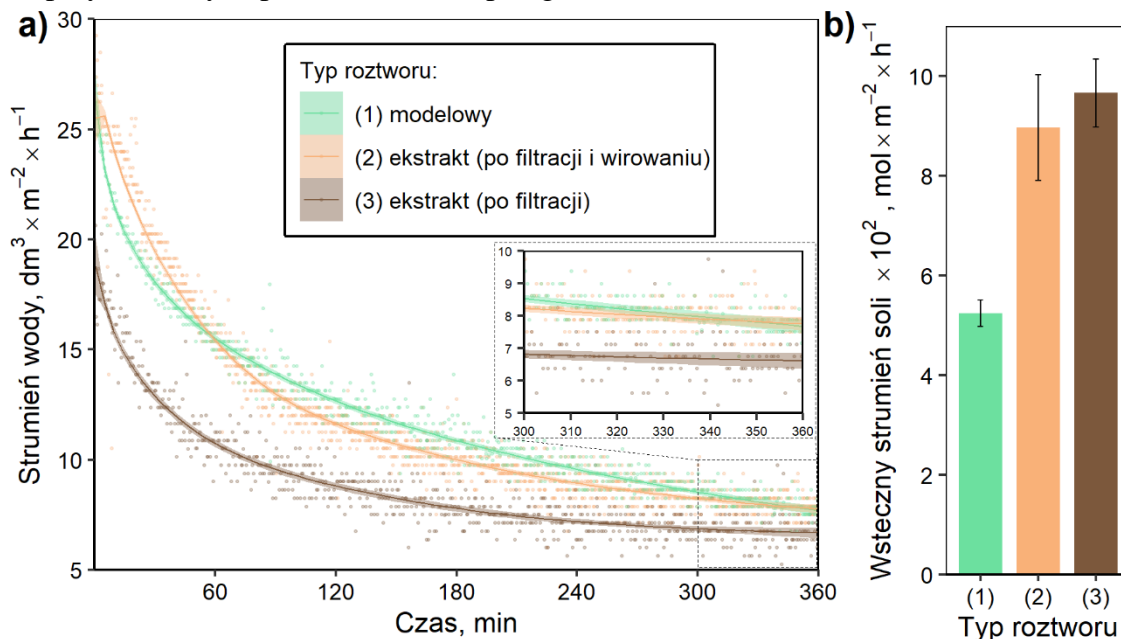
Natężenie przepływu roztworów roboczych (FS i DS) było równe $30 \text{ dm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. Szczegółowe dane dotyczące zastosowanych roztworów, metodyki ich przygotowania

oraz warunków procesowych zateżenia roztworów pektyny techniką wymuszonej osmozy zostały przedstawione w podrozdziałach 4.1 i 4.2. W tej części cyklu badań warunkiem zakończenia był czas procesu zateżenia równy 360 minut.

Najpierw przeprowadzono porównanie procesów zateżenia trzech roztworów zawierających pektynę techniką wymuszonej osmozy: roztworu modelowego, ekstraktu z wytlóków jablkowych po jednym etapie obróbki wstępnej oraz ekstraktu z wytlóków jablkowych po dwóch etapach obróbki wstępnej. W kolejnym kroku sprawdzono możliwość usuwania warstwy blokującej z powierzchni membrany za pomocą procedury czyszczenia osmotycznego. W ostatniej fazie badań przeprowadzono analizę powierzchni membrany FO z warstwą foulingu oraz po zastosowaniu procedury czyszczenia.

5.3.1. Analiza rezultatów procesów

Porównanie zmiany wartości strumienia wody permeującej przez membranę w procesach zateżenia roztworu modelowego (RM) i ekstraktów z wytlóków jablkowych (RR(1) i RR(2)) w zależności od stopnia odzysku wody (WR) przedstawiono na rys. 5.12a. Szczegóły dotyczące dopasowania linii regresji do danych eksperymentalnych przedstawiono w paragrafie 4.6.1.



Rysunek 5.12. Porównanie rezultatów procesów zateżenia FO modelowego roztworu pektyny i rzeczywistych ekstraktów z wytlóków jablkowych z zastosowaniem modułu płytowo-ramowego; a) wartości strumienia wody w funkcji stopnia odzysku wody, b) wartości wstecznego strumienia soli

Podobnie jak w trakcie procesu zateżenia roztworu modelowego pektyny techniką FO, w trakcie obu procesów zateżenia rzeczywistego ekstraktu z wytlóków jablkowych techniką FO zaobserwowano utratę wydajności transportu wody przez membranę FO.

Wartości spadku strumienia (FD) dla procesu zateżania RM oraz RR(2) nie różniły się znacząco i wynosiły odpowiednio 69,56% i 70,72%. Porównywalne wartości FD były spowodowane podobnymi wartościami strumienia wody na początku oraz na końcu wskazanych procesów FO (tab. 5.4). Niższą wydajność początkową strumienia wody permeującej przez membranę zaobserwowano w przypadku zateżania RR(1) techniką FO (rys. 5.12a), co świadczy o znaczącym wpływie nieusuniętych cząstek stałych na ograniczenie transportu wody przez membranę FO. Wartość strumienia na końcu tego procesu zateżania była *ca.* 15% niższa niż średnia wartość dla dwóch wcześniej przedstawionych procesów FO, co przełożyło się na wartość spadku strumienia (FD) równą 63,20%. Podobnie jak w przypadku procesów zateżania roztworu pektyny z zastosowaniem trójkomorowego modułu płytowo-ramowego (paragraf 5.2.1), ze względu na duże różnice w początkowej fazie przebiegu procesu FO, najniższa wartość FD nie wskazała procesu FO, który charakteryzował się największym zateżeniem roztworu zasilającego (tab. 5.4). Pomimo największej wartości spadku strumienia proces zateżania roztworu modelowego oraz proces zateżania rzeczywistego ekstraktu z wycieków jabłkowych po dwuetapowej obróbce wstępnej charakteryzowały się (w przybliżeniu równym) największym stopniem odzysku wody (WR), a co za tym idzie największym stopniem zateżenia (tab. 5.4).

Tabela 5.4. Zestawienie rezultatów procesów zateżania modelowego i rzeczywistych ekstraktów z wycieków jabłkowych z zastosowaniem dwukomorowego modułu płytowo-ramowego

Typ roztworu pektyny (FS)	Spadek strumienia [%] ^a	Końcowy strumień [dm ³ ·m ⁻² ·h ⁻¹] ^b	Stopień odzysku wody [%]	Stopień zateżenia ^c
modelowy (RM)	69,56	7,55±0,33	76,49±0,51	2,10
ekstrakt z wycieków (po filtracji i wirowaniu) (RR(2))	70,72	7,79±0,26	74,62±0,79	2,05
ekstrakt z wycieków (po filtracji) (RR(1))	63,20	6,52±0,21	56,05±1,04	1,56

^a dla wartości średnich początkowego i końcowego strumienia

^b średnia dla 355-360 minuty

^c dla wartości średniej stopnia odzysku wody

Analizie poddano również zmienność wartości strumienia w czasie omawianych procesów zateżenia roztworów pektyny (rys. 5.12a). Obserwacje poczyniono w oparciu o wykresy optymalnego dopasowania wielozmiennej regresji adaptacyjnej z użyciem

funkcji sklepanych (ang. *multivariate adaptive regression spline*, MARS) do wartości strumienia wody permeującej przez membranę FO dla procesów RM, RR(1) i RR(2) (rys. 5.13). Szczegóły dotyczące zastosowanego modelu przedstawiono w paragrafie 4.6.1. Równania opisujące dopasowanie modelu MARS do danych z dokładnością do trzech cyfr znaczących, mają postacie:

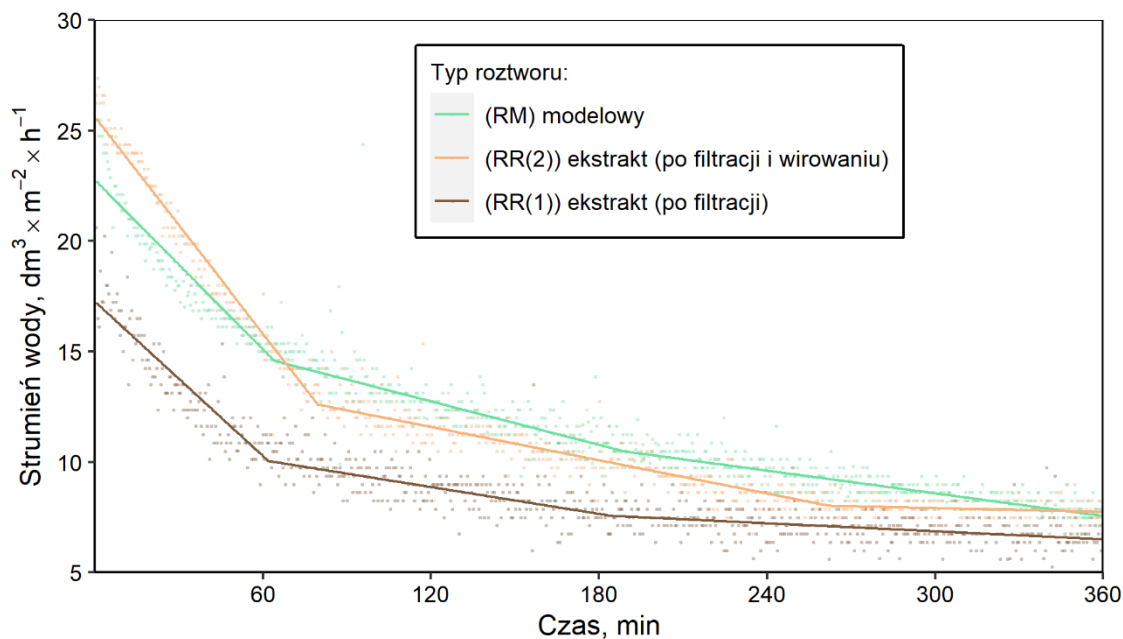
$$J_{RM} = 14,6 + 0,128 \cdot \max(0; 64 - t) - 0,0328 \cdot \max(0; t - 64) + 0,0157 \cdot \max(0; t - 189), \quad (5.1)$$

$$J_{RR(1)} = 10 + 0,116 \cdot \max(0; 62 - t) - 0,0202 \cdot \max(0; t - 62) + 0,0142 \cdot \max(0; t - 185), \quad (5.2)$$

$$J_{RR(2)} = 12,6 + 0,164 \cdot \max(0; 79,5 - t) - 0,0251 \cdot \max(0; t - 79,5) + 0,0222 \cdot \max(0; t - 262), \quad (5.3)$$

w których: J_{RM} – strumień wody dla procesu RM, $J_{RR(1)}$ – strumień wody dla procesu RR(1), $J_{RR(2)}$ – strumień wody dla procesu RR(2), t – czas procesu.

Dla każdej z krzywych zmiany wartości strumienia można wyróżnić maksymalnie trzy fazy procesu: fazę gwałtownego spadku wydajności (etap I), fazę wypłaszczenia krzywej (etap II) i fazę stabilności procesu (etap III). Niemniej długość etapów procesu zateżnienia roztworu pektyny różniła się w zależności od stosowanego roztworu zasilającego.



Rysunek 5.13. Wykres optymalnego dopasowania wielozmiennej regresji adaptacyjnej z użyciem funkcji sklepanych (MARS) do wartości strumienia wody permeującej przez membranę FO w trakcie procesu zateżnienia roztworów pektyny techniką FO

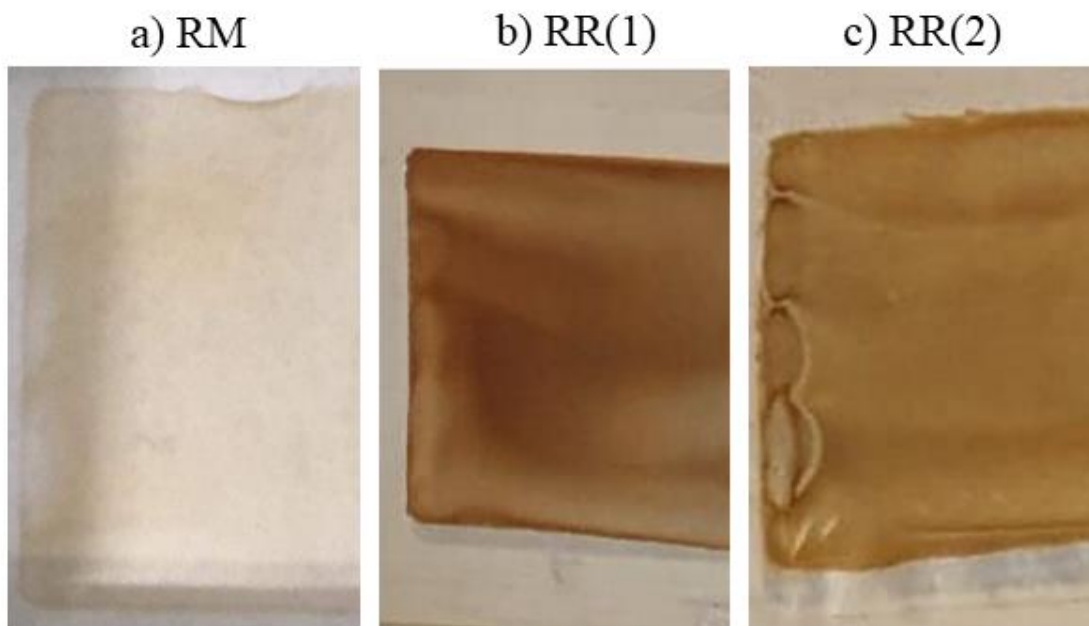
Faza gwałtownej utraty wydajności procesu FO była obserwowalna w przypadku każdego z rozważanych procesów FO. Dla procesu zateżania RM oraz RR(1) etap I trwał *ca.* 60 minut. Natomiast w przypadku procesu zateżania RR(2) faza gwałtownego spadku wartości strumienia wody trwała *ca.* 80 minut. Przy czym, należy zaznaczyć, że krzywe odpowiadające procesom zateżania rzeczywistych ekstraktów z wytlóków jablkowych techniką FO charakteryzowały się bardziej gwałtownym spadkiem strumienia (w przybliżeniu liniowym), względem krzywej dla procesu zateżania roztworu modelowego, która miała łagodniejszy przebieg. Efektem wskazanej różnicy w dynamice utraty wydajności procesu FO był odmienny przebieg krzywych. Do *ca.* 60 minuty procesu najwyższe wartości strumienia wody były osiągnięte dla procesu zateżania RR(2). Natomiast od *ca.* 60 minuty aż do końca procesu, największą wydajnością charakteryzował się proces zateżania RM techniką FO.

Drugim etapem spadku strumienia podczas procesów zateżania roztworu pektyny była faza wypłaszczenia krzywej, w trakcie której krzywe ilustrujące zmianę wartości strumienia w czasie (rys. 5.13) dążą do *plateau*. Zmniejszenie się dynamiki spadku strumienia świadczy o postępującej stabilizacji zjawisk zachodzących wewnątrz modułu membranowego, przy powierzchni membrany FO, takich jak polaryzacja stężeniowa oraz formowanie się warstwy foulingu. Faza wypłaszczenia była widoczna w przypadku każdego z omawianych procesów FO. Dla procesu zateżania roztworu modelowego etap II trwał od *ca.* 60 minuty aż do końca procesu, co stwierdzono na podstawie nachylenia krzywej odpowiadającej temu procesowi na rys. 5.13. Pomimo, że od *ca.* 190 minuty procesu FO dla RM zmienił się współczynnik kierunkowy w modelu MARS, nie można mówić o wejściu procesu w fazę stabilności procesu. W przypadku procesu zateżania FO RR(1) drugi etap spadku strumienia trwał od zakończenia fazy I do *ca.* 190 minuty, a w przypadku RR(2) do *ca.* 260 minuty procesu. Przy czym, dynamika zmian wartości strumienia wody transportowanej przez membranę FO była większa dla procesu zateżania, w którym jako roztwór zasilający zastosowano ekstrakt z wytlóków jablkowych uprzednio poddany dwóm etapom obróbki wstępnej. Odmienność w dynamice spadku strumienia między wskazanymi procesami stwierdzono na podstawie wartości współczynników kierunkowych prostych przy trzecich członach równań (5.2) i (5.3). Zaobserwowany efekt był prawdopodobnie spowodowany różną szybkością rozcieńczania roztworu odbierającego, która była mniejsza w przypadku zateżania FO RR(1). Przyczyną mogło być intensywniejsze zjawisko foulingu w pierwszej fazie

procesu zateżania, a co za tym idzie większe ograniczenie transportu wody przez membranę FO.

Trzecim etapem spadku strumienia podczas procesów zateżania roztworu pektyny techniką wymuszonej osmozy była faza stabilności procesu, w trakcie której masa wody transportowanej przez membranę FO była w przybliżeniu niezmienna w czasie. Przypuszcza się, że w tej fazie procesu FO nie wystąpił przyrost grubości warstwy foulingu na powierzchni membrany FO ani zmiana jej właściwości, a co za tym idzie nie zwiększyły się opory dla przepływu wody. Trzeci etap spadku strumienia został zaobserwowany wyłącznie dla procesów zateżania technika FO, w których jako roztwór zasilający zastosowano rzeczywisty ekstrakt z wyłoków jabłkowych. Natomiast faza stabilności procesu nie wystąpiła w przypadku zateżania modelowego roztworu pektyny, co pozwala przypuszczać o ciągłości zachodzenia zmian właściwości warstwy pektyny odłożonej na powierzchni membrany FO w czasie.

Wskazane różnice w przebiegu krzywych mogły wynikać z różnicy w mechanizmie powstawania warstwy foulingu na powierzchni membrany FO w przypadku procesów zateżania rzeczywistego ekstraktu z wyłoków jabłkowych, względem modelowego roztworu pektyny. Rzeczywisty ekstrakt z wyłoków jabłkowych poza pektyną zawierał również substancje barwne, co jest widoczne na porównaniu zdjęć reprezentatywnych fragmentów wysuszonych membran FO z warstwą foulingu po procesie zateżania (rys. 5.14). Co więcej, jak pokazała Wikiera i współpracownicy [93,240], roztwór powstały w procesie ekstrakcji pektyny z wyłoków jabłkowych z zastosowaniem preparatu enzymatycznego Celluclast 1.5L zawierał ponad 56% kwasu galakturonowego, niewielkie ilości cukrów prostych (<17%) oraz *ca.* 2% białek, z którymi pektyna może tworzyć kompleksy [127]. Niemniej należy zaznaczyć, że podczas procesu FO RR(1) i RR(2) nie nastąpiła permeacja innych niż woda związków chemicznych z komory FS do komory DS, które zidentyfikowano za pomocą analiz HPLC. Osadzenie się innych (niż pektyna) cząsteczek na powierzchni membrany FO mogło wpłynąć na mechanizm oraz intensywność zjawiska foulingu. W przypadku zateżania rzeczywistych ekstraktów z wyłoków jabłkowych techniką FO warstwa foulingu po procesie suszenia zachowywała adhezję do powierzchni membrany FO. Natomiast w przypadku procesu zateżania roztworu modelowego sucha warstwa pektyny była krucha i samoistnie fragmentami odspajała się od powierzchni membrany FO. Przypuszcza się również, że między wskazanymi warstwami foulingu wystąpiła różnica w stopniu żelowania.



Rysunek 5.14. Porównanie zdjęć reprezentatywnych fragmentów warstwy foulingu na powierzchni membrany FO po procesie zateżenia roztworu pektyny przez 360 minut techniką wymuszonej osmozy, gdzie jako roztwór zasilający zastosowano: a) modelowy roztwór pektyny, b) rzeczywisty ekstrakt z wytlóków jablkowych poddany uprzednio filtracji na sicie (RR(1)), b) rzeczywisty ekstrakt z wytlóków jablkowych poddany uprzednio filtracji na sicie oraz wirowaniu (RR(2))

Z całą pewnością pełnego żelowania warstwy pektyny nie należało spodziewać się w przypadku procesu zateżenia rzeczywistego ekstraktu z wytlóków jablkowych po jednoetapowej obróbce wstępnej, co stwierdzono na podstawie wyników badań przedstawionych w podrozdziale 5.1. Co więcej, aby pektyna wysokometylowana żelowała wymagana jest odpowiednia zawartość cukrów prostych w roztworze [44], które dodawane są do preparatów pektynowych w celu ich standaryzacji i zapewnienia wymaganych właściwości. Löfgren i Hermansson [269], prowadząc badania nad wpływem zawartości sacharozy na właściwości mechaniczne żelu pektynowego wykazały, że wraz ze wzrostem zawartości tego cukru, zwiększa się wartość modułu sprężystości żelu G' . Na podstawie przedstawionych obserwacji oraz danych literaturowych stwierdzono, że ze względu na brak wymaganej ilości cukru w przypadku zateżenia ekstraktów z wytlóków jablkowych techniką wymuszonej osmozy na powierzchni membrany FO nie nastąpiło żelowanie warstwy pektyny, a powstała warstwa foulingu przypominała placek filtracyjny.

Pomimo odmiennych mechanizmów procesu blokowania membrany FO, krzywa ilustrująca przebieg procesu zateżenia roztworu modelowego techniką wymuszonej osmozy była zbieżna do krzywej odpowiadającej procesowi FO dla RR(2) (rys. 5.12a). Ponadto oba wskazane procesy zateżenia charakteryzowały się zbliżoną wydajnością

po czasie *ca.* 330 minut. Uzyskany wynik świadczy, że proces FO jednoskładnikowego wodnego roztworu pektyny w dobrym stopniu odzwierciedla zachowanie rzeczywistego ekstraktu z wycieków jabłkowych (po filtracji na sicie i wirowaniu). Można więc przyjąć, że pektyna jest głównym składnikiem powodującym blokowanie powierzchni membrany FO w trakcie procesu zateżenia techniką wymuszonej osmozy, co prowadzi do spadku wartości strumienia.

Odmienne mechanizmy zjawiska foulingu w przypadku procesu zateżenia rzeczywistego ekstraktu z wycieków jabłkowych techniką FO oraz procesu zateżenia modelowego roztworu pektyny miał swoje odzwierciedlenie w wartości wstecznego strumienia soli (RSF). Porównanie wartości RSF przedstawiono na rys. 5.12b. Wartość wstecznego strumienia soli dla procesu zateżenia modelowego roztworu pektyny techniką FO wynosiła $5,24(\pm 0,26) \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$. Natomiast wartości RSF dla procesów zateżenia rzeczywistego ekstraktu z wycieków jabłkowych były równe $9,66(\pm 0,68) \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ i $8,74(\pm 1,55) \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ odpowiednio dla roztworu zasilającego poddanego jednoetapowej i dwuetapowej procedurze obróbki wstępnej. Nie wykazano statystycznie istotnej różnicy między tymi wartościami. Zgodnie z wynikami przedstawionymi przez Wikierę i współpracowników [82] można przyjąć, że pektyna zawarta w ekstrakcie stosowanym w niniejszych badaniach zawierała mniej niż 60% zestryfikowanych grup karboksylowych. Natomiast stopień metylacji pektyny stosowanej do przygotowania roztworów modelowych był równy *ca.* 70% [19]. Różnica ta wskazuje na większą możliwość oddziaływania jonów Na^+ z cząsteczkami kwasu galakturonowego budującymi cząsteczki pektyny w przypadku rzeczywistego ekstraktu z wycieków jabłkowych niż roztworu modelowego pektyny, a co za tym idzie wystąpienia opisanego w paragrafie 5.1.2 zjawiska ekranowania ładunków. Efekt ten wpływa na osłabienie sił odpychania między łańcuchami pektyny i sprzyja ich agregacji [49], co również przemawia za uznaniem pektyny jako główny czynnik powodujący spadek wartości strumienia niezależnie od stosowanego roztworu zasilającego. Co więcej, ze względu na brak lub niepełne żelowanie warstwy pektyny na powierzchni membrany FO, w roztworze zasilającym po procesach FO rzeczywistych ekstraktów z wycieków jabłkowych były obecne jony, które zostały zamknięte wewnątrz struktury 3D żelu pektynowego w przypadku procesu zateżenia roztworu modelowego. Opisane zjawiska również mogły wpłynąć na zmianę mechanizmu powstawania warstwy foulingu podczas

zateżenia rzeczywistych ekstraktów z wyłoków jabłkowych techniką wymuszonej osmozy.

Rozważania przedstawione w tym paragrafie wskazują na konieczność stosowania dwuetapowej obróbki wstępnej (filtracji na sicie i wirowania) rzeczywistego ekstraktu z wyłoków jabłkowych przed poddaniem go procesowi zateżenia techniką wymuszonej osmozy. Ponadto stwierdzono, że pomimo odmiennych mechanizmów blokowania powierzchni membrany FO występuje duże podobieństwo procesu zateżenia modelowego roztworu pektyny oraz rzeczywistego ekstraktu z wyłoków jabłkowych poddanego uprzednio dwóm etapom obróbki wstępnej. Pomimo braku pełnego żelowania warstwy pektyny na powierzchni membrany FO po procesie zateżenia rzeczywistego ekstraktu z wyłoków jabłkowych techniką FO uznano, że osadzanie się cząsteczek pektyny było główną przyczyną ograniczenia transportu wody przez membranę FO. Na tej podstawie stwierdzono, że jednoskładnikowy modelowy roztwór pektyny poprawnie odzwierciedla zachowanie rzeczywistego ekstraktu z wyłoków jabłkowych (poddanego uprzednio zarówno filtracji, jak i wirowaniu) podczas procesu zateżenia techniką wymuszonej osmozy. Mając powyższe na uwadze dalsze badania dotyczące analizy wpływu parametrów procesowych oraz optymalizację procesu zateżenia roztworu pektyny techniką FO przeprowadzono stosując modelowy roztwór pektyny jako roztwór zasilający.

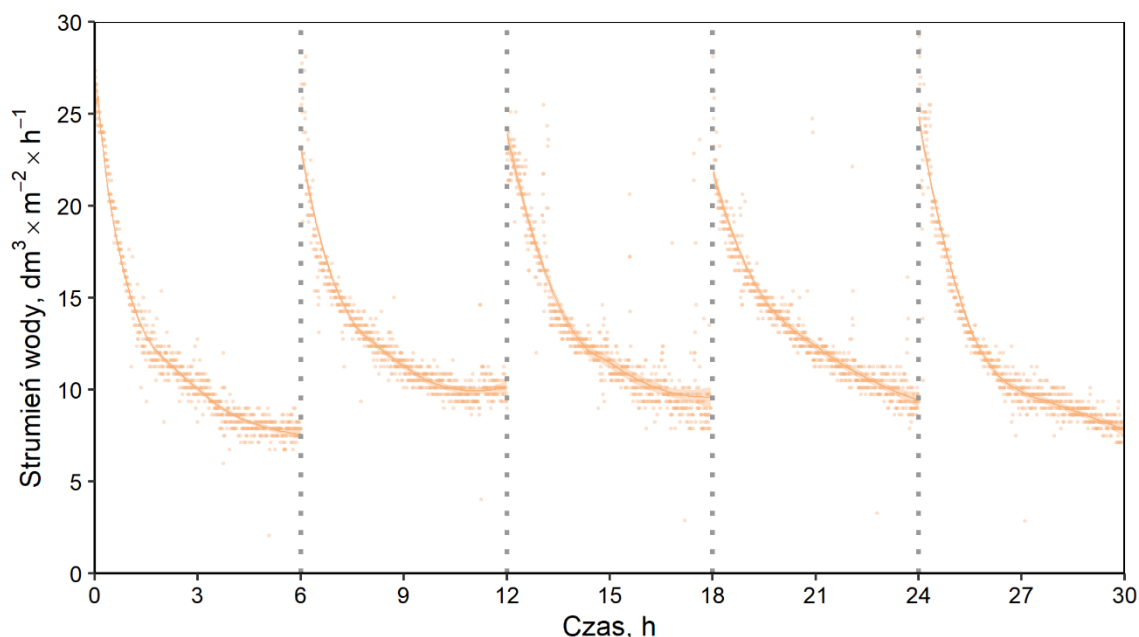
5.3.2. Efektywność procedury usuwania warstwy foulingu z powierzchni membrany FO

Jak pokazano w paragrafie 5.3.1 możliwe jest efektywne zateżenie rzeczywistego ekstraktu z wyłoków jabłkowych techniką wymuszonej osmozy, lecz po uprzednim wstępnym przygotowaniu roztworu – filtracji na sicie i wirowaniu. Niemniej wielokrotne zastosowanie techniki FO do zateżenia ekstraktu w cyklu technologicznym wydzielania pektyny z wyłoków jabłkowych wymaga opracowania skutecznej procedury *in situ* usuwania warstwy foulingu z powierzchni membrany FO. Celem badań opisanych w niniejszym paragrafie było opracowanie metody czyszczenia membrany FO po procesie zateżenia FO rzeczywistego ekstraktu z wyłoków jabłkowych poddanego dwuetapowej procedurze obróbki wstępnej (RR(2)). Zaprojektowano eksperyment, który polegał na 5 następujących po sobie cyklach składających się z procesu zateżenia i procedury czyszczenia membrany FO. Każdorazowo proces zateżenia FO RR(2) trwał

6h, co stanowiło sumarycznie 30h pracy układu. Warstwę foulingu usuwano z zastosowaniem metody wstecznego czyszczenia osmotycznego (ang. *osmotic backflush*, *osmotic backwashing*), którą szczegółowo opisano w podrozdziale 4.2.2. Zmiana sposobu czyszczenia względem procedury opisanej w paragrafie 5.1.3 wymaga dodatkowego wyjaśnienia.

W paragrafie 5.1.3 zaprezentowano metodę czyszczenia fizycznego z zastosowaniem wody dejonizowanej (DI), która była efektywna w usuwaniu warstwy żelowej pektyny z powierzchni membrany FO po procesie zateżenia roztworu modelowego. Jednak w toku analiz stwierdzono, że pomimo odzyskania właściwości separacyjnych membrany FO po 5 kolejnych procesach zateżenia, nie można mieć pewności, co do zasady działania zaproponowanej procedury. Istnieje niebezpieczeństwo, że warstwa foulingu nie była usuwana w trakcie cyrkulacji wody DI, a została rozpuszczona w wodzie DI obecnej w komorze roztworu zasilającego. Taki sposób przywracania właściwości transportowych membrany jest czasochłonny, co wyklucza jego przemysłową aplikację. Z powyżej opisanych powodów oraz ze względu na inny charakter warstwy foulingu powstałej na powierzchni membrany FO podczas procesu zateżenia rzeczywistego ekstraktu z wytlóków jabłkowych oraz procesu zateżenia roztworu modelowego, zaproponowano metodę wstecznego czyszczenia osmotycznego. W pierwszym kroku procesu czyszczenia membrany FO z układu usuwano roztwory robocze (DS i FS), a następnie prowadzono cyrkulację w obiegu zamkniętym. Obieg roztworu odbierającego był wypełniony wodą DI, a obieg roztworu zasilającego wodnym roztworem NaCl. Efektem różnicy w stężeniu soli było wystąpienie gradientu ciśnienia osmotycznego między roztworami rozdzielonymi membraną FO, a w rezultacie transport wody z komory DS do komory FS, czyli w kierunku przeciwnym niż w przypadku prowadzenia procesu zateżenia FO.

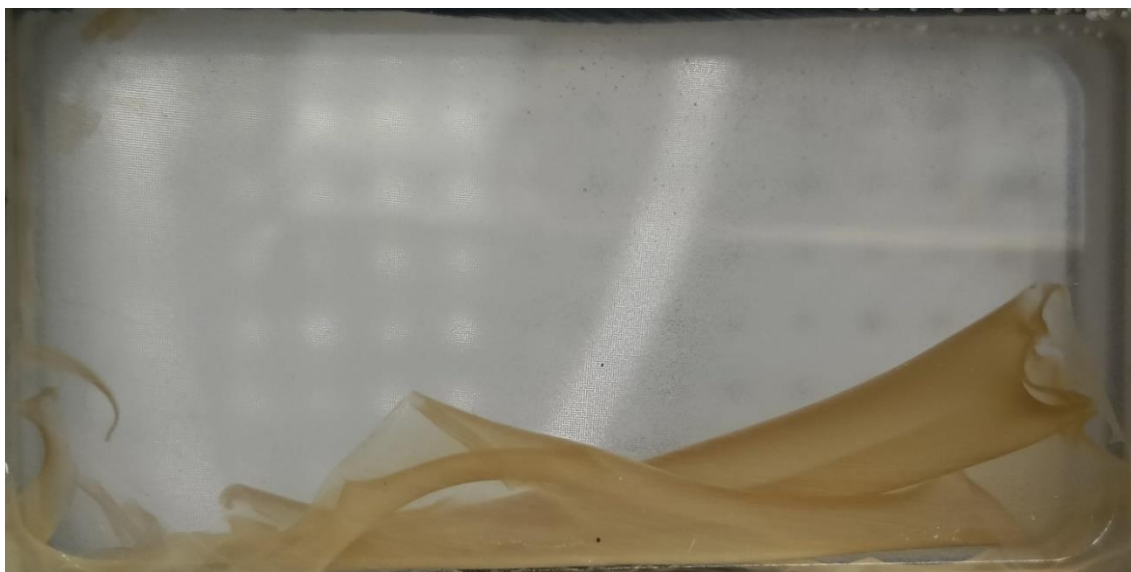
Rezultaty przeprowadzonych 5 cykli procesów zateżenia FO RR(2), po których stosowano metodę wstecznego czyszczenia osmotycznego, zilustrowano na rys. 5.15. Szczegóły dotyczące dopasowania linii regresji do danych eksperymentalnych przedstawiono w paragrafie 4.6.1. Pomimo zauważalnych różnic między początkowymi oraz końcowymi wartościami strumienia wody dla kolejnych procesów FO, nie zaobserwowano spadku zdolności transportowych membrany FO po 30h procesie zateżenia ekstraktu z wytlóków jabłkowych poddanego uprzednio dwuetapowej procedurze obróbki wstępnej. Uśredniona wartość strumienia wody na końcu procesu dla



Rysunek 5.15. Porównanie wartości strumienia wody w funkcji czasu dla pięciu następujących po sobie cykli składających się z procesu zanieczyszczenia FO rzeczywistego ekstraktu z wyłoków jabłkowych i procedury wstecznego czyszczenia osmotycznego

wszystkich 5 procesów zanieczyszczenia RR(2) była równa $8,79(\pm 0,86) \text{ dm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, a uśredniona wartość wstecznego strumienia soli była równa $9,81(\pm 0,58) \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ (po odrzuceniu jednej obserwacji odstającej). Natomiast porównując pierwszy i ostatni proces FO, wartość odzysku strumienia (FR) obliczona na podstawie równania (4.13) wynosiła 101%, co wskazuje na zadowalającą skuteczność zaproponowanej procedury czyszczenia do usuwania warstwy foulingu oraz przywracania pierwotnych właściwości transportowych membrany FO.

Już po 3 minutach od rozpoczęcia procedury wstecznego czyszczenia osmotycznego, które przeprowadzono po procesie zanieczyszczenia FO rzeczywistego ekstraktu z wyłoków jabłkowych, większa część warstwy blokującej została usunięta z powierzchni membrany FO (rys. 5.16). Na podstawie tej obserwacji sądzi się, że zaproponowany czas czyszczenia (30 minut) może zostać znacząco skrócony, co jest szczególnie ważne w kontekście przemysłowej aplikacji techniki FO do zanieczyszczenia roztworu pektyny. Poparciem dla tych przypuszczeń są wyniki badań nad usuwaniem warstwy żelowej alginianu z powierzchni membrany FO wstecznym czyszczeniem osmotycznym zaprezentowane przez Daly i Semião [270]. Według autorów przeprowadzenie tej metody czyszczenia z zastosowaniem roztworu NaCl o stężeniu $0,7 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ przez 1 minutę pozwala na przywrócenie 100% pierwotnej wydajności membrany FO. Co więcej, jak pokazali Lv i współpracownicy [271] na przykładzie



Rysunek 5.16. Zdjęcie wnętrza modułu płytowo-ramowego po 3 minutach od rozpoczęcia procedury wstecznego czyszczenia osmotycznego, które przeprowadzono po procesie zateżenia rzeczywistego ekstraktu z wycieków jablkowych techniką wymuszonej osmozy

zateżenia FO mieszaniny wody i oleju, metoda wstecznego czyszczenia osmotycznego charakteryzowała się ponad 95% efektywnością i została wskazana jako najlepsza strategia do przywracania właściwości transportowych membrany FO z trioctanu celulozy. Cytowani autorzy stwierdzili również, że zastosowana procedura czyszczenia nie wpływa na wzrost wartości wstecznego strumienia soli (RSF) podczas kolejnych procesów zateżenia.

Uzyskane rezultaty pozwalają sądzić, że wsteczne czyszczenie osmotyczne można zastosować jako efektywną i szybką metodę usuwania warstwy foulingu z powierzchni membrany po procesie FO rzeczywistego ekstraktu z wycieków jablkowych. Procedura ta pozwala dodatkowo wykorzystać odpadowy roztwór odbierający NaCl po procesie zateżenia, przed poddaniem go regeneracji.

5.3.3. Analiza zjawiska foulingu membrany FO

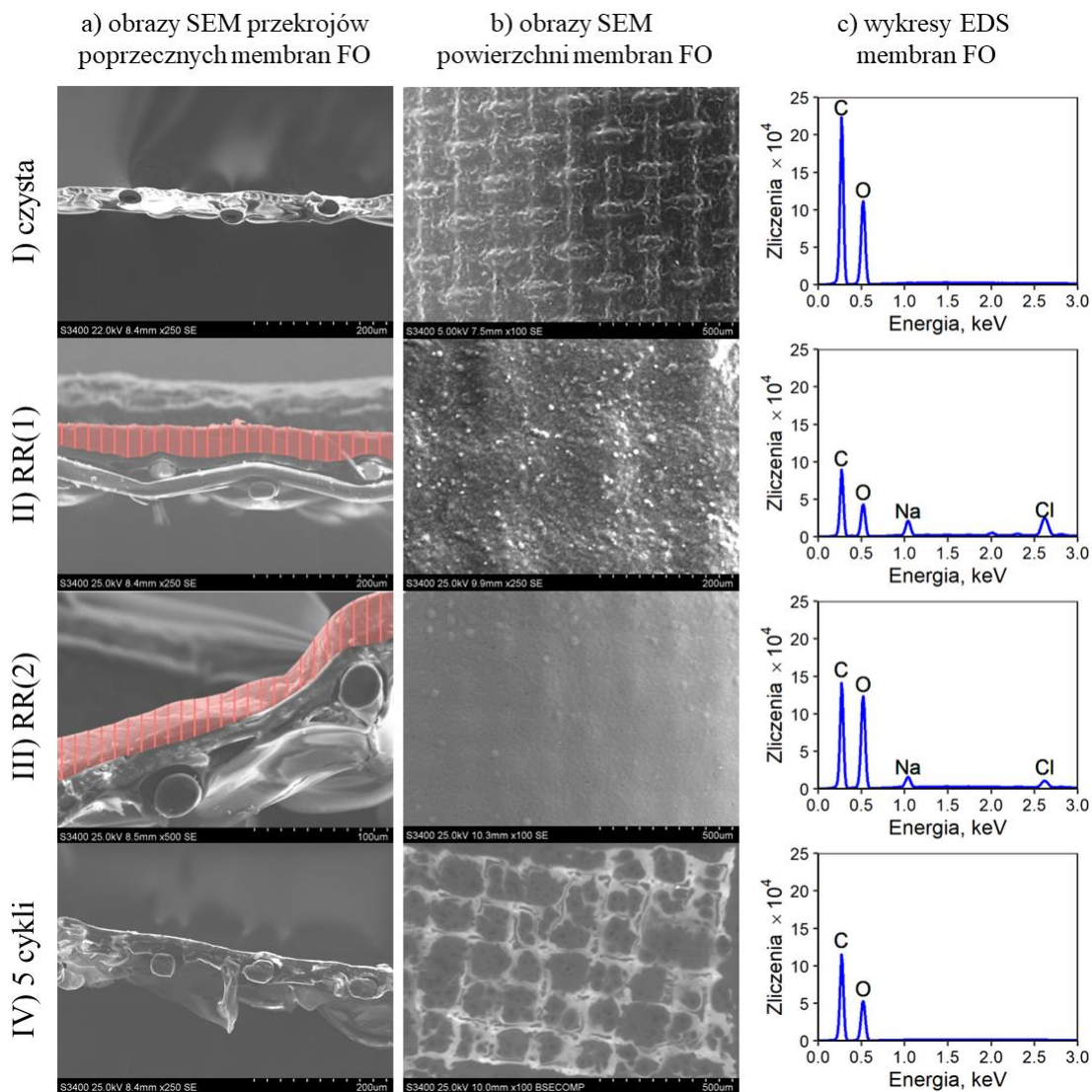
W toku analiz wyników procesów zateżenia roztworów pektyny techniką wymuszonej osmozy stwierdzono, że charakter warstwy foulingu obecnej na powierzchni membrany FO był zależny od zastosowanego roztworu zasilającego. Z tego względu konieczna była kompleksowa analiza powierzchni membrany FO po procesie zateżenia rzeczywistego ekstraktu z wycieków jablkowych, aby uzupełnić rozważania dotyczące procesu FO dla modelowego roztworu pektyny, przedstawione w paragrafie 5.1.4. Ponadto niezbędna była ocena efektywności usuwania warstwy foulingu z zastosowaniem wstecznego czyszczenia osmotycznego po procesie zateżenia ekstraktu

z wyłoków jabłkowych techniką FO. W celu przeprowadzenia kompleksowej analizy powierzchni membrany FO, zastosowano szereg metod badawczych, które pozwoliły na obserwację oraz ilościowy opis zmian topografii, tekstury i morfologii membrany FO. Obrazowanie powierzchni i przekrojów oraz morfologię membrany FO wykonano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (ang. *scanning electron microscope*, SEM). Topografię i teksturę powierzchni membrany FO oceniono z zastosowaniem mikroskopu sił atomowych (ang. *atomic force microscope*, AFM). Swobodną energię powierzchniową (ang. *surface free energy*, SFE) obliczono na podstawie zmierzonych wartości kątów zwilżania powierzchni membrany FO. Szczegółowe informacje dotyczące zastosowanych metod zostały zamieszczone w podrozdziale 4.3. Badaniom z zastosowaniem każdej ze wskazanych metod poddano próbki membran FO:

- przed procesem wymuszonej osmozy (membrana czysta);
- po 360 minutach procesu zatężania techniką FO rzeczywistego ekstraktu z wyłoków jabłkowych zawierającego pektynę o stężeniu $2 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$, uprzednio poddanego jednoetapowej procedurze obróbki wstępnej (filtracji na sicie) (RR(1));
- po 360 minutach procesu zatężania techniką FO rzeczywistego ekstraktu z wyłoków jabłkowych zawierającego pektynę o stężeniu $2 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$, uprzednio poddanego dwuetapowej procedurze obróbki wstępnej (filtracji na sicie i wirowaniu) (RR(2));
- po przeprowadzeniu 5 następujących po sobie cykli składających się z procesu zatężania techniką FO RR(2) oraz procedury wstecznego czyszczenia osmotycznego (szczegóły w podrozdziale 5.3.2).

Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM)

Obrazy zarówno przekrojów poprzecznych, jak i powierzchni membran FO wykonanych techniką skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) zestawiono na rys. 5.17a i 5.17b. Warstwa foulingu powstała w trakcie procesów zatężania FO rzeczywistych ekstraktów z wyłoków jabłkowych (rys. 5.17b I i II) wpłynęła na widoczność charakterystycznej tkanej siatki poliestrowej (ang. *woven mesh*), która stanowiła osnowę zastosowanej membrany z trioctanu celulozy (CTA). Równomierna warstwa osadzonej pektyny oraz brak falistości membrany FO są również widoczne na zdjęciach SEM przekrojów poprzecznych (rys. 5.17a II i III). Opisany efekt nie został zaobserwowany w przypadku zatężania modelowego roztworu pektyny



Rysunek 5.17. Rezultaty badań membran FO po procesach zateżenia techniką FO opisanych w paragrafach 5.3.1 i 5.3.2, wykonanych za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego: a) obrazy SEM przekrojów poprzecznych membran FO; b) obrazy SEM powierzchni membran FO; c) wykresy EDS dla badanych, oznaczenia: RR(1) – membrana FO po procesie zateżenia rzeczywistego ekstraktu z wytlóków jablkowych poddanego jednoetapowej obróbce wstepnej, RR(2) – membrana FO po procesie zateżenia rzeczywistego ekstraktu z wytlóków jablkowych poddanego dwuetapowej obróbce wstepnej, 5 cykli – membrana FO po 5 następujących po sobie cyklach skládających się z procesu zateżenia FO RR(2) i procedury wstecznego czyszczenia osmotycznego

techniką FO (rys. 5.5b III). Przyczyną tej różnicy była znacząco grubsza warstwa foulingu osadzona na powierzchni membran FO w przypadku zateżenia rzeczywistych ekstraktów z wytlóków jablkowych (rys. 5.17a II i III) względem zateżenia roztworu modelowego pektyny (rys. 5.5a III). Ponadto należy zaznaczyć, że w przypadku obu procesów (RR(1) i RR(2)) wartości stopnia odzysku wody (WR) były wyraźnie różne. Dla membrany FO po procesie zateżenia ekstraktu z wytlóków jablkowych poddanego jednoetapowej obróbce wstepnej wartość WR była równa 56,05% a grubość warstwy foulingu wynosiła *ca.* 45 μm . Natomiast dla analogicznego procesu, w którym jako

roztwór zasilający zastosowano rzeczywisty ekstrakt z wyłoków jabłkowych poddany uprzednio dwuetapowej obróbce wstępnej wartość $WR = 74,62\%$, a grubość warstwy foulingu $23,5 \mu\text{m}$. Zmierzone grubości były więc odpowiednio ponad 2 i *ca.* 1,18 razy większe niż dla warstwy foulingu powstałej po procesie zatężania modelowego roztworu pektyny techniką FO, dla którego $WR = 60\%$.

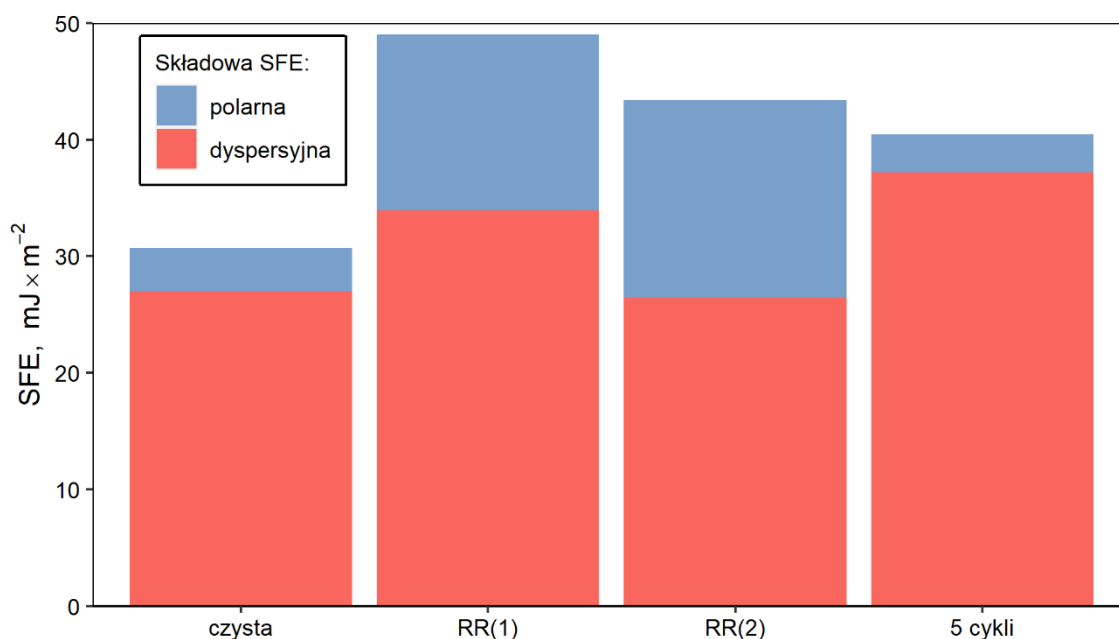
Na zdjęciach SEM przekrojów poprzecznych czystej membrany FO (rys. 5.17a I) i membrany po cyklu pięciu następujących po sobie procesów zatężania FO RR(2) i procedurze czyszczenia (rys. 5.17a IV) nie widać wyraźnych różnic. Ta obserwacja potwierdza efektywność usuwania warstwy foulingu metodą wstecznego czyszczenia osmotycznego. Tak więc uzyskane wyniki pozwalają sądzić, że możliwe jest wielokrotne zatężanie techniką FO rzeczywistego ekstraktu z wyłoków jabłkowych z zastosowaniem tej samej membrany FO.

Skład pierwiastkowy, wyznaczony techniką EDS dla membran FO po procesach zatężania rzeczywistych ekstraktów z wyłoków jabłkowych (rys. 5.17c II i III) wskazuje, że na powierzchni membrany znajdowały się śladowe ilości sodu i chloru. Obecność tych pierwiastków jest efektem dyfuzji jonów Na^+ i Cl^- zgodnie z gradientem stężenia soli, z roztworu odbierającego do roztworu zasilającego. Ze względu na wysokie lokalne stężenie jonów w warstwie przymembranowej po stronie FS nastąpiła krystalizacja NaCl na powierzchni membrany. Natomiast obecności atomów sodu i chloru nie zaobserwowano w przypadku czystej membrany FO oraz membrany, która została poddana pięciu cyklom następujących po sobie procesów zatężania FO RR(2) oraz wstecznego czyszczenia osmotycznego. Na wykresach ilustrujących wyniki analizy EDS dla tych membran (rys. 5.17c I i IV) widoczne są wyłącznie piki odpowiadające atomom węgla i tlenu, które są budulcem membran FO z trioctanu celulozy, zastosowanych w trakcie badań. Otrzymane rezultaty potwierdzają efektywność usuwania warstwy pektyny oraz kryształów NaCl z zastosowaniem zaproponowanej procedury czyszczenia.

Interpretacja obrazów SEM oraz wyników badań EDS potwierdziła przypuszczenie dotyczące odmiennego charakteru warstwy foulingu powstałego po procesie zatężania techniką FO rzeczywistych ekstraktów z wyłoków jabłkowych oraz po procesie zatężania roztworu modelowego pektyny. Na podstawie przeprowadzonych analiz można również stwierdzić, że zaproponowana procedura wstecznego czyszczenia osmotycznego jest efektywna w usuwaniu nie tylko warstwy foulingu, ale również kryształów NaCl z powierzchni membrany FO.

Swobodna energia powierzchniowa (SFE)

Analizę oddziaływań między powierzchnią membrany FO a warstwą foulingu powstałą w trakcie procesów zateżania FO rzeczywistych ekstraktów z wyłoków jabłkowych przeprowadzono w oparciu o obliczone wartości swobodnej energii powierzchniowej (ang. *surface free energy*, SFE). Wartości składowych SFE oddziaływań polarnych i niepolarnych (dyspersyjnych) pokazano na rys. 5.18 oraz tab. 5.5. Analogiczna analiza dla membran FO po procesie zateżania modelowego roztworu pektyny techniką FO została przedstawiona w paragrafie 5.1.4.



Rysunek 5.18. Porównanie obliczonych wartości swobodnej energii powierzchniowej z podziałem na składową dyspersyjną i składową polarną, oznaczenia: RR(1) – membrana FO po procesie zateżania rzeczywistego ekstraktu z wyłoków jabłkowych poddanego jednoetapowej obróbce wstępnej, RR(2) – membrana FO po procesie zateżania rzeczywistego ekstraktu z wyłoków jabłkowych poddanego dwuetapowej obróbce wstępnej, 5 cykli – membrana FO po 5 następujących po sobie cyklach składających się z procesu zateżania FO RR(2) i procedury wstecznego czyszczenia osmotycznego

Swobodna energia powierzchniowa była najniższa dla czystej membrany FO i wynosiła $30,69 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$, z czego *ca.* 12% stanowiła składowa polarna. Natomiast znacząco wyższe wartości SFE obliczono dla membran FO po procesach zateżania rzeczywistych ekstraktów z wyłoków jabłkowych techniką wymuszonej osmozy. W przypadku tych membran FO udział składowej polarnej SFE był porównywalny (tab 6.5) i stanowił *ca.* 31% i *ca.* 39% całkowitej swobodnej energii powierzchniowej obliczonej odpowiednio dla powierzchni membrany FO po procesie zateżania ekstraktu z wyłoków po jednoetapowej i dwuetapowej obróbce wstępnej. Niemniej składowe niepolarne dla tych membran FO różniły się. Wzrost wartości składowej polarnej

świadczy o zwiększeniu sumy sił wiązań wodorowych, indukcji i oddziaływań kwasowo-zasadowych. Odmienne obserwacje przedstawiono w analizie zmian wartości SFE dla membran FO po procesach zateżania modelowego roztworu pektyny techniką FO (paragraf 5.1.4), co udowadnia hipotezę o różnicy w procesie powstawania warstwy foulingu dla roztworu modelowego pektyny i rzeczywistego ekstraktu z wyłoków jabłkowych.

Tabela 5.5. Zestawienie wartości zmierzonych kątów zwilżania powierzchni oraz obliczonych wartości swobodnej energii powierzchniowej wraz z jej składowymi dla membran FO po zateżaniu rzeczywistego ekstraktu z wyłoków jabłkowych techniką wymuszonej osmozy, oznaczenia: RR(1) – membrana FO po procesie zateżania rzeczywistego ekstraktu z wyłoków jabłkowych poddanego jednoetapowej obróbce wstępnej, RR(2) – membrana FO po procesie zateżania rzeczywistego ekstraktu z wyłoków jabłkowych poddanego dwuetapowej obróbce wstępnej, 5 cykli – membrana FO po 5 następujących po sobie cyklach składających się z procesu zateżania FO RR(2) i procedury wstecznego czyszczenia osmotycznego

Membrana	Zmierzona wartość kąta zwilżania dla:		SFE [mJ·m ⁻²]	Składowa SFE [mJ·m ⁻²]	
	wody	dijodometanu		dyspersyjna	polarna
czysta	87,45±2,11	62,78±1,75	30,69	26,98	3,72
RR(1)	59,39±9,25	50,60±3,12	49,02	33,94	15,08
RR(2)	62,13±4,73	63,68±0,81	43,41	26,46	16,95
5 cykli	82,15±1,88	44,67±3,59	40,45	37,19	3,26

Pomimo, że dla membrany FO po 5 następujących po sobie cyklach składających się z procesu zateżania techniką FO RR(2) i procedury wstecznego czyszczenia osmotycznego wartość SFE była wyższa niż w przypadku czystej membrany FO, proporcje między wartością składowej niepolarną i polarną zostały zachowane. Powodem różnicy w wartości swobodnej energii powierzchniowej była duża wartość składowej dyspersyjnej, pomimo zastosowania procedury czyszczenia membrany FO. Podobny efekt zaobserwowano dla membran FO po procesach zateżania modelowego roztworu pektyny techniką wymuszonej osmozy (paragraf 5.1.4). Wartość składowej dyspersyjnej nie wróciła do pierwotnego poziomu, tj. wartości obliczonej dla czystej membrany, niezależnie od zastosowanej metody usuwania warstwy pektyny z powierzchni membrany FO. Niemniej przywrócenie proporcji między składową polarną i niepolarną było zadowalającym efektem zastosowania zaproponowanej procedury czyszczenia membrany FO.

Podobnie jak analiza obrazów SEM, tak rozważania dotyczące zmiany wartości swobodnej energii powierzchniowej pod wpływem osadzania się warstwy foulingu powstałej podczas procesu zateżania FO ekstraktów z wyłoków jabłkowych

potwierdzają przypuszczenia o odmiennym charakterze warstwy foulingu w przypadku procesu zatężania modelowego roztworu pektyny i rzeczywistych ekstraktów z wyłoków jabłkowych.

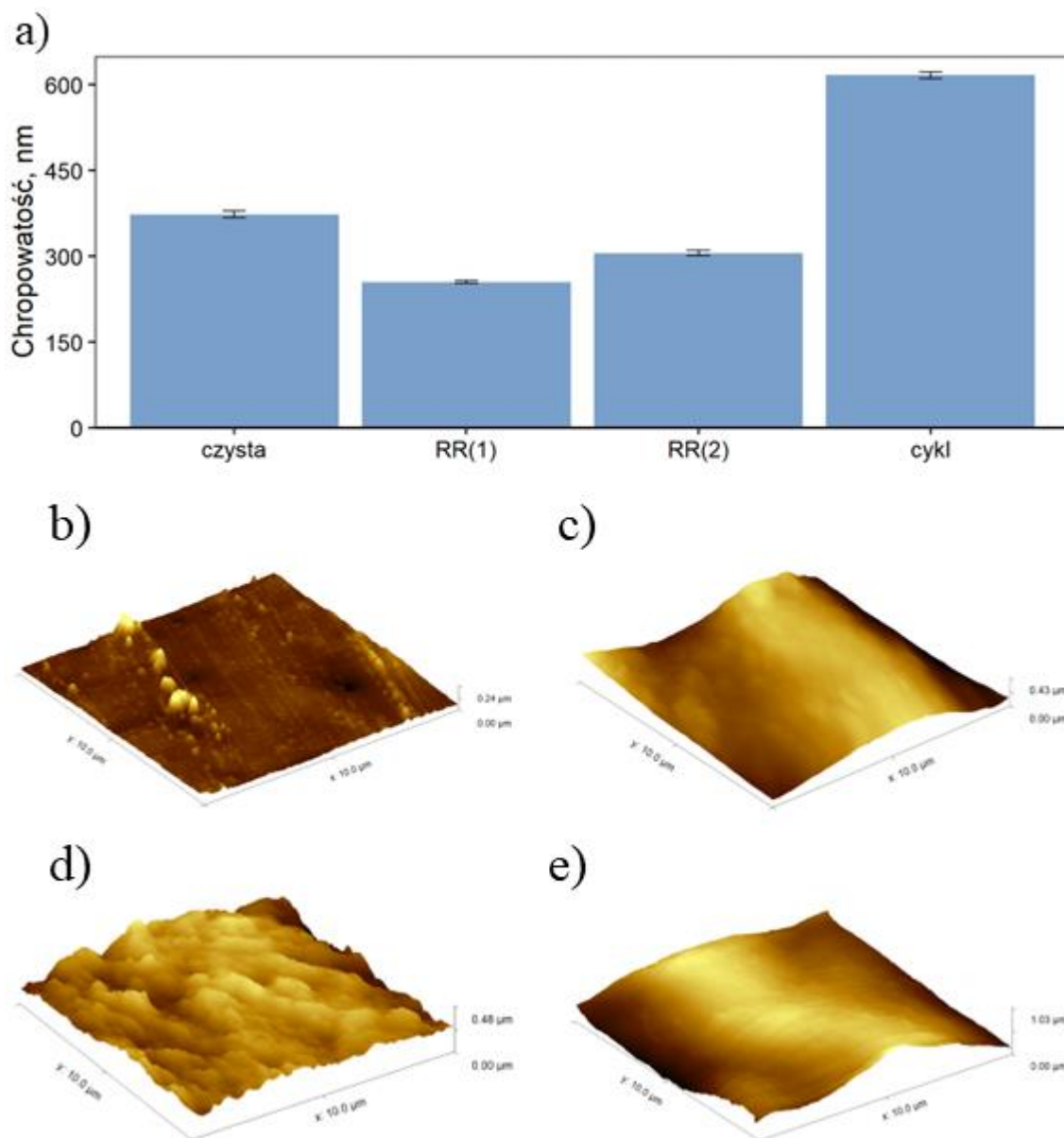
Mikroskopia sił atomowych (AFM)

Analizie poddano również topologię i teksturę membran FO po procesach zatężania rzeczywistego ekstraktu z wyłoków jabłkowych techniką wymuszonej osmozy. Badania wykonano z zastosowaniem mikroskopii sił atomowych (ang. *atomic force microscopy*, AFM). Możliwość zmierzenia chropowatości (R_a) powierzchni membrany FO z osadzoną warstwą foulingu za pomocą techniki AFM sama w sobie świadczy o różnicach w zjawisku foulingu między procesem FO dla roztworu modelowego i rzeczywistych ekstraktów z wyłoków jabłkowych. Realizacja takiego badania nie była możliwa dla membrany FO z warstwą pektyny po procesie zatężania roztworu modelowego techniką FO z powodu niestabilności warstwy foulingu.

W przypadku obu membran po procesach zatężania rzeczywistego ekstraktu z wyłoków jabłkowych techniką FO odnotowano niższą wartość chropowatości powierzchni niż dla czystej membrany (rys. 5.19a). Poczyniona obserwacja potwierdza rezultaty analiz obrazów wykonanych techniką SEM. W trakcie procesów zatężania rzeczywistych ekstraktów z wyłoków jabłkowych na powierzchni membrany FO powstała równomierna warstwa foulingu. Należy zaznaczyć, że spadek chropowatości nie został zaobserwowany w przypadku zatężania modelowego roztworu pektyny techniką wymuszonej osmozy (rys. 5.6a), niezależnie od grubości warstwy foulingu na powierzchni membrany FO. Chropowatość jest więc kolejnym parametrem wskazującym na odmienny charakter warstwy pektyny po procesie FO dla roztworów modelowych pektyny i rzeczywistych ekstraktów z wyłoków jabłkowych.

Chropowatość membrany FO po 5 następujących po sobie cyklach składających się z procesu FO zatężania rzeczywistego ekstraktu z wyłoków jabłkowych poddanego dwuetapowej obróbce wstępnej i procedury wstecznego czyszczenia osmotycznego była znacząco większa od wartości R_a zmierzonej dla czystej membrany FO. Podobny efekt zaobserwowano w przypadku membran FO po 5 następujących po sobie cyklach składających się z: procesu zatężania roztworu modelowego techniką FO, procedury czyszczenia fizycznego wodą dejonizowaną oraz procesu referencyjnego FO (paragraf 5.1.4). Pomimo braku wpływu zastosowanych procedur na strumień wody permeującej przez membranę oraz wsteczny strumień soli, wartość chropowatości nie wróciła

do pierwotnego poziomu, tj. zmierzonego dla czystej membrany. Efekt ten był niezależny od rodzaju zateżanego roztworu zasilającego techniką FO oraz zastosowanej metody usuwania warstwy pektyny z powierzchni membrany FO.



Rysunek 5.19. Rezultaty badań membran FO po procesach zateżania techniką FO opisanych w paragrafach 5.3.1 i 5.3.2, wykonanych za pomocą mikroskopu sił atomowych: a) wykres słupkowy ilustrujący wartości chropowości powierzchni badanych membran FO, b) obraz 3D powierzchni czystej membrany FO, c) obraz 3D powierzchni membrany FO po procesie zateżania rzeczywistego ekstraktu z wytlóków jablkowych poddanego jednoetapowej obróbce wstępnej d) obraz 3D powierzchni membrany FO po procesie zateżania rzeczywistego ekstraktu z wytlóków jablkowych poddanego dwuetapowej obróbce wstępnej e) obraz 3D powierzchni membrany FO po 5 następujących po sobie cyklach składających się z procesu zateżania FO RR(2) i procedury wstecznego czyszczenia osmotycznego

Przedstawione w tym paragrafie analizy wskazują na zmiany w morfologii, swobodnej energii powierzchniowej i chropowości membrany FO, spowodowane przeprowadzonymi procesami zateżania rzeczywistych ekstraktów z wytlóków

jabłkowych techniką wymuszonej osmozy oraz wstecznym czyszczeniem osmotycznym. Niemniej jednak efekty obserwowane w mikroskali nie znalazły swojego odzwierciedlenia w skali makro. Nie odnotowano ani spadku wydajności następujących po sobie procesów zatężania techniką FO, ani znaczącego rozrzutu wartości wstecznego strumienia soli, co wskazuje na efektywność zaproponowanej procedury wstecznego czyszczenia osmotycznego oraz możliwość wielokrotnego stosowania tej samej membrany FO.

5.4. Analiza wpływu parametrów procesowych na proces zatężania wodnych roztworów pektyny techniką wymuszonej osmozy

Kolejnym etapem cyklu badań była analiza wpływu parametrów początkowych na rezultaty procesu zatężania wodnych roztworów pektyny techniką wymuszonej osmozy. W celu poznania głównych efektów (ang. *main effects*) oraz ustalenia potencjalnych interakcji między parametrami (ang. *interaction effect*), strategię wykonywanych doświadczeń przygotowano zgodnie z planem eksperymentalnym Boxa-Behnkena. Pod uwagę wzięto 5 zmiennych niezależnych (czynników) na 3 poziomach, co z uwzględnieniem 9 punktów centralnych (ang. *center points*) wymagało wykonania 49 eksperymentów zatężania roztworu pektyny. Szczegółowy opis zastosowanej metody znajduje się w podrozdziale 4.6. Zastosowanie planu eksperymentalnego Boxa-Behnkena pozwoliło ograniczyć liczbę procesów zatężania roztworu pektyny niezbędnych do kompleksowej analizy wpływu wybranych parametrów procesowych. Jednocześnie, zastosowane podejście umożliwiło detekcję interakcji między badanymi czynnikami, na co nie pozwala badanie wpływu każdej zmiennej niezależnej po kolei.

Jak wspomniano w podrozdziale 2.2.4, na proces wymuszonej osmozy wpływ mają: właściwości roztworów roboczych (FS i DS), cechy membrany FO, geometria i budowa modułu membranowego oraz warunki procesowe. Zrezygnowano z analizy wpływu orientacji membrany FO w module membranowym i zastosowano *a priori* konfigurację AL-FS, biorąc pod uwagę, że w konfiguracji AL-DS polisacharydy obecne w roztworze zasilającym mogą przyczyniać się do powstania nieodwracalnego foulingu membrany [180]. Pomimo, że istnieją alternatywne membrany FO odpowiednie dla procesu zatężania techniką FO względem membrany z trioctanu celulozy

(podrozdział 2.2.2), rozwiązania te nie są dostępne w postaci membran płaskich, co utrudniłoby porównanie. Natomiast możliwość i kierunki badania wpływu geometrii i budowy modułu membranowego na proces FO roztworu pektyny zostały zasygnalizowane w podrozdziale 5.2. Mając na uwadze powyższe względy w niniejszym podrozdziale przedstawiono analizę wpływu jedynie warunków procesowych. Wyselekcjonowane czynniki zestawiono w tab. 5.6.

Tabela 5.6. Zestawienie parametrów procesu zateżania roztworu pektyny techniką FO, które zostały poddane analizie

Oznaczenie parametru procesowego	Parametr procesowy	Jednostka	Wartość rzeczywista odpowiadająca danemu poziomowi czynnika		
			-1	0	1
Czynnik A	typ soli stosowanej w roztworze odbierającym	nd.	CaCl ₂	NaCl	MgCl ₂
Czynnik B	natężenie przepływu roztworów roboczych (FS i DS)	[dm ³ ·h ⁻¹]	20	25	30
Czynnik C	początkowa objętość roztworu odbierającego	[cm ³]	100	300	500
Czynnik D	początkowe stężenie pektyny w roztworze zasilającym	[g·dm ⁻³]	1	2	3
Czynnik E	początkowe stężenie soli w roztworze odbierającym	[mol·dm ⁻³]	2	3	4

Zastosowanie różnych typów soli chlorkowych w roztworze odbierającym miało na celu zbadanie wpływu kationów (zdolnych do oddziaływania z pektyną) na warstwę foulingu osadzoną na powierzchni membrany podczas procesów zateżania FO. Badanie efektów wywołanych zmianą natężenia przepływu roztworów roboczych (FS i DS) podczas procesu FO było poparte przypuszczeniem o wpływie szybkości przepływu roztworów wewnątrz modułu membranowego na intensywność zjawisk polaryzacji stężeniowej oraz foulingu. Analizę początkowej objętości roztworu odbierającego podjęto na podstawie założenia o jej znaczącym wpływie na szybkość rozcieńczania DS podczas procesu zateżania, a co za tym idzie, na efektywną różnicę ciśnienia osmotycznego między roztworami rozdzielonymi membraną. Natomiast znajomość efektów wywołanych zmianą początkowego stężenia pektyny w roztworze zasilającym miała pozwolić na interpretację wpływu ilości foulanta na rezultaty procesu FO, przy czym wartość początkowego stężenia soli w roztworze odbierającym należy interpretować jako początkową siłę napędową procesu zateżania.

Jako zmienne zależne wybrano trzy odpowiedzi, których analiza służyła porównaniu procesów FO opisanych we wcześniejszych rozdziałach. Należą do nich:

- końcowy² strumień wody permeującej przez membranę FO, który należy interpretować jako potencjał danego procesu do dalszego odbioru wody;
- stopień zateżenia roztworu zasilającego, który określa efektywność procesu separacji techniką FO;
- wsteczny strumień soli, który określa szybkość zanieczyszczania roztworu zasilającego jonami migrującymi z roztworu odbierającego.

Procesy zateżania FO prowadzono z zastosowaniem dwukomorowego modułu płytowo-ramowego, którego specyfikacja znajduje się w podrozdziale 4.2 (tab. 4.2). Z uwagi na brak znaczących różnic w wynikach zateżania FO modelowych roztworów pektyny i rzeczywistych ekstraktów z wyłoków jabłkowych (podrozdział 5.3), analizę wpływu parametrów procesowych przeprowadzono z zastosowaniem jednoskładnikowych modelowych roztworów pektyny jako roztworów zasilających. Warunkiem zakończenia procesów było prowadzenie separacji przez 360 minut.

5.4.1. Główne efekty czynników

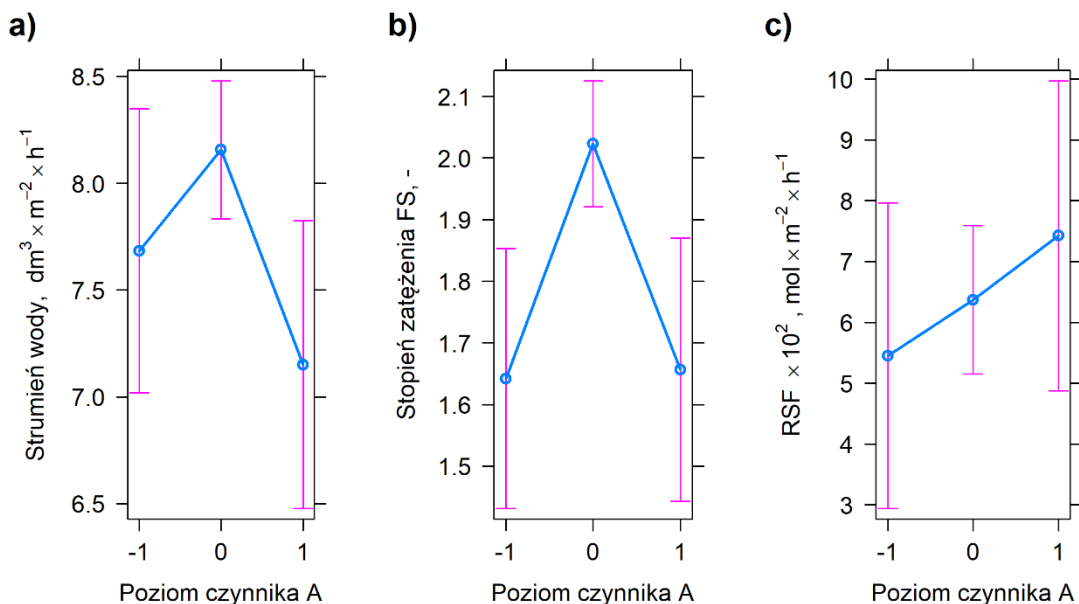
Na podstawie danych eksperymentalnych z 49 procesów zateżania modelowego roztworu pektyny techniką FO obliczono wartości głównych efektów zmiany poziomów parametrów procesowych (zmiennych niezależnych, czynników) wskazanych w tab. 5.6 na wybrane zmienne zależne (odpowiedzi). Wartość głównego efektu informuje jak zmiana poziomu jednej zmiennej niezależnej wpływa na średnią zmianę wartości wybranej zmiennej zależnej [272]. Istotność wpływu czynników została oceniona na podstawie analizy wariancji (ang. *analysis of variance*, ANOVA) przy założonym poziomie istotności α równym 0,05.

Wpływ typu soli w roztworze odbierającym

Pierwszym krokiem była analiza wpływu typu soli w roztworze odbierającym (czynnik A) na rezultaty procesu zateżania roztworu pektyny techniką FO. Był to jedyny badany parametr, który przyjmował wartości w skali nominalnej. Czynnik A został rozważony na trzech poziomach: CaCl_2 (-1), NaCl (0) i MgCl_2 (+1). Wybór chlorków metali dwuwartościowych jako DS był podyktowany doniesieniami literaturowymi

² średnia dla pomiarów zebranych między 355 a 360 minutą procesu

wskazującymi na większe ciśnienia osmotyczne ich wodnych roztworów oraz zmniejszenie wartości wstecznego strumienia soli podczas procesów zateżenia FO z zastosowaniem tych soli względem procesów z zastosowaniem NaCl jako DS [130]. Wyniki wpływu typu soli na strumień wody permeującej przez membranę w końcowej fazie procesu FO, stopień zateżenia roztworu zasilającego oraz wsteczny strumień soli przedstawiono na rys. 5.20.



Rysunek 5.20. Zestawienie wykresów ilustrujących wpływ typu soli w roztworze odbierającym (czynnik A) na wyniki procesu zateżenia modelowego roztworu pektyny techniką FO, oznaczenia: poziom -1 odpowiada procesom z zastosowaniem roztworu CaCl_2 jako DS, poziom 0 odpowiada procesom z zastosowaniem roztworu NaCl jako DS, poziom +1 odpowiada zastosowaniu MgCl_2 jako DS

Pomimo obserwowanej różnicy w średnich wartościach każdej z rozważanych odpowiedzi w zależności od typu zastosowanej soli (rys. 5.20), statystycznie istotny wpływ (p -wartość $< 0,001$) zmierzono wyłącznie w przypadku stopnia zateżenia (CF). Największa średnia wartość CF (rys. 5.20b) została obliczona dla procesu FO z zastosowaniem roztworu NaCl (poziom 0) jako roztworu odbierającego i różniła się statystycznie znacząco od CF dla procesów FO z zastosowaniem roztworów soli dwuwartościowych jako DS. Stopień zateżenia w procesach FO z zastosowaniem CaCl_2 i MgCl_2 (poziomy -1 i +1) był wyraźnie mniejszy, co było związane z mniejszym stopniem odbioru wody, pomimo znacznie większego ciśnienia osmotycznego tych roztworów niż dla roztworu NaCl (tab. 5.7). Prawdopodobną przyczyną różnicy w średniej wartości CF była interakcja jonów dwuwartościowych (które przepiermeowały wstecznie przez membranę z DS do FS) z cząsteczkami pektyny, co mogło doprowadzić do intensyfikacji żelowania warstwy pektyny na powierzchni membrany FO, wzrostu oporów transportu wody i gwałtownego spadku strumienia w trakcie procesów

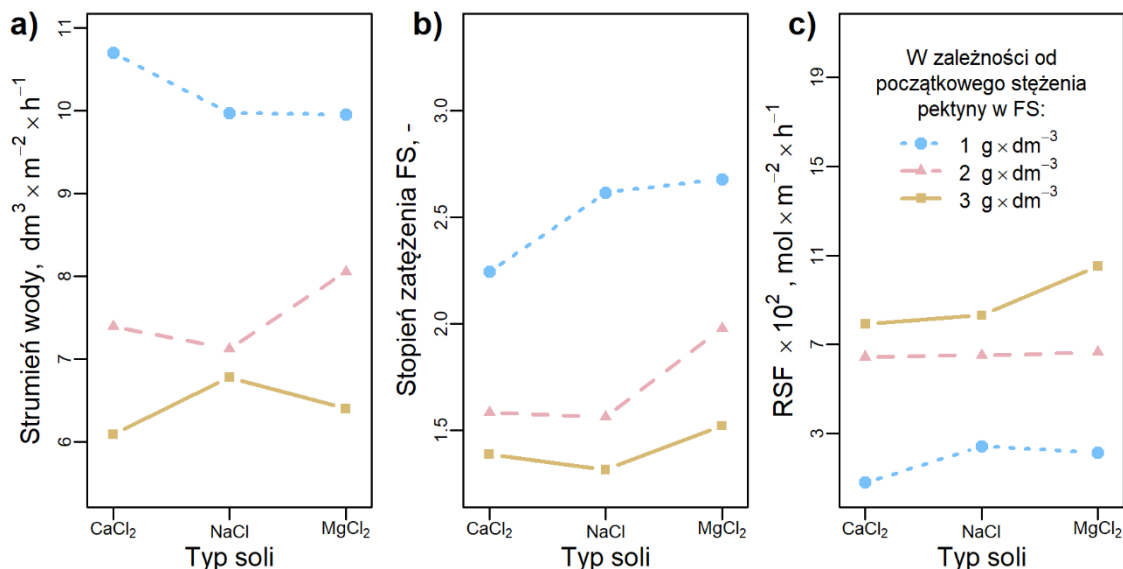
z zastosowaniem tych soli. Zaproponowaną hipotezę potwierdzają doniesienia literaturowe wskazujące na możliwość tworzenia mostków pomiędzy oraz wewnątrz cząsteczek pektyny wynikającą z obecności jonów Ca^{2+} i Mg^{2+} (podrozdział 2.1.3). Efekt ten może przyczyniać się do intensyfikacji zjawiska foulingu [168], np. poprzez zwiększenie szybkości sieciowania warstwy pektyny wysokometylowanej [269] na powierzchni membrany FO lub absorpcję większej objętości wody w strukturze warstwy żelowej [273]. Co więcej, jak wykazali Mi i Elimelech [255] na przykładzie procesu zateżnienia roztworów alginianu techniką FO, kompleksy wytworzone pomiędzy kationami Ca^{2+} i grupami karboksylowymi związków organicznych powodują wzrost adhezji międzycząsteczkowej typu foulant-foulant, co również wpływa na zwiększenie oporów transportu przez warstwę osadu na powierzchni membrany FO i powoduje obniżenie wydajności procesu FO.

Tabela 5.7. Zestawienie wartości ciśnienia osmotycznego w zależności od stężenia dla badanych roztworów soli nieorganicznych

Stężenie [$\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$]	Ciśnienie osmotyczne dla wodnego roztworu soli [bar]		
	NaCl	MgCl ₂	CaCl ₂
4	168,29	247,13	252,76
3	124,20	186,65	188,09
2	84,71	121,56	127,31
1	43,31	63,65	64,61

Wpływ typu zastosowanej soli w roztworze odbierającym na strumień wody permeującej (średnia dla 355-360 minuty procesu) przez membranę FO (rys. 5.20a) oraz wsteczny strumień soli (rys. 5.20c) podczas procesów zateżnienia techniką FO zostały wskazane jako statystycznie nieistotne (p -wartość $> 0,05$) w analizie wariancji. Przyczyną był duży rozrzut obliczonych wartości, spowodowany znacząco różniącymi się średnimi wartościami każdej z analizowanych odpowiedzi, w zależności od początkowego stężenia pektyny w roztworze zasilającym, co zilustrowano na rys. 5.21. Dla procesów, w których zastosowano roztwór pektyny o stężeniu równym $1 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ (czynnik D, poziom -1), wartości strumienia wody permeującej przez membranę (rys. 5.21a) oraz stopień zateżnienia (rys. 5.21b) były znacznie większe niż dla procesów zateżnienia FO z zastosowaniem roztworów pektyny o stężeniu 2 i $3 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ (czynnik D, poziomy 0 i +1). Wyjaśnieniem zaobserwowanego efektu może być różnica w intensywności zjawiska

foulingu membrany FO, zależna od ilości foulanta w roztworze zasilającym. W przypadku procesów FO z zastosowaniem FS o najniższym z rozważanych stężeń pektyny, warstwa osadzonych cząsteczek pektyny mogła nie pokrywać całej powierzchni membrany FO, przez co potencjalne żelowanie warstwy foulingu pod wpływem kationów Ca^{2+} i Mg^{2+} nie wywołało tak znaczącego spadku wydajności procesu zateżnienia, jak podczas separacji bardziej stężonych roztworów pektyny.



Rysunek 5.21. Zestawienie wykresów ilustrujących wpływ typu soli w roztworze odbierającym (czynnik A) na wyniki procesu zateżnienia modelowego roztworu pektyny techniką FO, w zależności od początkowego stężenia pektyny w roztworze zasilającym: a) strumień wody permeującej przez membranę; b) stopień zateżnienia roztworu zasilającego; c) wsteczny strumień soli

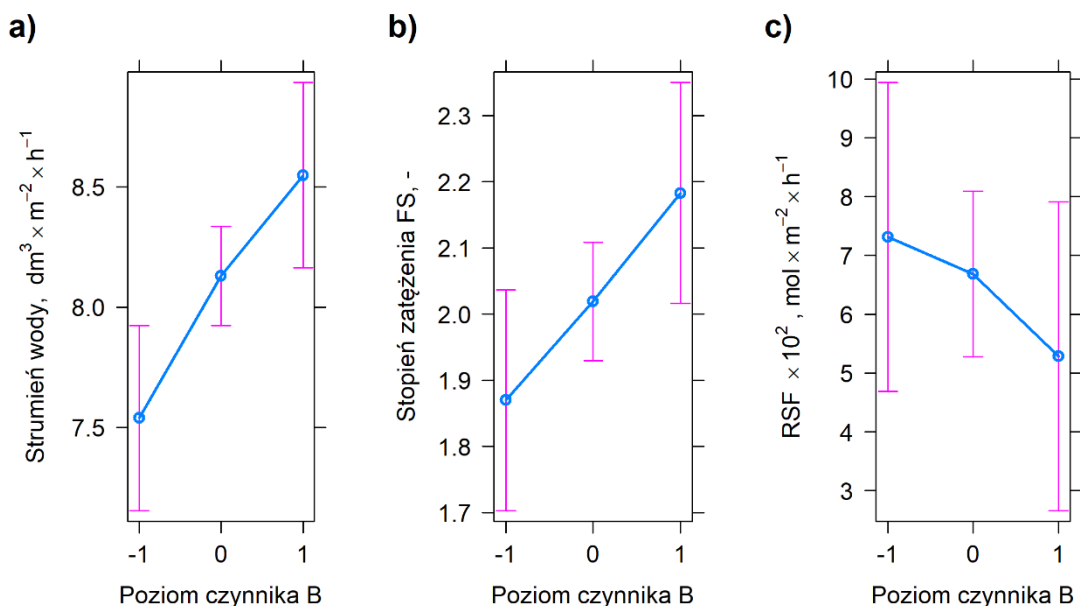
Opisane w literaturze zalety zastosowania wodnych roztworów soli dwuwartościowych jako roztworów odbierających w procesie zateżnienia techniką FO nie zostały zaobserwowane w przypadku badań prezentowanych w niniejszej pracy. Ponadto po procesach FO z zastosowaniem roztworu CaCl₂ membrana FO wymagała wymiany, co było spowodowane wpływem pH roztworu odbierającego, które przekraczało dopuszczalny przez producenta zakres stosowalności membrany z CTA. Dodatkowo stwierdzono, że wraz ze wzrostem stężenia soli dwuwartościowych zauważalnie wzrasta lepkość ich roztworów wodnych, co również jest zjawiskiem niekorzystnym z punktu widzenia prowadzenia procesu FO.

Mając powyższe na uwadze należy wyraźnie zaznaczyć, że pomimo teoretycznych zalet, w badanym układzie i warunkach procesowych wodne roztwory zawierające jony Ca^{2+} i Mg^{2+} nie są odpowiednie do stosowania jako roztwory odbierające w procesie zateżnienia roztworu pektyny techniką wymuszonej osmozy. Z tego względu, w dalszej części pracy zrezygnowano z badania wpływu wodnych roztworów wskazanych soli

dwuwartościowych oraz wykluczono wyniki dotyczące procesów z ich zastosowaniem z dalszych analiz.

Wpływ natężenia przepływu roztworów roboczych (DS i FS)

Następnie przeprowadzono analizę wpływu natężenia przepływu roztworów roboczych (DS i FS) w trakcie procesu zateżania FO (czynnik B) na wartości strumienia wody permeującej przez membranę (średnia dla 355-360 minuty procesu), stopień zateżenia roztworu zasilającego oraz wsteczny strumień soli. Badana zmienna niezależna przyjmowała trzy poziomy: $20 \text{ dm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ (-1), $25 \text{ dm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ (0) i $30 \text{ dm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ (+1). Na podstawie doniesień literaturowych omówionych w paragrafie 0 stwierdzono, że większe natężenie przepływu spowoduje wzrost liniowej szybkości przepływu roztworów FS i DS wewnątrz komór modułu membranowego, co zmniejszy intensywność zjawisk polaryzacji stężeniowej oraz foulingu, a w rezultacie spowoduje uzyskanie większej wydajności procesu zateżania techniką FO. Zestawienie wykresów ilustrujących wpływ zmiany czynnika B na wyniki procesu FO przedstawiono na rys. 5.22.



Rysunek 5.22. Zestawienie wykresów ilustrujących wpływ natężenia przepływu FS i DS (czynnik B) na wyniki procesu zateżania modelowego roztworu pektyny techniką FO: a) strumień wody permeującej przez membranę (średnia dla 355-360 minuty procesu), b) stopień zateżenia roztworu zasilającego, b) wsteczny strumień soli, oznaczenia: poziom -1 odpowiada procesom przeprowadzonym przy natężeniu przepływu DS i FS równym $20 \text{ dm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, poziom 0 odpowiada procesom przeprowadzonym przy natężeniu przepływu DS i FS równym $25 \text{ dm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, poziom +1 odpowiada procesom przeprowadzonym przy natężeniu przepływu DS i FS równym $30 \text{ dm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$

Na podstawie uzyskanych rezultatów stwierdzono, że wraz ze wzrostem natężenia przepływu FS i DS, wzrasta wartość strumienia wody permeującej przez membranę (średnia dla 355-360 minuty procesu) (rys. 5.22a, p-wartość $< 0,001$) oraz stopień

zateżenia roztworu zasilającego (rys. 5.22b, p-wartość < 0,05). W przypadku obu zmiennych zależnych zaobserwowany efekt zmiany poziomu czynnika B był w przybliżeniu liniowy w badanym zakresie zmian natężenia przepływu, od 20 (poziom -1) do 30 dm³·h⁻¹ (poziom +1). Podobnie jak Yazdanabad i współpracownicy [274], którzy badali zateżanie roztworów zawierających mikroalgi techniką FO stwierdzono, że zwiększenie natężenia przepływu FS i DS zmniejsza intensywność zjawiska polaryzacji stężeniowej, a co za tym idzie przyczynia się do wzrostu wartości strumienia wody permeującej przez membranę FO. Poza tym, im większa szybkość przepływu roztworów, tym mniejsza grubość warstwy przymembranowej foulingu [208], co poprawia transport masy z FS do DS w trakcie procesu FO [275].

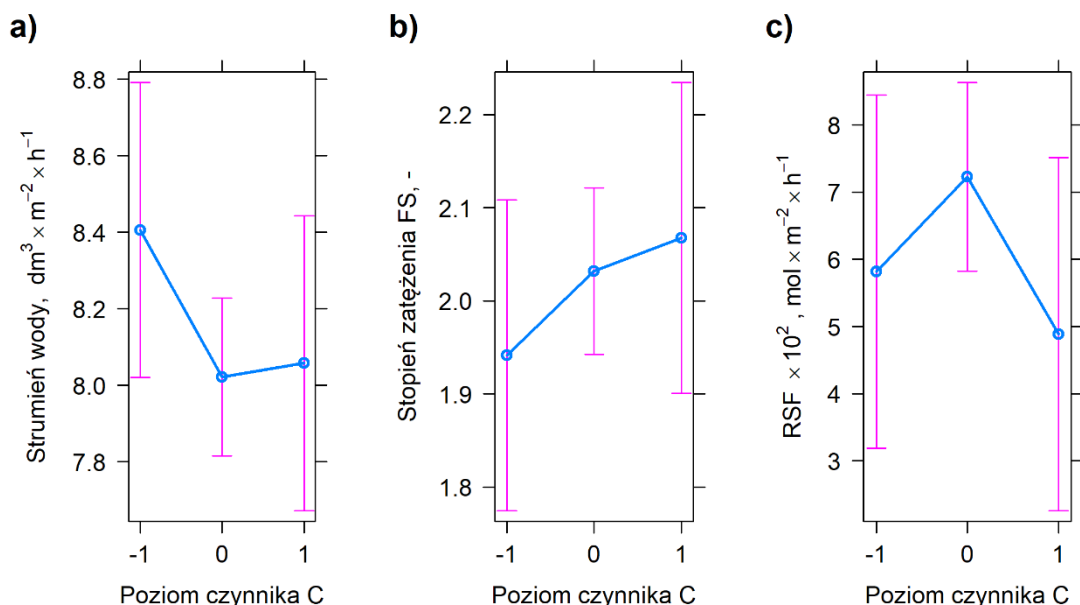
Wpływ zmiany poziomu czynnika B na stopień zateżenia (CF) roztworu zasilającego częściowo wyjaśnia dodatnia korelacja wartości CF z wartościami stopnia odzysku wody ($r = 0,80$), który jest głównym parametrem determinującym końcowe stężenie pektyny w roztworze zasilającym po procesie FO. Dodatkowo przypuszcza się, że ze względu na wzrost naprężeń ścinających w komorze FS wraz ze zwiększeniem wartości natężenia przepływu, warstwa pektyny osadzonej na powierzchni membrany FO podczas procesu zateżania była cieńsza, co spowodowało zmniejszenie oporów permeacji wody przez membranę FO i zwiększyło wartości stopnia zateżenia roztworu zasilającego [276]. Hipotezę tę potwierdzają wyniki badań zjawiska foulingu opublikowane przez Li i współpracowników [198], którzy badali proces zateżania FO soków owocowych zawierających polisacharydy. Autorzy zaobserwowali znaczącą zmianę oporów warstwy foulingu na powierzchni membrany FO wraz ze wzrostem natężenia przepływu mediów roboczych (FS i DS). Co więcej, według cytowanych autorów warstwa osadzona na membranie była głównym czynnikiem wywołującym spadek wydajności procesu FO.

Zgodnie z doniesieniami literaturowymi [277,278] wartość wstecznego strumienia soli (RSF) powinna maleć wraz ze wzrostem natężenia przepływu mediów roboczych (FS i DS). Na podstawie analizy danych z przeprowadzonej serii eksperymentów zateżania FO można zaobserwować oczekiwany efekt (rys. 5.22c), jednak nie jest on statystycznie istotny (p-wartość > 0,05).

Wpływ początkowej objętości roztworu odbierającego

Kolejnym krokiem była analiza wpływu początkowej objętości roztworu odbierającego (czynnik C) na rozważane odpowiedzi procesu zateżania FO. Pod uwagę wzięto objętości DS równe: 100 cm³ (-1), 300 cm³ (0) i 500 cm³ (+1). Założono,

że im wyższy jest poziom czynnika C, tym mniejsza jest szybkość rozcieńczania roztworu odbierającego, a co za tym idzie wolniejszy spadek efektywnej różnicy ciśnienia osmotycznego między roztworami rozdzielonymi membraną FO. Zestawienie wykresów ilustrujących wpływ zmiany początkowej objętości DS na wyniki procesu FO przedstawiono na rys. 5.23.



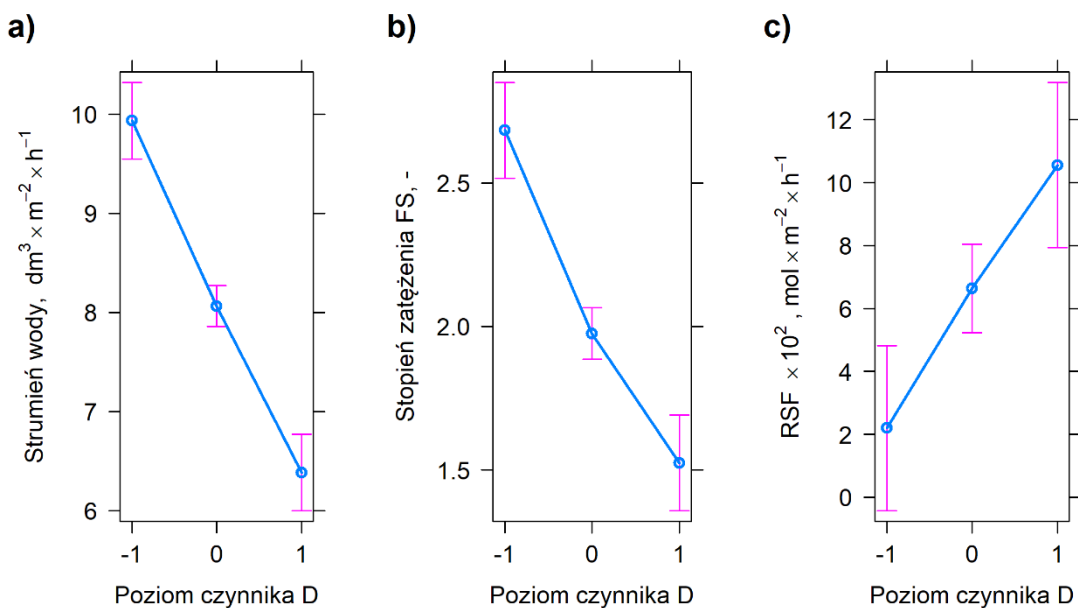
Rysunek 5.23. Zestawienie wykresów ilustrujących wpływ początkowej objętości roztworu odbierającego (czynnik C) na wyniki procesu zateżenia modelowego roztworu pektyny techniką FO: a) strumień wody permeującej przez membranę (średnia dla 355-360 minuty procesu), b) stopień zateżenia roztworu zasilającego, b) wsteczny strumień soli, oznaczenia: poziom -1 odpowiada procesom przeprowadzonym przy początkowej objętości roztworu odbierającego równej 100 cm^3 , poziom 0 odpowiada procesom przeprowadzonym przy początkowej objętości roztworu odbierającego równej 300 cm^3 , poziom +1 odpowiada procesom przeprowadzonym przy początkowej objętości roztworu odbierającego równej 500 cm^3

Na podstawie analizy wariancji nie stwierdzono statystycznie istotnego wpływu czynnika C na żadną z rozważanych zmiennych zależnych. Przypuszcza się, że oczekiwany efekt nie został zaobserwowany ze względu na zbyt małe różnice między przyjętymi poziomami początkowej objętości DS oraz dominujący wpływ warstwy foulingu na wydajność procesu zateżenia roztworu pektyny techniką FO.

Wpływ początkowego stężenia pektyny w roztworze zasilającym

Badania wpływu początkowego stężenia pektyny w FS (czynnik D) na rezultaty procesu zateżenia przeprowadzono w celu sprawdzenia, jak zawartość foulanta wpływa na spadek wartości strumienia wody permeującej przez membranę podczas procesu FO. Rozważono trzy stężenia FS: $1 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ (-1), $2 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ (0) i $3 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ (+1). Wyniki wpływu zmiany poziomu czynnika D na strumień wody w końcowej fazie procesu FO (średnia

dla 355-360 minuty), stopień zateżenia FS oraz wsteczny strumień soli przedstawiono na rys. 5.24.



Rysunek 5.24. Zestawienie wykresów ilustrujących wpływ początkowego stężenia pektyny w roztworze zasilającym (czynnik D) na wyniki procesu zateżenia modelowego roztworu pektyny techniką FO: a) strumień wody permeującej przez membranę (średnia dla 355-360 minuty procesu), b) stopień zateżenia roztworu zasilającego, b) wsteczny strumień soli, oznaczenia: poziom -1 odpowiada procesom przeprowadzonym przy początkowym stężeniu pektyny w FS równym $1 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$, poziom 0 odpowiada procesom przeprowadzonym przy początkowym stężeniu pektyny w FS równym $2 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$, poziom +1 odpowiada procesom przeprowadzonym przy początkowym stężeniu pektyny w FS równym $3 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$

Na podstawie wyników analizy wariancji stwierdzono, że wpływ zmiany stężenia pektyny w roztworze zasilającym na wszystkie badane odpowiedzi był statystycznie znaczący (p -wartość $< 0,001$). Co więcej, ustalono, że obliczony efekt główny czynnika D był dominujący względem efektów zmiany poziomu innych omawianych czynników. Wykazano, że wartość strumienia wody permeującej przez membranę (średnia dla 355-360 minuty) maleje wraz ze zwiększeniem początkowego stężenia pektyny w FS (rys. 5.24a), a obserwowana zmiana ma charakter liniowy. Prawdopodobną przyczyną zaobserwowanego efektu jest zależność wydajności procesu FO od struktury oraz grubości warstwy foulingu, która zwiększa się wraz ze wzrostem stężenia pektyny w roztworze zasilającym [258]. Na przykład, jak stwierdzili Lee i współpracownicy [185] na podstawie badań nad blokowaniem powierzchni membrany FO podczas procesu zateżenia cząstek koloidalnych, czynnikiem decydującym o wartości spadku strumienia podczas procesu FO jest struktura i grubość warstwy osadu. Jednak według cytowanych autorów nie jest to jedyna przyczyna utraty wydajności procesu FO. Należy również zwrócić uwagę na potencjalne pojawienie się zjawiska wzrostu ciśnienia osmotycznego

(π) przy powierzchni membrany FO po stronie FS spowodowane blokowaniem transportu jonów przez placek filtracyjny (ang. *cake-enhanced osmotic pressure*, CEOP). Mechanizm ten został omówiony w paragrafie 5.1.2 niniejszej pracy, a jego wystąpienie w przypadku zateżenia FO roztworu pektyny jest wysoce prawdopodobne. Lee i współpracownicy pokazali, że zjawisko CEOP występuje w trakcie procesu FO z zastosowaniem roztworu NaCl jako DS i przyczynia się do utraty wydajności procesu zateżenia np. roztworu alginianu. W kontekście wpływu poziomu czynnika D na wartość strumienia wody permeującej przez membranę warto również zauważyć, że niezależnie od zastosowanego początkowego stężenia pektyny w FS, rozrzut wartości strumienia jest niewielki, co wskazuje na małą losowość uzyskanych wyników.

Podobnie jak w przypadku wartości strumienia wody (rys. 5.24a), stopień zateżenia roztworu zasilającego malał wraz ze wzrostem początkowego stężenia pektyny w FS, jednak zaobserwowany główny efekt miał charakter nieliniowy. Niemniej należy zaznaczyć, że końcowe stężenie pektyny w FS zauważalnie rosło wraz ze wzrostem poziomu czynnika D, przyjmując wartości równe $2,68 \pm 0,41 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$, $3,96 \pm 0,44 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$, $4,56 \pm 0,30 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$, odpowiednio dla poziomu -1, 0 i +1. Na tej podstawie stwierdzono, że początkowe stężenie pektyny determinuje jej końcowe stężenie w FS, nawet pomimo znaczącego spadku wydajności procesu wraz ze wzrostem poziomu czynnika D.

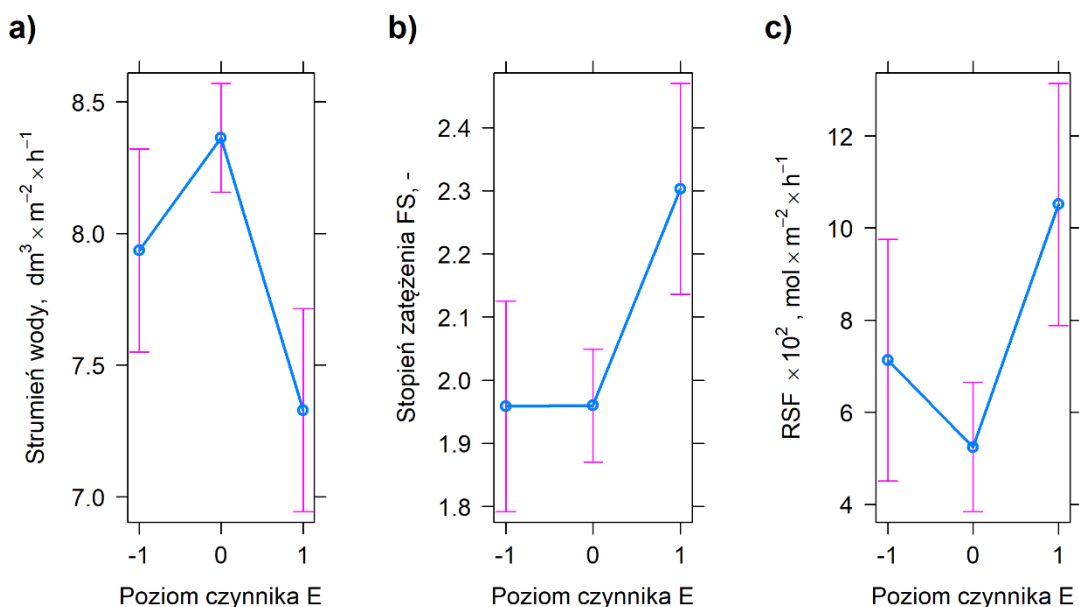
Większe początkowe stężenie pektyny w roztworze zasilającym powodowało większy wsteczny strumień soli (RSF), co może być związane ze spadkiem wartości strumienia wody permeującej przez membranę FO w trakcie procesu zateżenia. Ze względu na wzrost oporów transportu wody, mniejsza objętość rozpuszczalnika była transportowana przez membranę w jednostce czasu, co skutkowało wolniejszym rozcieńczaniem roztworu NaCl wewnątrz porowatej warstwy nośnej membrany FO. W efekcie między roztworami rozdzielonymi warstwą aktywną membrany FO występował większy gradient stężenia soli, a co za tym idzie strumień jonów dyfundujących z DS do FS miał większą wartość. Ponadto jak pokazali Suh i Lee [183] modelując wsteczną dyfuzję substancji rozpuszczonych podczas procesu wymuszonej osmozy, pomimo stałej różnicy stężenia NaCl między roztworami FS i DS, efektywna różnica ciśnienia osmotycznego zależy od bezwzględnych wartości stężenia soli. Wraz ze wzrostem stężenia NaCl w roztworze zasilającym, zwiększa się udział zjawiska wewnętrznej polaryzacji stężeniowej (ICP) wewnątrz warstwy nośnej membrany FO

oraz zjawiska zewnętrznej polaryzacji stężeniowej po stronie roztworu zasilającego, czego rezultatem jest znaczny spadek strumienia wody permeującej przez membranę FO.

Na podstawie doniesień literaturowych oraz wyników badań zaprezentowanych w tym paragrafie stwierdzono, że spadek wartości strumienia wody (rys. 5.24a) na skutek osadzenia się warstwy pektyny na powierzchni membrany FO sprzyja zwiększeniu się wstecznego strumienia soli (rys. 5.24c). Opisana zależność wskazuje na sprzężenie zwrotne między tymi zmiennymi zależnymi.

Wpływ początkowego stężenia soli w roztworze odbierającym

Analizie poddano również wpływ początkowego stężenia NaCl w roztworze odbierającym (czynnik E) na wartość strumienia wody permeującej przez membranę (średnia dla 355-360 minuty procesu), stopień zateżenia roztworu zasilającego oraz wsteczny strumień soli. Zmienną niezależną rozważono na trzech poziomach: $2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ (-1), $3 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ (0) i $4 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ (+1), którym odpowiadało ciśnienie osmotyczne DS równe 84,71; 124,20 i 168,29 bar. Wartości obliczono zgodnie z równaniem (4.5), na podstawie pomiarów osmolalności roztworów. Zestawienie wykresów ilustrujących wpływ zmiany poziomu czynnika E na wyniki procesu FO przedstawiono na rys. 5.25.



Rysunek 5.25. Zestawienie wykresów ilustrujących wpływ początkowego stężenia NaCl w roztworze odbierającym (czynnik E) na wyniki procesu zateżenia modelowego roztworu pektyny techniką FO: a) strumień wody permeującej przez membranę (średnia dla 355-360 minuty procesu), b) stopień zateżenia roztworu zasilającego, b) wsteczny strumień soli; oznaczenia: poziom -1 odpowiada procesom przeprowadzonym przy początkowym stężeniu NaCl w DS równym $2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, poziom 0 odpowiada procesom przeprowadzonym przy początkowym stężeniu NaCl w DS równym $3 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, poziom +1 odpowiada procesom przeprowadzonym przy początkowym stężeniu NaCl w DS równym $4 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$

W przypadku każdej z rozważanych odpowiedzi procesu zateżania FO wpływ zmiany stężenia NaCl w roztworze odbierającym był zauważalny. Jednak należy zaznaczyć, że dopiero główny efekt przejścia z poziomu 0 ($3 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) na poziom +1 ($4 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) był znaczący statystycznie (p -wartość $< 0,01$). Natomiast zgodnie z rezultatami analizy wariancji, nie było różnicy między wynikami procesów FO, w których zastosowano roztwory NaCl o stężeniu równym 2 i $3 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$.

Wartość strumienia wody permeującej przez membranę FO (średnia dla 355-360 minuty) była najmniejsza w przypadku najwyższego stężenia NaCl w roztworze odbierającym. Wynik ten nie jest zgodny z rezultatami przedstawionymi w paragrafie 5.1.1, w którym opisano zwiększenie się wartości strumienia wody wraz ze zwiększeniem stężenia soli w DS w przypadku procesów referencyjnych FO. Po pierwsze, jak pokazali Phuntsho i współpracownicy [275], przyrost wydajności procesu zateżania roztworów techniką FO nie jest proporcjonalny do zwiększenia różnicy ciśnienia osmotycznego między objętościami roztworów DS i FS [171], jeżeli jako roztwór zasilający nie zastosowano wody dejonizowanej (DI). Powodem takiego efektu jest wzrost intensywności wewnętrznej polaryzacji stężeniowej związanej z rozcieńczaniem DS w porowatej warstwie wspierającej membrany FO (DICP), co wpływa na zmniejszenie efektywnej różnicy ciśnienia osmotycznego między FS i DS. Po drugie, zaobserwowana różnica wpływu zwiększenia ciśnienia osmotycznego roztworu odbierającego dla procesów FO z zastosowaniem wody DI i roztworu pektyny jako FS wskazuje na wpływ foulingu membrany FO na rezultaty procesu zateżania poprzez wzrost oporów transportu masy przez membranę FO. Po trzecie, przypuszcza się, że znaczący spadek wartości strumienia wody w przypadku procesu z zastosowaniem NaCl o stężeniu $4 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ jako DS był spowodowany nie tylko zwiększeniem się oporów permeacji wody ze względu na obecność warstwy osadu na powierzchni membrany FO, ale również wzrostem stężenia soli w przestrzeni przymembranowej, między powierzchnią membrany FO a warstwą osadu. Efekt ten został opisany jako CECP w poprzednim paragrafie. Taki rozkład stężenia NaCl sprzyja intensyfikacji zjawiska polaryzacji stężeniowej wewnątrz warstwy nośnej membrany FO (ICP), co skutkuje spadkiem wydajności procesu zateżania. Na podstawie powyższej analizy stwierdzono, że kluczowymi aspektami procesu zateżania roztworu pektyny techniką FO są budowa membrany FO oraz wpływ warstwy foulingu na wymianę masy w przestrzeni przymembranowej. Jak wskazali Zou i współpracownicy [279], budowa warstwy nośnej membrany FO w głównej mierze wpływa na zmniejszenie intensywności zjawiska ICP,

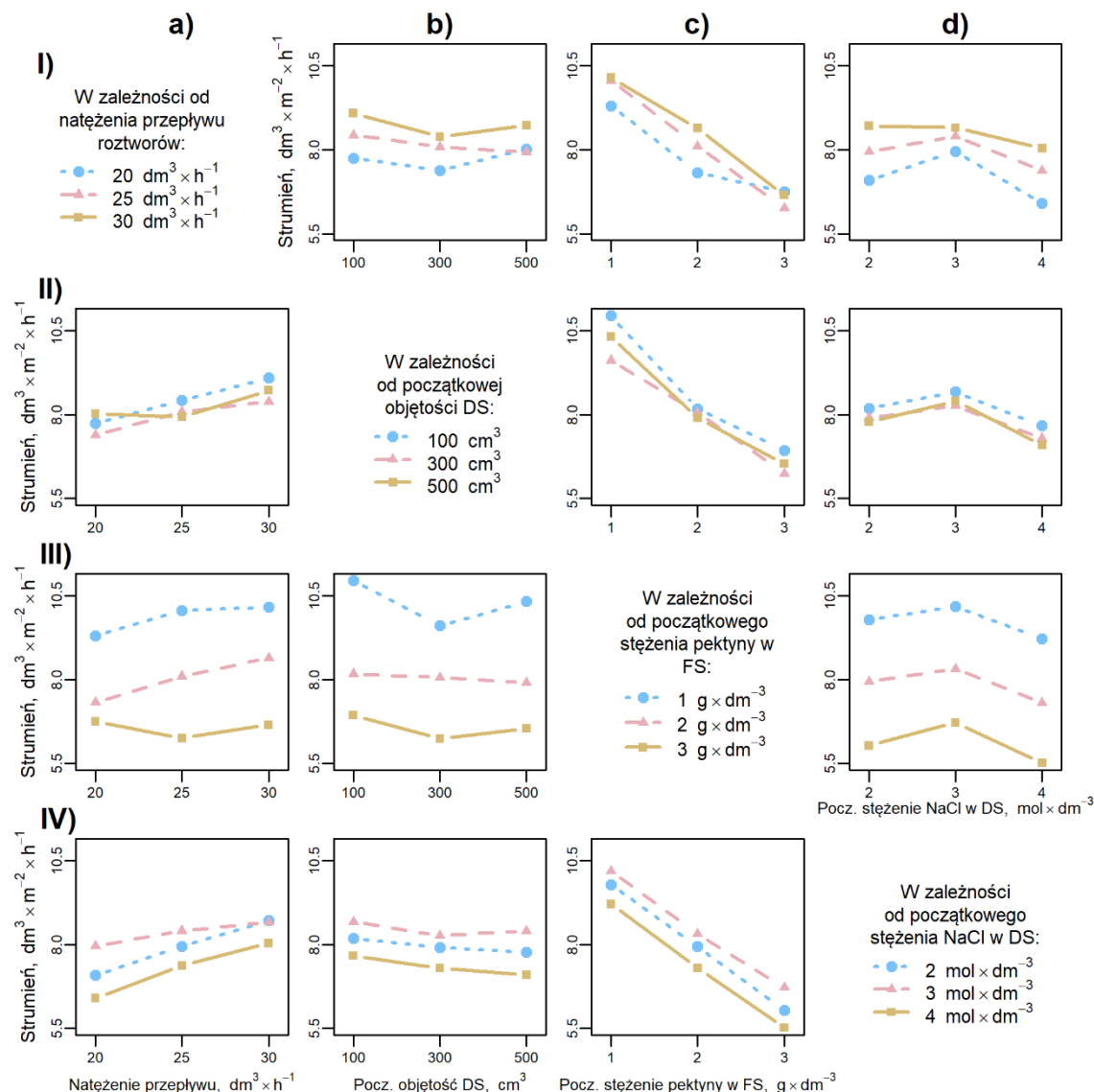
a więc zmniejszenie wartości wstecznego strumienia soli migrującej z DS do FS i w konsekwencji może powodować mniejszy spadek wartości strumienia wody permeującej przez membranę FO.

5.4.2. Interakcje między czynnikami

Analiza głównych efektów pozwoliła ustalić parametry zateżania roztworu pektyny techniką wymuszonej osmozy, które znacząco wpływają na zmianę wartości strumienia wody permeującej przez membranę FO, stopień zateżenia roztworu zasilającego oraz wsteczny strumień soli. Ponadto określono również charakter wpływu badanych czynników – liniowy bądź nieliniowy, co jest cenne w kontekście przygotowania opisu matematycznego badanego procesu FO. Niemniej podczas analizy głównych efektów wpływu parametrów procesowych, w szczególności początkowego stężenia pektyny w roztworze zasilającym i początkowego stężenia NaCl w roztworze odbierającym, zaobserwowano zachowanie odpowiedzi procesu FO, które wskazuje na połączony efekt wpływu czynników. Oznacza to, że zmiana wartości odpowiedzi procesu FO pod wpływem jednego czynnika różni się w zależności od przyjętego poziomu innego czynnika. Mając powyższe na uwadze przeprowadzono analizę interakcji między parametrami procesowymi, której celem było ujawnienie efektów synergistycznych oraz antagonistycznych wpływu czynników na rezultaty procesu zateżania roztworu pektyny techniką FO. Taka analiza była możliwa dzięki zastosowanej metodyce badania wpływu czynników, opartej o plan eksperymentu Boxa-Behnkena.

Zestawienie wykresów interakcji między badanymi czynnikami dla strumienia wody permeującej przez membranę w trakcie procesu zateżania roztworu pektyny techniką FO zaprezentowano na rys. 5.26. W badanym zakresie wartości zmiennych niezależnych, żadna z interakcji czynników nie była statystycznie istotna (p -wartość $> 0,05$). Niemniej można zaobserwować, że im większe było natężenie przepływu roztworów FS i DS (czynnik B), tym mniejszy był wpływ początkowego stężenia NaCl w roztworze odbierającym (czynnik E) (rys. 5.26d I). Na tej podstawie można przypuszczać, że możliwe jest poprawienie wydajności procesu FO poprzez zwiększenie intensywności mieszania wewnątrz komór modułu membranowego, zamiast powiększania różnicy ciśnienia osmotycznego między DS i FS poprzez zwiększenie stężenia substancji rozpuszczonych w DS. Co więcej, analiza interakcji potwierdziła

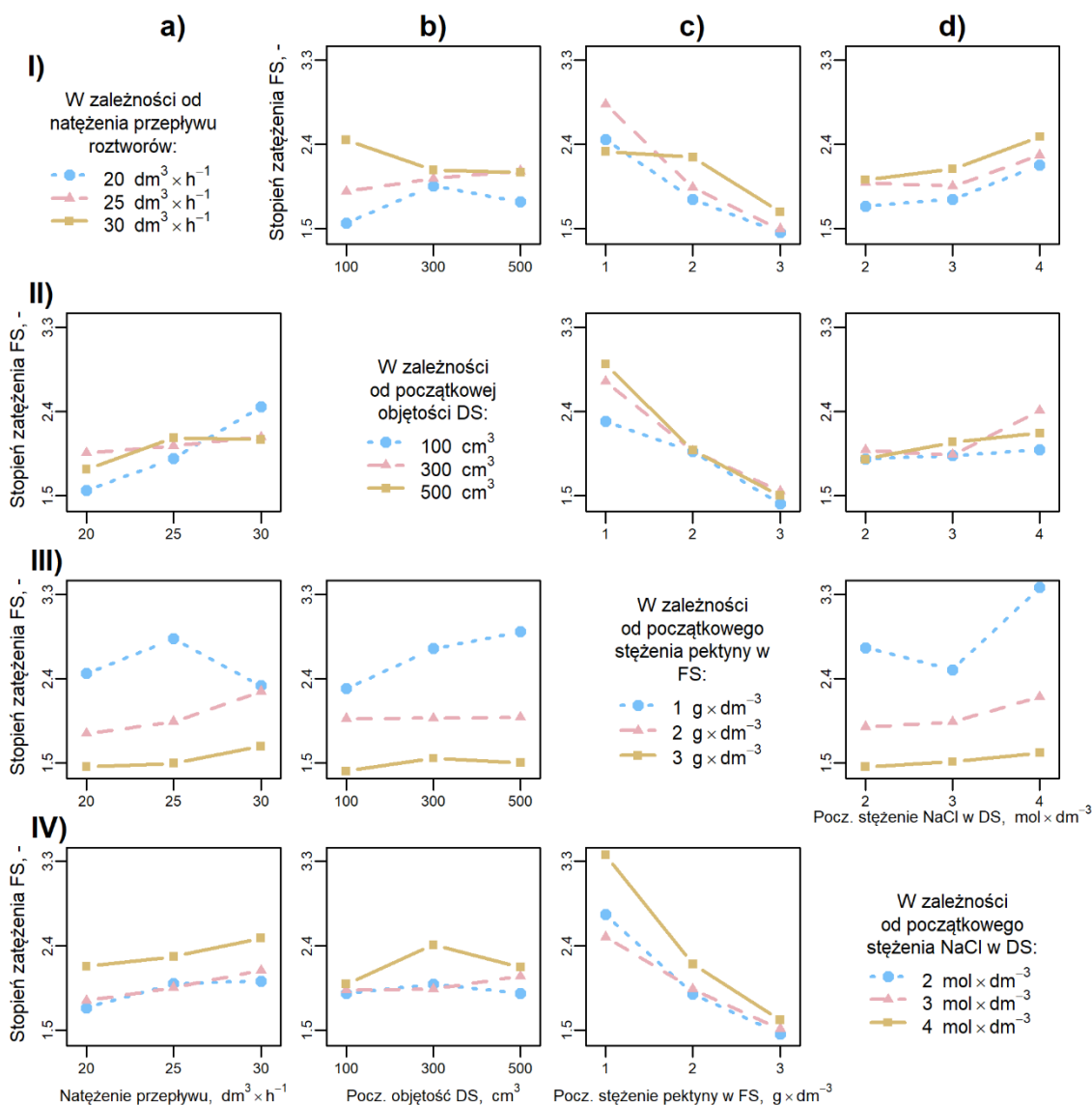
znaczącą różnicę wartości strumienia wody w zależności od początkowego stężenia pektyny w roztworze zasilającym (czynnik D) (rys. 5.26a, b, d III).



Rysunek 5.26. Zestawienie wykresów ilustrujących zmienność strumienia wody permeującej przez membranę w trakcie procesu zateżenia pektyny techniką FO w zależności od poziomu pierwszego czynnika: a) natężenia przepływu roztworów FS i DS, b) początkowej objętości DS, c) początkowego stężenia pektyny w FS, d) początkowego stężenia NaCl w DS, biorąc pod uwagę poziomy drugiego czynnika: I) natężenia przepływu roztworów FS i DS, II) początkowej objętości DS, III) początkowego stężenia pektyny w FS, IV) początkowego stężenia NaCl w DS

Wykresy interakcji między czynnikami dla stopnia zateżenia roztworu zasilającego po procesie zateżenia FO roztworu pektyny przedstawiono na rys. 5.27. W badanym zakresie wartości zmiennych niezależnych, żadna z interakcji czynników nie była statystycznie istotna (p -wartość $> 0,05$). Niemniej warto zwrócić uwagę, że w przypadku najniższej rozważanej wartości początkowej objętości roztworu odbierającego (czynnik C), równej 100 cm^3 , zauważalny jest znaczący rozrzut stopnia zateżenia roztworu zasilającego w zależności od natężenia przepływu roztworów roboczych

(czynnik B) (rys. 5.27b I), nieobserwowany w przypadku pozostałych poziomów czynnika C. Efekt ten wskazuje, że zapewnienie odpowiednich warunków hydrodynamicznych wewnątrz komór modułu membranowego podczas procesu zateżania FO roztworu pektyny było kluczowym aspektem wpływającym na efektywną różnicę ciśnienia osmotycznego między DS i FS.



Rysunek 5.27. Zestawienie wykresów ilustrujących zmienność stopnia zateżenia roztworu pektyny po procesie zateżenia techniką FO w zależności od poziomu pierwszego czynnika: a) natężenia przepływu roztworów FS i DS, b) początkowej objętości DS, c) początkowego stężenia pektyny w FS, d) początkowego stężenia NaCl w DS, biorąc pod uwagę poziomy drugiego czynnika: I) natężenia przepływu roztworów FS i DS, II) początkowej objętości DS, III) początkowego stężenia pektyny w FS, IV) początkowego stężenia NaCl w DS

Warto również przeanalizować rys. 5.27d III, na którym zaprezentowano wartości stopnia zateżenia (CF) roztworu pektyny w zależności od początkowego stężenia NaCl w roztworze odbierającym (czynnik E) przy różnym początkowym stężeniu pektyny w roztworze zasilającym (czynnik D). Wpływ zmiany ciśnienia osmotycznego DS

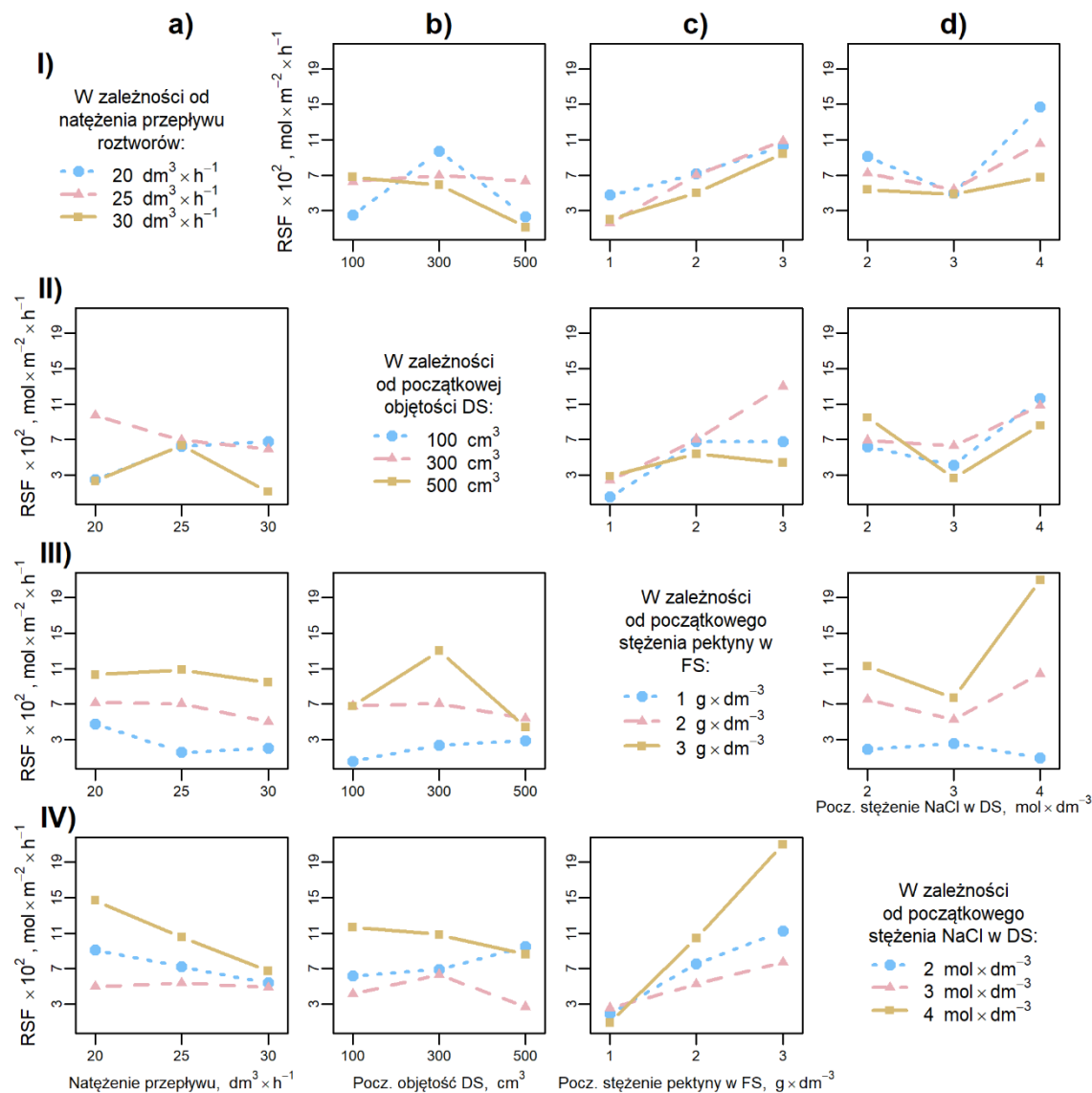
na stopień zateżenia FS był znikomy w przypadku początkowego stężenia pektyny w FS równego 2 i 3 g·dm⁻³. Natomiast gdy proces zateżania FO prowadzono z zastosowaniem roztworu pektyny o stężeniu 1 g·dm⁻³, zwiększenie stężenia NaCl w DS miało znaczący wpływ na CF, co również widać na rys. 5.27c IV. Omówione efekty mogą świadczyć, że wraz ze wzrostem stężenia pektyny wpływ tego czynnika na wyniki procesu FO staje się dominujący.

Zestawienie wykresów interakcji między czynnikami dla wstecznego strumienia soli (RSF) zaprezentowano na rys. 5.28. Na podstawie analizy wariancji nie stwierdzono statystycznie istotnych interakcji (p -wartość > 0,05). Niemniej warto zwrócić uwagę na wpływ wartości początkowego stężenia NaCl w roztworze zasilającym (czynnik E) na wartości RSF w zależności od zastosowanego poziomu natężenia przepływu roztworów DS i FS (czynnik B). Dla najniższej wartości natężenia przepływu widoczny jest większy rozrzut wartości odpowiedzi procesu FO niż dla pozostałych poziomów czynnika B. Obserwacja ta potwierdza wcześniejszą hipotezę, że zapewnienie odpowiedniego wymieszania roztworów wewnątrz komór modułu membranowego minimalizuje negatywny wpływ większej różnicy stężenia między FS i DS, który zgodnie z teorią powinien przekładać się na większą wartość wstecznego strumienia soli.

Jednocześnie nie można pominąć analizy wykresu przedstawionego na rys. 5.28c IV, który ilustruje zmianę wartości RSF w zależności od początkowego stężenia pektyny w roztworze zasilającym (czynnik D) dla różnych początkowych stężeń NaCl w roztworze odbierającym (czynnik E) podczas zateżania FO. Na podstawie rys. 5.28c IV można stwierdzić, że większa zawartość pektyny w FS, która przekłada się na intensyfikację zjawiska foulingu membrany FO, ma zauważalny wpływ na zwiększenie migracji jonów z DS do FS podczas procesu zateżania. Efekt ten można powiązać ze zwiększeniem negatywnego wpływu zjawiska polaryzacji stężeniowej wewnątrz porowatej warstwy nośnej membrany FO (ICP). Obserwacja ta potwierdza hipotezę istnienia sprzężenia zwrotnego między czynnikami D i E, postawioną w paragrafie dotyczącym analizy głównych efektów parametrów procesowych zateżania FO roztworu pektyny.

Pomimo braku statystycznie znaczących interakcji między parametrami procesowymi w badanym zakresie ich wartości, na podstawie przeprowadzonej analizy możliwe było zaobserwowanie zależności między nimi. Szczególnie interesująca jest zależność między początkowym stężeniem pektyny w roztworze zasilającym (czynnik

D) i początkowym stężeniem NaCl w roztworze odbierającym (czynnik E). Można przypuszczać, że równowaga wartości tych parametrów jest kluczowa w kontekście efektywnego przeprowadzenia procesu zateżniania roztworu pektyny techniką wymuszonej osmozy.



Rysunek 5.28. Zestawienie wykresów ilustrujących zmienność wstecznego strumienia soli w zależności od poziomu pierwszego czynnika: a) natężenia przepływu roztworów FS i DS, b) początkowej objętości DS, c) początkowego stężenia pektyny w FS, d) początkowego stężenia NaCl w DS, biorąc pod uwagę poziomy drugiego czynnika: I) natężenia przepływu roztworów FS i DS, II) początkowej objętości DS, III) początkowego stężenia pektyny w FS, IV) początkowego stężenia NaCl w DS

5.5. Modelowanie i optymalizacja procesu zateżania roztworu pektyny techniką wymuszonej osmozy

Kolejnym etapem cyklu badań było modelowanie matematyczne, na podstawie którego wyznaczono optymalne warunki prowadzenia procesu zateżania roztworu pektyny techniką wymuszonej osmozy. Model stanu ustalonego (ang. *steady-state model*) stanowił układ trzech równań algebraicznych. Zmiennymi zależnymi (objaśnianymi) były odpowiedzi procesu FO: strumień wody permeującej przez membranę FO w trakcie separacji, stopień zateżenia roztworu zasilającego oraz wsteczny strumień soli. Natomiast zmiennymi niezależnymi (objaśniającymi) były parametry procesowe: natężenie przepływu roztworów roboczych (FS i DS) (czynnik B), początkowa objętość roztworu odbierającego (czynnik C), początkowe stężenie pektyny w roztworze zasilającym (czynnik D) i początkowe stężenie soli w roztworze odbierającym (czynnik E). Do danych doświadczalnych, które omówiono w podrozdziale 0, dopasowano równania wielorakiej regresji liniowej (ang. *multiple linear regression*, MLR). Równania miały postać pełnych równań kwadratowych, w których uwzględniono wyrazy liniowe, interakcje między parametrami oraz wyrazy kwadratowe. Szczegółowy opis zastosowanego podejścia przedstawiono w podrozdziale 4.6. Następnie, w celu zmniejszenia złożoności zaproponowanego modelu matematycznego, przeprowadzono selekcję zmiennych niezależnych metodą analizy wariancji (ANOVA), pozostawiając wyłącznie statystycznie istotne człony równania (p-wartość < 0,001). Jakość dopasowania równań regresji oceniono na podstawie skorygowanego współczynnika determinacji (ang. *adjusted coefficient of determination*, R_{adj}^2) oraz pierwiastka błędu średniokwadratowego (ang. *root mean square error*, RMSE).

Rozważania dotyczące modelu stanu ustalonego procesu zateżenia FO roztworu pektyny zakończono optymalizacją z zastosowaniem metody funkcji dobroci (ang. *desirability function*). Wykonano również walidację doświadczalną wyznaczonych najlepszych warunków procesowych prowadzenia procesu zateżenia FO z zastosowaniem roztworu modelowego pektyny oraz rzeczywistego ekstraktu z wycieków jabłkowych poddanego dwuetapowej obróbce wstępnej (filtracji na sicie oraz wirowaniu) jako roztworu zasilającego. Szczegółowe informacje dotyczące optymalizacji badanego procesu znajdują się w podrozdziale 4.6.3.

5.5.1. Tworzenie modelu stanu ustalonego

Budowę modelu procesu zateżania FO roztworu pektyny rozpoczęto od dopasowania pełnego modelu kwadratowego (rów. (4.14)) do danych eksperymentalnych odpowiedzi procesowych zebranych zgodnie z planem Boxa-Behnkena. Następnie dla każdego z równań sprawdzono założenia wielorakiej regresji liniowej (MLR), do których należą:

- normalny rozkład reszt modelu (ang. *residuals*, *residual error*), możliwy do sprawdzenia testem Shapiro-Wilka,
- brak autokorelacji zmiennych niezależnych w modelu, możliwy do sprawdzenia testem Durбина-Watsona,
- homoskedastyczność, tj. jednorodność wariancji reszt, możliwa do sprawdzenia testem Breuscha-Pagana.

W przypadku gdy przeprowadzone testy nie dały podstaw do założenia spełnienia wszystkich warunków koniecznych regresji, wartości zmiennej zależnej poddawane były transformacji, po czym następowało ponowne sprawdzenie założeń MLR.

Równanie modelowe końcowej wartości strumienia wody

Kolejnym krokiem była redukcja złożoności modelu z zastosowaniem analizy wariancji (ANOVA). W każdym z równań regresji pozostawiono wyłącznie sumę tych wyrazów, których wpływ był statystycznie znaczący (p -wartość $< 0,001$). Przedstawione powyżej warunki konieczne MLR były sprawdzane ponownie po zredukowaniu złożoności każdego z równań.

Dopasowanie pełnego modelu kwadratowego bez wyrazu wolnego do końcowej wartości strumienia wody (355-360 minuta procesu) permeującej przez membranę FO w trakcie zateżania modelowego roztworu pektyny charakteryzowało się wartością skorygowanego współczynnika determinacji R_{adj}^2 równą 0,996. Wyznaczony model spełniał wszystkie warunki konieczne wielorakiej regresji liniowej (p -wartość $< 0,05$). Po usunięciu wyrazów o statystycznie nieistotnym wpływie, równanie opisujące wartość strumienia wody (J_{wk}) w zależności od początkowych warunków procesu FO miało postać:

$$J_{wk} = 0,26320087 \cdot B + 4,02329187 \cdot E - 0,72363741 \cdot E^2 - 0,07484441 \cdot B \cdot D, \quad (5.4)$$

w której: B – czynnik B, czyli natężenie przepływu roztworów roboczych (FS i DS), D – czynnik D, czyli początkowe stężenie pektyny w roztworze zasilającym; E – czynnik E, początkowe stężenie soli w roztworze odbierającym.

Na podstawie testów statystycznych stwierdzono, że reszty obliczone dla modelu opisanego równaniem (5.4) charakteryzowały się rozkładem normalnym i homoskedastycznością, a między uwzględnionymi w równaniu zmiennymi niezależnymi nie występowały statystycznie znaczące korelacje. Wszystkie wymienione cechy świadczą o spełnieniu założeń wielorakiej regresji liniowej przez model opisujący zmianę wartości strumienia wody permeującej przez membranę FO w trakcie zateżania roztworu pektyny w zależności od początkowych warunków procesowych. Ponadto redukcja złożoności równania regresji nie wpłynęła na spadek wartości skorygowanego współczynnika determinacji.

Model opisany równaniem (5.4) nie uwzględnia jednego punktu doświadczalnego (tab. 4.6, lp. 15), który miał zauważalnie silniejszy wpływ (odległości Cooka > 0.27) na wartości współczynników w równaniu niż pozostałe punkty eksperymentalne (odległości Cooka < 0.14). Wykresy ilustrujące jakość dopasowania danych eksperymentalnych do równania (5.4) zamieszczono w Aneksie (rys. A1). Ponadto obliczono również wartość pierwiastka błędu średniokwadratowego (RMSE), w celu estymacji błędu wyznaczonego modelu. W przypadku strumienia wody permeującej przez membranę FO wartość RMSE wyniosła *ca.* 0,39. Co więcej, na podstawie analizy wariancji nie stwierdzono statystycznie istotnej różnicy w dopasowaniu do danych doświadczalnych między zredukowanym modelem a pełnym modelem kwadratowym.

Wyznaczony model matematyczny (5.4) zmiany końcowej wartości strumienia wody permeującej przez membranę FO (355-360 minuta) w trakcie zateżania FO roztworu pektyny uwzględniał wprost proporcjonalny i liniowy wpływ czynnika B (natężenia przepływu roztworów roboczych), nieliniowy wpływ czynnika E (początkowego stężenia NaCl w DS) oraz wprost proporcjonalny wpływ interakcji między czynnikami B i D (początkowego stężenia pektyny w FS). Co ciekawe, w równaniu nie znalazły się wyrazy dotyczące samodzielnego wpływu czynnika D (co mogło być spowodowane lepszym wyjaśnieniem zmienności danych doświadczalnych przez interakcję czynników B i D, niż przez wpływ samego czynnika D) pomimo, że początkowe stężenie pektyny w FS (czynnik D) zostało wcześniej uznane za najbardziej znaczący parametr badanego procesu FO. Co więcej, przyczyną różnic między wynikami analizy wariancji dla głównych efektów zmiennych niezależnych

(paragraf 5.4.1) oraz ich interakcji (paragraf 5.4.2) a wyrazami uwzględnionymi w modelu (5.4) może być uwzględnienie wyrazów kwadratowych (efekty nieliniowe) oraz usunięcie wyrazu wolnego, który był nieistotny statystycznie zgodnie z ANOVA. Wpływ poziomu czynników na wartość rów. (5.4) zilustrowano na rys. 5.29a, c, e.

Równanie modelowe stopnia zateżenia roztworu zasilającego

Do wartości doświadczalnych stopnia zateżenia roztworu pektyny (FS) po procesie zateżenia FO dopasowano pełny model kwadratowy, ale z pominięciem wyrazu wolnego. Wartość skorygowanego współczynnika determinacji R_{adj}^2 dla wyznaczonego równania wynosiła 0,991, jednak nie zostały spełnione wszystkie warunki konieczne wielorakiej regresji liniowej. P-wartość dla testu Shapiro-Wilka wynosiła 0,052 i była na granicy przyjętego poziomu istotności α równego 0,05, co nie pozwala z pełnym przekonaniem przyjąć normalnego rozkładu reszt wyznaczonego modelu. Brak spełnienia tego założenia mógł wpływać na wartość wyznaczonych współczynników, a co za tym idzie powodować pozostawienie lub odrzucenie z równania niewłaściwych wyrazów. Ponadto p-wartość dla testu Breuscha-Pagana była mniejsza niż założony poziom istotności, co oznacza heteroskedastyczność reszt. Brak jednorodności wariancji może powodować mniejszą precyzję oszacowania wartości współczynników równania regresji.

Z powyższych względów podjęto decyzję o przekształceniu wartości zmiennej zależnej. Zastosowano transformację Boxa-Coxa, której szczegóły przedstawiono w podrozdziale 5.8. Do przekształcenia wartości stopnia zateżenia FS przyjęto wartość współczynnika przekształcenia λ_{CF} równą -2, która znajdowała się wewnątrz przedziału ufności (95%) dla optymalnej wartości λ_{CF} . Dopasowanie pełnego równania kwadratowego, jednak bez uwzględnienia wyrazu wolnego, do danych eksperymentalnych poddanych transformacji Boxa-Coxa charakteryzowało się wartością współczynnika determinacji R_{adj}^2 równą 0,998. Ponadto model spełnił wszystkie warunki konieczne wielorakiej regresji liniowej.

Kolejnym krokiem była redukcja złożoności wyznaczonego równania regresji opisującego wartość stopnia zateżenia FS (CF) w zależności od warunków początkowych procesu separacji roztworu pektyny. Po usunięciu wyrazów o statystycznie nieistotnym wpływie (p-wartość $< 0,001$) model miał postać:

$$\frac{CF^{\lambda_{CF}} - 1}{\lambda_{CF}} = 1,685552 \cdot 10^{-2} \cdot B + 1,154693 \cdot 10^{-3} \cdot C - 1,803881 \cdot 10^{-2} \cdot D^2 - 4,325783 \cdot 10^{-5} \cdot B \cdot C, \quad (5.5)$$

w której: λ_{CF} – współczynnik przekształcenia Boxa-Coxa dla stopnia zażęczenia FS; B – czynnik B, czyli natężenie przepływu roztworów roboczych (FS i DS); C – czynnik C, czyli początkowa objętość roztworu odbierającego; D – czynnik D, czyli początkowe stężenie pektyny w roztworze zasilającym.

Spełniał on wszystkie warunki konieczne wielorakiej regresji liniowej. Jednak ze względu na dużą wartość odległości Cooka ($>0,6$), z modelu (5.5) usunięto jeden punkt eksperymentalny (tab. 4.6, lp. 29), co wpłynęło na wzrost p-wartości dla testów statystycznych stosowanych do sprawdzenia spełnienia założeń MLR. Natomiast dopasowanie zredukowanego równania kwadratowego do wartości stopnia zażęczenia FS charakteryzowało się wartością skorygowanego współczynnika determinacji równą 0,997 oraz wartością pierwiastka błędu średniokwadratowego (RMSE) równą *ca.* 1,02, po zastosowaniu transformacji odwrotnej Boxa-Coxa. Ponadto na podstawie analizy wariancji nie stwierdzono statystycznie istotnej różnicy w dopasowaniu do danych doświadczalnych między zredukowanym modelem a pełnym modelem kwadratowym. Wykresy ilustrujące jakość dopasowania danych eksperymentalnych do równania (5.5) zamieszczono w Aneksie (rys. A2).

Zredukowane równanie regresji (5.5) opisujące zmianę wartość stopnia zażęczenia roztworu zasilającego po procesie FO roztworu pektyny uwzględniało wprost proporcjonalny i liniowy wpływ czynników B (natężenia przepływu roztworów roboczych) oraz C (początkowej objętości DS), kwadratowy wpływ czynnika D (początkowego stężenia pektyny w FS) oraz odwrotnie proporcjonalny wpływ interakcji między czynnikami B i C. Co ciekawe, zgodnie z wynikami ANOVA w modelu nie uwzględniono jakiegokolwiek wpływu czynnika E (początkowego stężenia NaCl w DS). Przyczyną różnicy między wynikami wpływu parametrów procesowych zażęczenia FO (paragraf 5.4.1) i wyrazami wchodzącymi w skład modelu (5.5) może być uwzględnienie wyrazów nieliniowych oraz usunięcie wyrazu wolnego, który był nieistotny statystycznie. Wpływ poziomu czynników na wartość rów. (5.5) zilustrowano na rys. 5.29b, d, f.

Równanie modelowe wstecznego strumienia soli

Podobnie jak w przypadku wartości strumienia wody permeującego przez membranę FO oraz wartości stopnia zażęczenia roztworu odbierającego, analogiczną procedurę dopasowania krzywej przeprowadzono dla wartości wstecznego strumienia (RSF) soli migrującej z DS do komory FS w trakcie procesu zażęczenia FO roztworu pektyny. Pełny model kwadratowy dopasowany do danych doświadczalnych RSF metodą wielorakiej regresji liniowej charakteryzował się wartością R_{adj}^2 równą 0,851,

co świadczy o wyjaśnieniu *ca.* 85% zmienności danych wejściowych przez zaproponowane równanie. Niemniej zaproponowany model spełniał wszystkie warunki konieczne MLR.

W kolejnym kroku przeprowadzono redukcję złożoności równania regresji dla RSF. W modelu pozostał wyłącznie wyraz dotyczący czynnika E (początkowego stężenia NaCl w DS) podniesiony do kwadratu. Wynik testu statystycznego Breuscha-Pagana nie pozwolił na odrzucenie hipotezy dotyczącej heteroskedastyczności reszt dla zredukowanego równania opisującego zmienność RSF w zależności od początkowych warunków procesu zateżnienia FO roztworu pektyny. Mając powyższe na uwadze podjęto decyzję o przekształceniu danych eksperymentalnych RSF za pomocą transformacji Boxa-Coxa, stosując współczynnik przekształcenia λ_{RSF} równy 0.4. Przyjęta wartość znajdowała się wewnątrz przedziału ufności (95%) dla optymalnej wartości λ_{RSF} . Szczegółowy opis transformacji Boxa-Coxa przedstawiono w paragrafie 4.6.2.

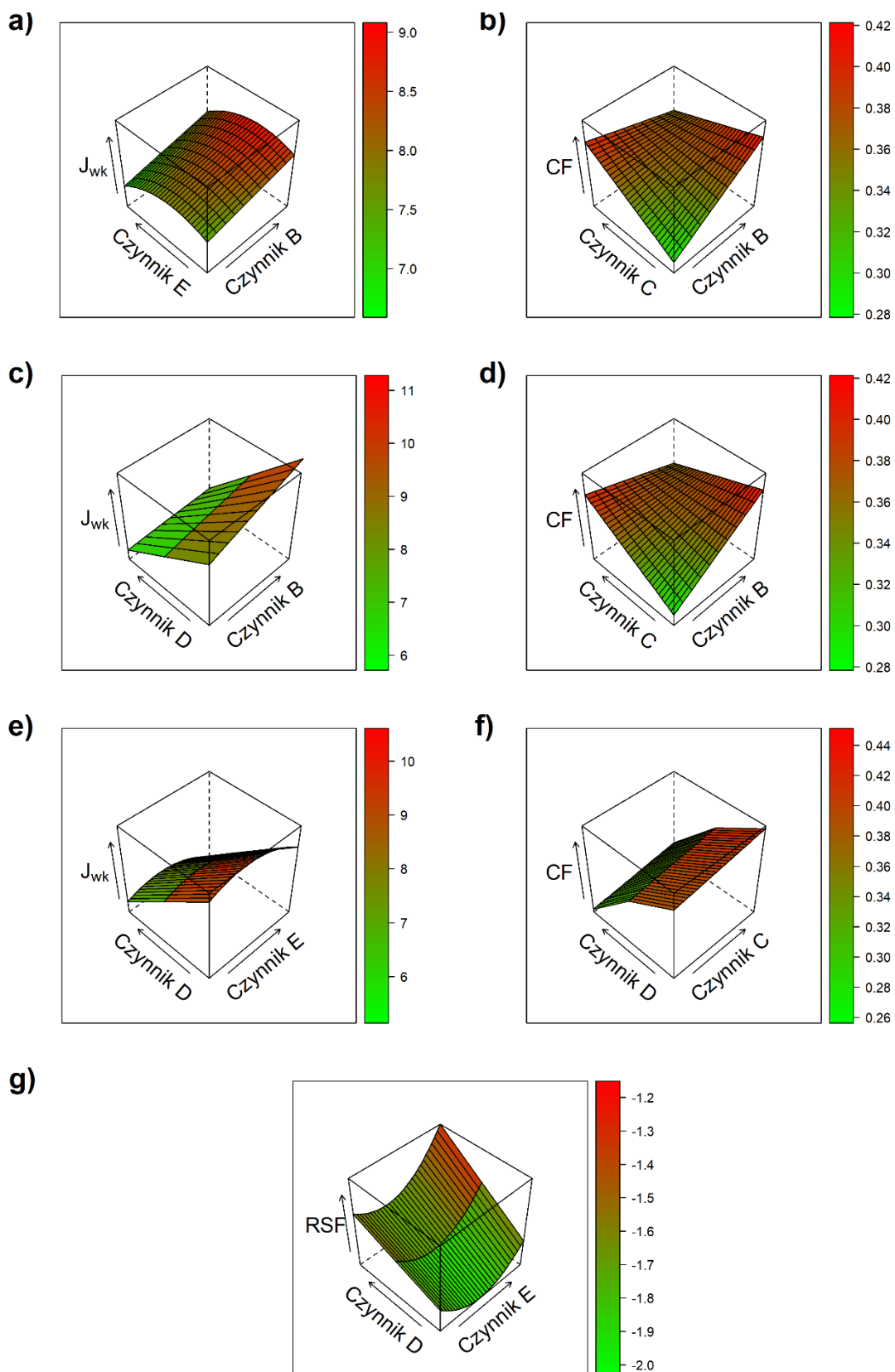
Omówioną procedurę dopasowania pełnego modelu kwadratowego, testowania reszt modelu oraz redukcji jego złożoności powtórzono na przekształconych wartościach wstecznego strumienia soli. W efekcie otrzymano równanie regresji:

$$\frac{RSF^{\lambda_{RSF}} - 1}{\lambda_{RSF}} = -1,39895630 \cdot E + 0,22417659 \cdot E^2 + 0,06700266 \cdot D \cdot E, \quad (5.6)$$

w którym: λ_{RSF} – współczynnik przekształcenia Boxa-Coxa dla wstecznego strumienia soli; D – czynnik D, czyli początkowe stężenie pektyny w roztworze zasilającym; E – czynnik E, początkowe stężenie soli w roztworze odbierającym.

Ze względu na dużą wartość odległości Cooka ($>0,5$), w modelu (5.6) nie uwzględniono jednego punktu eksperymentalnego (tab. 4.6, lp. 34). Dopasowanie zredukowanego równania kwadratowego do wartości wstecznego strumienia soli charakteryzowało się wartością skorygowanego współczynnika determinacji równą 0,992 oraz wartością pierwiastka błędu średniokwadratowego (RMSE) równą *ca.* 1,15, po zastosowaniu odwrotnej transformacji Boxa-Coxa. Ponadto na podstawie analizy wariancji nie stwierdzono statystycznie istotnej różnicy w dopasowaniu do danych doświadczalnych między zredukowanym modelem a pełnym modelem kwadratowym. Wykresy ilustrujące jakość dopasowania danych eksperymentalnych do równania (5.6) zamieszczono w Aneksie (rys. A3).

Model (5.6) opisujący zmianę wartości wstecznego strumienia soli migrującej z komory DS do komory FS podczas procesu FO roztworu pektyny uwzględniał nieliniowy wpływ czynnika E (początkowego stężenia NaCl w DS) oraz wprost proporcjonalny wpływ interakcji między czynnikami E i D (początkowym stężeniem pektyny w FS). Co ciekawe, zgodnie z wynikami ANOVA w modelu nie uwzględniono jakiegokolwiek wpływu czynnika D (początkowego stężenie pektyny w FS), co mogło być spowodowane wyjaśnieniem znacznej części zmienności danych eksperymentalnych przez interakcję czynników D i E. Dodatkowo różnice między wynikami wpływu parametrów procesowych zatężania FO (paragraf 5.4.1) i wyrazami wchodzącymi w skład modelu (5.6) mogły być spowodowane uwzględnieniem wyrazów nieliniowych oraz usunięciem wyrazu wolnego, który był nieistotny statystycznie. Wpływ poziomu czynników na wartość rów. (5.6) zilustrowano na rys. 5.29g.



Rysunek 5.29. Zestawienie wykresów 3D ilustrujących zmienność wartości wyznaczonych równań wielorakiej regresji liniowej w zależności od poziomu czynników: a), c) i e) dla końcowego strumienia wody (355-360 minuta) permeującej przez membranę FO (J_{wk}); b), d), f) dla stopnia zateżenia roztworu pektyny techniką FO (CF); g) dla wstecznego strumienia soli (RSF); oznaczenia: czynnik B - natężenie przepływu roztworów roboczych (FS i DS); czynnik C - początkowa objętość roztworu odbierającego; czynnik D - początkowe stężenie pektyny w roztworze zasilającym, czynnik E - początkowe stężenie soli w roztworze odbierającym

5.5.2. Optymalizacja procesu

Zastosowanie analizy wariancji pozwoliło ograniczyć złożoność wyznaczonych równań regresji bez utraty jakości dopasowania do danych eksperymentalnych, a co za tym idzie stworzyć opis matematyczny procesu zateżenia pektyny techniką wymuszonej osmozy. Kolejnym etapem badań było wyznaczenie najlepszych warunków prowadzenia procesu zateżenia FO. Optymalizację wykonano metodą Nelder-Meada, w oparciu o model matematyczny badanego procesu (5.5) wyznaczony za pomocą wielorakiej regresji liniowej. W celu połączenia równań opisujących zmianę wartości strumienia wody permeującej przez membranę FO (5.4), stopnia zateżenia roztworu zasilającego (5.5) i wstecznego strumienia soli (5.6), zastosowano metodę funkcji dobroci (ang. *desirability function method*, *desirability function approach*), co pozwoliło sprowadzić zagadnienie optymalizacji wielokryterialnej (ang. *multi-objective optimisation*) do zagadnienia optymalizacji jednej funkcji. Zaproponowane podejście polega na przeliczeniu wartości zmiennych objaśnianych na przedział 0-1 za pomocą normalizacji typu min-max (rów. (4.16) i (4.17)), a następnie iloczyn otrzymanych wielkości z uwzględnieniem wybranych wag. Szczegóły zastosowanej procedury optymalizacyjnej zostały przedstawione w podrozdziale 4.6.3. Równanie na całkowitą dobroć (ang. *overall desirability*, OD) (4.18) w przypadku rozważanego układu trzech równań miało postać:

$$OD = {}^{w_1+w_2+w_3}\sqrt{(d_1)^{w_1} \cdot (d_2)^{w_2} \cdot (d_3)^{w_3}}, \quad (5.7)$$

w której: d_1 – wartości strumienia wody (J_{wk}) po normalizacji; w_1 – waga dla strumienia wody; d_2 – wartości stopnia zateżenia (CF) po normalizacji; w_2 – waga dla stopnia zateżenia; d_3 – wartości wstecznego strumienia soli (RSF) po normalizacji; w_3 – waga dla wstecznego strumienia soli.

Jako kierunki optymalizacji wskazano maksymalizację wartości strumienia wody (J_{wk}) permeującej przez membranę FO na końcu procesu zateżenia roztworu pektyny techniką FO (355-360 minuta), maksymalizację stopnia zateżenia (CF) roztworu zasilającego oraz minimalizację wartości wstecznego strumienia soli (RSF). Należy zaznaczyć, że najlepszych warunków prowadzenia procesu zateżenia FO poszukiwano wewnątrz obszaru ograniczonego skrajnymi wartościami czynników B, C, D i E (tab. 5.6, s. 116).

Podczas procesu zateżenia techniką FO rzeczywistego ekstraktu z wytlóków jabłkowych stężenie pektyny w roztworze zasilającym (czynnik D) jest określone *a priori*. Z tego względu, poza wyznaczeniem globalnych warunków optymalnych

badanego procesu FO sprawdzono również najlepsze warunki prowadzenia zateżenia dla stężenia pektyny w FS równego 2 lub 3 g·dm⁻³. Co więcej, zbadano wpływ wartości wag (rów. (5.7) w_1 , w_2 , w_3) dla każdej ze znormalizowanych zmiennych objaśnianych (rów. (5.7) d_1 , d_2 , d_3) na wartość całkowitej dobroci i optymalne warunki procesowe. Rezultaty działań opisanych powyżej zestawiono w tab. 5.8.

Zmienność wartości całkowitej dobroci OD (rów. (5.7), przy wagach równych 1) w zależności od poziomu czynników B, C, D, E zilustrowano wykresami powierzchni 3D na rys. 5.30. Na podstawie obserwacji rys. 5.30a, c, e stwierdzono, że im większy jest poziom czynnika B (natężenia przepływu roztworów roboczych), tym większa jest wartość OD. Analiza rys. 5.30a, b, d, na których przedstawiono wpływ czynnika C (początkowej objętości roztworu odbierającego) nie pozwoliła na jednoznaczny wniosek dotyczący wpływu tego parametru procesowego. W przypadku rys. 5.30b i d zaobserwowano wzrost całkowitej dobroci wraz ze wzrostem poziomu czynnika C. Natomiast na rys. 5.30a zauważono odwrotny wpływ zwiększenia początkowej objętości roztworu odbierającego na wartość OD. W przypadku początkowego stężenia pektyny w roztworze zasilającym (czynnik D) jednoznacznie stwierdzono, że im mniejszy jest poziom czynnika D, tym większa jest wartość OD (rys. 5.30b, c, f). Natomiast wraz ze zmianą początkowego stężenia NaCl w roztworze odbierającym (czynnik E) wartość całkowitej dobroci zmienia się w sposób nieliniowy (rys. 5.30d, e, f), co oznacza, że optymalna wartość tego czynnika będzie pomiędzy 2 a 4 mol·dm⁻³.

Na podstawie analizy zaprezentowanej powyżej stwierdzono, że wartość natężenia przepływu roztworów roboczych (czynnik B) równa 30 dm³·h⁻¹ i wartość początkowego stężenia pektyny w roztworze zasilającym równa 1 g·dm⁻³ są wartościami optymalnymi dla badanego procesu zateżania FO. Niemniej jednak, konieczne było przeprowadzenie optymalizacji matematycznej w celu określenia najlepszych wartości czynników C i E, czyli odpowiednio początkowej objętości roztworu odbierającego i początkowego stężenia NaCl w roztworze odbierającym.

Globalne warunki optymalne przy wartościach wszystkich wag (w_1 , w_2 , w_3) równych 1 zaprezentowano w tab. 5.8 pod nazwą „warunki optymalne I”. Wyniki obliczeń potwierdziły przypuszczenia dotyczące najlepszych wartości czynników B i D do prowadzenia procesu zateżania FO roztworu pektyny, które były równe odpowiednio 30 dm³·h⁻¹ i 1 g·dm⁻³. Natomiast w przypadku początkowej objętości DS (czynnik C) i początkowego stężenia NaCl w DS (czynnik E) optymalne wartości wyniosły

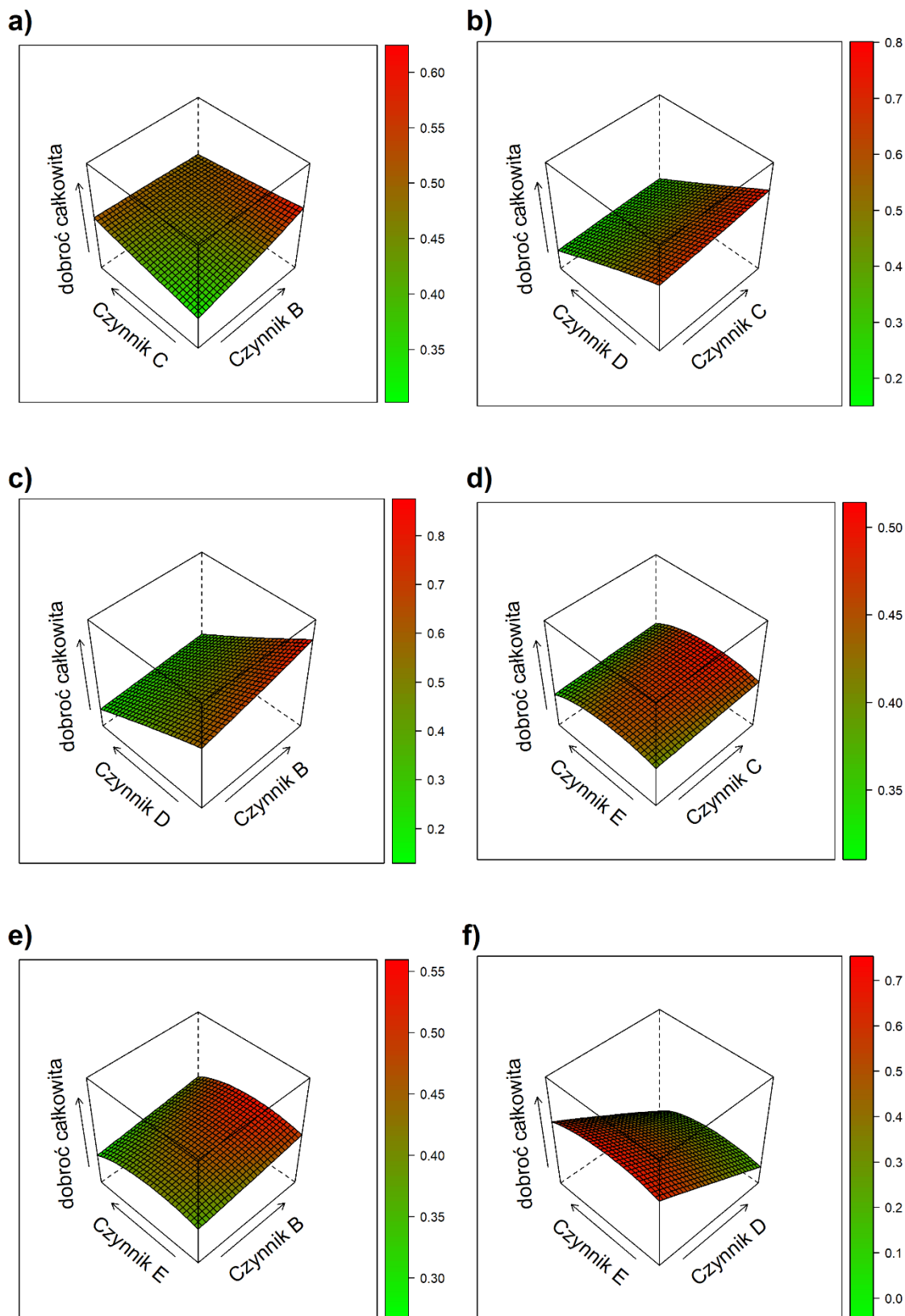
odpowiednio 100 cm^3 i $2,92 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. Całkowita dobroć OD w przypadku „warunków optymalnych I” (tab. 5.8) była równa 0,999, co można interpretować jako spełnienie przez wyznaczony punkt 99,9% założeń optymalizacji.

$$\left\{ \begin{array}{l} J_{wk} = 0,26320087 \cdot B + 4,02329187 \cdot E - 0,72363741 \cdot E^2 - 0,07484441 \cdot B \cdot D, \\ \frac{CF^{\lambda_{CF}} - 1}{\lambda_{CF}} = 1,685552 \cdot 10^{-2} \cdot B + 1,154693 \cdot 10^{-3} \cdot C - 1,803881 \cdot 10^{-2} \cdot D^2 - 4,325783 \cdot 10^{-5} \cdot B \cdot C, \\ \frac{RSF^{\lambda_{RSF}} - 1}{\lambda_{RSF}} = -1,39895630 \cdot E + 0,22417659 \cdot E^2 + 0,06700266 \cdot D \cdot E, \end{array} \right. \quad (5.8)$$

B – czynnik B, czyli natężenie przepływu roztworów roboczych (FS i DS); C – czynnik C, czyli początkowa objętość roztworu odbierającego; D – czynnik D, czyli początkowe stężenie pektyny w roztworze zasilającym; E – czynnik E, początkowe stężenie soli w roztworze odbierającym, λ_{CF} – współczynnik przekształcenia Boxa-Coxa dla stopnia zateżenia FS; λ_{RSF} – współczynnik przekształcenia Boxa-Coxa dla wstecznego strumienia soli.

Tabela 5.8. Zestawienie warunków optymalnych prowadzenia procesu zateżania roztworu pektyny techniką wymuszonej osmozy

Nazwa	Waga dla strumienia wody (J_{wk})	Waga dla stopnia zateżenia FS (CF)	Waga dla wstecznego strumienia soli (RSF)	Całkowita dobroć OD (ang. <i>overall desirability</i>)	Natężenie przepływu roztworów (czynnik B) [$\text{dm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$]	Początkowa objętość DS (czynnik C) [cm^3]	Początkowe stężenie pektyny w FS (czynnik D) [$\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$]	Początkowe stężenie NaCl w DS (czynnik E) [$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$]
warunki optymalne I	1	1	1	0,999	30	100	1	2,92
warunki optymalne II	1	1	1	0,583	30	100	2	2,83
warunki optymalne III	1	1	1	0,301	30	100	3	2,69
warunki optymalne IV	5	1	1	0,999	30	100	1	2,84
warunki optymalne V	1	5	1	0,999	30	100	1	2,90
warunki optymalne VI	1	1	5	0,999	30	100	1	2,96



Rysunek 5.30. Zestawienie wykresów 3D ilustrujących zmienność wartości funkcji całkowitej dobroci w zależności od poziomu czynników; oznaczenia: czynnik B - natężenie przepływu roztworów roboczych (FS i DS); czynnik C - początkowa objętość roztworu odbierającego; czynnik D - początkowe stężenie pektyny w roztworze zasilającym, czynnik E - początkowe stężenie soli w roztworze odbierającym

Jak wspomniano wcześniej, w przypadku zateżania FO rzeczywistego ekstraktu z wycieków jabłkowych stężenie pektyny w roztworze zasilającym jest określone *a priori* i zależy w głównej mierze od wydajności procesu ekstrakcji. Jediną możliwością wpłynięcia na zawartość pektyny w FS jest rozcieńczenie roztworu, co nie jest zasadne z ekonomicznego punktu widzenia. Mając powyższe na uwadze stwierdzono, że konieczne było sprawdzenie wpływu stężenia pektyny w roztworze zasilającym na warunki optymalne prowadzenia procesu zateżania FO. Wyniki analizy zaprezentowano w tab. 5.8 pod nazwami „warunki optymalne II” i „warunki optymalne III”. Wraz ze zwiększeniem stężenia pektyny w FS (czynnik D) zaobserwowano spadek wartości początkowego stężenia NaCl w roztworze odbierającym (czynnik E). Przyczyną tego efektu jest zależność między czynnikami D i E, omówiona w paragrafie 5.4.1. Im większe jest początkowe stężenie pektyny w FS, tym grubsza warstwa foulingu powstaje na powierzchni membrany FO po procesie zateżania FO, co przyczynia się do zatrzymania jonów soli migrujących wstecznie z DS do FS i obniżenia wydajności procesu FO z powodu lokalnego wzrostu ciśnienia osmotycznego, dzięki obecności placka filtracyjnego (ang. *cake-enhanced osmotic pressure*, CEOP). Natomiast wartości pozostałych czynników (B i C) pozostały niezależne od wartości czynnika D i nie zmieniły się względem globalnych „warunków optymalnych I”. Zwiększenie wartości stężenia pektyny w roztworze zasilającym w znaczącym stopniu wpłynęło na symulowane wartości zmiennych objaśnianych (tab. 5.9). Im wyższy jest poziom czynnika D, tym mniejszy jest strumień wody (J_{wk}), mniejszy jest stopień zateżenia roztworu zasilającego (CF), oraz większa jest wartość wstecznego strumienia soli (RSF).

Tabela 5.9. Zestawienie symulowanych wartości zmiennych objaśniających w warunkach optymalnych w zależności od postawionych założeń optymalizacyjnych (tab. 5.8)

Nazwa	Początkowe stężenie pektyny w FS (czynnik D) [g·dm ⁻³]	Strumień wody (J_{wk}) [dm ³ ·m ⁻² ·h ⁻¹]	Stopień zateżenia FS (CF) [-]	Wsteczny strumień soli (RSF) [mol·m ⁻² ·h ⁻¹]
warunki optymalne I	1	11,23	4,33	1,99
warunki optymalne II	2	9,00	2,48	4,38
warunki optymalne III	3	6,75	1,71	7,77

Przeprowadzono również analizę wpływu wag (rów. (5.7) w_1 , w_2 , w_3) na najlepsze warunki procesowe zateżania FO roztworu pektyny. Wyniki przedstawiono w tab. 5.8

pod nazwami „warunki optymalne IV-VI”. Zwiększenie wagi dla strumienia wody (J_{wk}) permeującej przez membranę FO z 1 na 5 wpłynęło na zmniejszenie optymalnej wartości początkowego stężenia NaCl w roztworze odbierającym (czynnik E). Natomiast w przypadku wstecznego strumienia soli (RSF) zaobserwowano zwiększenie się poziomu czynnika E wraz ze zwiększeniem wartości wagi tej zmiennej objaśnianej 1 na 5. Zmiana wagi dla stopnia zateżenia roztworu zasilającego (CF) nie wpłynęła na wartość początkowego stężenia NaCl w DS. We wszystkich wymienionych przypadkach (tab. 5.8, „warunki optymalne IV-VI”) optymalne wartości czynników B, C i D pozostawały niezmiennie i wynosiły odpowiednio $30 \text{ dm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, 100 cm^3 i $1 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$. Pomimo różnic w wartości początkowego stężenia NaCl w DS w zależności od założonego priorytetu poszczególnych zmiennych objaśnianych obliczone wartości optymalne każdorazowo wynosiły $11,23 \text{ dm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, $4,33$ oraz $1,99 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ dla odpowiednio strumienia wody (J_{wk}), stopnia zateżenia FS (CF) oraz wstecznego strumienia soli (RSF). Na podstawie powyższej analizy stwierdzono, że w przypadku układu równań (5.8) wpływ zmiany wag na wyniki optymalizacji jest pomijalnie mały.

5.5.3. Walidacja modelu

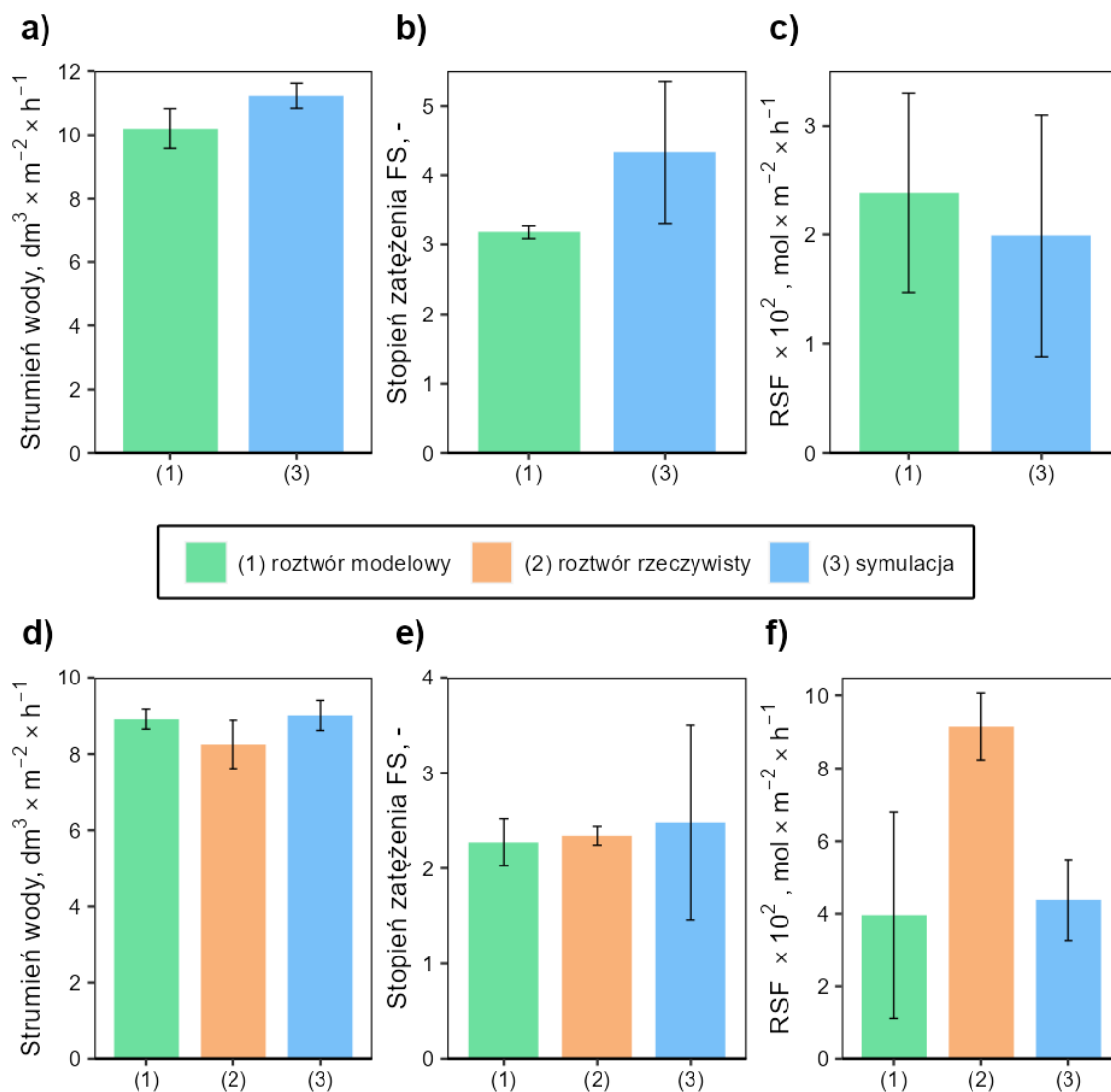
Wartości zmiennych objaśnianych dla globalnych warunków optymalnych (tab. 5.8, „warunki optymalne I”) oraz dla warunków optymalnych przy początkowym stężeniu pektyny w roztworze zasilającym (czynnik D) równym $2 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ (tab. 5.8, „warunki optymalne II”) zostały poddane walidacji za pomocą procesów zateżania roztworu pektyny techniką wymuszonej osmozy. W pierwszym przypadku jako roztwór zasilający zastosowano jednoskładnikowy modelowy roztwór pektyny (rys. 5.31a, b, c), natomiast w drugim przypadku zarówno modelowy roztwór pektyny, jak i rzeczywisty ekstrakt z wytlóków jabłkowych (rys. 5.31d, e, f) przygotowany za pomocą procedury opisanej w paragrafie 4.1. Rzeczywisty ekstrakt z wytlóków jabłkowych został poddany dwuetapowej obróbce wstępnej, składającej się z filtracji sitowej oraz wirowania. Na wykresach przedstawionych na rys. 5.31 słupki błędów dla wartości eksperymentalnych stanowi odchylenie standardowe wartości rzeczywistych zmiennych objaśnianych, natomiast w przypadku wartości symulowanych za pomocą modelu matematycznego (5.8) słupki błędów stanowią wartości pierwiastka błędu średniokwadratowego (RMSE).

W przypadku walidacji „warunków optymalnych I” różnice między wartościami eksperymentalnymi a symulowanymi są zauważalne oraz istotne statystycznie ($\alpha = 0,05$) dla strumienia wody (J_{wk}) oraz stopnia zateżenia FS (CF) (rys. 5.31a i b). Natomiast w przypadku wstecznego strumienia soli (RSF) pomimo widocznego zróżnicowania wartości doświadczalnej i obliczonej różnica nie jest istotna statystycznie ($\alpha = 0,05$) ze względu na duży rozrzut wartości tej zmiennej objaśnianej (rys. 5.31c). Prawdopodobną przyczyną obserwowanych różnic między wartościami doświadczalnymi a symulowanymi jest położenie punktu optymalnego, który przyjmuje skrajne wartości dla każdego z rozważanych czynników B, C, D, E. Ze względu na fakt, że model matematyczny procesu zateżenia FO roztworu pektyny został opracowany na podstawie danych zebranych zgodnie z planem eksperymentalnym Boxa-Behnkena, możliwe jest gorsze wyjaśnienie zmienności danych w skrajnych punktach rozważanej przestrzeni zmiennych objaśniających. Cechą charakterystyczną planu Boxa-Behnkena jest pominięcie eksperymentów w tzw. punktach narożnych, czyli takiego zestawu czynników, w którym wszystkie rozważane parametry procesowe przyjmują swoje skrajne wartości. Dokładnie taka sytuacja ma miejsce w przypadku wyznaczonych warunków optymalnych prowadzenia zateżenia FO roztworu pektyny.

W przypadku walidacji „warunków optymalnych II” różnice w wartościach strumienia wody (J_{wk}) dla procesu FO z zastosowaniem roztworu modelowego pektyny jako roztworu zasilającego i symulacji są praktycznie równe (rys. 5.31d). Natomiast dla procesu zateżenia FO z zastosowaniem ekstraktu jako FS, wartość J_{wk} jest mniejsza niż wynik symulacji tej zmiennej objaśnianej (rys. 5.31d), co może wynikać z bardziej złożonej matrycy rzeczywistego ekstraktu z wytlóków jabłkowych i zostało opisane szczegółowo w paragrafie 5.3.1. Niemniej różnica nie jest istotna statystycznie na poziomie istotności $\alpha = 0,05$. Dla stopnia zateżenia roztworu zasilającego różnice między wynikami eksperymentów i symulacji są zauważalne, jednak nieistotne statystycznie ($\alpha = 0,05$) (rys. 5.31e). W przypadku wartości wstecznego strumienia soli (RSF) różnica wartości dla procesu FO z zastosowaniem roztworu modelowego jako FS i symulacji jest pomijalnie mała (rys. 5.31f). Natomiast dla RSF różnica między wynikiem dla procesu FO z zastosowaniem rzeczywistego ekstraktu z wytlóków jabłkowych jako FS a wartością symulowaną jest zauważalna i znacząca statystycznie ($\alpha = 0,05$) (rys. 5.31f). Na podstawie wcześniejszych analiz (paragraf 5.3.1) stwierdzono, że przyczyną obserwowanej rozbieżności w wartościach RSF był inny charakter warstwy

foulingu odłożonej na powierzchni membrany FO podczas procesu zatężania FO roztworu pektyny w zależności czy jako FS zastosowano rzeczywisty ekstrakt z wyłoków jabłkowych, czy modelowy roztwór pektyny.

Podsumowując, na podstawie przeprowadzonych analiz stwierdzono, że zaproponowany model matematyczny (5.8) wiernie oddaje zmienność wyników procesów zatężania FO roztworu pektyny w zależności od warunków procesowych, jednak nie w całej przestrzeni zmienności rozważanych czynników B, C, D, E. W przypadku gdy wiele zmiennych objaśnianych przyjmuje swoje skrajne wartości, różnica między symulacją i wynikami procesu FO z zastosowaniem modelowego roztworu pektyny jako FS jest większa. Natomiast predykcja rezultatów zatężania FO rzeczywistego ekstraktu z wyłoków jabłkowych po dwuetapowej obróbce wstępnej na podstawie zaproponowanego układu równań (5.8) jest bliska wartościom rzeczywistym, jednak wyłącznie dla strumienia wody permeującej przez membranę FO oraz stopnia zatężenia FS. W przypadku wstecznego strumienia soli wartość eksperymentalna i symulacyjna różnią się znacząco. Należy również zaznaczyć, że przeprowadzenie zatężania FO RR(2) w warunkach wyznaczonych jako optymalne wpłynęło na nieznaczne, ale zauważalne poprawienie wydajności procesu względem wartości przedstawionych w paragrafie 5.3.1.



Rysunek 5.31. Zestawienie wykresów porównujących wartości zmiennych objaśnianych obliczone na podstawie modelu matematycznego (5.5) i wyniki rzeczywiste procesu zateżenia roztworu pektyny techniką FO: a) i d) - wartości końcowego strumienia wody (355-360 minuta) permeującej przez membranę FO; b) i e) – wartości stopnia zateżenia roztworu zasilającego; c) i f) – wartości wstecznego strumienia soli (RSF)

6. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

W niniejszej rozprawie przeprowadzono badania mające na celu sprawdzenie przydatności techniki wymuszonej osmozy do zateżania wodnych roztworów pektyny wyekstrahowanej z wytlóków jablkowych oraz zbudowanie matematycznego opisu procesu FO, który pozwoli na wyznaczenie najlepszych warunków prowadzenia zateżania FO. Motywacją badań była chęć ograniczenia energochłonności i emisyjności technologii produkcji pektyny, która w głównej mierze wynika z stosowania technik wyparynych do redukcji objętości ekstraktu z wytlóków jablkowych.

W pierwszym etapie zrealizowano badania mające na celu sprawdzenie możliwości zateżenia jednoskładnikowych modelowych roztworów pektyny wysokometylowanej techniką wymuszonej osmozy. **Wykazano, że obecność cząsteczek pektyny w roztworze zasilającym powoduje znacząco większy spadek wydajności procesu FO, w porównaniu do procesu referencyjnego FO**, w którym jako roztwór zasilający stosowano wodę dejonizowaną. Jako przyczynę tego efektu wskazano występowanie zjawiska zewnętrznej polaryzacji stężeniowej związanej ze wzrostem stężenia pektyny w warstwie przymembranowej, co w konsekwencji prowadzi do powstania warstwy foulingu w wyniku osadzenia cząsteczek polisacharydu na powierzchni membrany FO. Ponadto zaobserwowano żelowanie warstwy pektyny osadzonej na powierzchni membrany FO, czego przyczyną było wystąpienie sprzyjających warunków w roztworze zasilającym (FS) (pH = 3,3-3,5 i obecność cząsteczek sacharozy). Powstała warstwa pektyny mogła przyczynić się do wzrostu ciśnienia osmotycznego związanego ze zwiększeniem się stężenia soli w przestrzeni między membraną FO a warstwą foulingu (ang. *cake-enhanced osmotic pressure*, CEOP), co skutkowało spadkiem wydajności procesu FO. Niemniej **pokazano, że zjawiska polaryzacji stężeniowej po stronie FS oraz fouling membran nie wpływają na wartość wstecznego strumienia soli (RSF)**. Na podstawie badań stwierdzono również skuteczność procedury czyszczenia fizycznego wodą dejonizowaną (ang. *physical cleaning*) w usuwaniu warstwy żelowej pektyny z powierzchni membrany FO po procesie zateżania FO, co zapewniło powtarzalność procesu FO z zastosowaniem tej samej membrany. Rezultaty eksperymentów zateżania FO oraz efektywność metody czyszczenia membrany potwierdzono kompleksową analizą powierzchni czystej membrany FO oraz membran z warstwą foulingu, stosując metody obrazowania SEM i DHM oraz obliczenia SFE. Należy zaznaczyć,

że przedstawione w niniejszej dysertacji **wyniki dotyczące analizy zjawiska foulingu membran FO z zastosowaniem techniki DHM mają charakter nowatorski**. Ta metoda nigdy wcześniej nie została zastosowana do obrazowania powierzchni membran. Pomimo, że na podstawie wartości składowych polarnej i niepolarniej SFE (obliczonych na podstawie pomiarów zwilżalności) oraz pomiarów tekstury i falistości membran FO (wykonanych za pomocą DHM) stwierdzono, że przeprowadzone procesy zateżania FO oraz zastosowana procedura czyszczenia membrany wpłynęły na morfologię, strukturę i teksturę membrany FO, to efekty obserwowane w mikroskali nie znalazły swojego odzwierciedlenia w skali makro. Tym samym **potwierdzono hipotezę, że zastosowanie odpowiedniej procedury czyszczenia membrany FO po procesie zateżania FO roztworu pektyny pozwala przywrócić pierwotne właściwości transportowe membrany bez konieczności czyszczenia mechanicznego**.

W drugim etapie cyklu badań sprawdzono wpływ wybranych rozwiązań konstrukcyjnych modułu membranowego na proces zateżania modelowych roztworów pektyny techniką FO. **Wykazano, że grubość przestrzeni przymembranowej równa 2 mm jest niewystarczająca do prowadzenia zateżania FO roztworu pektyny**, co stwierdzono na podstawie znacznego spadku natężenia przepływu roztworu zasilającego w trakcie realizacji procesu FO, spowodowanego osadzeniem się cząsteczek pektyny na powierzchni membrany FO. Należy wyraźnie zaznaczyć, że dzięki zastosowanej konstrukcji modułu płytowo-ramowego o grubości przestrzeni przymembranowej równej 10 mm wzrost grubości warstwy pektyny nie wpłynął na przepływ roztworu zasilającego, co pozwala na przeprowadzenie długiego i stabilnego procesu zateżania techniką FO. Przeprowadzone **badania potwierdzają hipotezę, że efektywne zateżenie roztworu pektyny techniką FO wymaga zastosowania płytowo-ramowego modułu membranowego o odpowiednich wymiarach geometrycznych**. Przeanalizowano również procesy zateżania FO z zastosowaniem trójkomorowego modułu membranowego o dwóch konfiguracjach komór: stosu FDF (FS – DS – FS) i stosu DFD (DS – FS – DS). Stwierdzono, że pomimo rozłożenia tej samej ilości pektyny na dwa razy większą powierzchnię membrany FO niż w przypadku modułu dwukomorowego, zjawisko osadzania się cząsteczek pektyny miało znaczący wpływ na wydajność procesu FO. Jednak czas prowadzenia separacji roztworu pektyny z zastosowaniem stosów był dwukrotnie krótszy względem procesu FO z zastosowaniem modułu dwukomorowego, co świadczy o mniejszej grubości warstwy foulingu. Niemniej **stwierdzono, że moduł dwukomorowy pomimo największej**

podatności na zjawisko foulingu gwarantował największy stopień zateżenia FS (CF), co było spowodowane zmniejszeniem stężenia FS z powodu odłożenia się większej ilości pektyny na powierzchni membrany FO w przypadku procesów FO z zastosowaniem stosów membranowych. Należy jednak zauważyć, że ze względu na podatność na blokowanie modułów spiralnych i modułów z włóknami kanalikowymi, **rozbudowa modułu membranowego w kierunku osiowym może być jedynym sposobem skalowania procesu zateżania FO roztworu pektyny.**

W trzecim etapie badań zweryfikowano efektywność zateżania ekstraktu z wytlóków jabłkowych techniką FO. Jako roztwór zasilający zastosowano rzeczywisty ekstrakt z wytlóków jabłkowych zawierający pektynę poddany uprzednio jednoetapowej obróbce wstępnej (filtracji na sicie) (RR(1)) lub dwuetapowej obróbce wstępnej (filtracji na sicie oraz wirowaniu) (RR(2)). Na podstawie analiz wykonanych wysokosprawną chromatografią cieczową (HPLC) **wykazano, że membrana FO z trioctanu celulozy charakteryzuje się 100% zatrzymaniem substancji zidentyfikowanych w rzeczywistym ekstrakcie z wytlóków jabłkowych podczas procesu zateżania FO.** Ponadto stwierdzono, że ze względu na brak cząstek stałych, które usunięto poprzez wirowanie, wydajność zateżania FO RR(2) była zauważalnie większa niż RR(1), co potwierdza przyjętą hipotezę badawczą, że **odpowiednia obróbka wstępna rzeczywistego ekstraktu z wytlóków jabłkowych jest niezbędna do efektywnego przeprowadzania procesu zateżania techniką FO.** Co więcej, zauważono, że pomimo różnych przebiegów krzywych spadku strumienia, wartość strumienia na końcu procesu FO RR(2) jest porównywalna z rezultatem procesu FO jednoskładnikowego modelowego roztworu pektyny o tym samym stężeniu, co potwierdza hipotezę, że **osadzanie cząsteczek pektyny na powierzchni membrany FO jest główną przyczyną spadku strumienia wody.** Niemniej na podstawie różnicy w wartościach RSF, innego stopnia metylacji cząsteczek pektyny w tych roztworach oraz braku żelowania warstwy osadu po procesie FO RR(2) stwierdzono występowanie odmienności we właściwościach warstwy foulingu w procesach zateżania FO RR(2) i modelowego roztworu pektyny, co potwierdzono analizami SEM, AFM i SFE. W trzecim etapie cyklu badań sprawdzono również efektywność procedury wstecznego czyszczenia osmotycznego (ang. *osmotic backflush*, *osmotic backwashing*) do usuwania warstwy foulingu z powierzchni membrany FO po procesie FO rzeczywistego ekstraktu z wytlóków jabłkowych po dwuetapowej obróbce wstępnej. Zastosowana metoda czyszczenia umożliwiła przeprowadzenie pięciu następujących po sobie procesów zateżania FO RR(2) bez utraty

wydajności procesu oraz zwiększenia wartości RSF w kolejnych procesach. Rezultaty analiz zaprezentowane w tej części dysertacji są zatem kolejnym potwierdzeniem hipotezy, że **zastosowanie odpowiedniej procedury czyszczenia membrany FO po procesie zatężania FO roztworu pektyny pozwala przywrócić pierwotne właściwości transportowe membrany.**

W czwartym etapie zbadano wpływ parametrów procesu zatężania FO modelowego roztworu pektyny, takich jak: typ soli w roztworze odbierającym (czynnik A), natężenie przepływu roztworów roboczych (FS i DS) (czynnik B), początkowa objętość roztworu odbierającego (czynnik C), początkowe stężenie pektyny w roztworze zasilającym (czynnik D) i początkowe stężenie soli w roztworze odbierającym (czynnik E). Analizowanymi odpowiedziami (wynikami) procesu były: końcowy strumień (ostatnie 5 minut) wody permeującej przez membranę FO w trakcie separacji (J_{wk}), stopień zatężenia roztworu zasilającego (CF) oraz wsteczny strumień soli (RSF). **Dzięki zastosowaniu planu eksperymentu Boxa-Behnkena przeprowadzono kompleksową analizę efektów głównych (ang. *main effects*) i interakcji między parametrami (ang. *interaction effect*) w oparciu o analizę wariancji 49 eksperymentów zatężania FO, na podstawie której:**

- **Stwierdzono, że ze względu na wsteczną migrację jonów Ca^{2+} i Mg^{2+} z komory roztworu odbierającego do komory roztworu zasilającego nastąpiła intensyfikacja żelowania warstwy pektyny na powierzchni membrany FO** w przypadku procesów zatężania FO z zastosowaniem roztworów $MgCl_2$ lub $CaCl_2$ jako DS, co spowodowało znacznie większy spadek J_{wk} niż w przypadku zatężania FO z zastosowaniem roztworu NaCl jako DS. Przyczyną tego zjawiska najprawdopodobniej było tworzenie kompleksów między cząsteczkami pektyny a jonami dwuwartościowymi. Mając na uwadze powyższe oraz znaczący rozrzut wartości każdej odpowiedzi w przypadku zatężania FO z zastosowaniem $MgCl_2$ lub $CaCl_2$ jako DS, odrzucono te wyniki z dalszych analiz i skupiono się wyłącznie na rezultatach procesów FO z zastosowaniem NaCl jako DS.
- **Stwierdzono, że wraz ze wzrostem natężenia przepływu roztworów roboczych (FS i DS) (czynnik B) występuje statystycznie istotny wzrost J_{wk} oraz CF.** Zwiększenie burzliwości mieszania wewnątrz komór modułu membranowego, powoduje zmniejszenie intensywności zjawiska polaryzacji stężeniowej oraz wpływa na zmniejszenie grubości warstwy foulingu odłożonej na powierzchni

membrany FO, co skutkuje większą wydajnością procesu FO.

- **Nie stwierdzono statystycznie istotnego wpływu początkowej objętości roztworu odbierającego (czynnik C) na rozważane odpowiedzi procesu FO.**
- **Stwierdzono statystycznie istotny wpływ początkowego stężenia pektyny w roztworze zasilającym (czynnik D) na rezultaty zateżania FO.** Ponadto obliczony efekt główny czynnika D był dominujący względem efektów zmiany poziomu innych omawianych czynników. Uzyskany wynik pozwala stwierdzić, że właściwości warstwy foulingu, m.in. jej grubość, zależą od początkowego stężenia pektyny w roztworze zasilającym, co determinuje wydajność procesu zateżania FO, CF oraz RSF.
- **Stwierdzono nieliniowy i statystycznie istotny wpływ początkowego stężenia NaCl w roztworze odbierającym (czynnik E) na wszystkie odpowiedzi procesu FO.** Wskazuje to na brak proporcjonalnego wzrostu wydajności zateżania FO roztworu pektyny wraz ze wzrostem ciśnienia osmotycznego roztworu odbierającego, spowodowanego wzrostem stężenia NaCl. Powodem takiego efektu jest wzrost intensywności wewnętrznej polaryzacji stężeniowej związanej z rozcieńczaniem DS w porowatej warstwie wspierającej membrany FO, co wpływa na zmniejszenie efektywnej różnicy ciśnienia osmotycznego między FS i DS.
- **Nie stwierdzono statystycznie istotnych interakcji między parametrami procesowymi zateżania FO.** Niemniej zaobserwowano, że im większe było natężenie przepływu roztworów FS i DS (czynnik B), tym mniejszy był wpływ początkowego stężenia NaCl w roztworze odbierającym (czynnik E) na wartość J_{wk} . Na tej podstawie stwierdzono, że możliwe jest poprawienie wydajności procesu FO poprzez zwiększenie intensywności mieszania wewnątrz komór modułu membranowego, zamiast powiększania różnicy ciśnienia osmotycznego między DS i FS poprzez zwiększenie stężenia substancji rozpuszczonych w DS. Ponadto zaobserwowano, że wpływ początkowego stężenia NaCl w DS (czynnik E) na stopień zateżenia FS był znikomy w przypadku początkowego stężenia pektyny w FS (czynnik D) równego 2 i 3 g·dm⁻³. Natomiast gdy proces zateżenia FO prowadzono z zastosowaniem roztworu pektyny o stężeniu 1 g·dm⁻³, zwiększenie stężenia NaCl w DS miało zauważalny wpływ na CF. Efekt ten świadczy, że **wraz ze wzrostem stężenia pektyny wpływ tego czynnika na wyniki procesu FO staje**

się dominujący. Interakcja czynników D i E była również widoczna, ale statystycznie nieistotna, w przypadku analizy wartości RSF. Wraz ze wzrostem początkowego stężenia pektyny w FS (czynnik D) obserwowano coraz większy wpływ początkowego stężenia NaCl w DS na wartość RSF. Efekt ten można powiązać ze zwiększeniem negatywnego wpływu zjawiska polaryzacji stężeniowej wewnątrz porowatej warstwy nośnej membrany FO.

Ostatnim etapem cyklu badań było przygotowanie opisu matematycznego i wyznaczenie najlepszych warunków procesu zateżania FO roztworu pektyny. Model stanu ustalonego (ang. *steady-state model*) stanowił układ trzech zredukowanych równań kwadratowych wyznaczonych metodą wielorakiej regresji liniowej (ang. *multiple linear regression*, MLR), w oparciu o dane doświadczalne zebrane zgodnie z planem eksperymentu Boxa-Behnkena. Zmiennymi objaśnianymi był końcowy strumień wody permeującej przez membranę FO (J_{wk}), stopień zateżenia FS (CF) oraz wsteczny strumień soli (RSF). Każde z równań regresji dopasowane do danych doświadczalnych charakteryzowało się zadowalającą wartością skorygowanego współczynnika determinacji (ang. *adjusted coefficient of determination*) nie mniejszą niż 0,99. Natomiast optymalizację modelu matematycznego zateżania FO wykonano metodą Nelderera-Meada, po wcześniejszym połączeniu równań na J_{wk} , CF i RSF w jedno równanie z zastosowaniem metody funkcji dobroci (ang. *desirability function method*, *desirability function approach*). Najlepsze warunki prowadzenia procesu zateżania roztworu pektyny techniką FO, w przypadku wagi każdej ze zmiennych objaśnianych (J_{wk} , CF i RSF) równej 1 („warunki optymalne I”) charakteryzowały się całkowitą dobrocią (ang. *overall desirability*) równą 0,999, co można interpretować jako spełnienie przez wyznaczony punkt 99,9% założeń optymalizacji. Ponadto ze względu na brak wpływu na stężenie pektyny w rzeczywistym ekstrakcie z wyłoków jabłkowych, wyznaczono również najlepsze warunki prowadzenia zateżania FO roztworu pektyny o stężeniu $2 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ („warunki optymalne II”), które od „warunków optymalnych I różniły się wyłącznie mniejszą wartością początkowego stężenia NaCl w DS. W tym przypadku całkowita dobroć wyniosła 0,583.

Walidacja „warunków optymalnych I” za pomocą procesu zateżania FO roztworu modelowego wykazała zauważalne oraz statystycznie istotne różnice między wartościami eksperymentalnymi a symulowanymi dla J_{wk} oraz CF. Przyczyną rozbieżności jest przygotowanie modelu matematycznego w oparciu o plan

eksperymentu Boxa-Behnkena, który ze względu na swoją charakterystykę w gorszym stopniu wyjaśniania zmienności danych w skrajnych punktach rozważanej przestrzeni zmiennych objaśniających (czynniki B, C, D, E). W przypadku walidacji „warunków optymalnych II” za pomocą zateżenia FO roztworu modelowego wartości doświadczalne i symulowane były porównywalne. Na tej podstawie stwierdzono, że predykcja rezultatów procesu FO przez wyznaczony model jest zadowalająca, jeżeli w danym punkcie mniejsza liczba czynników przyjmuje swoje skrajne wartości. Natomiast w przypadku walidacji „warunków optymalnych II” za pomocą zateżenia FO rzeczywistego ekstraktu z wyłoków jabłkowych po dwuetapowej obróbce wstępnej wartości doświadczalne i symulowane J_{wk} i CF były porównywalne, a wartość eksperymentalna RSF była znacząco większa od wartości obliczonej. Rozbieżność w wartościach wstecznego strumienia soli dla procesu FO modelowego roztworu pektyny i rzeczywistego ekstraktu z wyłoków jest spowodowana innym charakterem i brakiem żelowania warstwy pektyny odłożonej na powierzchni membrany FO. Przeprowadzenie zateżenia FO RR(2) w warunkach wyznaczonych jako optymalne wpłynęło na nieznaczne, ale zauważalne poprawienie wydajności procesu względem wartości przedstawionych w drugiej części cyklu badań. Przeprowadzone **badania potwierdzają zatem hipotezę badawczą, że możliwa jest efektywna optymalizacja procesu zateżenia techniką FO rzeczywistego ekstraktu z wyłoków jabłkowych zawierającego pektynę w oparciu o model empiryczny procesu przygotowany na podstawie eksperymentów zateżenia FO z zastosowaniem modelowych roztworów pektyny.**

Podsumowując, wyniki badań uzyskane w trakcie realizacji rozprawy doktorskiej potwierdziły możliwość wielokrotnego efektywnego zateżenia zarówno modelowego roztworu pektyny, jak i rzeczywistego ekstraktu z wyłoków jabłkowych techniką wymuszonej osmozy z zastosowaniem modułu płytowo-ramowego o odpowiednio dobranej grubości przestrzeni przymembranowej. Niemniej jednak, w przypadku stosowania rzeczywistego ekstraktu z wyłoków jabłkowych jako roztworu zasilającego konieczna jest uprzednia dwuetapowa obróbka wstępna, składająca się z filtracji sitowej oraz wirowania. Co więcej, wykazano znaczącą przydatność opracowania strategii prowadzenia badań w oparciu o metody statystyczne, tj. plan eksperymentu Boxa-Behnkena. Zastosowane podejście umożliwiło nie tylko zbadanie efektów głównych i interakcji parametrów, ale również zbudowanie wielowymiarowego modelu procesu metodą wielorakiej regresji liniowej oraz wyznaczenie najlepszych warunków

prowadzenia procesu zatężania FO roztworu pektyny. Uzyskane wyniki stanowią punkt wyjścia badań nad zatężaniem ekstraktu z wyłoków jabłkowych techniką FO i mogą przyczynić się do zastosowania tej metody jako alternatywy dla technik wyparnych w technologii produkcji pektyny na skalę przemysłową.

BIBLIOGRAFIA

- [1] **Lazaridou, A., Biliaderis, C.G.**, *Pectin: Technological and Physiological Properties*, Springer International Publishing, Cham, 2020.
- [2] **Bush, P.L.**, *Pectin: Chemical Properties, Uses and Health Benefits*, Nova Science Publishers, 2014.
- [3] **Mellinas, C., Ramos, M., Jiménez, A., Garrigós, M.C.**, *Recent trends in the use of pectin from agro-waste residues as a natural-based biopolymer for food packaging applications*, Materials (Basel). 13 (2020).
- [4] **Zheng, J., Chen, J., Zhang, H., Wu, D., Ye, X., Linardt, R.J., Chen, S.**, *Gelling mechanism of RG-I enriched citrus pectin: Role of arabinose side-chains in cation- and acid-induced gelation*, Food Hydrocoll. 101 (2020) 105536.
- [5] **Sood, A., Saini, C.S.**, *Red pomelo peel pectin based edible composite films: Effect of pectin incorporation on mechanical, structural, morphological and thermal properties of composite films*, Food Hydrocoll. 123 (2022) 107135.
- [6] **Wang, F., Du, C., Chen, J., Shi, L., Li, H.**, *A New Method for Determination of Pectin Content Using Spectrophotometry*, Polym. 2021, Vol. 13, Page 2847. 13 (2021) 2847.
- [7] **Bezus, B., Esquivel, J.C.C., Cavalitto, S., Cavello, I.**, *Pectin extraction from lime pomace by cold-active polygalacturonase-assisted method*, Int. J. Biol. Macromol. 209 (2022) 290–298.
- [8] **Yang, X., Guo, C., Yang, Y., Yuan, K., Yang, X., Guo, Y.**, *Rheological and gelling properties of Nicandra physalodes (Linn.) Gaertn. pectin in acidic media*, Food Chem. 373 (2022) 131711.
- [9] **Vanitha, T., Khan, M.**, *Role of Pectin in Food Processing and Food Packaging*, Pectins - Extr. Purification, Charact. Appl. (2020).
- [10] **Yue, F., Xu, J., Zhang, S., Hu, X., Wang, X., Lü, X.**, *Structural features and anticancer mechanisms of pectic polysaccharides: A review*, Int. J. Biol. Macromol. 209 (2022) 825–839.
- [11] **Srivastava, P., Malviya, R.**, *Sources of pectin, extraction and its applications in pharmaceutical industry - an overview*, Indian J. Nat. Prod. Resour. 2 (2011) 10–18.
- [12] **Chetouani, A., Elkolli, M., Haffar, H., Chader, H., Riahi, F., Varacavoudin, T., Le Cerf, D.**, *Multifunctional hydrogels based on oxidized pectin and gelatin for wound healing improvement*, Int. J. Biol. Macromol. 212 (2022) 248–256.
- [13] **Lee, H. Bin, Kim, Y.S., Park, H.Y.**, *Pectic polysaccharides: Targeting gut microbiota in obesity and intestinal health*, Carbohydr. Polym. 287 (2022) 119363.
- [14] **Liu, J., Bi, J., McClements, D.J., Liu, X., Yi, J., Lyu, J., Zhou, M., Verkerk, R., Dekker, M., Wu, X., Liu, D.**, *Impacts of thermal and non-thermal processing on structure and functionality of pectin in fruit- and vegetable- based products: A review*, Carbohydr. Polym. 250 (2020) 116890.
- [15] **Gama, R., Van Dyk, J.S., Pletschke, B.I.**, *Optimisation of enzymatic hydrolysis of apple pomace for production of biofuel and biorefinery chemicals using commercial enzymes*, 3 Biotech. 5 (2015) 1075–1087.
- [16] **Muhidinov, Z.K., Ikromi, K.I., Jonmurodov, A.S., Nasriddinov, A.S., Usmanova, S.R., Bobokalonov, J.T., Strahan, G.D., Liu, L.**, *Structural characterization of pectin obtained by different purification methods*, Int. J. Biol. Macromol. 183 (2021) 2227–2237.
- [17] **Picot-Allain, M.C.N., Ramasawmy, B., Emmambux, M.N.**, *Extraction, Characterisation, and Application of Pectin from Tropical and Sub-Tropical Fruits: A Review*, Food Rev. Int. 38 (2022) 282–312.
- [18] **Dedhia, N., Marathe, S.J., Singhal, R.S.**, *Food polysaccharides: A review on emerging microbial sources, bioactivities, nanoformulations and safety considerations*, Carbohydr. Polym. 287 (2022) 119355.
- [19] **Torkova, A.A., Lisitskaya, K. V., Filimonov, I.S., Glazunova, O.A., Kachalova, G.S., Golubev, V.N., Fedorova, T. V.**, *Physicochemical and functional properties of Cucurbita maxima pumpkin pectin and commercial citrus and apple pectins: A comparative evaluation*, PLoS One. 13 (2018) 1–24.
- [20] **Pak, U.H., Yu, Y., Ning, X., Ho, C.H., Ji, L., Mayo, K.H., Zhou, Y., Sun, L.**, *Comparative study of water-soluble polysaccharides isolated from leaves and roots of Isatis indigotica Fort.*, Int. J. Biol. Macromol. 206 (2022) 642–652.
- [21] **Ciriminna, R., Fidalgo, A., Scurria, A., Ilharco, L.M., Pagliaro, M.**, *Pectin: New science and forthcoming applications of the most valued hydrocolloid*, Food Hydrocoll. 127 (2022) 107483.
- [22] **Beukema, M., Faas, M.M., de Vos, P.**, *The effects of different dietary fiber pectin structures on the gastrointestinal immune barrier: impact via gut microbiota and direct effects on immune cells*, Exp. Mol. Med. 52 (2020) 1364–1376.
- [23] **Voragen, A.G.J., Coenen, G.J., Verhoef, R.P., Schols, H.A.**, *Pectin, a versatile polysaccharide*

- present in plant cell walls*, Struct. Chem. 20 (2009) 263–275.
- [24] **Dimopoulou, M., Alba, K., Sims, I.M., Kontogiorgos, V.**, *Structure and rheology of pectic polysaccharides from baobab fruit and leaves*, Carbohydr. Polym. 273 (2021) 118540.
- [25] **Sun, L., Ropartz, D., Cui, L., Shi, H., Ralet, M.-C., Zhou, Y.**, *Structural characterization of rhamnogalacturonan domains from Panax ginseng C. A. Meyer*, Carbohydr. Polym. 203 (2019) 119–127.
- [26] **Caroço, R.F., Bevilacqua, M., Armagan, I., Santacoloma, P.A., Abildskov, J., Skov, T., Huusom, J.K.**, *Raw material quality assessment approaches comparison in pectin production*, Biotechnol. Prog. 35 (2019).
- [27] **Patra, A., Abdullah, S., Pradhan, R.C.**, *Review on the extraction of bioactive compounds and characterization of fruit industry by-products*, Bioresour. Bioprocess. 9 (2022).
- [28] **Sabater, C., Villamiel, M., Montilla, A.**, *Integral use of pectin-rich by-products in a biorefinery context: A holistic approach*, Food Hydrocoll. 128 (2022) 107564.
- [29] **Yun, D., Liu, J.**, *Recent advances on the development of food packaging films based on citrus processing wastes: A review*, J. Agric. Food Res. 9 (2022) 100316.
- [30] **Ciriminna, R., Fidalgo, A., Delisi, R., Ilharco, L.M., Pagliaro, M.**, *Pectin production and global market*, Agro Food Ind. Hi. Tech. 27 (2016) 17–20.
- [31] **Yadav, N., Francis, A.P., Priya, V.V., Patil, S., Mustaq, S., Khan, S.S., Alzahrani, K.J., Banjer, H.J., Mohan, S.K., Mony, U., Rajagopalan, R.**, *Polysaccharide-Drug Conjugates: A Tool for Enhanced Cancer Therapy*, Polymers (Basel). 14 (2022).
- [32] **Zhou, Z., Wang, Z., Liu, X., Zhao, Z., An, H., Wang, Y., He, Y., Qin, J.**, *Pectin-based self-healing hydrogel through acylhydrazone connection for controlled drug release and enhanced tumor therapy*, J. Drug Deliv. Sci. Technol. 70 (2022) 103210.
- [33] **Belkheiri, A., Forouhar, A., Ursu, A.V., Dubessay, P., Pierre, G., Delattre, C., Djelveh, G., Abdelkafi, S., Hamdami, N., Michaud, P.**, *Extraction, Characterization, and Applications of Pectins from Plant By-Products*, Appl. Sci. 11 (2021) 6596.
- [34] **Chen, S., Xiao, L., Li, S., Meng, T., Wang, L., Zhang, W.**, *The effect of sonication-synergistic natural deep eutectic solvents on extraction yield, structural and physicochemical properties of pectins extracted from mango peels*, Ultrason. Sonochem. 86 (2022) 106045.
- [35] **Li, D., Li, J., Dong, H., Li, X., Zhang, J., Ramaswamy, S., Xu, F.**, *Pectin in biomedical and drug delivery applications: A review*, Int. J. Biol. Macromol. 185 (2021) 49–65.
- [36] **Asgari, K., Labbafi, M., Khodaiyan, F., Kazemi, M., Hosseini, S.S.**, *High-methylated pectin from walnut processing wastes as a potential resource: Ultrasound assisted extraction and physicochemical, structural and functional analysis*, Int. J. Biol. Macromol. 152 (2020) 1274–1282.
- [37] **Pangestu, R., Amanah, S., Juanssilfero, A.B., Yopi, Perwitasari, U.**, *Response surface methodology for microwave-assisted extraction of pectin from cocoa pod husk (Theobroma cacao) mediated by oxalic acid*, J. Food Meas. Charact. 14 (2020) 2126–2133.
- [38] **Han, W., Meng, Y., Hu, C., Dong, G., Qu, Y., Deng, H., Guo, Y.**, *Mathematical model of Ca²⁺ concentration, pH, pectin concentration and soluble solids (sucrose) on the gelation of low methoxyl pectin*, Food Hydrocoll. 66 (2017) 37–48.
- [39] **Moll, P., Salminen, H., Roeth, C., Schmitt, C., Weiss, J.**, *Concentrated pea protein – apple pectin mixtures as food glue: Influence of biopolymer concentration and pH on stickiness*, Food Hydrocoll. 130 (2022) 107671.
- [40] **Bidhendi, A.J., Geitmann, A.**, *Relating the mechanics of the primary plant cell wall to morphogenesis*, J. Exp. Bot. 67 (2016) 449–461.
- [41] **Hosseini, S.S., Khodaiyan, F., Yarmand, M.S.**, *Optimization of microwave assisted extraction of pectin from sour orange peel and its physicochemical properties*, Carbohydr. Polym. 140 (2016) 59–65.
- [42] **Ngouémazong, D.E., Tengweh, F.F., Fraeye, I., Duvetter, T., Cardinaels, R., Van Loey, A., Moldenaers, P., Hendrickx, M.**, *Effect of de-methylesterification on network development and nature of Ca²⁺-pectin gels: Towards understanding structure-function relations of pectin*, Food Hydrocoll. 26 (2012) 89–98.
- [43] **Kyomugasho, C., Gwala, S., Christiaens, S., Jamsazzadeh Kermani, Z., Van Loey, A.M., Grauwet, T., Hendrickx, M.E.**, *Pectin nanostructure influences pectin-cation interactions and in vitro-bioaccessibility of Ca²⁺, Zn²⁺, Fe²⁺ and Mg²⁺-ions in model systems*, Food Hydrocoll. 62 (2017) 299–310.
- [44] **Cao, L., Lu, W., Mata, A., Nishinari, K., Fang, Y.**, *Egg-box model-based gelation of alginate and pectin: A review*, Carbohydr. Polym. 242 (2020) 116389.
- [45] **Grant, G.T., Morris, E.R., Rees, D.A., Smith, P.J.C., Thom, D.**, *Biological interactions between polysaccharides and divalent cations: The egg-box model*, FEBS Lett. 32 (1973) 195–198.

- [46] **Munarin, F., Tanzi, M.C., Petrini, P.**, *Advances in biomedical applications of pectin gels*, Int. J. Biol. Macromol. 51 (2012) 681–689.
- [47] **Filho, L.B.S., Coelho, R.C., Muniz, E.C., Barbosa, H. de S.**, *Optimization of pectin extraction using response surface methodology: A bibliometric analysis*, Carbohydr. Polym. Technol. Appl. 4 (2022) 100229.
- [48] **Kalathaki, I., Alba, K., Muhamedsalih, H., Kontogiorgos, V.**, *Fabrication and characterisation of metal-doped pectin films*, Food Hydrocoll. 92 (2019) 259–266.
- [49] **Yang, X., Yuan, K., Descallar, F.B.A., Li, A., Yang, X., Yang, H.**, *Gelation behaviors of some special plant-sourced pectins: A review inspired by examples from traditional gel foods in China*, Trends Food Sci. Technol. 126 (2022) 26–40.
- [50] **Lootens, D., Capel, F., Durand, D., Nicolai, T., Boulenger, P., Langendorff, V.**, *Influence of pH, Ca concentration, temperature and amidation on the gelation of low methoxyl pectin*, Food Hydrocoll. 17 (2003) 237–244.
- [51] **Fishman, M.L., Chau, H.K., Qi, P.X., Hotchkiss, A.T., Garcia, R.A., Cooke, P.H.**, *Characterization of the global structure of low methoxyl pectin in solution*, Food Hydrocoll. 46 (2015) 153–159.
- [52] **Neckebroeck, B., Verkempinck, S.H.E., Van Audenhove, J., Bernaerts, T., de Wilde d'Estmael, H., Hendrickx, M.E., Van Loey, A.M.**, *Structural and emulsion stabilizing properties of pectin rich extracts obtained from different botanical sources*, Food Res. Int. 141 (2021) 110087.
- [53] **Kumar, M., Tomar, M., Saurabh, V., Mahajan, T., Punia, S., Contreras, M. del M., Rudra, S.G., Kaur, C., Kennedy, J.F.**, *Emerging trends in pectin extraction and its anti-microbial functionalization using natural bioactives for application in food packaging*, Trends Food Sci. Technol. 105 (2020) 223–237.
- [54] **Wusigale, Liang, L., Luo, Y.**, *Casein and pectin: Structures, interactions, and applications*, Trends Food Sci. Technol. 97 (2020) 391–403.
- [55] **Teng, H., He, Z., Li, X., Shen, W., Wang, J., Zhao, D., Sun, H., Xu, X., Li, C., Zha, X.**, *Chemical structure, antioxidant and anti-inflammatory activities of two novel pectin polysaccharides from purple passion fruit (*Passiflora edulia Sims*) peel*, J. Mol. Struct. 1264 (2022) 133309.
- [56] **Zaitseva, O., Khudyakov, A., Sergushkina, M., Solomina, O., Polezhaeva, T.**, *Pectins as a universal medicine*, Fitoterapia. 146 (2020) 104676.
- [57] **Bagabaldo, P.A.A., Atienza, L.M., Castillo-Israel, K.A.T., Estacio, M.A.C., Gaban, P.J. V., Maniwang, J.R.C., Gapasin, R.P., Estribillo, A.G.M., Cena-Navarro, R.B.**, *'Saba' banana (*Musa acuminata x balbisiana* BBB Group) peel pectin supplementation improves biomarkers of obesity and associated blood lipid disorders in obese hypercholesterolemic mice*, Curr. Res. Food Sci. 5 (2022) 251–260.
- [58] **Moslemi, M.**, *Reviewing the recent advances in application of pectin for technical and health promotion purposes: From laboratory to market*, Carbohydr. Polym. 254 (2021) 117324.
- [59] **Su, D.L., Li, P.J., Quek, S.Y., Huang, Z.Q., Yuan, Y.J., Li, G.Y., Shan, Y.**, *Efficient extraction and characterization of pectin from orange peel by a combined surfactant and microwave assisted process*, Food Chem. 286 (2019) 1–7.
- [60] **Kocaaga, B., Kurkcuoglu, O., Tatlier, M., Dinler-Doganay, G., Batirel, S., Güner, F.S.**, *Pectin-Zeolite-Based Wound Dressings with Controlled Albumin Release*, Polymers (Basel). 14 (2022).
- [61] **Zhang, W., Xu, P., Zhang, H.**, *Pectin in cancer therapy: A review*, Trends Food Sci. Technol. 44 (2015) 258–271.
- [62] **Xu, L., Zhang, X., Zhong, S., Gao, Y., Cui, X.**, *Aggregation-induced emission property of pectin from orange peel and its multiple applications*, Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. 647 (2022) 129087.
- [63] **Thakur, B.R., Singh, R.K., Handa, A.K.**, *Chemistry and Uses of Pectin - A Review*, Crit. Rev. Food Sci. Nutr. 37 (1997) 47–73.
- [64] **Cazorla-Luna, R., Martín-Illana, A., Notario-Pérez, F., Ruiz-Caro, R., Veiga, M.D.**, *Naturally occurring polyelectrolytes and their use for the development of complex-based mucoadhesive drug delivery systems: An overview*, Polymers (Basel). 13 (2021).
- [65] **Das, I., Arora, A.**, *Kinetics and mechanistic models of solid-liquid extraction of pectin using advance green techniques- a review*, Food Hydrocoll. 120 (2021) 106931.
- [66] **Mahmud, M.M., Belal, M., Ahmed, S., Hoque, M.M., Zzaman, W.**, *Microwave-assisted extraction and characterization of pectin from citrus fruit wastes for commercial application*, Food Res. 5 (2021) 80–88.
- [67] **Nastasi, J.R., Kontogiorgos, V., Daygon, V.D., Fitzgerald, M.A.**, *Pectin-based films and coatings with plant extracts as natural preservatives: A systematic review*, Trends Food Sci.

- Technol. 120 (2022) 193–211.
- [68] **Palko-labuz, A., Maksymowicz, J., Sobieszczńska, B., Wikiera, A., Skonieczna, M., Wesolowska, O., Środa-Pomianek, K.,** *Newly obtained apple pectin as an adjunct to irinotecan therapy of colorectal cancer reducing e. Coli adherence and β -glucuronidase activity*, *Cancers* (Basel). 13 (2021) 1–21.
- [69] **Wikiera, A., Irla, M., Mika, M.,** *Health-promoting properties of pectin*, *Postepy Hig. Med. Dosw.* 68 (2014) 590–596.
- [70] **Talbott, L.D., Ray, P.M.,** *Molecular size and separability features of pea cell wall polysaccharides: Implications for models of primary wall structure*, *Plant Physiol.* 98 (1992) 357–368.
- [71] **Huong, D.M., Luyen, D. Van, Mai Huong, D., Van Luyen, D.,** *Optimization of pectin extraction from dried peel of citrus grandis*, *Polym. Bull.* 22 (1989) 599–602.
- [72] **Dranca, F., Oroian, M.,** *Extraction, purification and characterization of pectin from alternative sources with potential technological applications*, *Food Res. Int.* 113 (2018) 327–350.
- [73] **Quoc, L.P.T., Huyen, V.T.N., Hue, L.T.N., Hue, N.T.H., Thuan, N.H.D., Tam, N.T.T., Thuan, N.N., Duy, T.H.,** *Extraction of pectin from pomelo (Citrus maxima) peels with the assistance of microwave and tartaric acid*, *Int. Food Res. J.* 22 (2015) 1637–1641.
- [74] **Yapo, B.M.,** *Pectin quantity, composition and physicochemical behaviour as influenced by the purification process*, *Food Res. Int.* 42 (2009) 1197–1202.
- [75] **Fishman, M.L., Cooke, P.H.,** *The structure of high-methoxyl sugar acid gels of citrus pectin as determined by AFM*, *Carbohydr. Res.* 344 (2009) 1792–1797.
- [76] **Muñoz-Almagro, N., Ruiz-Torralba, A., Méndez-Albiñana, P., Guerra-Hernández, E., García-Villanova, B., Moreno, R., Villamiel, M., Montilla, A.,** *Berry fruits as source of pectin: Conventional and non-conventional extraction techniques*, *Int. J. Biol. Macromol.* 186 (2021) 962–974.
- [77] **Adetunji, L.R., Adekunle, A., Orsat, V., Raghavan, V.,** *Advances in the pectin production process using novel extraction techniques: A review*, *Food Hydrocoll.* 62 (2017) 239–250.
- [78] **Peng, X.Y., Mu, T.H., Zhang, M., Sun, H.N., Chen, J.W., Yu, M.,** *Optimisation of production yield by ultrasound-/microwave-assisted acid method and functional property of pectin from sugar beet pulp*, *Int. J. Food Sci. Technol.* 50 (2015) 758–765.
- [79] **Chua, B.L., Tang, S.F., Ali, A., Chow, Y.H.,** *Optimisation of pectin production from dragon fruit peels waste: drying, extraction and characterisation studies*, *SN Appl. Sci.* 2 (2020) 1–13.
- [80] **Freitas, C.M.P., Coimbra, J.S.R., Souza, V.G.L., Sousa, R.C.S.,** *Structure and Applications of Pectin in Food, Biomedical, and Pharmaceutical Industry: A Review*, *Coatings.* 11 (2021) 922.
- [81] **Walter, R.H.,** *The Chemistry and Technology of Pectin*, Elsevier, 1991.
- [82] **Wikiera, A., Mika, M., Starzyńska-Janiszewska, A., Stodolak, B.,** *Application of Celluclast 1.5L in apple pectin extraction*, *Carbohydr. Polym.* 134 (2015) 251–257.
- [83] **Khedmat, L., Izadi, A., Mofid, V., Mojtahedi, S.Y.,** *Recent advances in extracting pectin by single and combined ultrasound techniques: A review of techno-functional and bioactive health-promoting aspects*, *Carbohydr. Polym.* 229 (2020).
- [84] **Perussello, C.A., Zhang, Z., Marzocchella, A., Tiwari, B.K.,** *Valorization of Apple Pomace by Extraction of Valuable Compounds*, *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* 16 (2017) 776–796.
- [85] **Freitas, C.M.P., Sousa, R.C.S., Dias, M.M.S., Coimbra, J.S.R.,** *Extraction of Pectin from Passion Fruit Peel*, *Food Eng. Rev.* 12 (2020) 460–472.
- [86] **Chen, H.M., Fu, X., Luo, Z.G.,** *Properties and extraction of pectin-enriched materials from sugar beet pulp by ultrasonic-assisted treatment combined with subcritical water*, *Food Chem.* 168 (2015) 302–310.
- [87] **Ma, X., Jing, J., Wang, J., Xu, J., Hu, Z.,** *Extraction of Low Methoxyl Pectin from Fresh Sunflower Heads by Subcritical Water Extraction*, *ACS Omega.* 5 (2020) 15095–15104.
- [88] **Granone, L.L., Hegel, P.E., Pereda, S.,** *Citrus fruit processing by pressure intensified technologies: A review*, *J. Supercrit. Fluids.* 188 (2022) 105646.
- [89] **Kumar, A., Chauhan, G.S.,** *Extraction and characterization of pectin from apple pomace and its evaluation as lipase (steapsin) inhibitor*, *Carbohydr. Polym.* 82 (2010) 454–459.
- [90] **Wang, O., Wei, Y., Zhang, D., Zhou, F., Ji, B.,** *Optimization of combined extraction and separation of pectins and polyphenols from apple pomace*, *Nongye Gongcheng Xuebao/Transactions Chinese Soc. Agric. Eng.* 28 (2012) 286–292.
- [91] **Luo, J., Xu, Y., Fan, Y.,** *Upgrading Pectin Production from Apple Pomace by Acetic Acid Extraction*, *Appl. Biochem. Biotechnol.* 187 (2019) 1300–1311.
- [92] **Cho, E.H., Jung, H.T., Lee, B.H., Kim, H.S., Rhee, J.K., Yoo, S.H.,** *Green process development for apple-peel pectin production by organic acid extraction*, *Carbohydr. Polym.* 204 (2019) 97–

- 103.
- [93] **Wikiera, A., Mika, M., Grabacka, M.**, *Multicatalytic enzyme preparations as effective alternative to acid in pectin extraction*, *Food Hydrocoll.* 44 (2015) 156–161.
- [94] **Wikiera, A., Koziol, A., Mika, M., Stodolak, B.**, *Structure and bioactivity of apple pectin isolated with arabinanase and mannanase*, *Food Chem.* 388 (2022).
- [95] **Dranca, F., Vargas, M., Oroian, M.**, *Physicochemical properties of pectin from *Malus domestica* 'Fälticeni' apple pomace as affected by non-conventional extraction techniques*, *Food Hydrocoll.* 100 (2020) 105383.
- [96] **Wang, X., Chen, Q., Lü, X.**, *Pectin extracted from apple pomace and citrus peel by subcritical water*, *Food Hydrocoll.* 38 (2014) 129–137.
- [97] **Zheng, J., Li, H., Wang, D., Li, R., Wang, S., Ling, B.**, *Radio frequency assisted extraction of pectin from apple pomace: Process optimization and comparison with microwave and conventional methods*, *Food Hydrocoll.* 121 (2021) 107031.
- [98] **Olawuyi, I.F., Park, J.J., Park, G.D., Lee, W.Y.**, *Enzymatic Hydrolysis Modifies Emulsifying Properties of Okra Pectin*, *Foods.* 11 (2022) 1497.
- [99] **Graham, R.P., Shepherd, A.D.**, *Pectin production, Pilot Plant Production of Low-Methoxyl Pectin from Citrus Peel*, *J. Agric. Food Chem.* 1 (1953) 993–1001.
- [100] **Salma, M., Jahan, N., Islam, M., Hoque, M.**, *Extraction of Pectin from lemon peel: Technology development*, *J. Chem. Eng.* 27 (2014) 25–30.
- [101] **Jin, L., Zuo, F., Gao, Y., Sui, S., Zhang, D.**, *Purification of pectin by ultrafiltration in combination with sodium citrate*, *J. Food Eng.* 335 (2022) 111158.
- [102] **May, C.D.**, *Industrial pectins: Sources, production and applications". Carbohydrate Polymers*, *J. Ind. Appl. Pectin.* 12 (1990) 79–99.
- [103] **Sukhenko, Y., Mushtruk, M., Vasyliiv, V., Sukhenko, V., Dudchenko, V.**, *Production of pumpkin pectin paste*, Springer International Publishing, 2020.
- [104] **Casas-Orozco, D., Villa, A.L., Bustamante, F., González, L.M.**, *Process development and simulation of pectin extraction from orange peels*, *Food Bioprod. Process.* 96 (2015) 86–98.
- [105] **Jeong, H.S., Kim, H.Y., Ahn, S.H., Oh, S.C., Yang, I., Choi, I.G.**, *Optimization of enzymatic hydrolysis conditions for extraction of pectin from rapeseed cake (*Brassica napus* L.) using commercial enzymes*, *Food Chem.* 157 (2014) 332–338.
- [106] **Nadar, C.G., Arora, A., Shastri, Y.**, *Sustainability Challenges and Opportunities in Pectin Extraction from Fruit Waste*, *ACS Eng. Au.* 2 (2022) 61–74.
- [107] **de Freitas, C.M.P., Júnior, D.B.S., Martins, R.D., Dias, M.M. dos S., Coimbra, J.S. dos R., de Sousa, R. de C.S.**, *Simulation of ethanol recovery and economic analysis of pectin production on an industrial scale*, *Bioprocess Biosyst. Eng.* 44 (2021) 1639–1647.
- [108] **Freitas, C.M.P. de, Martins, R.D., Santos Dias, M.M. dos, Coimbra, J.S. dos R., Sousa, R. de C.S. de, PASSION FRUIT BY-PRODUCT: PROCESS DESIGN OF PECTIN PRODUCTION**, *Int. J. Res. -GRANTHAALAYAH.* 8 (2020) 58–69.
- [109] **Pourbafrani, M., Forgács, G., Horváth, I.S., Niklasson, C., Taherzadeh, M.J.**, *Production of biofuels, limonene and pectin from citrus wastes*, *Bioresour. Technol.* 101 (2010) 4246–4250.
- [110] **Dávila, J.A., Rosenberg, M., Cardona, C.A.**, *Techno-economic and Environmental Assessment of *p*-Cymene and Pectin Production from Orange Peel*, *Waste and Biomass Valorization.* 6 (2015) 253–261.
- [111] **Arora, A., Banerjee, J., Vijayaraghavan, R., MacFarlane, D., Patti, A.F.**, *Process design and techno-economic analysis of an integrated mango processing waste biorefinery*, *Ind. Crops Prod.* 116 (2018) 24–34.
- [112] **Ortiz-Sanchez, M., Solarte-Toro, J.C., Orrego-Alzate, C.E., Acosta-Medina, C.D., Cardona-Alzate, C.A.**, *Integral use of orange peel waste through the biorefinery concept: an experimental, technical, energy, and economic assessment*, *Biomass Convers. Biorefinery.* 11 (2021) 645–659.
- [113] **Manhongo, T.T., Chimphango, A., Thornley, P., Röder, M.**, *Techno-economic and environmental evaluation of integrated mango waste biorefineries.*, *J. Clean. Prod.* 325 (2021).
- [114] **Zhao, S., Li, S., Pei, J., Meng, H., Wang, H., Li, Z.**, *Evaluation of hybrid pressure-driven and osmotically-driven membrane process for non-thermal production of apple juice concentrate*, *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.* 75 (2022) 102895.
- [115] **Sulaiman, M.Z., Sulaiman, N.M., Shamel, M.**, *Ultrafiltration studies on solutions of pectin, glucose and their mixtures in a pilot scale crossflow membrane unit*, *Chem. Eng. J.* 84 (2001) 557–563.
- [116] **Ocampo HL, G., LE, E.**, *Impact of Pectin, Cellulose, and Lignin on Membrane Fouling Indicators during Cross-flow Microfiltration of Model Solutions*, *J. Membr. Sci. Technol.* 6 (2016).
- [117] **Xie, L., Li, X., Guo, Y.**, *Ultrafiltration behaviors of pectin-containing solution extracted from*

- citrus peel on a ZrO₂ ceramic membrane pilot unit*, Korean J. Chem. Eng. 25 (2008) 149–153.
- [118] **QIU, N., TIAN, Y., QIAO, S., DENG, H.**, *Apple Pectin Behavior Separated by Ultrafiltration*, Agric. Sci. China. 8 (2009) 1193–1202.
- [119] **Muñoz-Almagro, N., Prodanov, M., Wilde, P.J., Villamiel, M., Montilla, A.**, *Obtainment and characterisation of pectin from sunflower heads purified by membrane separation techniques*, Food Chem. 318 (2020) 126476.
- [120] **Vladislavljević, G.T., Vukosavljević, P., Veljović, M.S.**, *Clarification of red raspberry juice using microfiltration with gas backwashing: A viable strategy to maximize permeate flux and minimize a loss of anthocyanins*, Food Bioprod. Process. 91 (2013) 473–480.
- [121] **He, Y., Ji, Z., Li, S.**, *Effective clarification of apple juice using membrane filtration without enzyme and pasteurization pretreatment*, Sep. Purif. Technol. 57 (2007) 366–373.
- [122] **De Carvalho, L.M.J., Da Silva, C.A.B., Pierucci, A.P.T.R.**, *Clarification of Pineapple Juice (Ananas comosus L. Merrill) by Ultrafiltration and Microfiltration: Physicochemical Evaluation of Clarified Juices, Soft Drink Formulation, and Sensorial Evaluation*, J. Agric. Food Chem. 46 (1998) 2185–2189.
- [123] **Thomas, R.L., Gaddis, J.L., Westfall, P.H., Titus, T.C., Ellis, N.D.**, *Optimization of Apple Juice Production by Single Pass Metallic Membrane Ultrafiltration*, J. Food Sci. 52 (1987) 1263–1266.
- [124] **Alvarez, S., Alvarez, R., Riera, F.A., Coca, J.**, *Influence of depectinization on apple juice ultrafiltration*, Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. 138 (1998) 377–382.
- [125] **Zhao, D., Lau, E., Padilla-Zakour, O.I., Moraru, C.I.**, *Role of pectin and haze particles in membrane fouling during cold microfiltration of apple cider*, J. Food Eng. 200 (2017) 47–58.
- [126] **De Oliveira, R.C., Docê, R.C., De Barros, S.T.D.**, *Clarification of passion fruit juice by microfiltration: Analyses of operating parameters, study of membrane fouling and juice quality*, J. Food Eng. 111 (2012) 432–439.
- [127] **Galanakis, C.M.**, *Separation of functional molecules in food by membrane technology*, Elsevier, 2018.
- [128] **Xu, Y., Zhu, Y., Chen, Z., Zhu, J., Chen, G.**, *A Comprehensive Review on Forward Osmosis Water Treatment: Recent Advances and Prospects of Membranes and Draw Solutes*, Int. J. Environ. Res. Public Health. 19 (2022) 8215.
- [129] **Wolińska-Grabczyk, A., Tomaszewska, M., Kujawski, W.**, *Angielsko-polski i polsko-angielski słownik terminologii membranowej z wyjaśnieniami*, (2022).
- [130] **Johnson, D.J., Suwaileh, W.A., Mohammed, A.W., Hilal, N.**, *Osmotic's potential: An overview of draw solutes for forward osmosis*, Desalination. 434 (2018) 100–120.
- [131] **Szczygielka, M., Krajewska, M., Zheng, L., Nghiem, L.D., Prochaska, K.**, *Implementation of forward osmosis to concentrate alpha-ketoglutaric acid from fermentation broth: Performance and fouling analysis*, J. Memb. Sci. 637 (2021).
- [132] **Tharayil, J.M., Manaf, A., Nittin Johnson, J.**, *Sustainable forward osmosis desalination: a review on polymeric membranes and flux parameters*, Int. J. Environ. Anal. Chem. 00 (2020).
- [133] **Wang, L., Cao, T., Dykstra, J.E., Porada, S., Biesheuvel, P.M., Elimelech, M.**, *Salt and Water Transport in Reverse Osmosis Membranes: Beyond the Solution-Diffusion Model*, Environ. Sci. Technol. 55 (2021) 16665–16675.
- [134] **Xie, M., Lee, J., Nghiem, L.D., Elimelech, M.**, *Role of pressure in organic fouling in forward osmosis and reverse osmosis*, J. Memb. Sci. 493 (2015) 748–754.
- [135] **Yun, T., Kim, Y.J., Lee, S., Hong, S., Kim, G. II**, *Flux behavior and membrane fouling in pressure-assisted forward osmosis*, Desalin. Water Treat. 52 (2014) 564–569.
- [136] **Blandin, G., Verliefde, A.R.D., Le-Clech, P.**, *Pressure enhanced fouling and adapted anti-fouling strategy in pressure assisted osmosis (PAO)*, J. Memb. Sci. 493 (2015) 557–567.
- [137] **Matta, S.M., Selam, M.A., Manzoor, H., Adham, S., Shon, H.K., Castier, M., Abdel-Wahab, A.**, *Predicting the performance of spiral-wound membranes in pressure-retarded osmosis processes*, Renew. Energy. 189 (2022) 66–77.
- [138] **Matsuyama, K., Makabe, R., Ueyama, T., Sakai, H., Saito, K., Okumura, T., Hayashi, H., Tanioka, A.**, *Power generation system based on pressure retarded osmosis with a commercially-available hollow fiber PRO membrane module using seawater and freshwater*, Desalination. 499 (2021) 114805.
- [139] **Shon, H.K., Phuntsho, S., Zhang, T.C., Surampalli, R.Y.**, *Forward Osmosis*, Forw. Osmosis Fundam. Appl. (2015) 1–505.
- [140] **Ge, Q., Ling, M., Chung, T.S.**, *Draw solutions for forward osmosis processes: Developments, challenges, and prospects for the future*, J. Memb. Sci. 442 (2013) 225–237.
- [141] **Bui, N.N., Arena, J.T., McCutcheon, J.R.**, *Proper accounting of mass transfer resistances in forward osmosis: Improving the accuracy of model predictions of structural parameter*, J. Memb.

- Sci. 492 (2015) 289–302.
- [142] **Feher, J.**, Osmosis and Osmotic Pressure, in: *Quant. Hum. Physiol.*, Elsevier, 2017: pp. 182–198.
- [143] **Hoff, J.H. van't**, *Die Rolle des osmotischen Druckes in der Analogie zwischen Lösungen und Gasen*, Zeitschrift Für Phys. Chemie. 1U (1887) 481–508.
- [144] **Grattoni, A., Merlo, M., Ferrari, M.**, *Osmotic Pressure beyond Concentration Restrictions*, J. Phys. Chem. B. 111 (2007) 11770–11775.
- [145] **Ma, C., Li, Q., Liu, J., Bao, H., Wang, L., Zhao, B., Zhang, Z.**, *Forward osmosis treatment of algal-rich water: Characteristics and mechanism of membrane fouling*, J. Hazard. Mater. 423 (2022) 126984.
- [146] **Hao, X., Gao, S., Tian, J., Wang, S., Zhang, H., Sun, Y., Shi, W., Cui, F.**, *New insights into the organic fouling mechanism of an: In situ Ca²⁺ modified thin film composite forward osmosis membrane*, RSC Adv. 9 (2019) 38227–38234.
- [147] **An, X., Hu, Y., Wang, N., Zhou, Z., Liu, Z.**, *Continuous juice concentration by integrating forward osmosis with membrane distillation using potassium sorbate preservative as a draw solute*, J. Memb. Sci. 573 (2019) 192–199.
- [148] **Martin, J., Kolloiopoulos, G., Papangelakis, V.G.**, *Process water recovery via forward osmosis: Membrane and integrated process development*, Water Sci. Technol. 81 (2020) 2291–2299.
- [149] **Ng, D.Y.F., Chen, Y., Dong, Z., Wang, R.**, *Membrane compaction in forward osmosis process*, Desalination. 468 (2019) 114067.
- [150] **Prochaska, K., Dopierala, K., Miesiąc, I., Staszak, K.**, *Membranowe techniki separacji*, I, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań, 2013.
- [151] **Wang, J., Dlamini, D.S., Mishra, A.K., Pendergast, M.T.M., Wong, M.C.Y., Mamba, B.B., Freger, V., Verliefde, A.R.D., Hoek, E.M.V.**, *A critical review of transport through osmotic membranes*, J. Memb. Sci. 454 (2014) 516–537.
- [152] **Bernacka, E., Jaroszek, H., Turek, M., Dydo, P., Czechowicz, D., Mitko, K.**, *Application of Waste Glycerol as a Draw Solution for Forward Osmosis*, Membranes (Basel). 12 (2022).
- [153] **Chung, T.S., Zhang, S., Wang, K.Y., Su, J., Ling, M.M.**, *Forward osmosis processes: Yesterday, today and tomorrow*, Desalination. 287 (2012) 78–81.
- [154] **Tang, W., Ng, H.Y.**, *Concentration of brine by forward osmosis: Performance and influence of membrane structure*, Desalination. 224 (2008) 143–153.
- [155] **Li, G., Li, X.M., He, T., Jiang, B., Gao, C.**, *Cellulose triacetate forward osmosis membranes: Preparation and characterization*, Desalin. Water Treat. 51 (2013) 2656–2665.
- [156] **Nguyen, T.P.N., Yun, E.T., Kim, I.C., Kwon, Y.N.**, *Preparation of cellulose triacetate/cellulose acetate (CTA/CA)-based membranes for forward osmosis*, J. Memb. Sci. 433 (2013) 49–59.
- [157] **Chen, G.-J., Lee, D.-J.**, *Synthesis of asymmetrical cellulose acetate/cellulose triacetate forward osmosis membrane: Optimization*, J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 96 (2019) 299–304.
- [158] **Gu, Y., Wang, Y.N., Wei, J., Tang, C.Y.**, *Organic fouling of thin-film composite polyamide and cellulose triacetate forward osmosis membranes by oppositely charged macromolecules*, Water Res. 47 (2013) 1867–1874.
- [159] **Ndiaye, I., Vaudreuil, S., Bounahmidi, T.**, *Forward Osmosis Process: State-Of-The-Art of Membranes*, Sep. Purif. Rev. 50 (2021) 53–73.
- [160] **Li, Z., Valladares Linares, R., Bucs, S., Fortunato, L., Hélix-Nielsen, C., Vrouwenvelder, J.S., Ghaffour, N., Leiknes, T.O., Amy, G.**, *Aquaporin based biomimetic membrane in forward osmosis: Chemical cleaning resistance and practical operation*, Desalination. 420 (2017) 208–215.
- [161] **Xia, L., Andersen, M.F., Hélix-Nielsen, C., McCutcheon, J.R.**, *Novel Commercial Aquaporin Flat-Sheet Membrane for Forward Osmosis*, Ind. Eng. Chem. Res. 56 (2017) 11919–11925.
- [162] **Omair, A., Satayeva, A., Chinakulova, A., Kamal, A., Kim, J., Inglezakis, V.J., Arkhangelsky, E.**, *Behaviour of aquaporin forward osmosis flat sheet membranes during the concentration of calcium-containing liquids*, Membranes (Basel). 10 (2020).
- [163] **Naghdali, Z., Sahebi, S., Mousazadeh, M., Jamali, H.A.**, *Optimization of the Forward Osmosis Process Using Aquaporin Membranes in Chromium Removal*, Chem. Eng. Technol. 43 (2020) 298–306.
- [164] **Tan, C.H., Ng, H.Y.**, *Revised external and internal concentration polarization models to improve flux prediction in forward osmosis process*, Desalination. 309 (2013) 125–140.
- [165] **Xie, P., Cath, T.Y., Ladner, D.A.**, *Mass transport in osmotically driven membrane processes*, Membranes (Basel). 11 (2021) 1–21.
- [166] **Gao, Y., Wang, Y.N., Li, W., Tang, C.Y.**, *Characterization of internal and external concentration polarizations during forward osmosis processes*, Desalination. 338 (2014) 65–73.
- [167] **Wu, X., Lau, C.H., Pramanik, B.K., Zhang, J., Xie, Z.**, *State-of-the-art and opportunities for forward osmosis in sewage concentration and wastewater treatment*, Membranes (Basel). 11

- (2021) 1–24.
- [168] **Ibrar, I., Altaee, A., Zhou, J.L., Naji, O., Khanafer, D.**, *Challenges and potentials of forward osmosis process in the treatment of wastewater*, Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 50 (2020) 1339–1383.
- [169] **Teklu, H., Gautam, D.K., Subbiah, S.**, *Axial flow hollow fiber forward osmosis module analysis for optimum design and operating conditions in desalination applications*, Elsevier Ltd, 2020.
- [170] **Mohammadifakhr, M., Grooth, J. de, Roesink, H.D.W., Kemperman, A.J.B.**, *Forward osmosis: A critical review*, Processes. 8 (2020) 1–29.
- [171] **Qin, J.J., Chen, S., Oo, M.H., Kekre, K.A., Cornelissen, E.R., Ruiken, C.J.**, *Experimental studies and modeling on concentration polarization in forward osmosis*, Water Sci. Technol. 61 (2010) 2897–2904.
- [172] **Gray, G.T., McCutcheon, J.R., Elimelech, M.**, *Internal concentration polarization in forward osmosis: role of membrane orientation*, Desalination. 197 (2006) 1–8.
- [173] **McCutcheon, J.R., Elimelech, M.**, *Influence of concentrative and dilutive internal concentration polarization on flux behavior in forward osmosis*, J. Memb. Sci. 284 (2006) 237–247.
- [174] **Tan, C.H., Ng, H.Y.**, *Modified models to predict flux behavior in forward osmosis in consideration of external and internal concentration polarizations*, J. Memb. Sci. 324 (2008) 209–219.
- [175] **Vrasna, D.K., Goh, P.S., Lau, W.J., Ismail, A.F., Matsuyama, H., Gonzales, R.R.**, *Microalgae dewatering using forward osmosis membrane: A review*, Mater. Today Proc. 65 (2022) 3073–3080.
- [176] **Andrzejewski, A., Szczygielda, M., Prochaska, K.**, *Optimization of lactic bio-acid separation from actual post-fermentation broth using nanofiltration process and fouling analysis*, Desalin. Water Treat. 214 (2021) 203–213.
- [177] **Sun, Y., Qin, Z., Zhao, L., Chen, Q., Hou, Q., Lin, H., Jiang, L., Liu, J., Du, Z.**, *Membrane fouling mechanisms and permeate flux decline model in soy sauce microfiltration*, J. Food Process Eng. 41 (2018).
- [178] **Nguyen, T.T., Kook, S., Lee, C., Field, R.W., Kim, I.S.**, *Critical flux-based membrane fouling control of forward osmosis: Behavior, sustainability, and reversibility*, J. Memb. Sci. 570–571 (2019) 380–393.
- [179] **Ibrar, I., Naji, O., Sharif, A., Malekizadeh, A., Alhawari, A., Alanezi, A.A., Altaee, A.**, *A review of fouling mechanisms, control strategies and real-time fouling monitoring techniques in forward osmosis*, Water (Switzerland). 11 (2019).
- [180] **Honda, R., Rukapan, W., Komura, H., Teraoka, Y., Noguchi, M., Hoek, E.M.V.**, *Effects of membrane orientation on fouling characteristics of forward osmosis membrane in concentration of microalgae culture*, Bioresour. Technol. 197 (2015) 429–433.
- [181] **Kang, J., Hua, X., Yang, R., Chen, Y., Yang, H.**, *Characterization of natural low-methoxyl pectin from sunflower head extracted by sodium citrate and purified by ultrafiltration*, Food Chem. 180 (2015) 98–105.
- [182] **Wu, Y.-H., Tong, X., Zhao, X.-H., Bai, Y., Ikuno, N., Ishii, K., Hu, H.-Y.**, *The molecular structures of polysaccharides affect their reverse osmosis membrane fouling behaviors*, J. Memb. Sci. 625 (2020) 118984.
- [183] **Suh, C., Lee, S.**, *Modeling reverse draw solute flux in forward osmosis with external concentration polarization in both sides of the draw and feed solution*, J. Memb. Sci. 427 (2013) 365–374.
- [184] **Nagy, E.**, *A general, resistance-in-series, salt- and water flux models for forward osmosis and pressure-retarded osmosis for energy generation*, J. Memb. Sci. 460 (2014) 71–81.
- [185] **Lee, S., Boo, C., Elimelech, M., Hong, S.**, *Comparison of fouling behavior in forward osmosis (FO) and reverse osmosis (RO)*, J. Memb. Sci. 365 (2010) 34–39.
- [186] **Motsa, M.M., Mamba, B.B., D’Haese, A., Hoek, E.M.V., Verliefde, A.R.D.**, *Organic fouling in forward osmosis membranes: The role of feed solution chemistry and membrane structural properties*, J. Memb. Sci. 460 (2014) 99–109.
- [187] **Huang, M., Liang, Z., Ren, L.F., Wu, Q., Li, J., Song, J., Meng, L.**, *Robust mitigation of FO membrane fouling by coagulation-flootation process: Role of microbubbles*, Desalination. 531 (2022) 115693.
- [188] **Ko, Y., Choi, Y., Ju, J., Jang, Y., Lee, S.**, *Comparison of pretreatment methods for wastewater reclamation and seawater desalination in forward osmosis process*, Desalin. Water Treat. 90 (2017) 23–31.
- [189] **Wang, K.Y., Ong, R.C., Chung, T.S.**, *Double-skinned forward osmosis membranes for reducing internal concentration polarization within the porous sublayer*, Ind. Eng. Chem. Res. 49 (2010) 4824–4831.
- [190] **Zhao, L., Liu, Z., Soyekwo, F., Liu, C., Hu, Y., Niu, Q.J.**, *Exploring the feasibility of novel double-skinned forward osmosis membranes with higher flux and superior anti-fouling properties*

- for sludge thickening, *Desalination*. 523 (2022) 115410.
- [191] **Kahrizi, M., Gonzales, R.R., Kong, L., Matsuyama, H., Lu, P., Lin, J., Zhao, S.**, *Significant roles of substrate properties in forward osmosis membrane performance: A review*, *Desalination*. 528 (2022) 115615.
- [192] **Upadhyaya, L., Qian, X., Ranil Wickramasinghe, S.**, *Chemical modification of membrane surface — overview*, *Curr. Opin. Chem. Eng.* 20 (2018) 13–18.
- [193] **Suzaimi, N.D., Goh, P.S., Ismail, A.F., Mamah, S.C., Malek, N.A.N.N., Lim, J.W., Wong, K.C., Hilal, N.**, *Strategies in forward osmosis membrane substrate fabrication and modification: A review*, *Membranes (Basel)*. 10 (2020) 1–42.
- [194] **García, A., Rodríguez, B., Giraldo, H., Quintero, Y., Quezada, R., Hassan, N., Estay, H.**, *Copper-Modified Polymeric Membranes for Water Treatment: A Comprehensive Review*, *Membranes (Basel)*. 11 (2021) 93.
- [195] **Chanukya, B.S., Rastogi, N.K.**, *Ultrasound assisted forward osmosis concentration of fruit juice and natural colorant*, *Ultrason. Sonochem.* 34 (2017) 426–435.
- [196] **Qasim, M., Khudhur, F.W., Aidan, A., Darwish, N.A.**, *Ultrasound-assisted forward osmosis desalination using inorganic draw solutes*, *Ultrason. Sonochem.* 61 (2020) 104810.
- [197] **Bucs, S.S., Valladares Linares, R., Vrouwenvelder, J.S., Picioreanu, C.**, *Biofouling in forward osmosis systems: An experimental and numerical study*, *Water Res.* 106 (2016) 86–97.
- [198] **Li, Z., Wu, C., Huang, J., Zhou, R., Jin, Y.**, *Membrane fouling behavior of forward osmosis for fruit juice concentration*, *Membranes (Basel)*. 11 (2021).
- [199] **Zhan, M., Kim, Y., Lim, J., Hong, S.**, *Application of fouling index for forward osmosis hybrid system: A pilot demonstration*, *J. Memb. Sci.* 617 (2021) 118624.
- [200] **Yadav, S., Ibrar, I., Bakly, S., Khanafer, D., Altaee, A., Padmanaban, V.C., Samal, A.K., Hawari, A.H.**, *Organic fouling in forward osmosis: A comprehensive review*, *Water (Switzerland)*. 12 (2020).
- [201] **Kim, Y., Li, S., Ghaffour, N.**, *Evaluation of different cleaning strategies for different types of forward osmosis membrane fouling and scaling*, *J. Memb. Sci.* 596 (2020) 117731.
- [202] **Kastl, A., Bar-Zeev, E., Spinnler, M., Sattelmayer, T.**, *Impact of pulsating flows on particle deposition in forward osmosis with spacers*, *J. Memb. Sci.* 635 (2021) 119444.
- [203] **Rautenbach, R.**, *Procesy membranowe. Podstawy projektowania modułów i instalacji*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1996.
- [204] **Wei, J., She, Q., Liu, X.**, *Insights into the influence of membrane permeability and structure on osmotically-driven membrane processes*, *Membranes (Basel)*. 11 (2021) 1–22.
- [205] **Wang, J., Liu, X.**, *Forward osmosis technology for water treatment: Recent advances and future perspectives*, *J. Clean. Prod.* 280 (2021) 124354.
- [206] **Long, Q., Jia, Y., Li, J., Yang, J., Liu, F., Zheng, J., Yu, B.**, *Recent Advance on Draw Solutes Development in Forward Osmosis*, *Processes*. 6 (2018) 165.
- [207] **Wenten, I.G., Khoiruddin, K., Reynard, R., Lugito, G., Julian, H.**, *Advancement of forward osmosis (FO) membrane for fruit juice concentration*, *J. Food Eng.* 290 (2021) 110216.
- [208] **Lutchmiah, K., Verliefde, A.R.D., Roest, K., Rietveld, L.C., Cornelissen, E.R.**, *Forward osmosis for application in wastewater treatment: A review*, *Water Res.* 58 (2014) 179–197.
- [209] **Suwaileh, W., Pathak, N., Shon, H., Hilal, N.**, *Forward osmosis membranes and processes: A comprehensive review of research trends and future outlook*, *Desalination*. 485 (2020) 114455.
- [210] **Nakao, T., Miura, Y., Furuichi, K., Yasukawa, M.**, *Cellulose triacetate (Cta) hollow-fiber (hf) membranes for sustainable seawater desalination: A review*, *Membranes (Basel)*. 11 (2021).
- [211] **Yu, Y., Lee, S., Maeng, S.K.**, *Forward osmosis membrane fouling and cleaning for wastewater reuse*, *J. Water Reuse Desalin.* 7 (2017) 111–120.
- [212] **Ly, Q.V., Hu, Y., Li, J., Cho, J., Hur, J.**, *Characteristics and influencing factors of organic fouling in forward osmosis operation for wastewater applications: A comprehensive review*, *Environ. Int.* 129 (2019) 164–184.
- [213] **Lian, B., Blandin, G., Leslie, G., Le-Clech, P.**, *Impact of module design in forward osmosis and pressure assisted osmosis: An experimental and numerical study*, *Desalination*. 426 (2018) 108–117.
- [214] **Gu, B., Kim, D.Y., Kim, J.H., Yang, D.R.**, *Mathematical model of flat sheet membrane modules for FO process: Plate-and-frame module and spiral-wound module*, *J. Memb. Sci.* 379 (2011) 403–415.
- [215] **Cath, T.Y., Childress, A.E., Elimelech, M.**, *Forward osmosis: Principles, applications, and recent developments*, *J. Memb. Sci.* 281 (2006) 70–87.
- [216] **Linares, R.V., Li, Z., Elimelech, M., Amy, G., Vrouwenvelder, H.**, *Recent Developments in Forward Osmosis Processes*, *Water Intell. Online*. 16 (2017) 9781780408125.

- [217] **Rastogi, N.K.**, *Opportunities and Challenges in Application of Forward Osmosis in Food Processing*, Crit. Rev. Food Sci. Nutr. 56 (2016) 266–291.
- [218] **Mahto, A., Aruchamy, K., Meena, R., Kamali, M., Nataraj, S.K., Aminabhavi, T.M.**, *Forward osmosis for industrial effluents treatment – sustainability considerations*, Sep. Purif. Technol. 254 (2021).
- [219] **Nguyen, T.P.N., Jun, B.M., Kwon, Y.N.**, *The chlorination mechanism of integrally asymmetric cellulose triacetate (CTA)-based and thin film composite polyamide-based forward osmosis membrane*, J. Memb. Sci. 523 (2017) 111–121.
- [220] **Blandin, G., Ferrari, F., Lesage, G., Le-Clech, P., Héran, M., Martinez-Lladó, X.**, *Forward osmosis as concentration process: Review of opportunities and challenges*, Membranes (Basel). 10 (2020) 1–40.
- [221] **Blandin, G., Verliefde, A.R.D., Comas, J., Rodriguez-Roda, I., Le-Clech, P.**, *Efficiently combining water reuse and desalination through forward osmosis-reverse osmosis (FO-RO) hybrids: A critical review*, Membranes (Basel). 6 (2016).
- [222] **Hafiz, M., Alfahel, R., Hawari, A.H., Hassan, M.K., Altaee, A.**, *A Hybrid NF-FO-RO Process for the Supply of Irrigation Water from Treated Wastewater: Simulation Study*, Membranes (Basel). 11 (2021) 191.
- [223] **Kook, S., Lee, C., Nguyen, T.T., Lee, J., Shon, H.K., Kim, I.S.**, *Serially connected forward osmosis membrane elements of pressure-assisted forward osmosis-reverse osmosis hybrid system: Process performance and economic analysis*, Desalination. 448 (2018) 1–12.
- [224] **Park, K., Kim, D.Y., Jang, Y.H., Kim, M. gyu, Yang, D.R., Hong, S.**, *Comprehensive analysis of a hybrid FO/crystallization/RO process for improving its economic feasibility to seawater desalination*, Water Res. 171 (2020) 115426.
- [225] **Milczarek, R.R., Olsen, C.W., Sedej, I.**, *Quality of watermelon juice concentrated by forward osmosis and conventional processes*, Processes. 8 (2020) 1–14.
- [226] **Trishitman, D., Negi, P.S., Rastogi, N.K.**, *Concentration of beetroot juice colorant (betalains) by forward osmosis and its comparison with thermal processing*, Lwt. 145 (2021) 111522.
- [227] **Kim, D.I., Gwak, G., Zhan, M., Hong, S.**, *Sustainable dewatering of grapefruit juice through forward osmosis: Improving membrane performance, fouling control, and product quality*, J. Memb. Sci. 578 (2019) 53–60.
- [228] **Wang, H., Zhang, Y., Ren, S., Pei, J., Li, Z.**, *Athermal concentration of apple juice by forward osmosis: Process performance and membrane fouling propensity*, Chem. Eng. Res. Des. 177 (2022) 569–577.
- [229] **Artemi, A., Chen, G.Q., Kentish, S.E., Lee, J.**, *Pilot scale concentration of cheese whey by forward osmosis: A short-cut method for evaluating the effective pressure driving force*, Sep. Purif. Technol. 250 (2020) 117263.
- [230] **Chen, G.Q., Gras, S.L., Kentish, S.E.**, *The application of forward osmosis to dairy processing*, Sep. Purif. Technol. 246 (2020) 116900.
- [231] **K, A., Mungray, A., Agarwal, S., Ali, J., Chandra Garg, M.**, *Performance optimisation of forward-osmosis membrane system using machine learning for the treatment of textile industry wastewater*, J. Clean. Prod. 289 (2021) 125690.
- [232] **Li, Z., Valladares Linares, R., Abu-Ghdaib, M., Zhan, T., Yangali-Quintanilla, V., Amy, G.**, *Osmotically driven membrane process for the management of urban runoff in coastal regions*, Water Res. 48 (2014) 200–209.
- [233] **Burke, E.K., Graham, K.**, *Search methodologies: Introductory tutorials in optimization and decision support techniques, second edition*, Springer US, Boston, MA, 2014.
- [234] **Masuduzzaman, Rangaiah, G.P.**, *Multi-objective optimization applications in chemical engineering*, 2008.
- [235] **Bagherian, M.A., Mehranzamir, K., Pour, A.B., Rezania, S., Taghavi, E., Nabipour-Afrouzi, H., Dalvi-Esfahani, M., Alizadeh, S.M.**, *Classification and Analysis of Optimization Techniques for Integrated Energy Systems Utilizing Renewable Energy Sources: A Review for CHP and CCHP Systems*, Processes. 9 (2021) 339.
- [236] **Janga Reddy, M., Nagesh Kumar, D.**, *Evolutionary algorithms, swarm intelligence methods, and their applications in water resources engineering: a state-of-the-art review*, H2Open J. 3 (2020) 135–188.
- [237] **Witelski, T., Bowen, M.**, *Methods of Mathematical Modelling*, Springer International Publishing, Cham, 2015.
- [238] **Betlem, B., Roffel, B.**, *Process dynamics and control: modeling for control and prediction*, John Wiley & Sons, 2007.
- [239] **Cameron, I.T., Hangos, K.**, *Process modelling and model analysis*, Elsevier, 2001.

- [240] Wikiera, A., Mika, M., Starzyńska-Janiszewska, A., Stodolak, B., *Development of complete hydrolysis of pectins from apple pomace*, Food Chem. 172 (2015) 675–680.
- [241] Zhao, W.J., Liang, L., Kong, Z., Shen, J.W., *A review on desalination by graphene-based biomimetic nanopore: From the computational modelling perspective*, J. Mol. Liq. 342 (2021) 117582.
- [242] Yang, Y., Sun, Y., Song, X., Yu, J., *Forward osmosis for multi-effect distillation brine treatment: Performance and concentration polarization evaluation*, Can. J. Chem. Eng. (2021).
- [243] Ma, C., Huang, J., Wang, L., Zhao, B., Zhang, Z., Zhang, H., *Microalgae dewatering using a hybrid dead-end/cross-flow forward osmosis system: Influence of microalgae properties, draw solution properties, and hydraulic conditions*, Algal Res. 48 (2020) 101899.
- [244] Rasouli, M., *Basic concepts and practical equations on osmolality: Biochemical approach*, Clin. Biochem. 49 (2016) 936–941.
- [245] Cleveland, W.S., *Robust Locally Weighted Regression and Smoothing Scatterplots*, J. Am. Stat. Assoc. 74 (1979) 829–836.
- [246] Friedman, J.H., *Multivariate Adaptive Regression Splines*, Ann. Stat. 19 (1991) 1280–1289.
- [247] Derringer, G., Suich, R., *Simultaneous Optimization of Several Response Variables*, J. Qual. Technol. 12 (1980) 214–219.
- [248] Derringer, G.C., *A Balancing Act: Optimizing a Product's Properties*, Qual. Prog. 27 (1994) 51–58.
- [249] Costa, N.R., Lourenço, J., Pereira, Z.L., *Desirability function approach: A review and performance evaluation in adverse conditions*, Chemom. Intell. Lab. Syst. 107 (2011) 234–244.
- [250] Nelder, J.A., Mead, R., *A Simplex Method for Function Minimization*, Comput. J. 7 (1965) 308–313.
- [251] Team, R.C., *R: A Language and Environment for Statistical Computing*, (2020).
- [252] Qin, D., Liu, Z., Bai, H., Song, X., Li, Z., Sun, D.D., *Fine-tuning selective layer architecture of hydrogel membrane towards high separation performances for engineered osmosis*, J. Memb. Sci. 592 (2019) 117370.
- [253] Zhang, S., Liu, S., Ding, H., Zhu, H., Zhao, D., Zhang, M., Fu, J., *An innovative strategy for improving the performance of forward osmosis membrane: stripe-like Turing structure constructed by introducing hydrophilic polyvinylpyrrolidone*, J. Mater. Sci. 55 (2020) 16482–16496.
- [254] Ahmadizadeh, R., Shokrollahzadeh, S., Latifi, S.M., *Mass transfer study in saline water treatment by forward osmosis process*, Adv. Environ. Technol. 5 (2019) 141–148.
- [255] Mi, B., Elimelech, M., *Chemical and physical aspects of organic fouling of forward osmosis membranes*, J. Memb. Sci. 320 (2008) 292–302.
- [256] Garcia-Castello, E.M., McCutcheon, J.R., *Dewatering press liquor derived from orange production by forward osmosis*, J. Memb. Sci. 372 (2011) 97–101.
- [257] Jang, Y., Cho, H., Shin, Y., Choi, Y., Lee, S., Koo, J., *Comparison of fouling propensity and physical cleaning effect in forward osmosis, reverse osmosis, and membrane distillation*, Desalin. Water Treat. 57 (2016) 24532–24541.
- [258] Boo, C., Lee, S., Elimelech, M., Meng, Z., Hong, S., *Colloidal fouling in forward osmosis: Role of reverse salt diffusion*, J. Memb. Sci. 390–391 (2012) 277–284.
- [259] Duan, H., Wang, X., Azarakhsh, N., Wang, C., Li, M., Fu, G., Huang, X., *Optimization of calcium pectinate gel production from high methoxyl pectin*, J. Sci. Food Agric. 102 (2022) 757–763.
- [260] Teng, J., Zhang, H., Tang, C., Lin, H., *Novel molecular level insights into forward osmosis membrane fouling affected by reverse diffusion of draw solutions based on thermodynamic mechanisms*, J. Memb. Sci. 620 (2021) 118815.
- [261] Zsivánovits, G., Marudova, M., Ring, S., *Influence of mechanical properties of pectin films on charge density and charge density distribution in pectin macromolecule*, Colloid Polym. Sci. 284 (2005) 301–308.
- [262] Wang, Y.N., Wei, J., She, Q., Pacheco, F., Tang, C.Y., *Microscopic characterization of FO/PRO membranes - A comparative study of CLSM, TEM and SEM*, Environ. Sci. Technol. 46 (2012) 9995–10003.
- [263] Pei, J., Wang, W., Wang, Y., Wang, H., Bucs, S.S., Vrouwenvelder, J.S., Li, Z., *Fate of polyphenols in forward osmosis*, J. Memb. Sci. 621 (2021) 118993.
- [264] Bell, E.A., Holloway, R.W., Cath, T.Y., *Evaluation of forward osmosis membrane performance and fouling during long-term osmotic membrane bioreactor study*, J. Memb. Sci. 517 (2016) 1–13.
- [265] Xie, M., Gray, S.R., *Gypsum scaling in forward osmosis: Role of membrane surface chemistry*, J. Memb. Sci. 513 (2016) 250–259.
- [266] Xu, H., Xiao, K., Wang, X., Liang, S., Wei, C., Wen, X., Huang, X., *Outlining the Roles of*

- Membrane-Foulant and Foulant-Foulant Interactions in Organic Fouling During Microfiltration and Ultrafiltration: A Mini-Review*, *Front. Chem.* 8 (2020) 1–14.
- [267] **Lee, S., Kim, Y.C.**, *Performance analysis of plate-and-frame forward osmosis membrane elements and implications for scale-up design*, *J. Memb. Sci.* 550 (2018) 219–229.
- [268] **Lee, S.**, *Performance comparison of spiral-wound and plate-and-frame forward osmosis membrane module*, *Membranes (Basel)*. 10 (2020) 1–17.
- [269] **Löfgren, C., Hermansson, A.M.**, *Synergistic rheological behaviour of mixed HM/LM pectin gels*, *Food Hydrocoll.* 21 (2007) 480–486.
- [270] **Daly, S., Semião, A.J.C.**, *Mechanisms involved in osmotic backwashing of fouled forward osmosis (FO) membranes*, *J. Membr. Sci. Res.* 6 (2020) 158–167.
- [271] **Lv, L., Xu, J., Shan, B., Gao, C.**, *Concentration performance and cleaning strategy for controlling membrane fouling during forward osmosis concentration of actual oily wastewater*, *J. Memb. Sci.* 523 (2017) 15–23.
- [272] **Box, G.E.P., Hunter, J.S., Hunter, W.G.**, *Statistics for experimenters: design, innovation, and discovery*, 2th ed., Wiley, Hoboken, 2005.
- [273] **Zhang, G., Zhang, H., Teng, J., Gao, T., Xu, X., Cai, L., Lu, M.**, *Novel insights into gel layer fouling in forward osmosis process based on thermodynamic analysis: Role of reverse salt diffusion*, *J. Environ. Chem. Eng.* 9 (2021) 105479.
- [274] **Yazdanabad, S.K., Samimi, A., Shokrollahzadeh, S., Kalhori, D.M., Moazami, N., Ibáñez González, M.J., Mazzuca Sobczuk, T., Molina Grima, E.**, *Microalgae biomass dewatering by forward osmosis: Review and critical challenges*, *Algal Res.* 56 (2021).
- [275] **Phuntsho, S., Sahebi, S., Majeed, T., Lotfi, F., Kim, J.E., Shon, H.K.**, *Assessing the major factors affecting the performances of forward osmosis and its implications on the desalination process*, *Chem. Eng. J.* 231 (2013) 484–496.
- [276] **Acyatan, A.M., Lim, C.A., Orbecido, A., Patacsil, L., Beltran, A.**, *Evaluation of Draw Solutions for Forward Osmosis Using a Sodium Alginate-Bacterial Cellulose Membrane for Water Recovery*, *ASEAN Eng. J.* 12 (2022) 45–53.
- [277] **Jawad, J., Hawari, A.H., Zaidi, S.J.**, *Modeling and sensitivity analysis of the forward osmosis process to predict membrane flux using a novel combination of neural network and response surface methodology techniques*, *Membranes (Basel)*. 11 (2021) 1–19.
- [278] **Tavares, H.M., Tessaro, I.C., Cardozo, N.S.M.**, *Concentration of grape juice: Combined forward osmosis/evaporation versus conventional evaporation*, *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.* 75 (2022) 102905.
- [279] **Zou, S., Qin, M., He, Z.**, *Tackle reverse solute flux in forward osmosis towards sustainable water recovery: reduction and perspectives*, *Water Res.* 149 (2019) 362–374.

SPIS SKRÓTÓW I OZNACZEŃ

Skróty

- AFM - mikroskop sił atomowych (ang. *atomic force microscope*)
 AGA - domena apiogalakturnowa (ang. *apiogalacturonan*)
 AG-I - domena arabinogalaktanowa-I (ang. *arabinogalactan-I*)
 AG-II - domena arabinogalaktanowa-II (ang. *arabinogalactan-II*)
 AL-DS - warstwa aktywna membrany skierowana w stronę roztworu odbierającego (ang. *active-layer-facing-draw-solution*)
 AL-FS - warstwa aktywnej membrany skierowana w stronę roztworu zasilającego (ang. *active-layer-facing-feed-solution*)
 ANOVA - analiza wariancji
 API - substancja czynna (ang. *active pharmaceutical ingredient*)
 BL - proces referencyjny (ang. *baseline*)
 CA - octan celulozy (ang. *cellulose acetate*)
 CECP - polaryzacja stężeniowa związana z zateżeniem (ang. *concentrative external concentration polarization*)
 CEOP - wzrost ciśnienia osmotycznego, dzięki obecności placka filtracyjnego (ang. *cake-enhanced osmotic pressure*)
 CF - stopień zateżenia roztworu zasilającego (ang. *concentration factor*)
 CICP - rozcieńczeniowa wewnętrzna polaryzacja stężeniowa (ang. *concentrative internal concentration polarization*)
 CIP - metoda czyszczenia membran (ang. *cleaning-in-place*)
 CP - polaryzacja stężeniowa (ang. *concentration polarization*)
 CTA - trioctan celulozy (ang. *cellulose triacetate*)
 Czynniki A; A - typ soli stosowanej w roztwór odbierający
 Czynniki B; B - natężenie przepływu mediów roboczych (FS i DS), $\text{dm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$
 Czynniki C; C - początkowa objętość roztworu odbierającego, cm^3
 Czynniki D; D - początkowe stężenie pektyny w roztworze zasilającym, $\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$
 Czynniki E; E - początkowe stężenie soli w roztworze odbierającym, $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
 DE - stopień estryfikacji (ang. *estrification degree*), %
 DECP - polaryzacja stężeniowa związana z rozcieńczeniem (ang. *dilutive external concentration polarization*)
 DFD - konfiguracja trójkomorowego modułu płytowo-ramowego, w której komora roztworu zasilającego stanowi środkową komorę modułu, natomiast komory roztworu odbierającego stanowią skrajne komory modułu (ang. *draw solution – feed solution – draw solution*)
 DHM - cyfrowy holograficzny mikroskop transmisyjny (ang. *digital holographic transmission microscopy*)
 DI - dejonizowana (ang. *deionized*)
 DICP - wewnętrzna polaryzacja stężeniowa związana z rozcieńczeniem roztworu odbierającego wewnątrz warstwy nośnej (ang. *dilutive internal concentration polarization*)
 DS - roztwór odbierający (ang. *draw solution*)
 ECP - zewnętrzna polaryzacja stężeniowa (ang. *external concentration polarization*)
 EDS - rentgenowska spektroskopia energodispersyjna (ang. *energy-dispersive X-ray spectroscopy*)
 FD - spadek strumienia (ang. *flux decline*), %
 FDF - konfiguracja trójkomorowego modułu płytowo-ramowego, w której komora roztworu odbierającego stanowi środkową komorę modułu, natomiast komory roztworu zasilającego stanowią skrajne komory modułu (ang. *feed solution – draw solution – feed solution*).
 FO - wymuszona osmoza (ang. *forward osmosis*)
 FOMBR - osmotyczny bioreaktor membranowy (ang. *forward osmosis membrane bioreactor*)
 FR - odzysk strumienia (ang. *flux recovery*), %
 FS - roztwór zasilający (ang. *feed solution*)
 GA - kwas D-galakturnowy (ang. *galacturonic acid*)
 HG - domena homogalakturnowa (ang. *homogalacturonan*)
 HM - (pektyna) wysokometylowana (ang. *high-methoxyl*)

- HPLC - wysokosprawna chromatografia cieczowa
(ang. *high-performance liquid chromatography*)
- ICP - wewnętrzna polaryzacja stężeniowa (ang. *internal concentration polarization*)
- LCA - środowiskowa ocena cyklu życia (ang. *life-cycle assessment*)
- LM - (pektyna) niskometylowana (ang. *low-methoxyl*)
- LOESS - dopasowanie krzywe lokalnej regresji wielomianowej
(ang. *locally estimated scetterplot smoothing*)
- MARS - równanie wielozmiennej regresji adaptacyjnej z użyciem funkcji sklepanych
(ang. *multivariate adaptive regresssion spline*)
- MLR - wieloraka regresja liniowa (ang. *multiple linear regression*)
- MWCO - graniczna masa cząsteczkowa (ang. *molecular weight cut-off*), kDa
- OD - funkcja całkowitej dobroci (ang. *overall desirability*)
- OWRK - Teoria Owensa-Wendta
- PAFO - proces osmotyczny wspierany ciśnieniem (ang. *pressure-assisted osmosis*)
- PRO - proces osmotyczny z ograniczonym ciśnieniem (ang. *pressure-retarded osmosis*)
- RG-I - domena ramnogalakturonowa-I (ang. *rhamnogalacturonan-I*)
- RG-II - domena ramnogalakturonowa-II (ang. *rhamnogalacturonan-II*)
- RM - roztwór modelowy pektyny
- RMSE - pierwiastek błędu średniokwadratowego (ang. *root mean square error*)
- RO - odwrócona osmoza (ang. *reverse osmosis*)
- RR(1) - rzeczywisty ekstrakt z wyłoków jabłkowych poddany jednoetapowej obróbce wstępnej (filtracji na sicie)
- RR(2) - rzeczywisty ekstrakt z wyłoków jabłkowych poddany dwuetapowej obróbce wstępnej (filtracji na sicie i wirowaniu)
- RSF - wsteczny strumień substancji rozpuszczonych (ang. *reverse solute flux*)
lub wsteczny strumień soli (ang. *reverse salt flux*), $\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$
- SEM - skaningowy mikroskop elektronowy (ang. *scanning electron microscope*)
- SFE - swobodna energia powierzchniowa (ang. *surface free energy*), $\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$
- SRSF - względny wsteczny strumień soli (ang. *specific reverse salt flux*), $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$
- TFC - cienkowarstwowe membrany kompozytowe (ang. *thin-film composite*)
- TMP - ciśnienie transmembranowe (ang. *transmembrane pressure*), bar
- UE - Unia Europejska
- WR - stopień odzysku wody (ang. *water recovery*), %
- XGA - domena ksylogalakturonowa (ang. *xylogalacturonan*)
- ZP - potencjał zeta (ang. *zeta potential*), mV

Oznaczenia

- A - stała przepuszczalności membrany dla rozpuszczalnika,
 $\text{dm}^3\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$
- A_m - efektywna powierzchnia membrany, m^2
- B - współczynnik przepuszczalności membrany dla substancji rozpuszczonej, s^{-1}
- c - stężenie molowe substancji rozpuszczonej, $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$
- C_{AgNO_3} - stężenie użytego titranta, $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$
- C_{Cl^-} - stężenie jonów chlorkowych w DS lub FS, $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$
- C_0 - stężenie chlorków w FS na początku procesu, $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$
- $c_{\text{DS},b}$ - stężenie substancji rozpuszczonej w objętości dla roztworu odbierającego, $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$
- $C_{\text{DS},i}$ - stężenie i-tej substancji w roztworze odbierającym, $\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$.
- $c_{\text{DS},m}$ - stężenie substancji rozpuszczonej przy powierzchni membrany od strony roztworu odbierającego, $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$
- $c_{\text{FS},b}$ - stężenie substancji rozpuszczonej w objętości dla roztworu zasilającego, $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$
- $C_{\text{FS},i}$ - stężenie i-tej substancji w roztworze zasilającym, $\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$.
- $c_{\text{FS},m}$ - stężenie substancji rozpuszczonej przy powierzchni membrany od strony roztworu zasilającego, $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$
- $C_{p,0}$ - początkowe stężenie pektyny w roztworze zasilającym, $\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$
- $C_{p,t}$ - końcowe stężenie pektyny w roztworze zasilającym, $\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$
- C_p - stężenie pektyny w roztworze zasilającym, $\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$
- C_t - stężenie chlorków w FS po czasie t trwania eksperymentu, $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$

- CS:C - stosunek masowo-objętościowy suchych wyłoków jabłkowych do roztworu ekstrakcyjnego, $\text{g}\cdot\text{cm}^3$
- d_i - znormalizowana wartość zmiennej objaśnianej
- d_1 - wartości strumienia wody (J_{wk}) po normalizacji
- d_2 - wartości stopnia zateżenia (CF) po normalizacji
- d_3 - wartości wstecznego strumienia soli (RSF) po normalizacji
- D_{DS} - współczynnik dyfuzji substancji rozpuszczonych w roztworze odbierającym, $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
- D_{FS} - współczynnik dyfuzji substancji rozpuszczonych w roztworze odbierającym, $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
- ED - ilość dodanego enzymu na każdy gram suchych wyłoków, $\text{mm}^3\cdot\text{g}^{-1}$
- f - częstotliwość, kHz
- i - współczynnik van't Hoffa dla związku rozpuszczonego
- J_{RM} - strumień wody dla procesu RM
- $J_{RR(1)}$ - strumień wody dla procesu RR(1)
- $J_{RR(2)}$ - strumień wody dla procesu RR(2)
- J_s - wsteczny strumień substancji rozpuszczonych, $\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$
- $J_{w,0}$ - wartość strumienia wody przepływającej przez membranę na początku procesu zateżania, $\text{dm}^3\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$
- $J_{w,k}$ - wartość strumienia wody przepływającej przez membranę na końcu procesu zateżania, $\text{dm}^3\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$
- $J_{w,x}$ - wartość strumienia wody transportowanej przez membranę w momencie końca procesu referencyjnego wykonanego przed procesem zateżenia roztworu pektyny, $\text{dm}^3\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$
- $J_{w,x+1}$ - wartość strumienia wody transportowanej przez membranę w momencie końca procesu referencyjnego wykonanego po procesie zateżenia roztworu pektyny oraz przeprowadzeniu wybranej procedury czyszczenia membrany, $\text{dm}^3\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$
- J_w - strumień rozpuszczalnika migrującego przez membranę, $\text{dm}^3\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$
- k - współczynnik wymiany masy, $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
- k_{DS} - współczynnik wymiany masy dla roztworu odbierającego, $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
- K_{DS} - opór dyfuzji substancji rozpuszczonych migrujących wewnątrz porowatej warstwy nośnej dla roztworu odbierającego, $\text{s}\cdot\text{m}^{-1}$
- k_{FS} - współczynnik wymiany masy dla roztworu zasilającego, $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
- K_{FS} - opór dyfuzji substancji rozpuszczonych migrujących wewnątrz porowatej warstwy nośnej dla roztworu zasilającego, $\text{s}\cdot\text{m}^{-1}$
- K - opór dyfuzji substancji rozpuszczonych migrujących wewnątrz porowatej warstwy nośnej, $\text{s}\cdot\text{m}^{-1}$
- m_k - masa szalki z pektyną po procesie suszenia, g
- m_s - masa szalki przed nałożeniem próbki, g
- n - liczba zmiennych
- O - osmolalność próbki, $\text{mOsm}\cdot\text{kg}^{-1}$
- P - moc, W
- R - uniwersalna stała gazowa, $8,314\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
- RT - współczynnik retencji, %
- R_a - średnia chropowatość (w AFM)
- R_{adj}^2 - skorygowany współczynnik determinacji (ang. adjusted coefficient of determination)
- S - parametr opisujący strukturę membrany, μm
- S_a - średnia chropowatość powierzchni (w DHM)
- T - temperatura, $^{\circ}\text{C}$ lub K
- t - czas, min
- V_{AgNO_3} - objętość zużytego titranta AgNO_3 , cm^3
- $V_{FS,0}$ - objętość FS na początku procesu, dm^3
- $V_{próbki}$ - objętość analizowanej próbki, cm^3
- w_i - waga, określająca znaczenie i-tej zmiennej objaśnianej
- w_1 - waga dla strumienia wody permeującej przez membranę
- w_2 - waga dla stopnia zateżenia roztworu zasilającego
- w_3 - waga dla wstecznego strumienia soli
- W_a - średnia falistość powierzchni (w DHM)
- x_i - zmienna objaśniająca
- x_j - zmienna objaśniająca
- y - zmienna objaśniana

- $y_i^{(\lambda)}$ - wektor przekształconych danych eksperymentalnych
 y_i - wektor danych eksperymentalnych przed przekształceniem
 Y - wektor wartości zmiennej objaśnianej
- β_0 - wyraz wolny równania
 β_{ii} - współczynniki równania
 γ_L^d - składowa niepolarna napięcia powierzchniowego cieczy pomiarowej, $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$
 γ_L^p - składowa polarna napięcia powierzchniowego cieczy pomiarowej, $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$
 γ_S^d - człon niepolarny swobodnej energii powierzchniowej ciała stałego, $\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$
 γ_S^p - człon polarny swobodnej energii powierzchniowej ciała stałego, $\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$
 Δc - różnica w stężeniu substancji rozpuszczonej po obu stronach membrany, $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$
 ΔP - różnica ciśnienia hydraulicznego po obu stronach membrany (ciśnienie transmembra-
nowe), bar
 Δm - masa wody przetransportowanej przez membranę w czasie Δt , g
 Δt - różnica czasu, h
 ΔV - objętość wody przetransportowanej przez membranę, dm^3
 $\Delta \pi$ - różnica ciśnienia osmotycznego w objętości roztworów rozdzielonych membraną, bar
 $\Delta \pi_m$ - różnica ciśnienia osmotycznego przy powierzchni membrany roztworów rozdzielo-
nych membraną, bar
 θ_i - zmierzony kąt zwilżania, rad
 λ - współczynnik przekształcenia Boxa-Boxa
 λ_{CF} - współczynnik przekształcenia Boxa-Coxa dla stopnia zateżenia FS
 λ_{RSF} - współczynnik przekształcenia Boxa-Coxa dla wstecznego strumienia soli
 π - ciśnienie osmotyczne, bar
 ρ - gęstość wody, $\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$
 σ - współczynnik odbicia, będący miarą selektywności membrany względem substancji
rozpuszczonych

DOROBEK NAUKOWY

Sumaryczny dorobek

Publikacje w czasopismach z <i>Impact Factor</i> :	4 opublikowane i 1 w recenzji
Rozdziały w monografiach:	14
Komunikaty na konferencjach międzynarodowych:	4
Komunikaty na konferencjach krajowych:	4
Postery na konferencjach międzynarodowych:	4
Postery na konferencjach krajowych:	14
Zgłoszenia patentowe:	1
Udział w projektach naukowych:	1 jako kierownik, 3 jako wykonawca

Artykuły naukowe – opublikowane

- Tytuł: *Concentration of pectin solution: Forward osmosis performance and fouling analysis*
 Autorzy: **Adam Andrzejewski**, Martyna Krajewska, Jagoda Nowak-Grzebyta, Mateusz Szczygiełda, Ewa Stachowska, Krystyna Prochaska
 Czasopismo: Journal of Membrane Science
 Rok wydania: 2022
 Numery stron: 120503
 DOI: 10.1016/j.memsci.2022.120503
 Punktacja MEiN: 140
 IF (2022): 10,53
- Tytuł: *Separation of carboxylic acids from post-fermentation broth obtained in bioconversion of waste raw materials using multi-stage membrane systems. A mini review*
 Autorzy: Mateusz Szczygiełda, Beata Konopczyńska, **Adam Andrzejewski**, Krystyna Prochaska
 Czasopismo: Desalination and Water Treatment
 Rok wydania: 2021
 Numery stron: 74-85
 DOI: 10.5004/dwt.2021.26648
 Punktacja MEiN: 100
 IF (2021): 1,273
- Tytuł: *Multi-response factorial design optimisation of organic acid separation process using electro dialysis with bipolar membrane*
 Autorzy: **Adam Andrzejewski**, Mateusz Szczygiełda, Krystyna Prochaska
 Czasopismo: Desalination and Water Treatment
 Rok wydania: 2021
 Numery stron: 95-106
 DOI: 10.5004/dwt.2021.26650
 Punktacja MEiN: 100
 IF (2021): 1,273
- Tytuł: *Optimization of lactic bio-acid separation from actual post-fermentation broth using nanofiltration process and fouling analysis*
 Autorzy: **Adam Andrzejewski**, Mateusz Szczygiełda, Krystyna Prochaska
 Czasopismo: Desalination and Water Treatment
 Rok wydania: 2021
 Numery stron: 203-213
 DOI: 10.5004/dwt.2021.26660
 Punktacja MEiN: 100
 IF (2021): 1,273

Podsumowanie:

- Sumaryczny *Impact Factor* opublikowanych prac (wg roku wydania): 14,349
- Suma punktów ministerialnych: 440

Artykuły naukowe – w recenzji

Tytuł: *Dewatering fermentation broth for keto carboxylic acid enrichment by forward osmosis: A techno-economic analysis*
Autorzy: Mateusz Szczygiełda, Martyna Krajewska, **Adam Andrzejewski**, Lei Zheng, Long Duc Nghiem, Piotr Oleskiewicz-Popiel, Daria Szymanowska, Krystyna Prochaska
Czasopismo: Journal of Membrane Science
Rok wydania: nd.
Numery stron: nd.
DOI: w recenzji, numer zgłoszenia MEMSCI-D-23-00214
Punktacja MEiN: 140
IF (2022): 10,53

Aktywność konferencyjna

Rozdziały w monografiach

Tytuł: *Zatężanie modelowych płynów pofermentacyjnych wybranych ketokwasów karboksylowych techniką wymuszonej osmozy (FO)*
Autorzy: Mateusz Szczygiełda, **Adam Andrzejewski**, Marcin Pytel, Krystyna Prochaska
Konferencja: BioOrg 2022 IV Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Bioorganicznej, Organicznej i Biomateriałów
Data konferencji: 03 grudnia 2022
Numery stron: 211-214
Zasięg: krajowy
ISBN: 978-83-955437-2-2

Tytuł: *Wpływ procedury obróbki wstępnej na rezultaty zatężania rzeczywistego roztworu wodnego pektyny techniką wymuszonej osmozy*
Autorzy: **Adam Andrzejewski**, Martyna Krajewska, Mateusz Szczygiełda, Krystyna Prochaska
Konferencja: BioOrg 2022 IV Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Bioorganicznej, Organicznej i Biomateriałów
Data konferencji: 03 grudnia 2022
Numery stron: 399-402
Zasięg: krajowy
ISBN: 978-83-955437-2-2

Tytuł: *Analiza wpływu parametrów na proces zatężania wodnego roztworu pektyny techniką wymuszonej osmozy*
Autorzy: **Adam Andrzejewski**, Mateusz Szczygiełda, Krystyna Prochaska
Konferencja: Trzecie Seminarium Praktyczne Aspekty Inżynierii Chemicznej PAIC-2022
Data konferencji: 7-8 czerwca 2022
Numery stron: 15-21
Zasięg: krajowy
ISBN: 978-83-7775-659-1

Tytuł: *Zatężanie roztworów pofermentacyjnych techniką wymuszonej osmozy*
Autorzy: Mateusz Szczygiełda, **Adam Andrzejewski**, Krystyna Prochaska
Konferencja: Trzecie Seminarium Praktyczne Aspekty Inżynierii Chemicznej PAIC-2022
Data konferencji: 7-8 czerwca 2022
Numery stron: 439-445
Zasięg: krajowy
ISBN: 978-83-7775-659-1

- Tytuł: *Wpływ rodzaju soli obecnej w roztworze odbierającym na proces osmotycznego zateżnienia wodnych roztworów pektyny*
 Autorzy: **Adam Andrzejewski**, Mateusz Szczygiełda, Krystyna Prochaska
 Konferencja: V Ogólnopolska Konferencja Naukowa „Biopolimery – źródło nowych materiałów”
 Data konferencji: 13 maja 2022
 Numery stron: 61-72
 Zasięg: krajowy
 ISBN: 978-83-67104-46-3
- Tytuł: *Od płynu pofermentacyjnego do kwasu organicznego – wieloetapowe membranowe układy separacyjne*
 Autorzy: Mateusz Szczygiełda, **Adam Andrzejewski**, Beata Konopczyńska, Krystyna Prochaska
 Konferencja: BioOrg 2019 III Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Bioorganicznej, Organicznej i Biomateriałów
 Data konferencji: 07 grudnia 2019
 Numery stron: 477-479
 Zasięg: krajowy
 ISBN: 978-83-955437-0-8
- Tytuł: *Wydzielanie kwasu mlekowego z modelowych roztworów wodnych w wielostopniowym membranowym układzie separacyjnym*
 Autorzy: Krystyna Prochaska, Mateusz Szczygiełda, **Adam Andrzejewski**, Beata Konopczyńska
 Konferencja: BioOrg 2019 III Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Bioorganicznej, Organicznej i Biomateriałów
 Data konferencji: 07 grudnia 2019
 Numery stron: 447-449
 Zasięg: krajowy
 ISBN: 978-83-955437-0-8
- Tytuł: *Wydzielanie kwasu alfa-ketoglutarynowego z wieloskładnikowych roztworów wodnych techniką elektrodializy z membraną bipolarną (EDBM)*
 Autorzy: Kamil Rogulski, Mateusz Szczygiełda, **Adam Andrzejewski**, Beata Konopczyńska, Krystyna Prochaska
 Konferencja: BioOrg 2019 III Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Bioorganicznej, Organicznej i Biomateriałów
 Data konferencji: 07 grudnia 2019
 Numery stron: 438-440
 Zasięg: krajowy
 ISBN: 978-83-955437-0-8
- Tytuł: *Optimalizacja procesu wydzielania kwasu alfa-ketoglutarynowego z płynu pofermentacyjnego metodą elektrodializy z membraną bipolarną*
 Autorzy: **Adam Andrzejewski**, Mateusz Szczygiełda, Beata Konopczyńska, Krystyna Prochaska
 Konferencja: BioOrg 2019 III Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Bioorganicznej, Organicznej i Biomateriałów
 Data konferencji: 07 grudnia 2019
 Numery stron: 360-362
 Zasięg: krajowy
 ISBN: 978-83-955437-0-8

- Tytuł: *Wydzielanie kwasu alfa-ketoglutarrowego z płynu pofermentacyjnego w sekwencyjnym układzie membranowym*
Autorzy: Mateusz Szczygiełda, **Adam Andrzejewski**, Jagoda Chudaś, Krystyna Prochaska
Konferencja: Drugie Seminarium Praktyczne Aspekty Inżynierii Chemicznej PAIC-2019
Data konferencji: 16-17 września 2019
Numery stron: 131-132
Zasięg: krajowy
ISBN: 978-83-916087-9-1
- Tytuł: *Optymalizacja procesu separacji kwasu α -ketoglutarrowego metodą elektrodializy z membraną bipolarną (EDBM)*
Autorzy: **Adam Andrzejewski**, Mateusz Szczygiełda, Krystyna Prochaska
Konferencja: Drugie Seminarium Praktyczne Aspekty Inżynierii Chemicznej PAIC-2019
Data konferencji: 16-17 września 2019
Numery stron: 27-28
Zasięg: krajowy
ISBN: 978-83-916087-9-1
- Tytuł: *Wydzielanie kwasu alfa-ketoglutarrowego z płynów pofermentacyjnych z zastosowaniem ciśnieniowych i prądowych technik membranowych*
Autorzy: Mateusz Szczygiełda, Beata Konopczyńska, **Adam Andrzejewski**, Jerzy Antczak, Krystyna Prochaska
Konferencja: XI Konferencja Technologie Bezodpadowe i Zagospodarowanie Odpadów w Przemysle i Rolnictwie
Data konferencji: 11-14 czerwca 2019
Numery stron: 48-52
Zasięg: krajowy
ISBN: 978-83-7663-281-0
- Tytuł: *Wielostopniowe układy separacji membranowej do wydzielenia bio-kwasów karboksylowych z płynów pofermentacyjnych otrzymywanych w procesach biokonwersji odpadowych surowców odnawialnych*
Autorzy: Mateusz Szczygiełda, Beata Konopczyńska, **Adam Andrzejewski**, Jerzy Antczak, Krystyna Prochaska
Konferencja: XI Konferencja Technologie Bezodpadowe i Zagospodarowanie Odpadów w Przemysle i Rolnictwie
Data konferencji: 11-14 czerwca 2019
Numery stron: 223-226
Zasięg: krajowy
ISBN: 978-83-7663-281-0
- Tytuł: *Determination of surfactant effective diffusion coefficient using inverse problem for Ward-Tordai equation*
Autorzy: Marcin Stasiak, **Adam Andrzejewski**, Krystyna Prochaska
Konferencja: II International Scientific Conference „Mathematical Modeling”
Data konferencji: 12-15 grudnia 2018
Numery stron: 96-98
Zasięg: międzynarodowy
ISSN: 2603-3003

Komunikaty na konferencjach międzynarodowych

- Tytuł: *Osmotic concentration of aqueous pectin solution as an alternative to thermal process*
Autorzy: **Adam Andrzejewski**, Mateusz Szczygiełda, Krystyna Prochaska
Konferencja: MELPRO 2022
Data konferencji: 18-21 września 2022

Tytuł: *Concentration of aqueous pectin solution using forward osmosis*
Autorzy: **Adam Andrzejewski**, Martyna Krajewska, Mateusz Szczygięlda, Krystyna Prochaska
Konferencja: 13th Scientific Conference – Membranes and membrane processes in environmental protection, MEMPEP 2021
Data konferencji: 10-11 czerwca 2021

Tytuł: *New membrane-based ways of recovery of alpha ketoglutaric acid from fermentation broth*
Autorzy: Mateusz Szczygięlda, **Adam Andrzejewski**, Krystyna Prochaska
Konferencja: 13th Scientific Conference – Membranes and membrane processes in environmental protection, MEMPEP 2021
Data konferencji: 10-11 czerwca 2021

Tytuł: *Determination of surfactant effective diffusion coefficient using inverse problem for Ward-Tordai equation*
Autorzy: Marcin Stasiak, **Adam Andrzejewski**, Krystyna Prochaska
Konferencja: II International Scientific Conference „Mathematical Modeling”
Data konferencji: 12-15 grudnia 2018

Komunikaty na konferencjach krajowych

Tytuł: *Wpływ soli obecnej w roztworze odbierającym na proces osmotycznego zateżenia wodnych roztworów pektyny*
Autorzy: **Adam Andrzejewski**, Weronika Knasińska, Mateusz Szczygięlda, Krystyna Prochaska
Konferencja: V Ogólnopolska Konferencja Naukowa „Biopolimery – źródło nowych materiałów”
Data konferencji: 13 maja 2022

Tytuł: *Wydzielanie kwasu alfa-ketoglutarynowego z płynów pofermentacyjnych z zastosowaniem ciśnieniowych i prądowych technik membranowych*
Autorzy: Mateusz Szczygięlda, Beata Konopczyńska, **Adam Andrzejewski**, Jerzy Antczak, Krystyna Prochaska
Konferencja: XI Konferencja Technologie Bezodpadowe i Zagospodarowanie Odpadów w Przemysle i Rolnictwie
Data konferencji: 11-14 czerwca 2019

Tytuł: *Wydzielanie kwasu alfa-ketoglutarynowego z płynu pofermentacyjnego w sekwencyjnym układzie membranowym*
Autorzy: Mateusz Szczygięlda, **Adam Andrzejewski**, Jagoda Chudaś, Krystyna Prochaska
Konferencja: Drugie Seminarium Praktyczne Aspekty Inżynierii Chemicznej PAIC-2019
Data konferencji: 16-17 września 2019

Tytuł: *Optymalizacja procesu separacji kwasu α -ketoglutarynowego metodą elektrodializy z membraną bipolarną (EDBM)*
Autorzy: **Adam Andrzejewski**, Mateusz Szczygięlda, Krystyna Prochaska
Konferencja: Drugie Seminarium Praktyczne Aspekty Inżynierii Chemicznej PAIC-2019
Data konferencji: 16-17 września 2019

Postery na konferencjach międzynarodowych

Tytuł: *Concentration of alpha-ketoglutaric acid solutions using forward osmosis process*
Autorzy: Mateusz Szczygięlda, Martyna Krajewska, **Adam Andrzejewski**, Krystyna Prochaska
Konferencja: 13th Scientific Conference – Membranes and membrane processes in environmental protection, MEMPEP 2021
Data konferencji: 10-11 czerwca 2021

Tytuł: *Optimisation of lactic acid separation from actual post-fermentation broth using nanofiltration*
Autorzy: **Adam Andrzejewski**, Mateusz Szczygięlda, Krystyna Prochaska
Konferencja: 13th Scientific Conference – Membranes and membrane processes in environmental protection, MEMPEP 2021
Data konferencji: 10-11 czerwca 2021

Tytuł: *Separation of carboxylic acids from post-fermentation broth in multi-stage membrane systems*
Autorzy: Mateusz Szczygięlda, Beata Konopczyńska, **Adam Andrzejewski**, Krystyna Prochaska
Konferencja: 13th Scientific Conference – Membranes and membrane processes in environmental protection, MEMPEP 2021
Data konferencji: 10-11 czerwca 2021

Tytuł: *Determination of the diffusion coefficient of sodium salts of sulfosuccinate using inverse problem for integral Ward-Tordai equation*
Autorzy: Marcin Stasiak, **Adam Andrzejewski**, Krystyna Prochaska
Konferencja: Geneva Colloids
Data konferencji: 8-9 kwietnia 2021

Postery na konferencjach krajowych

Tytuł: *Zatężanie modelowych płynów pofermentacyjnych wybranych ketokwasów karboksylowych techniką wymuszonej osmozy (FO)*
Autorzy: Mateusz Szczygięlda, **Adam Andrzejewski**, Marcin Pytel, Krystyna Prochaska
Konferencja: BioOrg 2022 IV Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Bioorganicznej, Organicznej i Biomateriałów
Data konferencji: 03 grudnia 2022

Tytuł: *Wpływ procedury obróbki wstępnej na rezultaty zatężania rzeczywistego roztworu wodnego pektyny techniką wymuszonej osmozy*
Autorzy: **Adam Andrzejewski**, Martyna Krajewska, Mateusz Szczygięlda, Krystyna Prochaska
Konferencja: BioOrg 2022 IV Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Bioorganicznej, Organicznej i Biomateriałów
Data konferencji: 03 grudnia 2022

Tytuł: *Zatężanie ketokwasów karboksylowych techniką wymuszonej osmozy (FO) z membraną biomimetyczną*
Autorzy: Mateusz Szczygięlda, **Adam Andrzejewski**, Marcin Pytel, Krystyna Prochaska
Konferencja: XVI Letnia Szkoła Membranowa „Membrany i procesy membranowe w teorii i praktyce”
Data konferencji: 20-22 lipca 2022

Tytuł: *Osmotyczne zatężanie wodnego roztworu pektyny z zastosowaniem modułu fytowo-ramowego*
Autorzy: **Adam Andrzejewski**, Mateusz Szczygięlda, Krystyna Prochaska
Konferencja: XVI Letnia Szkoła Membranowa „Membrany i procesy membranowe w teorii i praktyce”
Data konferencji: 20-22 lipca 2022

Tytuł: *Wyznaczanie współczynnika dyfuzji wybranych soli sodowych sulfobursztynianu z wykorzystaniem zagadnienia odwrotnego dla równania Warda -Tordai*
Autorzy: Marcin Stasiak, **Adam Andrzejewski**, Marta Kańczurzevska, Ewa Bakinowska, Krystyna Prochaska
Konferencja: Trzecie Seminarium Praktyczne Aspekty Inżynierii Chemicznej PAIC-2022
Data konferencji: 7-8 czerwca 2022

- Tytuł: *Analiza wpływu parametrów na proces zatężania wodnego roztworu pektyny techniką wymuszonej osmozy*
 Autorzy: **Adam Andrzejewski**, Mateusz Szczygiełda, Krystyna Prochaska
 Konferencja: Trzecie Seminarium Praktyczne Aspekty Inżynierii Chemicznej PAIC-2022
 Data konferencji: 7-8 czerwca 2022
- Tytuł: *Zatężanie roztworów pofermentacyjnych techniką wymuszonej osmozy*
 Autorzy: Mateusz Szczygiełda, Martyna Krajewska, **Adam Andrzejewski**, Marcin Pytel, Krystyna Prochaska
 Konferencja: Trzecie Seminarium Praktyczne Aspekty Inżynierii Chemicznej PAIC-2022
 Data konferencji: 7-8 czerwca 2022
- Tytuł: *Wydzielanie i zatężanie pektyn ze stałych pozostałości po przetwórstwie jabłek w wieloetapowych układach separacji membranowej*
 Autorzy: **Adam Andrzejewski**, Martyna Krajewska, Mateusz Szczygiełda, Krystyna Prochaska
 Konferencja: X Kongres Technologii Chemicznej
 Data konferencji: 11-14 maja 2022
- Tytuł: *Analiza foulingu membran filtracyjnych w procesie zatężania roztworu pektyn poprzez badanie zwilżalności i energii powierzchniowej*
 Autorzy: Paulina Andrzejewska, **Adam Andrzejewski**, Martyna Krajewska, Mateusz Szczygiełda, Katarzyna Dopierała
 Konferencja: II Pomorskie Studenckie Sympozjum Chemiczne
 Data konferencji: 20-21 marca 2021
- Tytuł: *Od płynu pofermentacyjnego do kwasu organicznego – wieloetapowe membranowe układy separacyjne*
 Autorzy: Mateusz Szczygiełda, **Adam Andrzejewski**, Beata Konopczyńska, Krystyna Prochaska
 Konferencja: BioOrg 2019 III Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Bioorganicznej, Organicznej i Biomateriałów
 Data konferencji: 7 grudnia 2019
- Tytuł: *Wydzielanie kwasu mlekowego z modelowych roztworów wodnych w wielostopniowym membranowym układzie separacyjnym*
 Autorzy: Krystyna Prochaska, Mateusz Szczygiełda, **Adam Andrzejewski**, Beata Konopczyńska
 Konferencja: BioOrg 2019 III Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Bioorganicznej, Organicznej i Biomateriałów
 Data konferencji: 7 grudnia 2019
- Tytuł: *Wydzielanie kwasu alfa-ketoglutarynowego z wieloskładnikowych roztworów wodnych techniką elektrodializy z membraną bipolarną (EDBM)*
 Autorzy: Kamil Rogulski, Mateusz Szczygiełda, **Adam Andrzejewski**, Beata Konopczyńska, Krystyna Prochaska
 Konferencja: BioOrg 2019 III Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Bioorganicznej, Organicznej i Biomateriałów
 Data konferencji: 7 grudnia 2019
- Tytuł: *Optymalizacja procesu wydzielania kwasu alfa-ketoglutarynowego z płynu pofermentacyjnego metodą elektrodializy z membraną bipolarną*
 Autorzy: **Adam Andrzejewski**, Mateusz Szczygiełda, Beata Konopczyńska, Krystyna Prochaska
 Konferencja: BioOrg 2019 III Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Bioorganicznej, Organicznej i Biomateriałów
 Data konferencji: 7 grudnia 2019

Tytuł: *Wielostopniowe układy separacji membranowej do wydzielenia bio-kwasów karboksylowych z płynów pofermentacyjnych otrzymywanych w procesach biokonwersji odpadowych surowców odnawialnych*
Autorzy: Mateusz Szczygięlda, Beata Konopczyńska, **Adam Andrzejewski**, Jerzy Antczak, Krystyna Prochaska
Konferencja: XI Konferencja Technologie Bezodpadowe i Zagospodarowanie Odpadów w Przemysle i Rolnictwie
Data konferencji: 11-14 czerwca 2019

Zgłoszenia patentowe

Tytuł: *Sposób zatężania wodnych roztworów pektyny z zastosowaniem techniki wymuszonej osmozy*
Autorzy: **Adam Andrzejewski**, Mateusz Szczygięlda, Krystyna Prochaska
Numer zgłoszenia: P.440538
Data przyjęcia: 3 marca 2022

Projekty naukowe

Źródło finansowania: PRELUDIUM 20 NCN
Nazwa projektu: *Zatężanie wodnego roztworu pektyny techniką osmozy wymuszonej - analiza foulingu i optymalizacja procesu*
Numer projektu: 2021/41/N/ST8/03166
Okres finansowania: 26 stycznia 2022 – 25 stycznia 2023 (12 miesięcy)
Rola: **kierownik**

Źródło finansowania: 0912/SBAD/2204
Nazwa projektu: *Separacja i zatężanie bio-produktów z zastosowaniem prądowych i osmotycznych procesów membranowych*
Rola: **wykonawca**

Źródło finansowania: 0912/SBAD/2104
Nazwa projektu: *Separacja i zatężanie cennych składników roztworów odpadowych przemysłu spożywczego – optymalizacja procesów membranowych i analiza zjawisk międzyfazowych*
Rola: **wykonawca**

Źródło finansowania: PRELUDIUM 16 NCN
Nazwa projektu: *Badanie i modelowanie równowagi i dynamiki adsorpcji na granicy faz gaz/ciecz dla wybranych substancji amfifilowych*
Rola: **wykonawca**

Odbyte staże

Miejsce stażu: Katedra Biotechnologii i Mikrobiologii Żywności Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu
Czas trwania stażu: 3 miesiące (kwiecień-lipiec 2021)

Nagrody i wyróżnienia

Nazwa: III miejsce w konkursie na najlepszy poster zaprezentowany podczas XVI Letniej Szkoły Membranowej „Membrany i procesy membranowe w teorii i praktyce”
Data przyznania: 22 lipca 2022
Nazwa: Nagroda European Membrane Society za najlepszy referat podczas XIII Scientific Conference “Membranes and Membrane Processes in Environmental Protection” - MEMPEP 2021
Data przyznania: 11 czerwca 2021

Nazwa: IV miejsce w sesji problemowej szkoły letniej "Supramolecular and Colloid Chemistry and Physics for the Life Sciences" organizowanej przez European Colloid and Interface Society

Data przyznania: 29 lipca 2020

Nazwa: Medal „Wyróżniającemu się Absolwentowi Politechniki Poznańskiej”

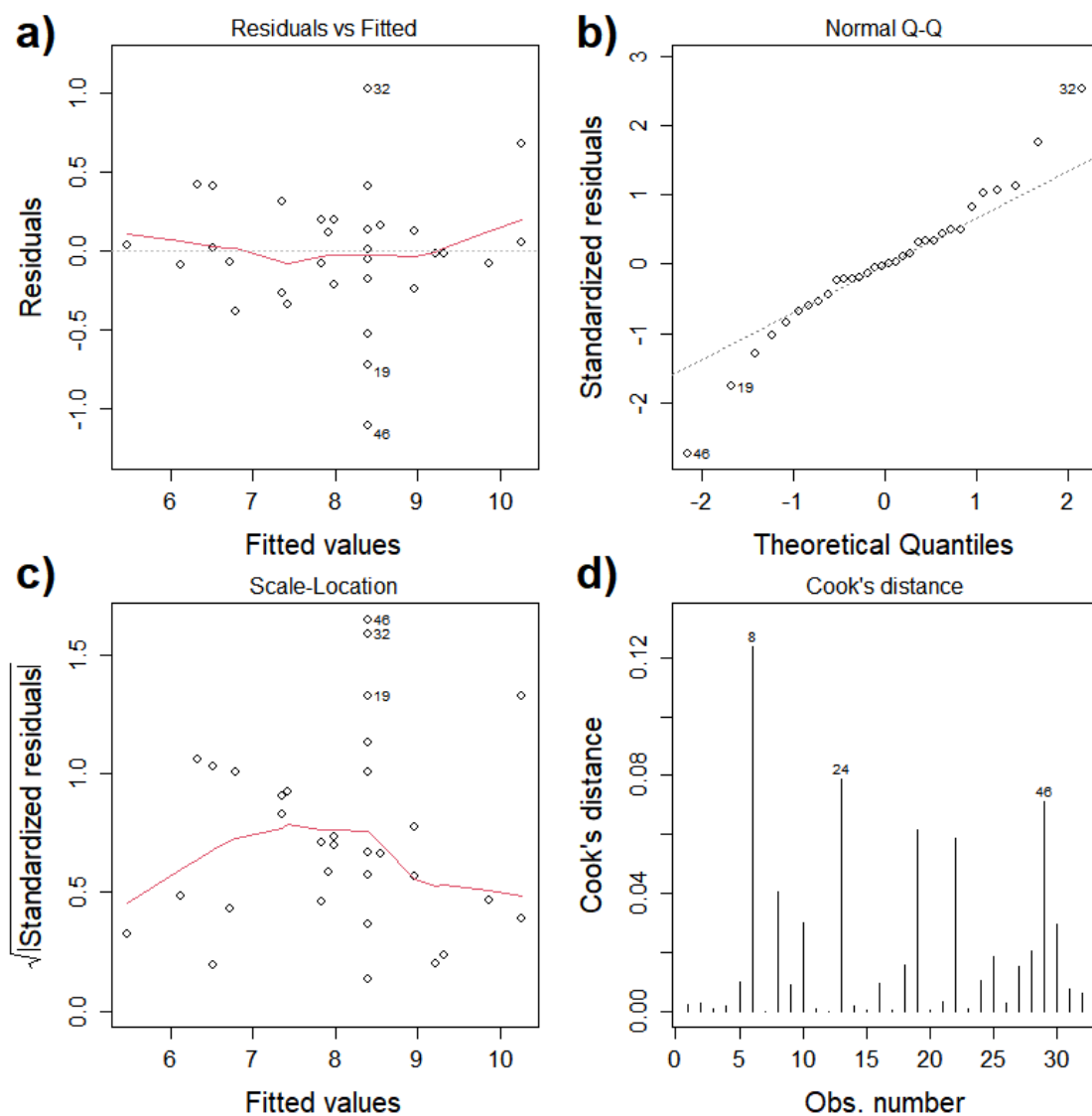
Data przyznania: październik 2018

ANEKS

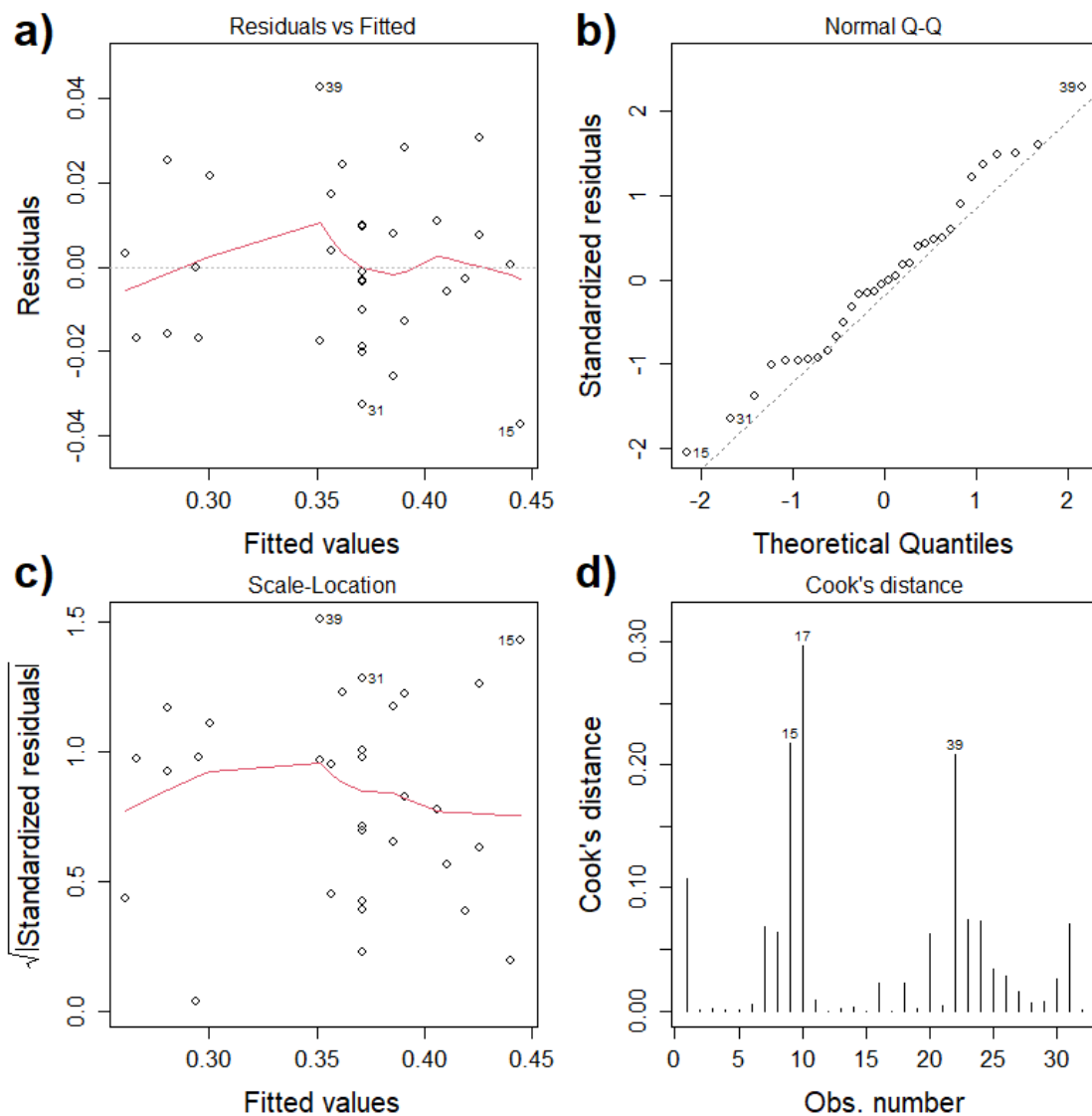
Tabela A1. Charakterystyka stosowanego preparatu pektynowego APA103 [19]

Cecha		Wartość
utrata masy w trakcie suszenia (105°C, 2h) [%]		4,47±0,01
pozostałości stałe [%]		1,38±0,01
pozostałości stałe nierozpuszczalne w kwasach [%]		0,50±0,02
zawartość azotu [%]		0,26±0,02
zawartość kwasu poligalakturonowego [%]		70,5±5,0
zawartość fenoli [mg GAE/g] ^a		2,41±0,01
stopień estryfikacji (metylacji) [%]		70,6±0,3
pH (25°C)	roztwór 0,3%	3,6
	roztwór 1,2%	3,4
pKa (25°C)		4,50±0,13
lepkość dynamiczna roztworu 1% [cP]		18,1±1,0
średnia masa molowa [kDa]		80

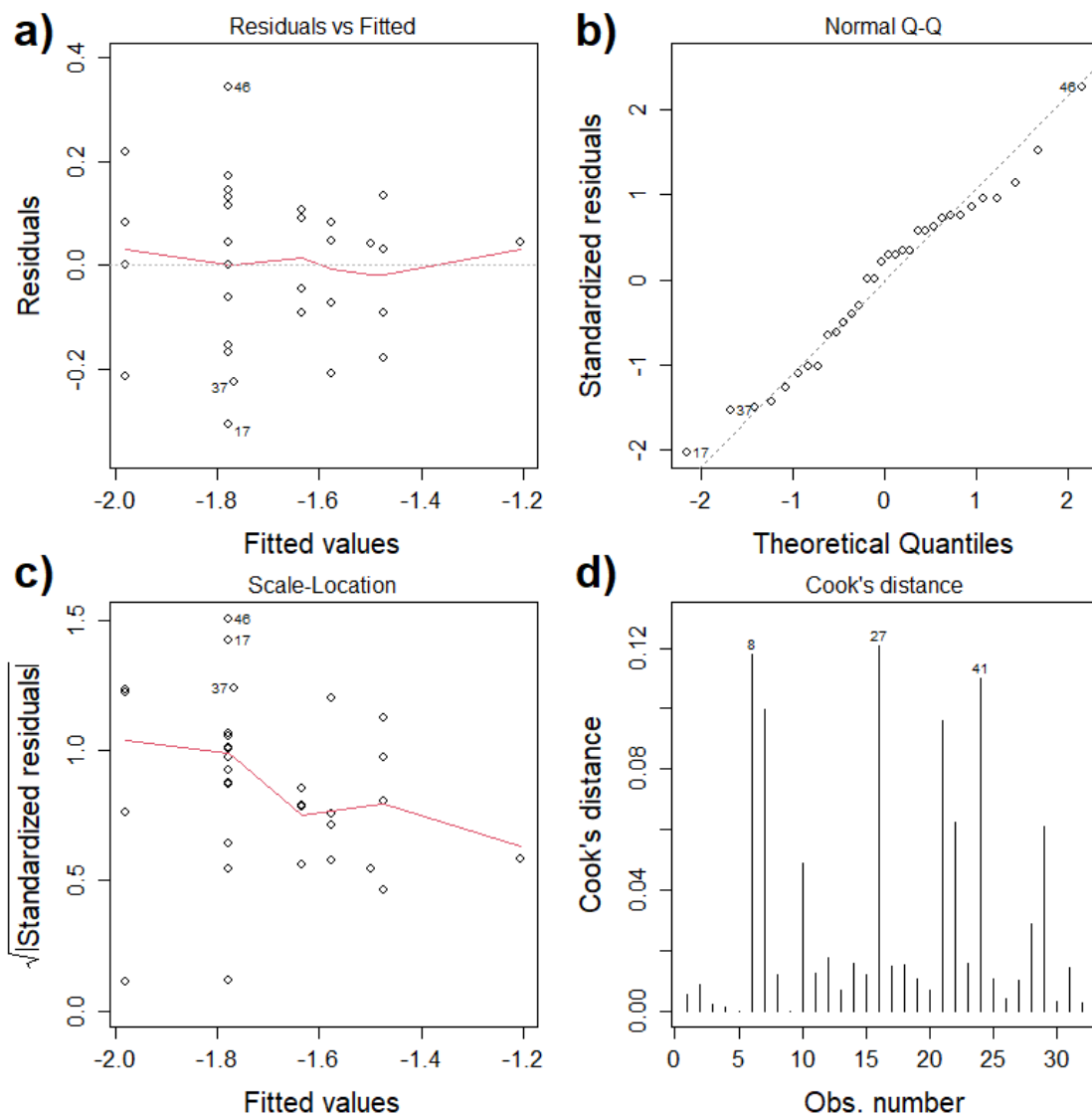
^a równoważnik mg kwasu galusowego na gram



Rysunek A1. Zestawienie wykresów ilustrujących jakość dopasowania zredukowanego modelu kwadratowego metodą wielorakiej regresji liniowej do danych eksperymentalnych wartości strumienia wody permeującej przez membranę FO w trakcie procesu zateżenia modelowego roztworu pektyny techniką wymuszonej osmozy: a) wykres zależności reszt od wartości dopasowanych dla zmiennej objaśnianej; b) wykres kwantylowy dla rozkładu normalnego reszt; c) wykres zależności pierwiastka z reszt po standaryzacji od wartości dopasowanych dla zmiennej objaśnianej; d) wykres odległości Cooka



Rysunek A2. Zestawienie wykresów ilustrujących jakość dopasowania zredukowanego modelu kwadratowego metodą wielorakiej regresji liniowej do danych eksperymentalnych wartości stopnia zażęczenia modelowego roztworu pektyny (FS) techniką wymuszonej osmozy: a) wykres zależności reszt od wartości dopasowanych dla zmiennej objaśnianej; b) wykres kwantylowy dla rozkładu normalnego reszt; c) wykres zależności pierwiastka z reszt po standaryzacji od wartości dopasowanych dla zmiennej objaśnianej; d) wykres odległości Cooka



Rysunek A3. Zestawienie wykresów ilustrujących jakość dopasowania zredukowanego modelu kwadratowego metodą wielorakiej regresji liniowej do danych eksperymentalnych wartości wstecznego strumienia soli permeującej z DS do FS podczas procesu zateżenia roztworu pektyny techniką wymuszonej osmozy: a) wykres zależności reszt od wartości dopasowanych dla zmiennej objaśnianej; b) wykres kwantylowy dla rozkładu normalnego reszt; c) wykres zależności pierwiastka z reszt po standaryzacji od wartości dopasowanych dla zmiennej objaśnianej; d) wykres odległości Cooka