

prof. dr hab. inż. Sylwia Mozia
Katedra Technologii Chemicznej Nieorganicznej
i Inżynierii Środowiska
Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny
w Szczecinie

Szczecin, 17 kwietnia 2023 r.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgra inż. Adama Andrzejewskiego
pt. „Badania i optymalizacja procesu zateżniania wodnych roztworów pektyny techniką
wymuszonej osmozy (FO)”

Technologie membranowe znajdują zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu, a jednym z przykładów jest sektor rolno-spożywczy. Wykorzystanie procesów membranowych do zagospodarowania odpadów z tego rodzaju działalności wpisuje się doskonale w ideę zrównoważonego rozwoju oraz założenia gospodarki cyrkularnej. W przedstawionej do recenzji rozprawie Doktorant podjął wyzwanie opracowania podstaw technologii zagospodarowania ekstraktu z wycieków jabłkowych zawierającego pektynę z zastosowaniem osmozy prostej (FO). Biorąc pod uwagę, że przetwórstwo jabłek jest ważną gałęzią przemysłu spożywczego w Polsce, tematyka rozprawy jest ważna nie tylko z naukowego, ale również aplikacyjnego punktu widzenia. Proces osmozy prostej (określonej w rozprawie terminem „wymuszonej osmozy”) jest rozwiązaniem, które znalazło się w kręgu zainteresowań naukowców m.in. ze względu na możliwość uzyskania wysokich stopni odzysku czy brak konieczności stosowania wysokich ciśnień, a zatem i ograniczone zjawisko foulingu. Baza *Scopus* odwołuje się do ponad 3,5 tys. publikacji poświęconych osmozie prostej, przy czym dopiero po roku 2015 widać zauważalny wzrost liczby prac dotyczących tego procesu. W tym kontekście, tematyka przedstawionej do recenzji rozprawy doktorskiej doskonale wpisuje się w aktualne trendy badawcze. Doktorant skupił się na określeniu możliwości zateżniania wodnych roztworów pektyny z wykorzystaniem FO oraz zbudowaniu matematycznego opisu tego procesu, pozwalającego na wyznaczenie najkorzystniejszych warunków jego prowadzenia.

Praca doktorska była realizowana na Wydziale Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej, a promotorem była prof. dr hab. inż. Krystyna Prochaska.

Rozprawa ma klasyczny układ, zawiera część literaturową oraz część doświadczalną. Na początku pracy znajdują się streszczenia w języku polskim i języku angielskim. Następnie zamieszczono wprowadzenie do tematu rozprawy i rozdział zawierający przegląd literatury przedmiotu. Część doświadczalną otwierają cel badań i hipotezy badawcze. Następnie omówiono metodykę badań. W kolejnym rozdziale przedstawiono wyniki badań i dyskusję wyników. W dalszej części znajdują się rozdział z wnioskami, bibliografia oraz spis skrótów i oznaczeń. W pracy przedstawiono ponadto dorobek naukowy Doktoranta. Rozprawę zamyka aneks zawierający informacje uzupełniające związane z przeprowadzonymi badaniami.

W pierwszej części rozprawy, obejmującej rozdział 2, Doktorant zamieścił podstawowe wiadomości o pektynie, jej pozyskiwaniu z materiału roślinnego i zastosowaniu, po czym przedstawił wprowadzenie do osmozy prostej, a także omówił zagadnienia związane

z modelowaniem i optymalizacją procesów. Ta część rozprawy wprowadza czytelnika w zagadnienia będące przedmiotem badań.

W rozdziale 3 przedstawiono uzasadnienie podjęcia badań, ze wskazaniem wad technik wyparnych stosowanych do redukcji objętości ekstraktu z wyłoków jabłkowych. Jako potencjalne rozwiązanie problemu zaproponowano wykorzystanie techniki FO do zateżania wodnych roztworów pektyny oraz opracowanie matematycznego opisu tego procesu, co stało się celem badań opisanych w rozprawie. W tej części dysertacji przedstawiono również hipotezy badawcze, które zostały poddane weryfikacji w ramach badań.

W rozdziale 4 omówiono metodykę badań. Przedstawiono stosowane odczynniki i metody badawcze, a także opisano sposób prowadzenia procesu FO oraz wyjaśniono założenia stosowane w modelowaniu i optymalizacji. Doktorant wybrał do badań komercyjnie dostępną membranę z trioctanu celulozy oraz wykorzystał 3 moduły membranowe różniące się geometrią. Szczegółowe dane dotyczące sposobu prowadzenia eksperymentów zostały zebrane w tabeli 4.4. Takie zestawienie bardzo ułatwia czytelnikowi analizę wyników omówionych w kolejnych rozdziałach. W podrozdziale 4.6. przedstawiony został plan eksperymentu Boxa-Behnkena dla procesu zateżania pektyny metodą FO, w którym uwzględniono 5 wybranych parametrów procesowych. W dalszej części przedstawiono założenia optymalizacji, do której wykorzystano metodę funkcji dobroci.

Wyniki badań zostały przedstawione w rozdziale 5, składającym się z 5 podrozdziałów. Podrozdział 5.1. dotyczy zateżania modelowych roztworów pektyny techniką FO. Omówiono w nim dobór roztworu odbierającego, proces zateżania modelowego roztworu pektyny, a także usuwanie warstwy blokującej z powierzchni membrany za pomocą przemywania wodą dejonizowaną. Ponadto przedstawiono analizę powierzchni membran wykorzystanych w procesie zateżania. Na podstawie wyników zebranych podczas procesów referencyjnych przeprowadzonych dla 4 różnych stężeń soli, jako roztwór odbierający wytypowano roztwór NaCl o stężeniu 3 mol/dm^3 . Takie medium robocze zastosowano w badaniach procesu zateżania roztworu pektyny wysokometylowanej o stężeniu 2 g/dm^3 , który prowadzono przy 4 stopniach odzysku wody WR (20-80%). Zaobserwowano ponad czterokrotnie większą utratę wydajności w przypadku procesu zateżania pektyny przy WR=80% niż w procesie referencyjnym, co powiązano z polaryzacją stężeniową i foulingiem. Ponadto zauważono, że pomimo różnic w wartości strumienia wody transportowanej przez membranę, nie wystąpiły statystycznie znaczące różnice między wartościami wstecznego strumienia soli dla różnych stopni odzysku. Odniesiono to do możliwości zatrzymania soli wewnątrz żelu pektynowego lub między warstwą osadu a powierzchnią membrany, co może mieć negatywny wpływ na proces zateżania ze względu na wzrost ciśnienia osmotycznego wynikający z podwyższonego stężenia zatrzymanych jonów. W celu usunięcia warstwy żelowej z powierzchni membrany przeprowadzono płukanie wodą dejonizowaną. Stwierdzono, że zaproponowana procedura była skuteczna, jednak nie było możliwe określenie, czy usuwanie pektyny z powierzchni membrany zachodziło wskutek jej rozpuszczania w wodzie czy cyrkulacji medium płuczącego. W ostatniej części podrozdziału 5.1. przedstawiono wyniki badań powierzchni membran użytych w procesie zateżania pektyny. Oprócz analizy metodą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), zaproponowano po raz pierwszy wykorzystanie transmisyjnej cyfrowej mikroskopii holograficznej (DHM). Ponadto określono swobodną energię powierzchniową na podstawie pomiarów kątów zwilżania. Stwierdzono, że nastąpiły zmiany w morfologii, chropowatości i falistości, a także swobodnej energii powierzchniowej membrany, wynikające z jej wykorzystania w procesie FO oraz czyszczenia wodą. Pomimo tych zmian nie zaobserwowano jednak spadku wydajności procesu FO, ani wzrostu wartości wstecznego strumienia soli.

W podrozdziale 5.2. omówiono wpływ rozwiązania konstrukcyjnego modułu membranowego na proces zateżania modelowego roztworu pektyny. W pierwszej części tego etapu badań zastosowano moduł dwukomorowy oraz dwa rodzaje modułu trójkomorowego, określone jako stos FDF, w którym komora roztworu odbierającego stanowiła środkową komorę modułu, oraz stos DFD, w którym komory roztworu odbierającego stanowiły skrajne komory modułu. Stwierdzono, że najbardziej podatny na fouling był moduł dwukomorowy, ale jednocześnie umożliwiał on uzyskanie największego stopnia zateżenia roztworu zasilającego. Jednakże czas zateżenia był ponad dwa razy dłuższy niż w przypadku modułów trójkomorowych. W przypadku modułu FDF uzyskano duże wartości strumienia wody i najmniejszy wsteczny strumień soli, ale wadą był mały stopień zateżenia roztworu pektyny. Wadą modułu DFD była natomiast duża wartość wstecznego strumienia soli. W drugiej części tego etapu badań porównano dwa moduły dwukomorowe, różniące się grubością przestrzeni przymembranowej. Stwierdzono, że zmniejszenie grubości z 10 mm do 2 mm spowodowało znaczny spadek natężenia przepływu roztworu zasilającego, wynikający z osadzania się pektyny na powierzchni membrany. Natomiast zastosowanie modułu płytowo-ramowego o grubości przestrzeni przymembranowej 10 mm umożliwiło prowadzenie procesu zateżenia w stabilny sposób.

Podrozdział 5.3. przedstawia wyniki badań zateżenia rzeczywistych ekstraktów z wytlóków jabłkowych techniką FO. Zastosowano dwie procedury wstępnej przygotowania roztworu zasilającego w celu usunięcia cząstek stałych po procesie ekstrakcji: jednoetapową obróbkę wstępną polegającą na filtracji oraz obróbkę dwuetapową obejmującą filtrację i wirowanie. Wyniki badań zateżenia rzeczywistych ekstraktów porównano z wynikami zateżenia modelowego roztworu pektyny. Stwierdzono, że jednoetapowa obróbka wstępna jest niewystarczająca dla zapewnienia wysokiej wydajności procesu, ze względu na zbyt dużą zawartość cząstek stałych w ekstrakcie. Zaobserwowano również, że pomimo odmiennych mechanizmów blokowania membrany w procesie zateżenia ekstraktu po obróbce dwuetapowej oraz zateżenia modelowego roztworu pektyny, skutkujących odmiennymi właściwościami osadu gromadzącego się na powierzchni membrany, główną przyczyną spadku strumienia w obu przypadkach jest osadzanie się pektyny. W dalszej części badań przedstawionych w podrozdziale 5.3. określono efektywność czyszczenia osmotycznego membran po procesie zateżenia rzeczywistego ekstraktu z wytlóków jabłkowych. Stwierdzono, że zaproponowana metoda pozwala na skuteczne oczyszczenie membrany i przywrócenie jej właściwości transportowych bez zwiększenia wartości wstecznego strumienia soli. Membrany wykorzystane w procesie zateżenia rzeczywistych ekstraktów z wytlóków jabłkowych poddano analizie metodami skaningowej mikroskopii elektronowej oraz mikroskopii sił atomowych (AFM), a także określono swobodną energię powierzchniową. Zaobserwowano zmiany morfologii i topografii powierzchni membrany, podobnie jak w przypadku membran stosowanych w zateżaniu roztworów modelowych. Nie stwierdzono jednak spadku wydajności ani znaczącego rozrzutu wartości wstecznego strumienia soli.

W podrozdziale 5.4. przedstawiono analizę wpływu parametrów procesowych na zateżanie wodnych roztworów pektyny metodą FO. Zestawienie parametrów, które zostały poddane analizie wg planu eksperymentalnego Boxa-Behnkena przedstawiono w tabeli 5.6. Uwzględniono typ soli stosowanej przez roztwór odbierający (czynnik A), natężenie przepływu roztworów roboczych (czynnik B), początkową objętość roztworu odbierającego (czynnik C), początkowe stężenie pektyny w roztworze zasilającym (czynnik D) oraz początkowe stężenie soli w roztworze odbierającym (czynnik E). Analizie poddano trzy odpowiedzi: końcowy strumień wody, stopień zateżenia roztworu zasilającego oraz wsteczny strumień soli. W przypadku procesów, w których jako roztwór odbierający zastosowano roztwory $MgCl_2$ lub $CaCl_2$ stwierdzono, że wsteczna migracja jonów Ca^{2+} i Mg^{2+} z komory roztworu

odbierającego doprowadziła do intensyfikacji żelowania warstwy pektyny na powierzchni membrany. Zauważono ponadto, że wraz ze wzrostem natężenia przepływu roztworów roboczych występował wzrost końcowego strumienia wody transportowanej przez membranę oraz wzrost stopnia zateżenia roztworu zasilającego, co powiązано z ograniczeniem foulingu przy wzrastającej burzliwości przepływu. Stwierdzono również, że na zateżanie ma wpływ początkowe stężenie pektyny w roztworze zasilającym oraz początkowe stężenie NaCl w roztworze odbierającym. Nie wykazano natomiast statystycznie istotnego wpływu początkowej objętości roztworu odbierającego na którąkolwiek z analizowanych odpowiedzi. Ponadto nie stwierdzono statystycznie istotnych interakcji między parametrami procesowymi. Mimo to zaobserwowano, że występują między nimi pewne zależności, które szczegółowo omówiono i zilustrowano w rozprawie.

Podrozdział 5.5. dotyczy modelowania i optymalizacji procesu zateżania roztworu pektyny techniką FO. Zmiennymi zależnymi były strumień wody transportowanej przez membranę, stopień zateżenia roztworu zasilającego oraz wsteczny strumień soli, a zmiennymi niezależnymi parametry procesowe, tj. czynniki B, C, D i E. Optymalizację modelu wykonano z zastosowaniem metody funkcji dobroci. Stwierdzono, że mimo iż przedstawiony model matematyczny dobrze oddaje zmienność wyników procesu zateżania roztworu pektyny w zależności od warunków procesowych, nie znajduje jednak zastosowania w całej przestrzeni zmienności czynników B, C, D, E. W przypadku zateżania rzeczywistego ekstraktu z wycieków jabłkowych po dwuetapowej obróbce wstępnej opracowany model może być stosowany tylko w odniesieniu do strumienia wody transportowanej przez membranę oraz stopnia zateżenia, natomiast w przypadku wstecznego strumienia soli wartości eksperymentalna i symulacyjna różnią się znacząco. Wykazano, że prowadzenie procesu zateżania rzeczywistego ekstraktu w warunkach wyznaczonych jako optymalne umożliwiło poprawienie wydajności procesu w porównaniu z eksperymentami prowadzonymi we wcześniejszych etapach badań.

Rozprawa została napisana przejrzyście, z dużą dbałością o stronę edytorską. Mimo to Doktorantowi nie udało się uniknąć drobnych błędów maszynowych i stylistycznych, np. „w polski przemyśle” (str. 1), „przez transportem” (str. 9), „co pozwalające skrócić” (str. 15), „w połączeniu z” (str. 37), itp. Pojawiły się również błędne odwołania do rysunków, np. rys. 6.4b III (str. 75) i podrozdziałów, np. „podrozdział 0” (str. 133). Ponadto znaleźć można kilka niepoprawnych terminów, np. „rekultywacja ścieków” (str. 2), „pochodzenia botanicznego” (str. 3), „nanocząsteczkami” (str. 8), „support” (str. 23), „warstwa foulingu” (str. 5), „jednostka arbitralna”, (str. 78), itp. Niepoprawne jest również zaliczenie wody morskiej do roztworów odpadowych (str. 35). Poza tym za zbędne uważam częste przytaczanie w tekście anglojęzycznych terminów, szczególnie w przypadku, gdy polskojęzyczne odpowiedniki są znane i powszechnie stosowane.

Chciałabym, żeby podczas obrony Doktorant odniósł się do następujących pytań i komentarzy, które nasunęły mi się podczas lektury rozprawy:

1. Na str. 72 znaleźć można informację, że „ze względu na niejednorodność warstwy foulingu powstałej na membranach FO po procesach zateżania 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)”. Czy wykonano zdjęcia przedstawiające ww. niejednorodną strukturę osadu? Dlaczego stwierdzono, że nie było możliwe wykonanie badań metodami SEM i DHM? Sama niejednorodność warstwy osadu nie może być powodem braku możliwości wykonania zdjęcia czy obrazu powierzchni.

2. Na rys. 5.5. przedstawiono m.in. obraz SEM przekroju membrany po procesie zateżenia roztworu pektyny do stopnia odzysku 80% (rys. IV) $WR = 80\%$). Na zdjęciu tym nie widać warstwy pektyny. Z opisu na stronie 73 wynika, że przy ww. stopniu odzysku „warstwa żelowa pektyny stała się łatwa do mechanicznego usunięcia, nie pozostawiając widocznych pozostałości na powierzchni membrany FO”. Jak wyglądała membrana przed usunięciem warstwy pektyny? W jaki sposób przeprowadzono mechaniczne usunięcie tej warstwy?
3. W podrozdziale 5.2.2. przedstawiono porównanie zateżenia modelowego roztworu pektyny w modułach różniących się przestrzenią przymembranową. Zastosowano dwa moduły różniące się nie tylko tym parametrem, ale również powierzchnią roboczą membrany. Dlaczego nie użyto modułów o tej samej powierzchni membrany, co umożliwiłoby jednocześnie użycie tych samych objętości roztworów roboczych?
4. W badaniach zateżenia rzeczywistych ekstraktów z wytlóków jabłkowych wykorzystano wysokosprawną chromatografię cieczową (HPLC) do określenia zawartości związków chemicznych w ekstrakcie. Na str. 101 znaleźć można informację, 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”. Nie podano jednak, jakie związki zidentyfikowano.

Powyższe uwagi, głównie o charakterze dyskusyjnym, w najmniejszym stopniu nie pomniejszają wartości poznawczej i aplikacyjnej rozprawy. Doktorant bardzo dobrze opanował metodykę badawczą, wykazując się jednocześnie wysokimi umiejętnościami w zakresie planowania eksperymentu, prowadzenia badań, a także interpretacji danych pomiarowych i formułowania na tej podstawie wniosków. Przedstawiona dysertacja stanowi ważny wkład w rozwój badań techniki osmozy prostej. Założony cel pracy został osiągnięty, a hipotezy badawcze zweryfikowane. Uzyskane wyniki badań zostały opublikowane w uznanym czasopiśmie *Journal of Membrane Science*, co plasuje rozprawę wśród ważnych prac naukowych.

Za szczególne osiągnięcia Doktoranta uważam:

- wykazanie możliwości zastosowania procesu FO do zateżenia roztworów pektyny oraz rzeczywistego ekstraktu z wytlóków jabłkowych poddanego obróbce wstępnej;
- opracowanie modelu matematycznego oraz wyznaczenie najbardziej korzystnych warunków prowadzenia procesu zateżenia roztworu pektyny techniką FO;
- porównanie różnych konfiguracji modułów FO i wykazanie potencjału aplikacyjnego modułu złożonego z dwóch komór roztworu zasilającego i jednej komory roztworu odbierającego (FDF);
- zaproponowanie techniki cyfrowej holograficznej mikroskopii transmisyjnej jako metody obrazowania powierzchni membran;
- opracowanie prostej i skutecznej metody usuwania osadu z powierzchni membran wykorzystującej wsteczne czyszczenie osmotyczne.

Rozprawa doktorska mgra inż. Adama Andrzejewskiego spełnia wszystkie wymagania stawiane rozprawom doktorskim zgodnie z ustawą z dnia 20 lipca 2018 roku - Prawo

o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. 2021 poz. 478 z późn. zm.). W związku z powyższym wnioskuję o dopuszczenie mgra inż. Adama Andrzejewskiego do dalszych etapów postępowania doktorskiego.

Jednocześnie wnioskuję o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgra inż. Adama Andrzejewskiego. Podstawą mojego wniosku jest przede wszystkim wysoki poziom naukowy rozprawy. Na podkreślenie zasługuje również dotychczasowy dorobek naukowy Doktoranta, obejmujący 4 artykuły w czasopismach z bazy JCR, w tym jeden w czasopiśmie *Journal of Membrane Science*, 14 prac w monografiach pokonferencyjnych, 8 prezentacji ustnych i 18 posterowych przedstawionych podczas krajowych i międzynarodowych konferencji naukowych, 1 zgłoszenie patentowe, jak również kierowanie projektem PRELUDIUM i udział w 3 innych projektach badawczych.