



Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu

ul. Wojska Polskiego 28

60-637 Poznań

tel. +48 61 848 70 01

e-mail: rektorat@up.poznan.pl

WYDZIAŁ NAUK O ŻYWNOSCI I ŻYWIENIU
Katedra Biotechnologii i Mikrobiologii Żywności

Dr hab. inż. Wojciech Białas, Prof. UPP
Katedra Biotechnologii i Mikrobiologii Żywności
Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu

Poznań, 21.04.2023 r.

Recenzja

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

wykonanej w Instytucie Technologii i Inżynierii Chemicznej
Wydziału Technologii Chemicznej
Politechniki Poznańskiej

Recenzja rozprawy doktorskiej Pana mgr. inż. Adama Andrzejewskiego została wykonana na zlecenie Pani Dziekan Wydziału Technologii Chemicznej, Prof. dr hab. inż. Ewy Kaczorek zgodnie z uchwałą Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Poznańskiej z dnia 21 lutego 2023 roku. Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pana mgr. inż. Adama Andrzejewskiego została zrealizowana w ramach *Interdyscyplinarnych Studiów Doktoranckich „NanoBioTech”*, realizowanych wspólnie przez trzy jednostki: Politechnikę Poznańską, Uniwersytet Medyczny im. Karola Marcinkowskiego w Poznaniu oraz Instytut Chemii Bioorganicznej Polskiej Akademii Nauk, w ramach Umowy o dofinansowanie nr POWR.03.02.00-00-I011/16. Promotorem rozprawy jest Pani prof. dr hab. inż. Krystyna Prochaska z Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej.

Wstęp

Celem rozprawy były kompleksowe badania dotyczące zagęszczania wodnych roztworów pektyny za pomocą wymuszonej osmozy. Zaletą tej techniki jest przede wszystkim relatywnie małe zapotrzebowanie na energię oraz możliwość prowadzenia procesu w



łagodnych warunkach, sprzyjających zachowaniu pierwotnego profilu sensorycznego, właściwości funkcjonalnych oraz aktywności biologicznej separowanych substancji. W ciągu kilku ostatnich lat poczyniono znaczne postępy w projektowaniu membran do wymuszonej osmozy oraz aparatury procesowej. Dzięki temu postępowi proces ten stał się ekonomicznie opłacalnym rozwiązaniem, cieszącym się coraz większym zainteresowaniem ze strony przemysłu. Należy jednak zaznaczyć, że pomimo bardzo wielu potencjalnych korzyści, wymuszona osmoza jest nową techniką, która wciąż wymaga badań stanowiących źródło nowej wiedzy przyczyniającej się do jej ciągłego udoskonalania. Niezależnie od rosnącej liczby publikacji na ten temat, każdorazowo konieczne jest wykonanie szeroko zakrojonych badań mających na celu dostosowanie i zoptymalizowanie procesu pod kątem określonych produktów stanowiących przedmiot zainteresowania w danej aplikacji. W ten trend doskonale wpisuje się recenzowana rozprawa doktorska, w ramach której Autor w sposób systematyczny analizuje wpływ wybranych czynników determinujących przebieg procesu, podejmując na końcu rozprawy próbę optymalizacji jego kluczowych parametrów. Mając na uwadze konieczność ciągłego poszukiwania nowych technologii, charakteryzujących się niskim zapotrzebowaniem na energię oraz niskim poziomem emisji zanieczyszczeń, podjęte w rozprawie badania należy uznać za bardzo aktualne i mające szeroko zakrojony wymiar poznawczy oraz aplikacyjny.

Struktura rozprawy

Przedstawiona do oceny praca doktorska stanowi bardzo obszerny materiał, liczący aż 187 stron maszynopisu. W pracy zamieszczono 18 tabel oraz 43 ryciny, na które składają się liczne wykresy, rysunki oraz zdjęcia stanowiące opracowanie własne dokumentujące wykonane badania. Struktura rozprawy jest typowa dla prac o charakterze doświadczalnym. Rozprawa jest podzielona na 6 głównych rozdziałów, w których przedstawiono kolejno: wprowadzenie, przegląd literatury, cel pracy wraz z hipotezami badawczymi, metodykę wykonanych badań, wyniki badań i dyskusję oraz bardzo obszerne podsumowanie i wnioski. W pracy zawarto także streszczenie w języku polskim i angielskim, bibliografię, wykaz skrótów i oznaczeń, informację o dorobku naukowym autora oraz aneks. W pracy zacytowano 279 pozycji literaturowych, spośród których większość pochodzi z ostatniej dekady.

Tytuł rozprawy doktorskiej doskonale odzwierciedla jej treść. Obszerny wstęp do pracy jest bezpośrednio powiązany z celem badań. Omówienie wyników badań wraz z podsumowaniem jest bardzo szczegółowe, podczas gdy dyskusję można określić jako rzeczową i dojrzałą. Pod względem redakcyjnym oraz graficznym praca jest przygotowana poprawnie i



bardzo starannie.

Ocena merytoryczna rozprawy

W części literaturowej zawarto szereg istotnych informacji na temat pochodzenia pektyny, budowy jej łańcuchów oraz właściwości i zastosowania, nawiązując także do światowego rynku związanego z obrotem handlowym tą substancją. Szczegółowo opisano także technologię produkcji pektyny, zwracając przy tym uwagę na fakt, iż biopolimer ten w głównej mierze pozyskiwany jest na drodze ekstrakcji z surowców odpadowych, jakimi są skórka z pomarańczy oraz wytloki z jabłek. Analizując proces produkcji Autor słusznie podkreślił szczególne znaczenie przedostatniego etapu związanego ze strącaniem tego biopolimeru za pomocą alkoholu etylowego, metylowego lub izopropanolu. W ślad za danymi literaturowymi stwierdził, że w celu ograniczenia kosztów procesu wskazane jest zagęszczenie surowego roztworu pektyny bezpośrednio przed wspomnianym wyżej procesem strącania, potwierdzając w ten sposób zasadność realizacji badań prowadzonych w ramach recenzowanej rozprawy doktorskiej. Poza podstawową technologią stosowaną w produkcji pektyny opisano także szereg jej modyfikacji związanych z zastosowaniem nowych technik ekstrakcji oraz oczyszczania. Wiele uwagi poświęcono między innymi zastosowaniu technik membranowych, takich jak ultrafiltracja, wskazując jednocześnie na jej ograniczenia w odniesieniu do omawianej aplikacji. W tym miejscu chciałbym jedynie zauważyć, że proces mycia CIP stosowany w odniesieniu do tradycyjnych technik membranowych wykorzystywanych rutynowo w przemyśle spożywczym czy farmaceutycznym jest nieodzowny nie tylko ze względu na zjawisko foulingu, ale także ze względu na bezwzględną konieczność okresowej dezynfekcji modułów ograniczającej niekontrolowany wzrost obcej mikroflory.

W kolejnej części przeglądu literaturowego Autor dokonał szczegółowej charakterystyki procesu wymuszonej osmozy, opisując kolejno membrany stosowane w tym procesie oraz naturę zjawisk, takich jak polaryzacja stężeniowa i fouling. Sporo uwagi poświęcono także wstecznemu strumieniowi substancji rozpuszczonych, który ma szczególnie istotne znaczenie dla końcowej czystości separowanych substancji. Autor wymienił i bardzo krótko opisał także wady i zalety tej techniki. W moim odczuciu należało w tej części pracy zdecydowanie więcej uwagi poświęcić kwestii regeneracji roztworu odbierającego. Jest to zagadnienie fundamentalne z ekonomicznego punktu widzenia. Tutaj poproszę doktoranta o komentarz, jaki jest rzeczywisty udział kosztów regeneracji w całkowitych kosztach operacyjnych związanych z zastosowaniem wymuszonej osmozy.



Ostatnim elementem części literaturowej jest podrozdział dotyczący optymalizacji oraz modelowania matematycznego. Doktorant w sposób bardzo ogólny przedstawia te zagadnienia i w rzeczywistości nie wnoszą one zbyt wiele pod względem merytorycznym do treści rozprawy. Ta część byłaby zdecydowanie bardziej wartościowa dla czytelnika, gdyby Autor poświęcił znacznie więcej uwagi zastosowanym w części badawczej metodom statystycznego planowania eksperymentów. Podsumowując tę część recenzji uważam, że mimo drobnych uwag treści zawarte we wstępie do rozprawy doktorskiej wskazują na dobre przygotowanie merytoryczne Pana mgr. inż. Adama Andrzejewskiego do realizacji badań. Ta część pracy ma przemyślaną strukturę i stanowi doskonałą podbudowę teoretyczną do omówienia wyników prac badawczych zaprezentowanych w dalszej części rozprawy.

W kolejnej części rozprawy doktorant przedstawił cel pracy wraz z hipotezami badawczymi oraz metodykę badań. Doktorant w sposób rzeczowy uzasadnił potrzebę realizacji badań formułując przy tym pięć hipotez badawczych prawidłowo powiązanych z celem pracy. Opis metodyki został przez Autora rozprawy podzielony na sześć głównych podrozdziałów obejmujących kolejno: odczynniki i przygotowanie roztworów, realizację procesu wymuszonej osmozy, analizę powierzchni membran, wyznaczanie składu roztworów, obliczanie wielkości opisujących proces oraz modelowanie i optymalizację. W mojej opinii dobór metod oraz sposób ich wykorzystania jest prawidłowy. Na szczególną uwagę zasługuje fakt wykorzystania zaawansowanych narzędzi instrumentalnych do charakterystyki membran przed i po procesie separacji. Wykonano między innymi analizę topografii za pomocą cyfrowego holograficznego mikroskopu transmisyjnego, topografii i tekstury za pomocą mikroskopu sił atomowych, analizę morfologii za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego. Do tej części pracy mam jednak pewne drobne uwagi dotyczące między innymi danych zawartych w Tabeli 4.2. (Specyfikacja zastosowanych modułów membranowych). Doktorant jako jeden z parametrów opisujących stosowane moduły wskazuje na grubość powierzchni przymembranowej i podaje wymiar, który wynosi od 2 do 10mm (zależnie od rodzaju modułu). Należało natomiast podać geometrię kanału (jego wysokość oraz szerokość) lub obliczone na tej podstawie pole przekroju poprzecznego wyrażone w m^2 . Porównując procesy prowadzone na różnych modułach, przy tym samym objętościowym strumieniu zagęszczanego roztworu, mamy do czynienia z różnymi liniowymi szybkościami przepływu czynnika oraz różnymi wartościami liczby Reynoldsa. Inne są zatem warunki hydrodynamiczne panujące w trakcie eksperymentu, co może w pewnym stopniu utrudniać interpretację wyników. W Tabeli 4.3. (Specyfikacja czystej membrany z



CTA) znajduje się informacja mówiąca o maksymalnym dopuszczalnym dla membrany stężeniu jonów Cl^- wynoszącym 2ppm. Tutaj poproszę doktoranta o komentarz, w jaki sposób ten parametr może wpływać na trwałość badanych membran w rozpatrywanym układzie doświadczalnym, szczególnie, że w trakcie eksperymentu stosowano roztwory chlorków: sodu, wapnia oraz magnezu. W ostatniej części tego rozdziału znajduje się także informacja na temat funkcji dobroci stosowanej podczas optymalizacji (ang. *desirability function*). Stosując nomenklaturę statystyczną w języku polskim mówimy raczej o funkcji użyteczności.

Poprawne zaplanowanie badań i konsekwentna ich realizacja przez Doktoranta dostarczyła wielu bardzo ciekawych i oryginalnych wyników, istotnych nie tylko pod względem poznawczym, ale także aplikacyjnym. Pierwszym etapem badań było zweryfikowanie możliwości zateżnienia modelowych wodnych roztworów pektyny techniką wymuszonej osmozy oraz analiza zjawisk wpływających na wydajność procesu, tj. foulingu, polaryzacji stężeniowej i wstecznego strumienia soli. W ramach tych badań dokonano między innymi wyboru roztworu odbierającego, wskazując na 3M NaCl. W tym miejscu prosiłbym Doktoranta o komentarz, co mogło być przyczyną dużych rozrzutów wyników odnoszących się do wstecznego strumienia NaCl. Mając na uwadze dane zaprezentowane na Rys. 5.1 wybór stężenia soli w roztworze odbierającym nie jest w pełni jednoznaczny. W drugim etapie tej części cyklu badań przeprowadzono zateżnienie modelowego roztworu pektyny techniką wymuszonej osmozy, przy czym wykonano cztery niezależne eksperymenty zateżnienia roztworu pektyny do wartości stopnia odzysku wody równego 20%, 40%, 60% lub 80%. Na podstawie wykonanych badań doktorant wykazał, że obecność cząsteczek pektyny w roztworze zasilającym powoduje istotny spadek wydajności procesu wymuszonej osmozy. W sposób poprawny przeprowadził także wnioskowanie na temat przyczyn obserwowanych zmian strumienia, wskazując na polaryzację stężeniową związaną ze wzrostem stężenia pektyny w warstwie przymembranowej, co w konsekwencji prowadziło do foulingu. Dzięki zastosowaniu nowoczesnych technik obrazowania powierzchni membran udowodnił także, że opracowana metoda czyszczenia membran pozwala na ich wielokrotne wykorzystanie, co jest kluczowe z punktu widzenia aplikacji omawianej techniki na skalę przemysłową. W tym miejscu warto wspomnieć, że technika DHM nigdy wcześniej nie była stosowana do tego rodzaju badań, a Doktorant dzięki nowatorskiemu podejściu do problemu z powodzeniem udowodnił jej przydatność. W rozdziale tym można jednakże wskazać również pewne braki. Analiza danych dotyczących rozbieżności pomiędzy stopniem zagęszczenia obliczonym na podstawie ilości



wody przetransportowanej do roztworu odbierającego, a finalnym stężeniem pektyny w koncentracji sugeruje, że należało wykonać i przedstawić bilans masy zarówno dla procesu zatężania jak i mycia membrany, uwzględniając oczywiście całkowitą objętość układu doświadczalnego. Przy czym objętość układu należało wyznaczyć przed rozpoczęciem badań. Na stronie 71 Doktorant sam zwraca uwagę na to, że nie można mieć pewności czy warstwa foulingu była usuwana z powierzchni membrany FO w trakcie cyrkulacji wody DI. Bilans masy procesu pozwoliłby z całą pewnością na rozwianie tych wątpliwości. Na stronie 79 pojawia się także informacja mówiąca o tym, że odchylenie standardowe czasu trwania procesu dla każdego z rozważanych typów procesu FO wynosiło mniej niż 4 minuty. Na bazie tego stwierdzenia można się jedynie domyślać się, że czas trwania zagęszczania był podobny, a różnice zawierały się w przedziale opisanym wspomnianym odchyleniem standardowym. Proszę również o komentarz i wyjaśnienie stwierdzenia pojawiającego się na stronie 75, zgodnie z którym: „w przypadku procesów zatężania roztworu pektyny techniką wymuszonej osmozy do $WR < 80\%$ mechaniczne usunięcie warstwy foulingu nie było możliwe”. W dalszej części tego rozdziału Doktorant omawiając dane dotyczące oznaczenia swobodnej energii powierzchniowej stwierdza, że wartość składowej polarniej SFE nie wróciła do pierwotnego poziomu, a metoda mechanicznego usunięcia zżelowanej warstwy foulingu nie daje możliwości całkowitego przywrócenia hydrofilowego charakteru membrany. Proszę o komentarz czy zastosowanie procedury mycia wstecznego może mieć wpływ na przywrócenie hydrofilowego charakteru powierzchni badanych membran?

W kolejnym etapie badań Doktorant określił wpływ wybranych rozwiązań konstrukcyjnych modułu membranowego na proces zatężania modelowych roztworów pektyny techniką FO. Na podstawie wykonanych badań Doktorant wykazał, że grubość przestrzeni przymembranowej równa 2 mm jest niewystarczająca do prowadzenia zatężania FO roztworu pektyny, czego dowodem był znaczny spadek natężenia przepływu roztworu zasilającego w trakcie realizacji procesu FO, spowodowany osadzeniem się cząsteczek pektyny na powierzchni membrany. W tym miejscu warto byłoby podać, o jakim zakresie zmian mówimy, ponadto spadkowi przepływu cieczy przez moduł powinien towarzyszyć wyraźny wzrost ciśnienia mierzony pomiędzy modułem a pompą obiegową. Warto także pamiętać, że w przypadku tego rodzaju rozważań istotna jest informacja nie tylko o objętościowym strumieniu cieczy, ale także o liczbie Reynoldsa oraz liniowej szybkości przepływu. Te wielkości ułatwiają wyjaśnienie i interpretację obserwowanych zjawisk będących często skutkiem zmian w



hydrodynamice porównywanych układów różniących się budową.

W następnej części pracy Autor przeprowadził badania z zastosowaniem układów rzeczywistych, gdzie obok pektyny w roztworze znajdowały się także inne substancje wyekstrahowane z surowca. Badania te potwierdziły hipotezę, zgodnie z którą membrany do FO wykonane z trioctanu celulozy charakteryzują się 100% zatrzymaniem substancji obecnych w rzeczywistym ekstrakcie z wyłoków jabłkowych. Udowodnił także, że zagęszczanie metodą FO bezwzględnie wymaga wstępnej obróbki ekstraktu za pomocą takich technik jak filtracja czy wirowanie. W oparciu o wyniki analiz wykonanych za pomocą wspomnianych wcześniej technik instrumentalnych wykazał także, że w przypadku rzeczywistych układów na powierzchni membrany następuje formowanie warstwy osadu o odmiennej strukturze. Szkoda, że w trakcie badań nie pobrano wycinka membrany wraz warstwą osadu w celu wykonania oscylacyjnych badań reologicznych ukierunkowanych na wyznaczenie wartości modułów G' oraz G'' , które stanowiłyby dodatkowy dowód dla potwierdzenia formułowanych wniosków.

Ostatnim etapem pracy była ocena wpływ parametrów procesu zateżania FO modelowego roztworu pektyny, takich jak: typ soli w roztworze odbierającym, natężenie przepływu roztworów roboczych (FS i DS), początkowa objętość roztworu odbierającego, początkowe stężenie pektyny w roztworze zasilającym i początkowe stężenie soli w roztworze odbierającym. Badania te zaplanowano oraz wykonano zgodnie z planem eksperymentu Box-Behnkena. Pozwoliło to na wykonanie kompleksowej analizy efektów głównych oraz interakcji pomiędzy badanymi parametrami oraz wskazanie optymalnych warunków procesu zateżania. Wnioskowanie statystyczne dotyczące tej części pracy zostało przedstawione w sposób szczegółowy, jednakże należało załączyć w pracy tabelę z wynikami poszczególnych eksperymentów (uzupełniona wersja Tabeli 4.6) oraz tabelę analizy wariancji do każdej z badanych zmiennych zależnych. Te dane umożliwiają szybką ocenę struktury przyjętych modeli regresji wraz z oceną siły oddziaływania wybranych wyrazów wprowadzonych do równań regresji. Na stronie 141 zawarta jest informacja, zgodnie z którą w każdym z równań regresji pozostawiono wyłącznie sumę tych wyrazów, których wpływ był statystycznie znaczący (p -wartość $< 0,001$). Tutaj mam pytanie do doktoranta, dlaczego przyjęto taką wartość p ? Zwykle w tego rodzaju badaniach wyraz uznajemy za istotny statystycznie, gdy wartość $p < 0,05$. W dalszej części tego rozdziału doktorant omawia wpływ poszczególnych interakcji, jednocześnie wskazując, że wpływ ten nie jest istotny statystycznie. W moim odczuciu, jeżeli dany wyraz nie ma statystycznie istotnego wpływu pomijamy go w dalszej dyskusji wyników.



Podczas selekcji wyrazów w modelach regresji doktorant pominął efekty główne, jednocześnie wprowadzając do modeli efekty wyższych rzędów, powodując w ten sposób, że modele regresji stały się niehierarchiczne (np. str. 135). To niestety uważam za błąd, ponieważ podczas pracy z modelowaniem statystycznym obliczenia są wykonywane w zakodowanej skali ograniczonej do zakresu od -1 do +1. Na podstawie takiej analizy opracowujemy model dla wartości kodowych badanych zmiennych. Jeżeli do modelu wprowadzane się efekty wyższych rzędów np. $A \times B$, to jednocześnie powinny się w nim znaleźć efekty główne dla czynnika A oraz B (mimo wartości $p > 0,05$). Główną zaletą tego rodzaju podejścia jest łatwość wyjaśnienia poszczególnych efektów. Wartości współczynników w modelu odnoszące się do zakodowanych zmiennych są proporcjonalne do obserwowanego efektu. Hierarchicznie poprawny model dla wartości kodowych zmiennych niezależnych można wówczas z powodzeniem przekształcić w model dla wartości rzeczywistych. Co ważne wówczas zarówno zakodowane, jak i rzeczywiste modele dadzą te same prognozy. Interpretacja efektów modeli bazujących na wartościach rzeczywistych może być trudniejsza względu na możliwy brak centrowania i różne jednostki miary. Kodowanie zmiennych uniezależnia nas całkowicie od skali. Podsumowując tą część rozprawy można stwierdzić, że doktorant na podstawie wykonanych badań wykazał, iż możliwa jest efektywna optymalizacja procesu zatężania techniką FO rzeczywistego ekstraktu z wyłoków jabłkowych zawierającego pektynę w oparciu o model empiryczny procesu przygotowany na podstawie eksperymentów zatężania FO z zastosowaniem modelowych roztworów pektyny, ale tylko w ograniczonym wycinku badanej przestrzeni, wyznaczonej przez określone wartości zmiennych niezależnych. W moim odczuciu doktorat trafnie potwierdził za pomocą zaprezentowanych wyników, że badania na układach modelowych mają swoje ograniczenia i o ile jest to możliwe należy procesy optymalizacji prowadzić na układach rzeczywistych, szczególnie gdy naszym celem jest aplikacja danej technologii na większą skalę.

Wniosek końcowy

Podsumowując pragnę podkreślić, że wymienione braki nie umniejszają w żaden sposób poznawczej wartości omawianej rozprawy, która zwiera szereg elementów noszących znamiona nowości. Stanowią jedynie przyczynek do dyskusji na temat opisywanych zjawisk. Warto przy tym podkreślić, iż zastosowana w ramach pracy doktorskiej technika separacji wychodzi naprzeciw światowemu zapotrzebowaniu na zrównoważone i bezpieczne dla środowiska rozwiązania, możliwe do wykorzystania w przemyśle przy produkcji substancji



takich jak pektyny. Na uwagę zasługuje także fakt, iż Doktorant jest współautorem jednego zgłoszenia patentowego dotyczącego omawianej tematyki oraz licznych publikacji naukowych i doniesień konferencyjnych związanych z zastosowaniem technik membranowych.

W związku z powyższym rozprawę doktorską mgr inż. Adama Andrzejewskiego pt. „Badania i optymalizacja procesu zatężania wodnych roztworów pektyny techniką wymuszonej osmozy (FO)”, wykonaną pod kierunkiem prof. dr. hab. Krystyny Prochaskiej oceniam pozytywnie i stwierdzam, że dysertacja spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim zgodnie z Ustawą z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2018 r., poz. 1668, z późn. zm.). Wnioskuje zatem do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Poznańskiej o dopuszczenie Pana mgr. inż. Adama Andrzejewskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Poznań, 21.04.2023 r.