

RECENZJA

pracy doktorskiej mgr inż. Doroty Kostrzewy pt. *Ekstrakcja karotenoidów z papryki ditlenkiem węgla w warunkach nadkrytycznych* wykonana dla Wydziału Chemicznego PW we Wrocławiu pismo nr W3/4020-23/2017 z dnia 28.06.2017

1. Ogólna charakterystyka pracy

Praca doktorska mgr inż. Doroty Kostrzewy została wykonana na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej oraz w Instytucie Nowych Syntez w Puławach. Promotorem pracy był dr hab. inż. Edward Rój, prof. nadzw. INS.

Recenzowana praca zawiera wstęp oraz część doświadczalną. Wstęp liczy 51 stron, 11 rysunków oraz 4 tabele. W części tej Doktorantka scharakteryzowała karotenoidy, wskazała paprykę jako naturalne źródło karotenoidów, omówiła proces ekstrakcji płynami w stanie nadkrytycznym i zależność procesu od podstawowych parametrów procesowych, a także podała podstawy optymalizacji procesu z wykorzystaniem metody powierzchni odpowiedzi (RSM) niezbędnej do powiększenia skali procesu. Część doświadczalna liczy 148 stron, 58 tabel i 54 rysunki. Część ta została podzielona na 6 rozdziałów, w których Doktorantka przedstawiła cel i zakres badań, zamieściła opis materiałów i metod badawczych, rezultaty i dyskusję wyników oraz przedstawiła założenia technologiczne procesu ekstrakcji karotenoidów z papryki w skali przemysłowej wraz analizą ekonomiczną. Na końcu części doświadczalnej Doktorantka przedstawiła podsumowanie wyników badań (rozdział 7 - 11 stron) oraz wnioski końcowe (rozdział 8 – 2 strony). Praca zawiera wykazy stosowanych symboli i skrótów, cytowanej literatury (299 pozycji), spis tabel i rysunków oraz wykaz osiągnięć Doktorantki (publikacje, wystąpienia konferencyjne, patenty i zgłoszenia patentowe oraz uzyskane nagrody).

2. Ocena formalna pracy

Cel i zakres badań zostały jednoznacznie zdefiniowane. Tytuł pracy doktorskiej odpowiada zakresowi badań. W badaniach zastosowano poprawną metodykę, szczegółowo

opisaną w pracy. Recenzowana praca doktorska miała dwa cele. Cel aplikacyjny, którym było opracowanie podstaw technologii ekstrakcji karotenoidów z papryki ditlenkiem węgla w stanie nadkrytycznym. Natomiast celem naukowym było uzupełnienie wiedzy w zakresie rozpuszczalności ekstraktu z papryki w ditlenku węgla w stanie nadkrytycznym, opracowanie modeli matematycznych pozwalających na optymalizację parametrów procesowych i rekomendację do powiększania skali procesu ekstrakcji papryki do skali przemysłowej. Dotychczasowy stan wiedzy w tym zakresie nie był wystarczający do opracowania technologii konkurencyjnej w stosunku do technologii tradycyjnej z użyciem rozpuszczalników organicznych. *Należy podkreślić, że oba cele zostały osiągnięte.*

Doktorantka zajęła się bardzo ważnym problemem otrzymywania z papryki biologicznie czynnych karotenoidów, których udział w rynku światowym systematycznie rośnie. Karotenoidy są bardzo ważnymi związkami ze względu na właściwości barwiące, ale przede wszystkim na ich bardzo istotną rolę w funkcjonowaniu organizmu ludzkiego. Ich aktywność biologiczna wynika głównie z właściwości antyutleniających. Karotenoidy obniżają także ryzyko wystąpienia chorób wieku starczego, w tym choroby Alzheimera.

Praca została właściwie skonstruowana. Większościowy udział zajmuje część doświadczalna wraz z omówieniem wyników badań i wnioskami końcowymi. Zamieszczony w pracy materiał tabelaryczno – graficzny jest bardzo czytelny i pozwala dokonać pełnej oceny pracy i dokładnej analizy otrzymanych wyników badań. Wnioski końcowe zostały poprawnie sformułowane i odpowiadają uzyskanym wynikom badań. Język użyty w pracy doktorskiej jest logiczny i zrozumiały. Doktorantka stosuje w sposób poprawny nazewnictwo i terminologię chemiczną.

Pod względem edytorskim i językowym praca przygotowana została bardzo starannie. Ilość błędów jest znikoma, co uzasadnia bardzo wysoką ocenę pracy. Z całą pewnością błędy będą usunięte w materiałach przekazywanych do kolejnych publikacji.

Należy podkreślić, że praca została ukierunkowanych na przemysłowe wdrożenie jej wyników, zgodnie z wymogami stawianymi dla prac z zakresu nauk technicznych w dyscyplinie technologia chemiczna.

3. Ocena merytoryczna pracy

Głównym celem pracy doktorskiej mgr inż. Doroty Kostrzewy było opracowanie założeń technologicznych ekstrakcji karotenoidów z papryki z wykorzystaniem ditlenku węgla w stanie nadkrytycznym, umożliwiających jej wdrożenia w Instytucie Nowych Syntez Chemicznych Puławy. Doktorantka przebadła wpływ właściwości fizykochemicznych surowca i warunków

ekstrakcji na przebieg procesu ekstrakcji karotenoidów z papryki oraz wpływ warunków separacji na proces frakcjonowania otrzymanych ekstraktów i na podstawie tych wyników opracowała podstawy technologii procesu. Natomiast zakres optymalnych parametrów ekstrakcji i separacji składników ekstraktu Doktorantka określiła na podstawie badań rozpuszczalności ekstraktu z papryki w ditlenku węgla w stanie nadkrytycznym. Przepadała wpływ alkoholu etylowego, jako modyfikatora układu ekstrakcyjnego, na wydajność ekstrakcji i stężenie karotenoidów w ekstrakcie i konsekwencje związane z obecnością tego modyfikatora w układzie reakcyjnym. Doktorantka dokonała oceny stabilności karotenoidów znajdujących się w papryce od czasu i warunków jej przechowywania oraz określiła warunki przechowywania ekstraktu, zapewniające stabilność znajdujących się w nim karotenoidów i wysoką jakość produktu – bardzo ważny aspekt technologiczno - komercyjny.

Na podstawie przeprowadzonych badań i wykonanych obliczeń Doktorantka opracowała założenia technologiczne procesu ekstrakcji karotenoidów z papryki w skali przemysłowej – bardzo ważny aspekt technologiczny.

Bardzo istotnym było także oszacowanie kosztów wytworzenia ekstraktu o wysokim stężeniu karotenoidów – bardzo ważny aspekt ekonomiczny, decydujący o możliwości wdrożenia wyników badań.

Za najważniejsze w recenzowanej pracy uznaje dwa problemy stanowiące łączność technologiczną, a mianowicie:

- Opracowanie i weryfikacja modeli matematycznych procesu ekstrakcji oraz procesu frakcjonowania ekstraktów za pomocą ditlenku węgla w stanie nadkrytycznym.
- Wykorzystanie opracowanych modeli do optymalizacji procesów ekstrakcji i frakcjonowania karotenoidów, pozwalających opracować podstawy technologiczne dla procesu przemysłowego.

Zainteresowanie związkami pochodzenia naturalnego jest coraz większe, chociaż na rynku dominują produkty syntetyczne lub naturalne wytwarzane z użyciem metod ekstrakcji cieczowej. Pozyskiwanie naturalnych związków z surowców roślinnych jest właściwą drogą, pod warunkiem opracowania skutecznej i selektywnej techniki ekstrakcji zapewniającej ich czystość, trwałość i stabilność chemiczną. Technologia ekstrakcji ditlenkiem węgla w stanie nadkrytycznym eliminuje wady tradycyjnej ekstrakcji z użyciem rozpuszczalników organicznych

Mgr inż. D. Kostrzewa przeprowadziła analizę wpływu parametrów ekstrakcji i separacji na wydajność procesu oraz jakość otrzymywanych ekstraktów w oparciu o metodę planowania eksperymentów (*DOE*) oraz metodę powierzchni odpowiedzi (*RSM*). W oparciu o wyniki badań Doktorantka opracowała modele matematyczne, które stanowiły narzędzie do oceny jakości

otrzymanych ekstraktów w zależności od zastosowanych parametrów ekstrakcji. Stosując analizę wariancji określiła wpływ parametrów procesu na badane zmienne wyjściowe. Przydatność tych modeli zweryfikowała doświadczalnie w większej skali i wykorzystwała je do wielokryterialnej optymalizacji procesu ekstrakcji i frakcjonowania karotenoidów. W pierwszym etapie dokonała optymalizacji każdej zmiennej wyjściowej indywidualnie, a następnie przeprowadziła optymalizację wielokryterialną z zastosowaniem funkcji użyteczności. Podczas optymalizacji procesu Doktorantka jednocześnie maksymalizowała wydajność ekstrakcji, barwę ekstraktu, ogólną zawartość karotenoidów w ekstrakcie i sprawność odzysku karotenoidów przy minimalizowaniu wartości barwy pozostałości poekstrakcyjnej. Pozwoliło to zwiększyć efektywność ekstrakcji karotenoidów z papryki ditlenkiem węgla w stanie nadkrytycznym. Wyznaczyła optymalne parametry ekstrakcji papryki o wilgotności około 11% i 7,5% mas. Walidacja opracowanych modeli matematycznych wykazała zgodność wyników doświadczalnych z wartościami przewidywanymi.

Bardzo ważnym etapem badań objętych pracą doktorską były badania w skali $\frac{1}{4}$ i $\frac{1}{2}$ technicznej, w oparciu o które Doktorantka opracowała założenia technologiczne procesu w skali przemysłowej – obliczenia bilansowe.

Dla opracowanych założeń Doktorantka oszacowała koszt wytworzenia ekstraktu o wysokim stężeniu karotenoidów. Analiza wskazuje na konkurencyjność cenową ekstraktów otrzymanych wg opracowanej technologii w stosunku do ekstraktów otrzymanych przy użyciu rozpuszczalników organicznych. Należy podkreślić, że ekstrakcja ditlenkiem węgla w stanie nadkrytycznym stanowi korzystną alternatywę dla ekstrakcji rozpuszczalnikami organicznymi, gdyż eliminuje wady ekstrakcji cieczowej. Proces ten umożliwia uzyskiwanie ekstraktów o wysokiej jakości, ponieważ ditlenek węgla łatwo oddziela się od ekstraktu, nie wchodzi z nim w reakcję chemiczną, nie stanowi zanieczyszczenia produktu, jest niepalny i nie posiada zapachu. Ponadto ditlenek węgla hamuje procesy utleniania oraz wstrzymuje wzrost drobnoustrojów tlenowych i zapewnia ochronę termiczną produktom ekstrakcji. Jest to bardzo ważne w przypadku karotenoidów, które są związkami mało odpornymi termicznie. Natomiast większy koszt metody klasycznej wynika z konieczności przeprowadzenia kilka złożonych i energochłonnych operacji jednostkowych związanych między innymi z separacją rozpuszczalnika oraz koniecznością oczyszczania produktu finalnego z pozostałości stosowanych rozpuszczalników.

Analizując całościowo pracę doktorską, uzyskane wyniki badań oraz możliwość jej przemysłowego wdrożenia należy podkreślić, że technologia jest zgodna z zasadą zrównoważonego rozwoju i priorytetami Europejskiej Platformy Technologicznej Zrównoważonej Chemii poprzez zapewnienie sterylnej czystości otrzymywanych ekstraktów

oraz stałych pozostałości po ekstrakcji. Ekstrakty otrzymane z papryki mogą być stosowane jako barwniki do żywności, ale również mogą znaleźć zastosowanie w przemyśle kosmetycznym lub farmaceutycznym. Technologia jest prawnie chroniona, co pozwoli uzyskać wymierne efekty ekonomiczne w przypadku jej wdrożenia i zwiększy konkurencyjność tych produktów na rynku światowym.

Analizując całość przedstawionego materiału mam następujące pytania:

1. Do badań w skali $\frac{1}{4}$ - technicznej użyła Pani 6400 g zmielonej papryki, natomiast do badań w skali $\frac{1}{2}$ - technicznej 5000 g zmielonej papryki. Proszę o skomentowanie tego faktu?
2. Do ekstrakcji papryki w aparacie Soxhleta użyła Pani n-heksanu. Proszę uzasadnić wybór rozpuszczalnika?
3. Przeprowadziła Pani wpływ dodatku alkoholu etylowego na przebieg procesu ekstrakcji karotenoidów z papryki ditlenkiem węgla w stanie nadkrytycznym. Proszę uzasadnić wybór tego modyfikatora?
4. Wykazała Pani, że światło i temperatura mają istotny wpływ na wielkość strat karotenoidów znajdujących się w ekstrakcie. Jak te zmiany należy wytłumaczyć?

4. Podsumowanie i wnioski końcowe

Pod względem merytorycznym pracę doktorską mgr inż. Doroty Kostrzewy oceniam bardzo wysoko. Cele pracy zostały osiągnięte. Doktorantka opracowała podstawy technologii ekstrakcji karotenoidów z papryki z wykorzystaniem ditlenku węgla w stanie nadkrytycznym, opracowała i zweryfikowała modele matematyczne, które zostały wykorzystane do optymalizacji procesów w większych skalach. Badania pozwoliły na uzupełnienie i rozszerzenie dotychczasowej wiedzy w zakresie rozpuszczalności ekstraktu z papryki w ditlenku węgla w stanie nadkrytycznym. Zaproponowana technologia pozwala uzyskać wysokiej jakości produkty i jest konkurencyjna w stosunku do tradycyjnych metod z użyciem rozpuszczalników organicznych. Praca została ukierunkowana na przemysłowe wdrożenie jej wyników, zgodnie z wymogami stawianymi dla prac z zakresu nauk technicznych w dyscyplinie technologia chemiczna.

Stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr inż. Doroty Kostrzewy spełnia wymogi ustawy z dnia 14 marca 2003 roku „O stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach w zakresie sztuki” (Dz. U. nr 65 poz. 595) w dziedzinie nauki techniczne, w dyscyplinie technologia chemiczna. Mgr inż. Dorota Kostrzeva posiada umiejętność prowadzenia badań naukowych oraz interpretacji uzyskanych wyników badań. **Będę wnioskował do Rady**

Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej we Wrocławiu o dopuszczenie mgr inż. Doroty Kostrzewy do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Analizując dorobek mgr inż. Doroty Kostrzewy, dużą ilość publikacji naukowych (**11 publikacji z listy filadelfijskiej**, 2 publikacje w czasopiśmie recenzowanym spoza listy filadelfijskiej, współautorstwo 8 rozdziałów w monografiach naukowych, 37 innych publikacji w czasopismach nierecenzowanych, materiałach sympozjalnych, posterów i 6 wystąpień konferencyjnych) oraz 3 patenty udzielone i 2 zgłoszenia patentowe związane z realizowaną tematyką badawczą **wniosuję do Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej o wyróżnienie recenzowanej pracy doktorskiej.**

Now Graniel