



Toruń, 4 grudnia 2014

Dr hab. Wojciech KUJAWSKI, prof. UMK
email: kujawski@chem.umk.pl

Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr inż. Lidii Białończyk "**Otrzymywanie bioetanolu z serwatki w reaktorze membranowym zespolonym z destylacją membranową**", wykonanej pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Marii Tomaszewskiej.

Rozprawa została napisana w klasycznym układzie i zawiera 128 stron. Praca została podzielona na 11 rozdziałów, przedstawionych w dwóch częściach: literaturowej (5 rozdziałów, liczących 20 stron) oraz doświadczalnej (6 rozdziałów, liczących 75 stron). Ponadto, doktorantka zamieściła streszczenie, wstęp do rozprawy, zestawienie literatury, spis tabel i rysunków oraz zestawiła swój dorobek naukowy.

Rozprawa doktorska dotyczy badań związanych z możliwością otrzymania etanolu w wyniku fermentacji laktozy zawartej w serwatce, z wykorzystaniem reaktora membranowego zespolonego z destylacją membranową. Podjęty w ramach pracy doktorskiej jest bardzo ambitny, wielowątkowy i wymagał szerokich, uzupełniających się badań eksperymentalnych z różnych obszarów wiedzy.

W części literaturowej Autorka dokonała bardzo zwięzłego przeglądu zagadnień związanych z serwatką, sposobami jej wykorzystania w przemyśle, możliwościami hydrolizy laktozy (cukru mlecznego) oraz fermentacją alkoholową. Część literaturową kończy opis wybranych metod membranowych w przemyśle. Na pozytywne podkreślenie zasługuje syntetyczny wybór najważniejszych informacji, z bardzo obszernej bibliografii przedmiotu. Uwagi związane z tym rozdziałem dotyczą kilku niezbyt trafnych sformułowań:

- strona 14 – hydroliza laktozy. Jak można zapisać kinetykę tej reakcji?
- strona 16 – jak należy rozumieć "względna beztlenowość" drożdży jako organizmów?
- strona 16, 9, 10 (oraz w pozostałych częściach rozprawy) – Autorka niekonsekwentnie wyraża jednostki, np. temperatura przedstawiana jest zamiennie w [K] i [°C].
- rys. 2 – jest zbyt mały, przez co zupełnie nieczytelny.

Część doświadczalna rozprawy rozpoczęta została od sprecyzowania celów wykonywanych badań (rozdział 6). W rozdziale 7 i 8 Doktorantka w sposób bardzo dokładny opisała stosowaną aparaturę pomiarową, moduły membranowe do ultrafiltracji i destylacji membranowej oraz stosowane metody analityczne. Jedyna uwaga do tej części rozprawy dotyczy temperatury, w jakiej oznaczano zawartość suchej masy (str. 34, rozdział 8.7).

Rozdział 9 to omówienie metodyki badań. Lektura tego rozdziału w sposób bardzo wyraźny pokazuje, jak szeroki i zróżnicowany zakres badań został przez Doktorantkę zaplanowany i następnie zrealizowany. Badania obejmowały:

- odbiałczanie termiczne i chemiczne kwaśnej serwatki,
- ultrafiltracyjne oddzielenie białek serwatkowych;
- zatężanie serwatki techniką destylacji membranowej;
- destylacja membranowa modelowych roztworów etanolu;
- fermentacja alkoholowa laktozy w roztworach modelowych zarówno w reaktorze klasycznym, jak i w reaktorze sprzężonych z destylacją membranową;
- fermentacja laktozy z zatężonej serwatki w reaktorze klasycznym i sprzężonym z układem membranowym.

Uwagi i pytania do rozdziału 9:

- w równaniu (8) – str. 41 i (10) – str. 42, symbol t powinien być raczej zapisany jako Δt albo lepiej $(t_{i+1} - t_i)$, aby zachować wszędzie tę samą konwencję i zgodność z definicją strumienia (rozumianą jako zmiana masy w czasie). Podobna uwaga dotyczy równania (9) – str. 42 i równania (14) – str. 45:

$$J = \frac{m_{i+1} - m_i}{P_w 1000(t_{i+1} - t_i)} \quad (8)$$

- jaka jest różnica pomiędzy permeatem a destylatem?
- w jakim celu obliczone zostały ciśnienia pary nasyconej wody i etanolu? Nie są to ciśnienia parcjalne składników mieszanin modelowych, jak twierdzi Doktorantka na stronie 42 (równania (11) i (12))? Jednostką ciśnienia w układzie SI jest Pa, a nie mm Hg.

Analiza i dyskusja otrzymanych wyników została zawarta w rozdziale 10 (51 stron), zgodnie z wcześniej przedstawioną metodyką i algorytmem badań.

Doktorantka, przed etapem zatężania serwatki, przeprowadziła proces termicznego i chemicznego odbiałczania, zmniejszając stężenie białek z ok. 12 g/dm³ do ok. 3,5 g/dm³. Podobny proces odbiałczania przeprowadzony został przy zastosowaniu ultrafiltracji z membranami ceramicznymi o różnej porowatości. W etapie UF udało się zmniejszyć zawartość białek do poziomu ok. 5 g/dm³. Pomimo zastosowania bardzo rygorystycznej procedury mycia membran ceramicznych, Doktorantka stwierdziła, że membrana o granicznej liczbie molowej 8 kDa uległa całkowitemu zablokowaniu i ostatecznie została poddana wypalaniu. Zabrakło informacji, w jakiej temperaturze zostało przeprowadzone wypalanie membrany oraz czy po tym procesie membrana mogła być stosowana ponownie w UF? W tej części pracy, w dyskusji wyników zabrakło także odniesienia do prac innych autorów (lub stwierdzenia, że tego typu badania nie były dotąd prowadzone).

W kolejnym etapie badań, odbiałczoną serwatkę poddawano procesowi destylacji membranowej, w celu zwiększenia stężenia laktozy do poziomu gwarantującego wydajną fermentację. Doktorantka przetestowała najpierw membrany w kontakcie z czystą wodą, wykonując pomiary w zakresie temperatur 323-351 K. Wykonane zostały także pomiary dla 1% wodnego roztworu NaCl. Analizując wyniki, szczególnie rys. 33, można zauważyć, że na osi odciętych zaznaczona jest temperatura 353K, a nie 351K. Uważam także, że wielkość strumienia wody przedstawianą na wykresie należałoby uśrednić, z podaniem odchylenia standardowego lub przedziału ufności. Analiza wykresu wyraźnie sugeruje, że od drugiej godziny eksperymentu strumień jest wielkością praktycznie stałą (rys. 32).

Badania procesu zatężania serwatki metodą destylacji membranowej prowadzono w temperaturze 333 K (rys. 34). Dyskusyjne jest założenie, że w czasie $t=0$ strumień też jest równy zero. Jest on raczej nieokreślony, a jego wartość można by wyznaczyć poprzez ekstrapolację do $t=0$. Wyniki przedstawione na wykresie wskazują, że podczas prawie 90 godzin prowadzenia procesu strumień permeatu stopniowo malał. Autorka nie analizuje tego zjawiska bliżej, ograniczając się do stwierdzenia, że jest to efekt wzrostu stężenia składników w nadawie. Czy można było w tym czasie zaobserwować blokowanie powierzchni membran? Podpisy pod rysunkami 33 i 34 są nieadekwatne do ich zawartości. W przypadku np. rys. 34 podpis mógłby być następujący: "Zależność strumienia permeatu podczas DCMD serwatki".

Doktorantka w ramach pracy przebadła 3 moduły do destylacji membranowej, uzyskując dla modułu I prawie 5-krotne zatężenie laktozy. W badaniach z wykorzystaniem modułów do destylacji membranowej, doktorantka przetestowała zarówno odbiałczoną

serwatkę, jak i serwatkę poddaną dodatkowo procesowi UF. Wnioski z tych zróżnicowanych badań były podobne – nielotne składniki nadawy ulegały zatężeniu, a powierzchnia membran od strony nadawy ulegała stopniowemu blokowaniu. Również w tej części pracy, Doktorantka nie porównuje uzyskanych wyników z wynikami innych autorów, ani nie podaje informacji, że są to badania dotąd nieprzewodzone. Czy Doktorantka próbowała oszacować wielkość polaryzacji temperaturowej w układzie (w odniesieniu do komentarza na stronie 57)?

Dyskusja wyników badań wstępnych, dotyczących usuwania etanolu z roztworów modelowych w układzie z bioreaktorem sprzężonym z destylacją membranową jest bardzo ciekawa, jednak odczuwam pewien niedosyt informacji, szczególnie z fizykochemicznego punktu widzenia. Autorka potwierdziła, że wielkość transportu składników lotnych zależy od temperatury nadawy, szybkości mieszania w reaktorze oraz składu nadawy (zawartości etanolu). Zabrakło natomiast szczegółowej analizy otrzymanych wyników, np. interpretacji strumieni w funkcji siły napędowej, z uwzględnieniem współczynników aktywności wody i etanolu w układzie dwuskładnikowym. Podobnie jak w poprzednich rozdziałach, zabrakło porównania z wynikami podobnych badań. Ponieważ wyniki przedstawione w rozdziale 10.4 są bardzo ciekawe i wartościowe, sugeruję, aby Doktorantka opublikowała je w osobnej pracy, w dobrym czasopiśmie (np. Journal of Membrane Science lub Separation Purification technology).

Uwagi szczegółowe do rozdziału 10.4:

- rys. 51 – jak należy zinterpretować zależność strumienia od czasu, dla czasów krótszych niż 2 godziny? Dlaczego podobnej zależności nie stwierdzono przy wynikach przedstawionych na rys. 52?
- przy jakiej prędkości mieszania wykonano pomiary przedstawiono na rys. 52?
- rys. 53 – na rysunku przedstawiony jest strumień całkowity, a jak zmieniały się strumienie cząstkowe (wody i etanolu) w badanym układzie?
- rys. 54 – prężności należy wyrazić w Pa, a nie w mm Hg.
- rys. 55 – jakie dane posłużyły do skonstruowania tego wykresu?

W rozdziałach 10.5 oraz 10.6 Doktorantka analizuje wyniki badań fermentacji alkoholowej laktozy zarówno w roztworach modelowych jak i laktozy zawartej w zatężonej serwatce. Imponuje ilość wykonanych eksperymentów, zmienianych parametrów oraz wariantów przeprowadzonych fermentacji. Dyskusja w tych dwóch częściach pracy jest bardzo wszechstronna i potwierdza ogromne zaangażowanie doktorantki w wykonywaną pracę oraz jej pełne zrozumienie. Szkoda, że przynajmniej w przypadku jednego

eksperymentu fermentacji, Doktorantka nie pokusiła się o wykonanie analiz dla pierwszych 24 godzin procesu.

Uwagi/pytania szczegółowe do rozdziału 10.5 i 10.6:

- w poprzednich rozdziałach Doktorantka wyrażała strumienie permeatu w $[\text{kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}]$, natomiast na rys. 75, 78, 89 i 92 strumienie zostały wyrażone w $[\text{kg m}^{-2} 24\text{h}^{-1}]$, co utrudnia porównanie wyników.
- jak można opisać kinetykę związaną z reakcją fermentacji (np. dla ubytku laktozy lub sacharozy) – str. 88.
- jaka była dokładność analiz przy określaniu stężeń (np. rys. 87)?
- proszę powiązać stwierdzenie ze strony 92 "Szybkość przenoszenia wody była dużo wyższa niż szybkość przenoszenia etanolu, co było spowodowane różnicami w prężnościach par wody i etanolu w równowadze ze składnikami brzożki fermentacyjnej (w warunkach procesowych)" z przykładowymi wartościami liczbowymi.
- dlaczego "obecność soli, zawartej w serwatce znacząco wpływa na efektywność fermentacji"? – str. 93.

W rozdziale 11. Doktorantka zestawiała najważniejsze obserwacje oraz wnioski. Należy stwierdzić, że wszystkie postawione w rozprawie cele zostały osiągnięte, a badania potwierdziły możliwość wykorzystania destylacji membranowej, jako efektywnej metody usuwania produktów fermentacji etanolowej.

Praca została napisana poprawnym językiem, a pewna ilość błędów stylistycznych, gramatycznych, typograficznych i interpunkcyjnych, które można znaleźć w pracy, jest znacznie poniżej przeciętnej, spotykanej przy tego typu rozprawach.

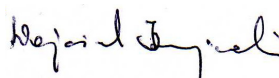
Podsumowując, należy stwierdzić, iż recenzowana rozprawa stanowi przykład bardzo dobrze i szeroko zaplanowanych badań, obejmujących poprawne przygotowanie eksperymentów, ich przeprowadzenie, jak i bardzo szeroką i pogłębioną interpretację wyników.

Dorobek naukowy doktorantki jest bardzo znaczący. Wyniki uzyskanych badań zostały zawarte łącznie w 9. pracach, opublikowanych zarówno w czasopiśmie z IF jak i monografiach. Kolejnych 9 publikacji ukazało się w materiałach konferencyjnych, jako abstrakty (7 prac) lub pełne teksty (2 publikacje). Wyniki były także przedstawione podczas 13. konferencji naukowych, zarówno krajowych jak i międzynarodowych. Doktorantka może wykazać się 8. nagrodami i wyróżnieniami, udziałem w grantach "Zielona Chemia" oraz

uzyskaniem szeregu dyplomów i certyfikatów. To zestawienie potwierdza szerokie zainteresowania i nabycie przez Doktorantkę zróżnicowanych umiejętności i kompetencji.

Stwierdzam, iż rozprawa doktorska mgr inż. Lidii Białóńczyk "Otrzymywanie bioetanolu z serwatki w reaktorze membranowym zespolonym z destylacją membranową" spełnia wymogi stawiane pracom doktorskim, określone w artykule 13 Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. 2003 nr 65 poz. 595, z późniejszymi zmianami) i wnioskuję o dopuszczenie mgr inż. Lidii Białóńczyk do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie, biorąc pod uwagę zakres prac w ramach doktoratu oraz wysoko oceniając uzyskane wyniki, wnioskuję do Rady Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgr inż. Lidii Białóńczyk.



dr hab. Wojciech Kujawski, prof. UMK