ZAKŁAD CHEMII NIEORGANICZNEJ, ANALITYCZNEJ I ŚRODOWISKA
INSTYTUT CHEMII, OCHRONY ŚRODOWISKA I BIOTECHNOLOGII
AKADEMIA im. Jana Długosza w Częstochowie

Częstochowa, 11 marca 2014

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ
mgr inż. Piotra Gajewskiego
pt.
Wydzielania kwasu cytrynowego w procesach ekstrakcyjnych i membranowych

Praktyczne zastosowanie membran zawierających składniki o właściwościach wymieniaczy jonowych ma bardzo długą tradycję, która datuje się od pierwszych prób formowania membran z tzw. polimerowych żywic jonowymiennych. W ostatnich latach obserwuje się powrót do wykorzystywania w tym celu substancji znanych wcześniej jako ciekłe wymieniacze jonowe, w celu formowania membran ciekłych i kwazi-ciekłych. Celem tych prób zakończonych sukcesem są fizycznie immobilizowane membrany, które charakteryzują się podwyższoną stabilnością i selektywnością w trakcie wydzielania określonych kationów lub związków organicznych jak również przyspieszenie procesów dyfuzyjnych związanych ściśle z lepkością ośrodka.

Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska mgr inż. Piotra Gajewskiego wykonana pod kierunkiem dr hab. inż. Mariusza B. Bogackiego dotyczy badań podstawowych w dziedzinie procesów membranowych i związana jest głównie z próbą wyjaśnienia mechanizmów w procesach ekstrakcyjnych oraz w transporcie przez polimerowe membrany inkluzyjne.

Rozprawa zawiera treści odpowiednie do reprezentowanej dziedziny oraz metody, prezentuje typowe techniki badawcze oraz metody fizykochemicznej interpretacji wyników oparte o teorie perkolacji.

W dużym stopniu, rozwój polimerowych membran inkluzyjnych, tj. ich synteza, badania oraz próby praktycznego zastosowania związane są z Ośrodkiem Wrocławskim (prof. W. Charewicz, prof. W. Walkowiak) oraz Ośrodkiem Poznańskim (prof. J. Szymanowski) a rozprawa doktorska Pana mgr inż. Piotra Gajewskiego stanowi rozwinięcie wcześniejszych badań dotyczących głównie wydzielania jonów metali. Cel i zakres recenzowanej pracy stanowią badania dotyczące porównania możliwości wydzielania kwasu cytrynowego w

Dr hab. Cezary Kozłowski, prof. AJD, Akademia im. Jana Długosza , Instytut Chemii, Ochrony Środowiska i Biotechnologii, Al. Armii Krajowej 13/15, 42-201 Częstochowa , Centrala: (34)361 49 18 lub 361 49 19 wew. 142. e-mail: c.kozlowski@ajd.czest.pl

układach ekstrakcyjnych oraz membranowych (typu polimerowe membrany inkluzyjne), synteza tych nowych membran, ich podstawowa charakterystyka, porównanie przydatności wybranych przenośników (alkiloimidazole, tributylofosforan - TBP i trioktyloamina - TOA) w procesie separacji i zatężania kwasu cytrynowego. Cel ten jest uzasadniony podstawowym znaczeniem poznawczym, tj. wyjaśnieniem mechanizmów transportu przez plastyfikowane membrany oraz zawiera w sobie próbę rozwiązania w skali laboratoryjnej problemu wydzielania kwasu cytrynowego z bioodpadów. Zakres pracy Doktoranta obejmował parametryzację procesu ekstrakcji kwasu cytrynowego za pomocą TOA; zbadanie przydatności przenośników (TOA, alkiloimidazole) oraz wyznaczenie parametrów kinetycznych transportu kwasu cytrynowego przez polimerowe membrany inkluzyjne w zależności od stężenie przenośnika, grubości membrany, temperatury. Ponadto określenie mechanizmu transportu w/w układu membranowego pozwoliło określić etap limitujący ten proces.

1. OGÓLNA CHARAKTERYSTYKA ROZPRAWY

Istotną częścią każdej rozprawy doktorskiej są jej tezy oraz zakres i cele programu badawczego. Autor w wydzielonym rozdziale szczegółowo wymienia cele i zakres pracy. Podstawową tezą rozprawy doktorskiej jaką autor powinien postawić powinno być stwierdzenie: *Możliwe jest selektywne zatężanie kwasu cytrynowego z wykorzystaniem polimerowych membran inkluzyjnych zawierających odpowiednio dobrany przenośnik.*

Udowodnienie opartej tezy oraz celów pracy wymagało od Autora prowadzenia licznych i równoległych badań nad przebiegiem i warunkami efektywnego transportu kwasu cytrynowego przez polimerowe membrany inkluzyjne oraz wykonania badań uzupełniających dotyczących ekstrakcji rozpuszczalnikowej kwasu cytrynowego za pomocą TOA. W rezultacie, cel i zakres niezbędnych badań był bardzo szeroki, tj. z jednej strony obejmuje problematykę transportu kwasu cytrynowego z udziałem przenośników z grupy klasycznych ekstrahentów (TOA, TBP), jak również nowych alkiloimidazoli podstawionych łańcuchem alkilowym zawierających 10, 11, 12, 14 lub 16 atomów węgla, z drugiej natomiast badania zmierzające do wyznaczenia równowag ekstrakcyjnych mających określić stechiometrię kompleksów.

Dr hab. Cezary Kozłowski, prof. AJD, Akademia im. Jana Długosza , Instytut Chemii, Ochrony Środowiska i Biotechnologii, Al. Armii Krajowej 13/15, 42-201 Częstochowa , Centrala: (34)361 49 18 lub 361 49 19 wew. 142. e-mail: c.kozlowski@ajd.czest.pl

Rezultaty osiągnięte przez mgr inż. Piotra Gajewskiego, szczególnie w części związanej z oceną wpływu składu i budowy membrany na właściwości transportowe kwasu cytrynowego przez ten typ membran wraz z interpretacją fizykochemiczną (kinetyka, dyfuzja, energia aktywacji, itp.) z całą pewnością mają charakter **nowości naukowej.** Postulowane przez Autora zastosowanie praktyczne, w świetle wyników dotyczących określenia mechanizmu transportu „fixe-side jumping" zbliżonego do membran jonowymiennych, (chemiczna immobilizacja przenośnika) wydaje się uzasadnione aczkolwiek skala procesu dalej pozostaje na poziomie laboratoryjnym.

2. UKŁAD ROZPRAWY

Rozprawa mgr inż. Piotra Gajewskiego napisana jest z zachowaniem klasycznego układu i standardu rozpraw doktorskich w reprezentowanej dziedzinie. Rozprawa zawiera 181 stron, 70 rysunków i 42 tabele. Rozprawa składa się z jedenastu rozdziałów: część teoretyczna (5 rozdziałów dotyczących produkcji kwasu cytrynowego, metod fermentacyjnych otrzymywania kwasu cytrynowego, ekstrakcyjnych metod wydzielania kwasu cytrynowego, opisu ciekłych membran w tym polimerowych membran inkluzyjnych, charakterystyki tych membran i opisu transportu), kolejna część doświadczalna obejmuje metodykę oraz wyniki badań ekstrakcyjnych i membranowych; natomiast Rozdział 11 stanowi podsumowanie. Układ rozdziałów jest poprawny. W części ogólnej Doktorant przedstawił obszerne omówienie zagadnień będących przedmiotem rozprawy. Jest ono oparte na 181 pozycjach literaturowych z czego większość cytowań jest w części ogólnej.

Część teoretyczną można podzielić na dwie zasadnicze części, a mianowicie przedstawiającą metody produkcji kwasu cytrynowego w tym szczegółowo opisana metoda fermentacyjna oraz etapy wydzielenia kwasu cytrynowego po procesie fermentacji, w tej części również autor zestawił metody ekstrakcyjne wydzielania kwasów organicznych, natomiast druga część charakteryzuje ciekłe membrany ze szczególnym uwzględnieniem parametrów wpływających na transport przez polimerowe membrany inkluzyjne oraz opis matematycznego modelu transportu. Teoretyczne podstawy pracy zredagowane są w sposób przejrzysty.

Dr hab. Cezary Kozłowski, prof. AJD, Akademia im. Jana Długosza , Instytut Chemii, Ochrony Środowiska i Biotechnologii, Al. Armii Krajowej 13/15, 42-201 Częstochowa , Centrala: (34)361 49 18 lub 361 49 19 wew. 142. e-mail: c.kozlowski@ajd.czest.pl

W trakcie czytania nasuwa się jednak pewna uwaga krytyczna a mianowicie wcale nie jest pewne czy opis matematyczny, adaptowany z prac innych autorów i oparty na bardzo wielu założeniach upraszczających, jest odpowiedni dla procesów badanych przez Autora. W dalszych rozdziałach części doświadczalnej pracy Autor nie przedstawia żadnej próby walidacji zastosowanych równań a tym samym wyników obliczeń oraz nie podaje wyników obliczeń takich parametrów jak współczynniki dyfuzji lub opory dyfuzyjne.

Formalny sposób prezentacji wyników w postaci wykresów i tabel nie budzi zastrzeżeń. Rozdziały pracy zawierające dyskusję wyników świadczą o konsekwentnym realizowaniu przyjętych celów. Interpretacja podstawowych wyników dotyczących zjawisk transportowych przeprowadzona jest z wykorzystaniem standardowych metod oraz dodatkowych badań, mających określić mechanizm transportu w tym przypadku o stałych miejscach aktywnych. Zgodnie z uwagą wyżej, Autor nie buduje jednak swojego modelu transportu przez membrany z uwzględnieniem ich specyficznej budowy a jedynie adaptuje już istniejące rozwiązania, co w niektórych przypadkach prowadzi do rezultatów formalnie poprawnych ale ograniczających wnioskowanie nt. mechanizmu transportu.

Wyniki badań przedstawione są w sposób przejrzysty i interpretowane konsekwentnie w ramach teorii/konwencji opisanej w części wprowadzającej. W zależności od potrzeby Autor przywołuje wiedzę publikowaną na bieżąco w czasopismach naukowych. Wnioski zawarte w poszczególnych podrozdziałach mają charakter ilościowy o znaczeniu podstawowym. Zgodnie z celem pracy, mogą być one przydatne w praktycznym projektowaniu nowych systemów membranowych funkcjonujących dzięki specyficznym właściwościom fizycznie immobilizowanych membran. Całość rozprawy zakończona jest „wnioskami końcowymi" stanowiącymi raczej podsumowanie lub streszczenie w punktach najważniejszych wyników rozprawy. Oczekiwałbym w tym przypadku wniosków zawierających wyjaśnienie obserwowanych zjawisk na gruncie fizykochemii transportu membranowego.

W części doświadczalnej autor podaje metodykę badań mikroskopowych SEM, powierzchni i przekroju membran. Badania te odnoszą się do stabilności, a wyniki zestawione w rozdziale 10.5 potwierdzają wysoką stabilność, aczkolwiek stwierdzenie o braku struktury porowatej jest słabo udokumentowane. W membranach tego typu nie występuje porowatość analogiczna do membran ultrafiltracyjnych tylko inkluzja fazy organicznej oraz jej

Dr hab. Cezary Kozłowski, prof. AJD, Akademia im. Jana Długosza , Instytut Chemii, Ochrony Środowiska i Biotechnologii, Al. Armii Krajowej 13/15, 42-201 Częstochowa , Centrala: (34)361 49 18 lub 361 49 19 wew. 142. e-mail: c.kozlowski@ajd.czest.pl

wewnętrzne rozmieszczenie co powoduje, że membrany te mają określoną krętość (potwierdzają to badania wielu badaczy).

Na ocenę pozytywną zasługuje napisanie pracy prostym, a zarazem naukowym językiem.

W pracy występują nieliczne nieprecyzyjne sformułowania lub zapisy wymagające korekty nie wpływające na wysoki poziom edycyjny tej dysertacji: np. brak roku wydania w pozycji literaturowej 33 (str. 15); poprawna nazwa chlorek trioktylometyloamoniowy (str. 41); literówki wzorów chemicznych (str. 62 i 73).

3. WYNIKI I OSIĄGNIĘCIA

W rezultacie przeprowadzonych badań, Autor uzyskał wyniki oryginalne i ważne zarówno z punktu widzenia metod syntezy membran, ich funkcji i zastosowania. Uważam, że do najważniejszych osiągnięć naukowych Autora rozprawy można zaliczyć:

- Wyznaczenie wartości stałych równowag kompleksowania podczas ekstrakcji kwasu cytrynowego za pomocą TOA, są one dużo wyższe w przypadku rozpuszczalników MIBK czy Et_2CO_3 niż dla toluenu.
- Autor wykazał, że transport kwasu cytrynowego z zastosowaniem plastyfikatora ONPOE jest dużo gorszy niż dla TBP. Wykazano również, że samo TBP może transportować kwas cytrynowy przez polimerowe membrany inkluzyjne, zatem TBP, TOA jak również alkiloimidazole spełniają rolę przenośnika i plastyfikatora.
- Na podstawie wpływu stężenia przenośnika na szybkość transportu kwasu cytrynowego przez PIM wyznaczone wartości progów perkolacji dla wszystkich przenośników wynosiły X_c= 0,13. Powyższa przesłanka jak również brak spadku szybkości transportu wraz ze wzrostem wielkości cząsteczki przenośnika sugeruje mechanizm transportu typu „fixed-side jumping".
- Z zależności wpływu temperatury na szybkość transportu wyznaczono energię aktywacji dla układów membranowych z TOA i alkiloimidazoli (Wyznaczono wszystkie imidazole od 10 do 16), które wynosiły odpowiednio 17 i 3,4 kJ/mol. Uzyskane niskie wartości energii aktywacji dla imidazoli świadczą, że transport limitowany jest dyfuzją kwasu cytrynowego przez membrany.

Dr hab. Cezary Kozłowski, prof. AJD, Akademia im. Jana Długosza , Instytut Chemii, Ochrony Środowiska i Biotechnologii, Al. Armii Krajowej 13/15, 42-201 Częstochowa , Centrala: (34)361 49 18 lub 361 49 19 wew. 142. e-mail: c.kozlowski@ajd.czest.pl

- Na podstawie zależności grubości membrany od szybkości transportu wykazano, że transport limitowany jest dyfuzją kompleksu przenośnika z kwasem cytrynowym. Dodatkowy opór dla membran o najmniejszych grubościach związany jest z dyfuzją kwasu cytrynowego w filmie cieczy przy powierzchni membrany.
- Wykazano wysoką stabilność działania wyżej wymienionych układów membranowych w ciągu pięciu cyklów pomiarowych, gdzie nie zaobserwowano spadku wartości strumienia.
- Na podstawie badań mikroskopowych membran wykazano, że charakteryzują się jednolitą nieporowatą strukturą. Charakterystyczna jest również powierzchnia polimerowych membran inkluzyjnych, która zmienia się z gładkiej na lekko pofałdowaną wraz ze wzrostem wielkości cząsteczek zastosowanych przenośników.

Na uwagę również zasługuje fakt, iż wyniki pracy zostały opublikowane w renomowanych czasopismach z listy filadelfijskiej Separation Science and Technology oraz w 5 recenzowanych materiałach konferencyjnych. Tak interesujące wyniki świadczą o głębokiej wiedzy Doktoranta, którego aktywność w realizacji projektów naukowych zasługuje na szczególne uznanie. Jest on współautorem projektu finansowanego przez Research Executive Agency oraz wniosku badawczego do NCN z obszaru analogicznych zagadnień badawczych. Zaprezentowane przez Autora osiągnięcia świadczą o jego bardzo dobrym teoretycznym przygotowaniu oraz o jego zaangażowaniu w planowaniu i wykonywaniu eksperymentów naukowych, co powinno zaowocować w jego przyszłej karierze naukowej.

4. UWAGI DO DYSKUSJI

Ze względu na duże znaczenie rozprawy i wyników doświadczalnych prezentowanych przez Autora, uważam za celowe przeprowadzenie uzupełniającej dyskusji (w trakcie publicznej obrony) polegającej na skomentowania niektórych wyników oraz, jeżeli to możliwe, uzyskania odpowiedzi na niżej wymienione pytania:

Str.134

Średnia wartość energii aktywacji dla imidazoli (rys. 47) wynosi 5 kJ/mol, co sugeruje raczej, że proces ten kontrolowany jest poprzez mieszaną kinetykę (reakcyjno-dyfuzyjną);

Dr hab. Cezary Kozłowski, prof. AJD, Akademia im. Jana Długosza , Instytut Chemii, Ochrony Środowiska i Biotechnologii, Al. Armii Krajowej 13/15, 42-201 Częstochowa , Centrala: (34)361 49 18 lub 361 49 19 wew. 142. e-mail: c.kozlowski@ajd.czest.pl

sugerowanie oddziaływań wodorowych pomiędzy przenośnikiem a kwasem cytrynowym a następnie tworzenie pary jonowej w membranie jest mało przekonujące. Myślę, że w odróżnieniu od imidazoli trioktyloamina jest bardziej zasadowym ligandem i wykazuje większe powinowactwo do tworzenia soli z kwasem cytrynowym , sugeruje to wartość energii aktywacji 16,9 kJ/mol.

Str. 114

Poprosiłbym Autora o podanie sensu fizycznego parametru $J*d/C_{0,}$ czy jest to parametr związany z oporem membrany?

Str. 84

Opis syntezy membran skłania mnie do zadania pytania: W jaki sposób Autor zweryfikował brak efektu plastyfikacji membrany resztkami nieodparowanego rozpuszczalnika. Czas odparowania 24 godzin w temperaturze 20 ^{o}C dla np. TOA wydaje się bardzo mały jeżeli wziąć pod uwagę, że w trakcie odparowywania gęstość membrany rośnie co ogranicza transport rozpuszczalnika przez membranę do odpowiedniej powierzchni.

Str.113

Autor na tej stronie powołuje się na dane literaturowe bez podania ich źródeł; w przypadku plastyfikatora autor założył, że TBP nie jest w stanie transportować kwas cytrynowy. Moim zdaniem byłoby lepiej sprawdzić wartość strumienia dla membrany bez przenośnika i wykluczyć transport pasywny dla różnych plastyfikatorów. Autor podejmując dyskusję o wpływie plastyfikatora powinien uwzględnić nie tylko jego lepkość, ale również stałą dielektryczną.

Rys.39

Interpretacja wyników przedstawionych na rys. 39 dotycząca zależności strumienia od stężenia przenośnika jest przekonująca. Aczkolwiek liniowa zależność strumienia od stężenia przenośnika wcale nie wskazuje na mechanizm transportu określany jako *fixed-site carrier* transport. Kryteria dla tego typu transportu zostały sformułowane w pracy Cusslera i wsp. (*E.L.Cussler, R.Aris, A.Bhown, On the limits of facilitated diffusion, J.Membr. Sci., 43, 1989, 149-146*). Muszą być spełnione najmniej dwa warunki, tj. *(i)* hiperboliczny przebieg zależności strumienia od stężenia roztworu zasilającego (liniowa zależność pomiędzy odwrotnością strumienia i stężenia); *(ii)* zależność strumienia od stężenia przenośnika

Dr hab. Cezary Kozłowski, prof. AJD, Akademia im. Jana Długosza , Instytut Chemii, Ochrony Środowiska i Biotechnologii, Al. Armii Krajowej 13/15, 42-201 Częstochowa , Centrala: (34)361 49 18 lub 361 49 19 wew. 142. e-mail: c.kozlowski@ajd.czest.pl

powinna wykazywać tzw. próg perkolacji poniżej którego transport nie zachodzi ze względu na ograniczenia przestrzenne. Poprosiłbym Doktoranta o komentarz.

5. PODSUMOWANIE

Podsumowując całość wyników zawartych w rozprawie, ich znaczenie poznawcze mające niejednokrotnie charakter nowości naukowej oraz praktyczne wykorzystanie stwierdzam, że mgr inż. Piotr Gajewski w sposób istotny poszerzył wiedzę na temat właściwości, budowy oraz mechanizmów transportu przez polimerowe membrany inkluzyjne oraz wniósł istotny i oryginalny wkład w rozwój metod pertrakcji kwasu cytrynowego z udziałem plastyfikowanych membran. Po zapoznaniu się z rozprawą oraz wkładem mgr inż. Piotra Gajewskiego w rozwój wiedzy nt. Wydzielania kwasu cytrynowego w procesach ekstrakcyjnych i membranowych stwierdzam, że przedstawiona rozprawa spełnia wszelkie ustawowe wymagania stawiane rozprawom doktorskim (Ustawa o stopniach naukowych i tytule naukowym z 2003 roku, Dz. U. Nr 65, poz.595 z późn. zm.) i wnoszę o dopuszczenie mgr inż. Piotra Gajewskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego, przy czym wnioskuję o wyróżnienie jego dysertacji.



Dr hab. Cezary Kozłowski, prof. AJD, Akademia im. Jana Długosza , Instytut Chemii, Ochrony Środowiska i Biotechnologii, Al. Armii Krajowej 13/15, 42-201 Częstochowa , Centrala: (34)361 49 18 lub 361 49 19 wew. 142. e-mail: c.kozlowski@ajd.czest.pl

UZASADNIENIE WYRÓŻNIENIA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

mgr inż. Piotra Gajewskiego

pt.

Wydzielania kwasu cytrynowego w procesach ekstrakcyjnych i membranowych

W rezultacie przeprowadzonych badań mgr inż. Piotr Gajewski w swojej dysertacji uzyskał wyniki oryginalne i ważne z punktu widzenia zastosowania plastyfikowanych membran do transportu kwasu cytrynowego za pomocą alkiloimidazoli.

Ze względu na niewielką ilość doniesień literaturowych dotyczących tej tematyki wyniki badań przedstawione przez Autora czynią ją prekursorem tej techniki wydzielania kwas cytrynowego z bioproduktów. Autor dobierając parametry procesowe oraz skład membran wykazał, że za pomocą alkiloimidazoli można efektywnie usuwać jony cytrynianowe. Na podstawie parametrów kinetycznych Autor zaproponował również mechanizm transportu typu „fixed-side jumping".

Podsumowując całość wyników zawartych w rozprawie, ich znaczenie poznawcze, mające niejednokrotnie charakter nowości naukowej oraz praktyczne wykorzystanie stwierdzam, że mgr inż. Piotr Gajewski w sposób istotny poszerzył wiedzę na temat właściwości, mechanizmu i transportu kwasu cytrynowego przez polimerowe membrany inkluzyjne. Autor wniosła istotny i oryginalny wkład w rozwój metod pertrakcji kwasu cytrynowego za pomocą komercyjnych oraz nowych przenośników z grupy imidazoli, dlatego wnioskuję o wyróżnienie przedstawionej do recenzji dysertacji.

Dr hab. Cezary Kozłowski, prof. AJD, Akademia im. Jana Długosza , Instytut Chemii, Ochrony Środowiska i Biotechnologii, Al. Armii Krajowej 13/15, 42-201 Częstochowa , Centrala: (34)361 49 18 lub 361 49 19 wew. 142. e-mail: c.kozlowski@ajd.czest.pl