



Politechnika Łódzka
Katedra Termodynamiki Procesowej

Dr hab. inż. Elwira Tomczak

Łódź, 18.11.2017

Politechnika Łódzka
Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska
Katedra Termodynamiki Procesowej

OPINIA

rozprawy doktorskiej mgr inż. **BRYGIDY WOJTYNIAK**

**pt. „Selektywne wydzielanie kwasu mlekowego z roztworów
pofermentacyjnych z zastosowaniem membran formowanych *in situ*”**

wykonana na zlecenie Dziekana Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej
Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie

1. Ogólna charakterystyka rozprawy.

Przedstawiona rozprawa doktorska została napisana w języku polskim i obejmuje 183 strony. Manuskrypt napisany jest w klasyczny sposób. Praca składa się ze spisu treści, pięciu głównych rozdziałów (każdy z kilkunastoma podrozdziałami), spisu literatury (196 pozycji), spisu oznaczeń oraz spisu rysunków i tabel. W pracy zawarto łącznie 52 rysunki, w tym schematy i fotografie oraz 23 tabele.

2. Tematyka, cele i zakres pracy.

Praca poświęcona jest opracowaniu selektywnego wydzielania kwasu mlekowego w procesie zintegrowanym z roztworów fermentacyjnych w bioreaktorze membranowym z zastosowaniem membran formowanych *in situ*. Przemysłowe medium badawcze jakim jest serwatka jest złożone, charakteryzuje się pozostałością skrzepu kazeinowego, który stosunkowo łatwo daje się odseparować, ale nadal dużą zawartością cennych białek, laktozy oraz tłuszczów. Z tego też powodu powinna być wykorzystana do dalszego przerobu, gdyż ze względu na duży ładunek zanieczyszczeń wyrażony przez ChZT stanowi uciążliwy odpad i nie może być odprowadzana bezpośrednio do ścieków.

W pracy Doktorantka postawiła następujący główny cel zawarty w **rozdziale 2: opracowanie możliwości zastosowania procesu ultrafiltracji i membrany formowanej dynamicznie typu ZOSS do oddzielania kwasu mlekowego produkowanego z roztworów pofermentacyjnych (odpadowej serwatki).**

Teza pracy, którą należało udowodnić dotyczyła założenia, że membrana formowana dynamicznie typu ZOSS (*zirconium oxide stainless steel*) umożliwi ciągle wydzielanie kwasu mlekowego, zapobiegając jednocześnie inhibicji procesu fermentacji przez powstający produkt.

Realizacja pracy była wieloetapowa i obejmowała obszerny zakres dotyczący realizacji kilku zagadnień, m.in. jest to:

- ocena wpływu temperatury, stężenia laktozy i bakterii *Lactobacillus acidophilus* na proces fermentacji w reaktorze okresowym (typu batch). W tym wypadku stosowano modelowe roztwory fermentacyjne: roztwory laktozy, roztwory serwatki odbiałczonej i nieodbiałczonej, w tym z mleczarni (z suplementami lub bez),
- opracowanie procedury formowania i zmywania cyrkonowych membran UF typu ZOSS,
- ocena właściwości transportowych i stabilności membrany formowanej dynamicznie *in situ*,
- opracowanie metody odbiałczania serwatki przez strącanie termiczne i ultrafiltracyjną separację białek na uprzednio utworzonej membranie ZOSS,
- analiza matematyczna procesu fermentacji okresowej na podstawie parametrów procesowych m.in.: temperatury i składu brzezki fermentacyjnej,
- wydzielanie kwasu mlekowego produkowanego w bioreaktorze (z zastosowaniem trzech rodzajów serwatki) sprzężonym z modułem membranowym zaopatrzonym w membranę ZOSS,
- modelowanie wydajności membrany ZOSS w procesie wydzielania kwasu mlekowego z matematycznym opisem zjawisk zakłócających transport masy przez membranę ze szczególnym uwzględnieniem polaryzacji stężeniowej i foulingu.

Reasumując, tematyka pracy jest uzasadniona, gdyż zagospodarowanie serwatki jako produktu ubocznego z przetwórstwa mleka jest aktualnym problemem badawczym, zagadnienie zastosowania UF z membraną formowaną *in situ* ma charakter pracy naukowej i zawiera elementy nowości. Dobór tematu i zakres pracy ocenić należy wysoko.

3. Charakterystyka poszczególnych rozdziałów pracy.

Część teoretyczna moim zdaniem jest nieco przydługa zawiera elementy nie mające powiązania z dalszą badawczą częścią pracy, chociażby technologie wytwarzania serów, natomiast eksperymentalna prowadzona jest z prawidłową narracją, chociaż też występują powtórzenia. Dotyczy to omówienia wyników badań w każdym podrozdziale, które powtórnie są omawiane w podsumowaniu.

Zabrakło mi pisanego zwykle oddzielnie wstępu, w którym uzasadnia się potrzebę prowadzenia badań, wprowadzania nowych technologii i opracowania matematycznego eksperymentów oraz podaje się elementy nowości, które zawarte są w pracy.

Rozdział 1 dotyczy przeglądu literaturowego związanego z tematyką pracy. Omówiono tutaj oddziaływanie zakładów mleczarskich na środowisko, technologie wytwarzania serów, metody utylizacji i zagospodarowania serwatki, procesy membranowe wykorzystywane w zakładach mleczarskich. Otrzymywanie kwasu mlekowego na drodze fermentacji metodą tradycyjną i z wykorzystaniem procesów membranowych oraz jego zastosowanie głównie w przemyśle spożywczym i farmaceutycznym.

Ta część pracy zawiera istotne informacje na temat membran formowanych dynamicznie (MFD). Przedstawia pierwsze prace, w których pojawił się ten sposób wytwarzania membran i ich podział na 3 klasy ze względu na porównanie wielkości cząstek nośnika i substancji membranotwórczej.

Część literaturowa kończy się przytoczeniem wzorów matematycznych (niekiedy nazywanych modelami) za pomocą, których został przeprowadzony ilościowy opis wydajności i efektywności membrany ZOSS w części eksperymentalnej. Uważam, że ta część studiów literaturowych powinna znaleźć się w części doświadczalnej, w tym miejscu, w którym przytoczone modele/wzory służą do konkretnych obliczeń. Ułatwiłoby to powiązanie modeli z prowadzonymi obliczeniami.

W rozdziale 3 Doktorantka bardzo szeroko przedstawia badania doświadczalne.

Podrozdział 3.1 dotyczy materiałów, przygotowania roztworów, w tym serwatki, analiz i urządzeń. Istotnym punktem jest omówienie stosowanej instalacji membranowej oraz formowanie membrany *in situ*. W rozdziale 3.1.6 uściślono metodykę i zakres prowadzonych badań, który w rozdziale 2: **Cel i zakres pracy** został podany dość ogólnikowo.

W podrozdziale 3.2 omówiono badania związane z fermentacją okresową (FO). W tabeli 3 w sposób przejrzysty scharakteryzowano roztwory do fermentacji, parametry prowadzenia procesu: czas, temperaturę stężenie bakterii, oraz pH i stężenia kwasu mlekowego po procesie fermentacji.

Na podstawie danych doświadczalnych przedstawionych w rozdziale załączniki Doktorantka przeprowadziła analizę statystyczną, aby określić wpływ takich czynników jak temperatura i stężenie laktozy C_L na wydajność procesu fermentacji mlekowej i pH. Oceniała również wpływ stężenia bakterii, odbiałczania i suplementacji brzojki fermentacyjnej.

W podrozdziale 3.3 przedstawiono odbiałczanie serwatki pochodzącej z mleczarni w Stargardzie Szczecińskim (proces membranowy z zastosowaniem MFD) oraz modelowej serwatki w proszku (termiczne strącanie białka).

Podrozdział 3.4 jest kluczowym dla tej pracy. Omawia proces membranowej filtracji kwasu mlekowego przez membranę ZOSS, produkowanego w bioreaktorze, którym w tym przypadku był zbiornik nadawy instalacji membranowej.

Jako substrat wykorzystano trzy rodzaje serwatki. Analizowano wpływ ciśnienia transmembranowego, prędkości przepływu, stężenia bakterii, temperatury i dodatku suplementów. Zintegrowany proces (F+UF) realizowany był z ciągłym zawracaniem retentatu i ciągłym odprowadzaniem permeatu w czasie 14 godzin. Analizowano stężenie kwasu mlekowego w permeacie i retentacie oraz obliczano objętościowy strumień permeatu.

Rozdział 4 to opracowanie wyników badań. Należy zauważyć, że wyniki badań zostały już wcześniej dość szczegółowo przedstawione w postaci licznych wykresów. Ta część pracy skupia się głównie na znalezieniu przyczyn spadku wydajności membrany ZOSS i opisanie ich za pomocą *modelu oporów szeregowych* i *modelu relaksacyjnego*. Analiza dotyczy procesu zintegrowanego F+UF.

Pracę kończy **rozdział 5 - Wnioski**. Rozdział ten jest bardzo dobrze napisany. Wnioski sformułowane prawidłowo – po analizie literaturowej i wcześniejszej dyskusji wyników badań zawartej we wcześniejszych rozdziałach. Zostały również wskazane wartości parametrów procesowych związane z najlepszymi wydajnościami zarówno w fermentacji okresowej jak i w badaniach F+UF

4. Język, stylistyka, edycja i szata graficzna.

Praca napisana jest poprawnym językiem. Rozprawę czyta się dobrze. Szatę graficzną pracy oceniam na wysokim poziomie. Tabele są czytelne, wszystkie rysunki w wersji kolorowej co ułatwia śledzenie zmian na wykresach.

Cenię sobie zamieszczenie wyników badań – danych eksperymentalnych w rozdziale załączniki. Pozwala to zweryfikować poprawność obliczeń.

Doktorantka stosuje, przyjętą również w renomowanych czasopismach notację cytowania literatury w tekście manuskryptu typu cyfra/liczba w nawiasie kwadratowym []. Moim zdaniem utrudnia to śledzenie poprawności cytowania literatury, trudno się zorientować z jakiego okresu pochodzi cytowana praca i kto jest autorem. Cytowanie typu [autor, rok] ułatwiłoby to zadanie.

Nie wszystkie pozycje są dobrze opisane bibliograficznie. Nie umniejsza to jednak mojej oceny i konstatacji, że na 196 pozycji bibliograficznych, aż 79 jest z lat 2010-2016.

W spisie literatury pojawiają się 3 prace współautorstwa Doktorantki. Sądzę, że nie są to wszystkie osiągnięcia publikacyjne mgr inż. Brygidy Wojtyniak.

W pracy występują nieliczne błędy edytorskie (wynikające zapewne z pośpiechu przy redagowaniu ostatecznej wersji pracy). Drobne usterki na tle poprawnej językowo pracy absolutnie nie stwarzają dyskomfortu przy jej czytaniu.

Pozwalam sobie na sprostowanie błędu, który jest dość powszechny. Należy pisać funkcja eksponencjalna (od eksponent), a nie ekspotencjalna – str 126 .

5. Ocena merytoryczna wybranych części rozprawy.

Uwagi:

1. Str 15 - Do jakiej wartości należałoby sprowadzić BZT₅ serwatki (z podanego zakresu 36-450 000 mgO₂/dm³) aby móc odprowadzić ją do ścieków. Czy tak szeroki zakres jest prawidłowy?

2. Str 27- Zgodnie z zapisem termodynamicznym efekt cieplny procesu podajemy z punktu widzenia układu, dlatego w równaniu (3) należało napisać $\Delta H = -96,3 \text{ kJ}$.

3. Str 36 – z definicji *cut off* stopień zatrzymania jest podany i wynosi $R=0.9$.

4. Błąd w Tab.1- kolumna 2 i 3, powinno być $r_a > r_p$ i $r_a \ll r_p$.

5. Str 46 – Co oznacza symbol C_s ? Raz jest to: średnie stężenie substancji rozpuszczonej [kg·m⁻³] a innym razem: lokalne stężenie substancji rozpuszczonej [kg·m⁻³]. We wzorze (6) pojawia się C_r jako stężenie substancji w roztworze. Czy jest to stężenie nadawy? Bo w spisie symboli jest to stężenie retentatu.

Natomiast w równaniu (21) pojawia się C_g – jako stężenie substancji w nadawie.

6. Str 48 - Stopień retencji/zatrzymania R, liczy się zwykle z zależności $R = 1 - \frac{C_p}{C_N}$, gdzie C_N to stężenie w nadawie. W pracy liczony jest w oparciu o C_r czyli o jakie stężenie? Proces był półotwarty, z zawracaniem retentatu i odprowadzaniem permeatu. Czy w czasie próbkowania liczono C_r z bilansu masy, jako stężenie nadawy? Odbierano permeat jak podano (3,5 dm³ przez 13h), zatem wyjściowa objętość nadawy ulegała zmianie w trakcie procesu. Należałoby to uwzględnić w obliczeniach.

7. Chciałabym również dowiedzieć się więcej o samym eksperymencie dotyczącym fermentacji w procesie zintegrowanym. Jak była początkowa objętość nadawy/brzeczki? Jak długo prowadzono fermentację przed separacją membranową.

Czy po zmyciu i płukaniu membrany powracano do strumienia wyjściowego J_0 dla wody? Co oznacza „każdy cykl” badawczy. Również umieszczenie w pracy zdjęcia aparatury byłoby wskazane.

8. Str – 69. Dlaczego przypadku 5/BR dla reaktora okresowego z mieszanym ciągłym tak drastycznie wzrosło stężenie bakterii $C_b=25\text{kg/m}^3$.

9. Str - 73 i 74. Zamieszczono rysunki dotyczące zmian wzrostu stężenia kwasu mlekowego w czasie eksperymentu i odpowiadający mu spadek pH. Jak rozumiem punkty eksperymentalne dotyczące C_{LA} zostały aproksymowane za pomocą funkcji sigmoidalnej Boltzmana. Regresja liniowa sprawdziła się tylko dla przypadku przedstawionego na rys. 22.a, ale linia opisująca dane eksperymentalne nie jest linią prostą. Zatem z jakiego równania aproksymującego skorzystano.

Rozważania na temat opisu matematycznego za pomocą regresji liniowej i wspomnianej wyżej funkcji Boltzmana powinny być zamieszczone przed rysunkami. Odnośnie funkcji Boltzmana to nie „funkcja opiera się na modelu matematycznym sztucznego neuronu” tylko odwrotnie jedną z funkcji przejścia w modelu sztucznego neuronu może być funkcja Boltzmana.

Doktorantka niekiedy zmiennie podaje pojęcie współczynnik determinacji R^2 i korelacji. Nie są to te same wskaźniki stosowane w ocenie statystycznej. Równanie (34) wg, którego liczono współczynnik determinacji powinno mieć

postać: $R^2 = \frac{\sum_{t=1}^n (\hat{y}_t - \bar{y})^2}{\sum_{t=1}^n (y_t - \bar{y})^2}$, gdzie \hat{y} - wartość z modelu (obliczona), y_t – wartość rzeczywista

(eksperymentalna), \bar{y} - średnia z wartości rzeczywistych.

Zamiast „Funkcja Boltzmana ... jest aproksymowana” powinno być - dane eksperymentalne są aproksymowane za pomocą funkcji Boltzmana.

10. Rys. 24 - dane są dość trudne w takiej postaci do interpretacji. Zwykle odrzuca się te wyniki, które odbiegają od ogólnie przyjętej tendencji zmian.

11. Rys. 29 - dlaczego na początku fermentacji dla $t=0$ kwas mlekowy jest w stężeniu ok. 0.25-0.3 %? Przedstawione dane, w tym przypadku wydaje się, że mogłyby być aproksymowane za pomocą regresji liniowej. Podobnie na rys. 38a.

Czy był jakiś problem z obliczeniem początkowego strumienia permeatu J_0 , gdyż na większości rysunków, w tym na ww., dane zaczynają się dopiero od 2 godziny prowadzenia separacji membranowej?

12. Rys. 31 – do opisu przebiegu zmian na rysunku należałoby użyć równania kinetycznego. Patrząc na graficzną zależność $C_{LA}=f(t)$ widać, że regresja liniowa i w tym przypadku jest niewłaściwa. Niekiedy nie ma sensu prowadzenia głębokiej analizy wariancji, w tym przypadku równania liniowego, bo wynik jest do przewidzenia.

13. Obliczono współczynniki w równaniu (35) na podstawie załącznika 6. Zapewne jest błąd w tabeli, gdyż wartość Δp nie może być taka sama. Musi być zmienność wszystkich parametrów.

14. Str 126, Rys. 49 – w opisie Doktorantka pisze: ”zadowolające dopasowanie krzywych przewidywanych równaniem (24)”. Tutaj właśnie przydałaby się ocena statystyczna wyrażona współczynnikiem determinacji R^2 , gdyż wyraźnie widać, że dopasowanie krzywej modelowej i danych doświadczalnych w większości przypadków nie jest zadowolające.

15. Str 145 – Doktorantka podaje szereg czynników mających wpływ na proces F+UF. Opracowane zagadnienie może być rozwiązywane za pomocą optymalizacji wielokryterialnej ze względu na liczbę czynników procesowych oraz kompozycję badanych brzeczek fermentacyjnych, zarówno modelowych jak i rzeczywistych. Poszczególne zależności znalazłam we wnioskach. Chciałabym jednak, z praktycznego punktu widzenia, usłyszeć jednoznaczną odpowiedź, jakie substraty (którą serwatkę, suplementy), jakie parametry procesowe ze względu na wydajność lub/i efektywność wybrałaby Doktorantka do zastosowania w skali przemysłowej, gdyż jednym z motywów prowadzenia pracy było ”przedstawienie oryginalnego podejścia do projektowania reaktora sprzężonego z ultrafiltracyjną membraną typu ZOSS” i czy uzyskany stopień rozdziału kwasu mlekowego w procesie zintegrowanym jest wystarczający.

6. Podsumowanie

Przedstawione powyżej uwagi nie umniejszają mojej pozytywnej i wysokiej oceny rozprawy doktorskiej. Mają one raczej na celu doprecyzowanie pewnych kwestii, jak też wskazanie Doktorantce potrzeby dokonania ewentualnych zmian w przyszłych publikacjach.

Doktorantka włożyła wiele wysiłku w analizę literatury omawianego zagadnienia, przeprowadzenie trudnych i czasochłonnych eksperymentów, opracowanie wyników. Przedstawiona rozprawa doktorska wnosi oryginalny wkład do wiedzy o wykorzystaniu serwatki do otrzymywania kwasu mlekowego i jego separacji w procesie ultrafiltracji z zastosowaniem membran formowanych dynamicznie w układzie zintegrowanym.

Postawiony cel przedstawionej rozprawy doktorskiej – **„Selektywne wydzielanie kwasu mlekowego z roztworów pofermentacyjnych z zastosowaniem membran formowanych *in situ*””**- został w moim przekonaniu w pełni zrealizowany.

1. Autorka poprawnie sformułowała problem naukowy, przedstawiła plan jego rozwiązania (kolejność i zakres pracy), i plan ten systematycznie realizowała.
2. Wykazała się umiejętnościami samodzielnego prowadzenia badań naukowych o dużym stopniu złożoności oraz stosowania nowoczesnych technik eksperymentalnych.
3. Wykazała się w stopniu więcej niż zadowalającym sztuką opracowywania wyników badań, oceną istotności parametrów zależnych w procesie fermentacji mlekowej z wykorzystaniem dostępnych pakietów obliczeniowych i ocen statystycznych m.in. Statgraphics Centurion XVI, Origin 7.5G, Statgraphics-Anova.
4. Podjęła się również niełatwego problemu oceny rodzaju oporu związanego z foulingiem, zjawiskiem powodującym obniżenie wydajności procesu separacji membranowej.
5. Do oryginalnych osiągnięć należy otrzymanie stabilnych membran formowanych dynamicznie typu ZOSS w warunkach laboratoryjnych o powtarzalnych parametrach pracy.

Reasumując stwierdzam, że przedłożona rozprawa doktorska autorstwa Pani mgr inż. Brygidy Wojtyniak spełnia wymagania Ustawy z dnia 14 marca 2003r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dziennik Ustaw nr 65 poz. 595 z późniejszymi zmianami).

W związku z powyższym stawiam wniosek o dopuszczenie rozprawy do publicznej obrony, a w przypadku jej pozytywnego przebiegu o nadanie Pani mgr inż. Brygidge WOJTYNIAK stopnia doktora nauk technicznych.

Dr hab. inż. Elwira Tomczak

