

Recenzja
rozprawy doktorskiej mgr. inż. Adama Andrzejewskiego
pt. Badania i optymalizacja procesu zateżania wodnych roztworów pektyny
techniką wymuszonej osmozy (FO).

Podstawa opracowania

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. inż. Adama Andrzejewskiego pt. *Badania i optymalizacja procesu zateżania wodnych roztworów pektyny techniką wymuszonej osmozy (FO)* której promotorem jest prof. dr hab. inż. Krystyna Prochaska, została opracowana na zlecenie Dziekana Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej – prof. dr hab. inż. Ewy Kaczorek z dnia 24.02.2023 r., zgodnie z uchwałą Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Poznańskiej nr RD-3/1/2023 z dnia 21 lutego 2023 r.

Celowość podjęcia tematu

Dążenie do wprowadzania zasad zrównoważonego rozwoju w wielu sektorach gospodarki powoduje traktowanie wielu odpadów, jako źródła potencjalnych surowców przy jednoczesnym dążeniu do zmniejszenia zapotrzebowania na energię potrzebną na ich pozyskanie i minimalizacji niekorzystnego wpływu stosowanych procedur przetwórczych na środowisko. Jedną z gałęzi przemysłu, w której powstają bardzo duże ilości odpadów, będących potencjalnym źródłem wartościowych składników wykorzystywanych nie tylko w przemyśle spożywczym, jest rolnictwo, w tym przetwórstwo owocowo-warzywne. Powstające np. przy przeróbce owoców i warzyw odpady bogate są w wiele składników, np. pektyny, których jednak pozyskiwanie obecnie stosowanymi technologiami jest energochłonne. Stąd też ciągle prowadzone są prace, które mają na celu m.in. opracowanie nowych technologii produkcji pektyny, które przy mniejszej energochłonności nie wpłyną równocześnie na pogorszenie jakości uzyskanej substancji.

Wydaje się, że alternatywą dla aktualnie stosowanych do zateżania ekstraktu z materiału roślinnego bogatego w pektyny metod wyparnych mogą być procesy membranowe, które znalazły szerokie zastosowanie do zateżania, oczyszczania lub frakcjonowania w wielu sektorach gospodarki, w tym w przemyśle spożywczym. Spośród dostępnych membranowych technik separacyjnych bardzo obiecującym wydaje się być proces wymuszonej osmozy (*ang. forward osmosis*), który ze względu na małą energochłonność oraz dużą skuteczność separacji jest wykorzystywany zarówno do oczyszczania wody i ścieków, jak i do zateżania wybranych składników roztworów.

Autor przedstawionej do recenzji rozprawy podjął wielokierunkowe badania mające na celu ocenę przydatności procesu wymuszonej osmozy do zateżania wodnych roztworów pektyny. Badania te zostały przeprowadzone zarówno dla roztworów modelowych, jak i dla ekstraktów pochodzących z przeróbki wyłoków jabłkowych. Dodatkowo w ramach realizacji pracy doktorskiej opracowane zostały modele matematyczne badanego procesu, pozwalające

na określenie najlepszych warunków prowadzenia zateżnienia roztworów zawierających pektynę z użyciem techniki wymuszonej osmozy.

Celowość podjęcia pracy doktorskiej o tak aktualnej i wieloaspektowej tematyce jest jak najbardziej uzasadniona i zasługuje na wysoką ocenę.

Ogólna charakterystyka rozprawy

Przedstawiona do recenzji praca liczy 187 numerowanych stron i zawiera 40 rysunków, 17 tabel, spis 279 cytowanych prac oraz spis stosowanych skrótów i oznaczeń. Na podkreślenie zasługuje fakt, że wykorzystana literatura jest w zdecydowanej większości bardzo aktualna i są to opracowania anglojęzyczne. Praca uzupełniona jest o zestawienie dorobku naukowego Doktoranta, obejmującego publikacje i inne aktywności naukowe, streszczenie pracy po polsku i angielsku oraz aneks zawierający informacje uzupełniające.

Rozprawę podzielono na 6 rozdziałów zawierających przegląd literatury, cel pracy, opis stosowanych metod badawczych, prezentację i analizę wyników badań oraz podsumowanie.

W rozdziale pierwszym, stanowiącym wstęp do pracy, Autor przedstawił podstawowe informacje na temat pektyny, możliwości jej pozyskania np. z odpadów po produkcji soku jabłkowego oraz problemów związanych z pozyskaniem tego cennego biopolimeru.

Rozdział 2., stanowiący przegląd literatury przedmiotu, zawiera bardzo szczegółowe omówienie właściwości pektyny, sposobów jej wykorzystania, stosowanych obecnie metod produkcji, w tym technologii wykorzystujących do oczyszczania i zateżnienia pektyny procesy membranowe (podrozdział 2.1). Podrozdział 2.2 zawiera omówienie procesu wymuszonej osmozy. Zaprezentowane zostały m.in. podstawy tego procesu, rodzaje stosowanych membran, czynniki wpływające na przebieg procesu, obszary jego zastosowania oraz niekorzystne zjawiska zachodzące podczas realizacji procesu. Podrozdział 2.3 poświęcony został modelowaniu i optymalizacji procesów.

Rozdział 3. zawiera sformułowany przez Autora cel pracy (zbadanie przydatności procesu wymuszonej osmozy do zateżnienia wodnych roztworów pektyny wyekstrahowanej z wyłóków jabłkowych oraz zbudowanie matematycznego opisu procesu, pozwalającego na wyznaczenie najlepszych warunków prowadzenia zateżnienia) oraz 5 hipotez, które zostały poddane weryfikacji w ramach dysertacji.

Rozdział 4. zawiera opis metodyki prowadzonych badań. W rozdziale tym szczególnie zaprezentowano zastosowane w badaniach odczynniki i roztwory, wykorzystane instalacje badawcze i moduły membranowe, stosowane procedury czyszczenia membran, wykorzystane metody pomiarowe i analityczne, jak również założenia dla przygotowywanego opisu matematycznego procesu.

W rozdziale 5. przedstawiono uzyskane wyniki badań oraz przeprowadzono ich wnikliwą analizę. W podrozdziale 5.1. zaprezentowane i omówione zostały wyniki badań zateżnienia modelowych roztworów pektyny z wykorzystaniem procesu wymuszonej osmozy. W ramach tego etapu realizacji pracy doktorskiej określono m.in. wpływ stężenia roztworu odbierającego na strumień transportowanej przez membranę wody i wsteczny transport soli oraz poddano analizie obserwowany w czasie zateżnienia spadek strumienia wody. Szkoda, że w podczas prowadzenia eksperymentów nie mierzono ciśnienia osmotycznego roztworów po obu stronach membrany, bo pozwoliłoby to określić, na ile spadek wydajności hydraulicznej procesu związany jest ze zjawiskiem blokowania membran, co Autor bardzo szeroko omawia, a na ile jest to efekt spadku wielkości siły napędowej procesu. W ramach tego etapu badań analizie poddano także skuteczność przywracania właściwości transportowych membrany

poprzez ich fizyczne czyszczenie przy użyciu wody dejonizowanej. Jest to bardzo istotne zagadnienie przy doborze parametrów procesu separacji membranowej. Bardzo wartościowym elementem tego etapu prac jest dogłębna analiza zjawiska blokowania membran, która uwzględniała m.in. analizę zmian właściwości membran podczas kolejnych etapów ich eksploatacji. Na podkreślenie zasługuje fakt, iż do obrazowania powierzchni membrany użyto m.in. cyfrowej holograficznej mikroskopii transmisyjnej (DHM), co jest rozwiązaniem nowatorskim.

Dążąc konsekwentnie do określenia wpływu wielu czynników, w tym konstrukcyjnych, na przebieg procesu zateżania pektyny z wykorzystaniem procesu wymuszonej osmozy, w kolejnym etapie badań – opisanym w podrozdziale 5.2 – Autor poddał analizie wpływ konstrukcji modułu membranowego (wysokości kanału przymembranowego oraz konfiguracji modułu) na wielkość strumienia wody, wsteczny transport soli oraz spadek wydajności hydraulicznej procesu w trakcie zateżania roztworu modelowego. Wyniki uzyskane podczas realizacji tego etapu pracy są bardzo istotne z punktu widzenia potencjalnej aplikacji proponowanej technologii pozyskiwania pektyny. Uważam jednak, że zachowując konsekwencję w prezentacji wyników analiz, co m.in. ułatwia ich porównanie, zmiany strumienia wody powinny być analizowane w funkcji stopnia odzysku wody, a nie czasu prowadzenia procesu (uwaga ta dotyczy także kolejnego podrozdziału).

Mając świadomość faktu, iż skład roztworu poekstrakcyjnego (w tym jego wstępne przygotowanie) ma bardzo duży wpływ na skuteczność zateżania pektyny, w kolejnym etapie zateżaniu z wykorzystaniem procesu wymuszonej osmozy poddano rzeczywisty ekstrakt z wyłoków jabłkowych. Podobnie jak we wcześniejszych badaniach analizowano m.in. zmiany strumienia wody, wstecznego strumienia soli oraz właściwości membrany. Przeanalizowano także wnikliwie obserwowane zjawisko blokowania membrany oraz zaproponowano nową metodę czyszczenia membrany z wykorzystaniem czynnika osmotycznego. Zaproponowana procedura osmotycznego czyszczenia membrany wykazała się bardzo dużą skutecznością, ale z praktycznego punktu widzenia zabrakło mi w pracy precyzyjnego określenia stężenia użytego do tego celu roztworu NaCl.

W podrozdziale 5.4. Autor przeprowadził analizę wpływu parametrów początkowych procesu (skład roztworu odbierającego, natężenie przepływu roztworów w przestrzeniach przymembranowych, początkowe stężenie pektyny w zateżanym roztworze, początkowa objętość roztworu odbierającego) na przebieg zateżania wodnych roztworów pektyny techniką wymuszonej osmozy. Dążąc do poznania głównych efektów oraz ustalenia potencjalnych zależności między parametrami, chcąc równocześnie ograniczyć ilość niezbędnych do przeprowadzenia eksperymentów, strategię wykonywanych doświadczeń przygotowano zgodnie z planem eksperymentalnym Boxa-Behnkena. Uzyskane wyniki przeprowadzonych analiz są bardzo wartościowe zarówno z punktu widzenia poznawczego, jak i aplikacyjnego, jednakże proszę o wyjaśnienie dlaczego w przeprowadzonej analizie wieloczynnikowej uwzględniono użycie soli Ca lub Mg, gdy z przeprowadzonej wcześniej analizy doniesień literaturowych należało przypuszczać, że będą one miały wpływ na intensyfikację *foulingu* membrany oraz jakie znaczenie, z punktu widzenia przeniesienia wyników przeprowadzonych analiz na inne instalacje – w tym przemysłowe, ma objętość roztworu odbierającego.

Końcowym etapem pracy, opisanym w podrozdziale 5.5. było stworzenie modelu matematycznego procesu zateżania pektyny z użyciem wymuszonej osmozy, uwzględniającego wpływ natężenia przepływu roztworów roboczych, początkową objętość roztworu odbierającego, początkowe stężenie pektyny w roztworze zasilającym i początkowe stężenie soli w roztworze odbierającym na strumień wody permeującej przez membranę, stopień zateżenia

roztworu zasilającego oraz wsteczny strumień soli. Model ten miał posłużyć do wyznaczenia optymalnych warunków prowadzenia procesu zateżania pektyny techniką wymuszonej osmozy. Wykonano również walidację doświadczalną wyznaczonych najlepszych warunków procesowych prowadzenia procesu zateżania roztworu modelowego pektyny oraz rzeczywistego ekstraktu z wyłoków jabłkowych (po jego wcześniejszym przygotowaniu).

W rozdziale 6. Autor zawarł podsumowanie pracy wraz z pokazaniem najważniejszych obserwacji i wniosków wynikających z przeprowadzonych badań i analiz. W pracy brakuje mi jednak wymienionych wprost najważniejszych wniosków.

Merytoryczna ocena rozprawy

Moim zdaniem tematyka pracy jest oryginalna, interesująca i bardzo dobrze nawiązuje do prowadzonych na świecie badań nad wprowadzaniem rozwiązań zgodnych z założeniami gospodarki o obiegu zamkniętym, przy równoczesnym stosowaniu technologii niskoenergochłonnych. Praca jest napisana bardzo starannie, jasno i jest podzielona na logicznie ułożone rozdziały. Na podkreślenie zasługuje zrealizowanie obszernego zakresu badań i analiz.

Za główne osiągnięcia Autora pracy uważam:

- wykazanie przydatności procesu wymuszonej osmozy do zateżania pektyny z roztworów modelowych oraz rzeczywistych ekstraktów z wyłoków jabłkowych,
- określenie wpływu wybranych parametrów procesowych na skuteczność zateżania roztworów pektyny oraz intensywność *foulingu* membran,
- wykazanie możliwości czyszczenia hydraulicznego lub osmotycznego membran po procesie zateżania pektyny, co pozwala na przywrócenie właściwości transportowych membrany,
- przeprowadzenie kompleksowej analizy efektów głównych i interakcji między wybranymi parametrami procesu zateżania pektyny z użyciem procesu wymuszonej osmozy,
- stworzenie empirycznego modelu procesu zateżania pektyny z wykorzystaniem wymuszonej osmozy, co może pozwolić na optymalizację procesu.

Uwagi dyskusyjne i uchybienia

Rozprawa jest zredagowana logicznie i napisana zwięźle. Dyskusja uzyskanych wyników badań prowadzona jest w sposób bardzo dojrzały, co wskazuje na dobre przygotowanie Doktoranta i znajomość tematyki. W tekście dostrzeżono nieliczne usterki redakcyjne oraz inne uchybienia.

Poniższe pytania, uwagi i wątpliwości, nieobniżające mojej bardzo pozytywnej oceny rozprawy, mogą pomóc Autorowi w przyszłej pracy.

1. Rozważając zastosowanie wymuszonej osmozy w różnych technologiach mówimy o małej energochłonności tego procesu, co nie zawsze jest prawdziwe, gdyż nie uwzględnia etapu regeneracji roztworu odbierającego. Jakie jest stanowisko Doktoranta w tym zakresie? Czy prowadzone były jakieś analizy porównujące zapotrzebowanie na energię w obecnie stosowanych technologiach oraz z wykorzystaniem proponowanego procesu wymuszonej osmozy (przy uwzględnieniu etapu regeneracji roztworu odbierającego)?
2. O przebiegu procesu wymuszonej osmozy decydują m.in. właściwości roztworu odbierającego, w tym rodzaj związków chemicznych użytych do ich przygotowania. W wypadku zastosowanego roztworu NaCl obserwowany był znaczący wsteczny transport soli do zateżanego roztworu pektyny. Czy nie pogarszało to właściwości wytworzonego tą metodą

produktu? Czy zastosowanie innych związków (np. wielkocząsteczkowych) nie byłoby lepsze z punktu widzenia ograniczenia zanieczyszczenia roztworu zatężanego oraz łatwości regeneracji roztworu odbierającego?

3. Jak zaprezentowano w przeglądzie literaturowym występują różne typy pektyny, a różnice ich właściwości wynikają m.in. z jej pochodzenia botanicznego, ekspozycji na czynniki środowiskowe oraz metody wydzielenia. Czy wyniki przeprowadzonych badań z użyciem jednego rodzaju pektyny, bądź w wypadku ekstraktu rzeczywistego, gdy pektyna pozyskana była metodą ekstrakcji enzymatycznej, będą mogły być „przeniesione” na wszystkie związki zaliczane do tej grupy?

Podsumowanie i wnioski końcowe

W podsumowaniu recenzji pragnę podkreślić, że tematyka, którą zajął się mgr inż. Adam Andrzejewski w przedłożonej mi do oceny rozprawie doktorskiej jest bardzo aktualna i znacząca z punktu widzenia poznawczego i aplikacyjnego. Uważam, że Doktorant wykazał się:

- wiedzą teoretyczną w dyscyplinie nauki chemiczne, czego odzwierciedlenie znajdujemy m.in. w bardzo dojrzałej i dogłębnej analizie i dyskusji uzyskanych wyników,
- umiejętnością samodzielnego prowadzenia prac naukowych, o czym świadczy m.in. bardzo staranne zaplanowanie eksperymentów i prac związanych ze stworzeniem modelu analizowanego procesu,
- rozwiązał problem naukowy, a wyniki przeprowadzonych badań i analiz mogą znaleźć zastosowanie w sferze gospodarczej. Jak wcześniej już wspomniałam ciągle trwają poszukiwania technik alternatywnych do obecnie wykorzystywanych przy produkcji pektyny z organicznych materiałów odpadowych, które przy aktualnie stosowanej skuteczności będą się cechowały niższą energochłonnością i będą przyjazne dla środowiska. Te wymagania może spełniać analizowany w rozprawie proces wymuszonej osmozy. Równie istotne z punktu widzenia aplikacyjnego jest stworzony przez Autora model procesu, który może być bardzo przydatny przy doborze parametrów technologicznych.

Stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska mgr. inż. Adama Andrzejewskiego pt. *Badania i optymalizacja procesu zatężania wodnych roztworów pektyny techniką wymuszonej osmozy (FO)* spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim przez obowiązujące ustawowe przepisy. Wnioskuje zatem do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Poznańskiej o przyjęcie pracy i dopuszczenie jej Autora do publicznej obrony.

Jednocześnie, uwzględniając jakość przeprowadzonych badań i analiz oraz poziom recenzowanej dysertacji, jak również fakt, iż wyniki przeprowadzonych badań zostały opublikowane w renomowanych czasopismach naukowych i były prezentowane na konferencjach naukowych, mogę stwierdzić że jest to praca ponadprzeciętna i w związku z tym wnoszę do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Poznańskiej o wyróżnienie pracy.

Małgorzata Kębska-Korhutoricz