

dr. hab. inż. Jolanta Szoplik, prof. ZUT
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie
Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej
Katedra Inżynierii Chemicznej i Procesowej
Al. Piastów 42, 71-065 Szczecin
jolanta.szoplik@zut.edu.pl

Szczecin, 12.07.2023

RECENZJA

Rozprawy doktorskiej mgr inż. **Adrianny Magdaleny Frankiewicz**
z tytułem

„Wytwarzanie emulsji W/O i O/W przy użyciu membran dynamicznych”

opracowana na zlecenie

Dziekana Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej

Prof. dr hab. inż. Ewy Kaczorek

(Uchwała Rady Dyscypliny: RD-11/2/2023 z dnia 16 maja 2023 r.)

Rozprawa doktorska Pani mgr inż. Adrianny Frankiewicz została zrealizowana w Instytucie Technologii i Inżynierii Chemicznej Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej, pod kierunkiem dra hab. inż. Jacka Różańskiego, profesora PP.

Tematyka badań zrealizowanych w ramach pracy doktorskiej dobrze wpisuje się w rozwój energooszczędnych metod wytwarzania emulsji. Popularne metody i urządzenia stosowane do wytwarzania emulsji lub zmniejszania średnic kropeł istniejącej emulsji często wymagają zastosowania energii w ilości większej niż teoretycznie potrzeba do rozpadu kropeł emulsji. Alternatywą dla metod klasycznych mogą być metody membranowe wytwarzania emulsji, które wymagają znacznie mniejszej ilości energii do wytworzenia takiej samej ilości emulsji. Natomiast zastosowanie membran dynamicznych do wytwarzania emulsji O/W lub W/O wpływa na oszczędne gospodarowanie energią przy jednoczesnym zwiększeniu wydajności procesu i zmniejszeniu rozmiaru kropeł fazy rozproszonej w porównaniu do tradycyjnych metod wytwarzania emulsji oraz metod membranowych. Ponadto szeroki obszar zastosowań emulgacji membranowej na przykład do wytwarzania emulsji spożywczych, produktów do smarowania, systemów dostarczania leków czy mikrokapsulek oraz możliwość połączenia z innymi procesami, takimi jak polimeryzacja, żelowanie lub liofilizacja do wytwarzania materiałów o projektowanej strukturze potwierdzają zasadność badań, podjętych przez Autorkę pracy.

Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska charakteryzuje się układem klasycznym i typowym dla prac eksperymentalnych. Praca obejmuje 163 strony maszynopisu, zawierającego wprowadzenie, studia literaturowe zakończone podsumowaniem i sformułowanymi hipotezami badawczymi, cel pracy, materiały i metody oraz wyniki badań własnych zakończone podsumowaniem i wnioskami końcowymi. Tekst pracy poprzedzony jest streszczeniem w języku polskim i angielskim, spisem skrótów i oznaczeń oraz uzupełniony bibliografią (143 pozycje). Zagadnienia omawiane w pracy są bogato ilustrowane za pomocą 113 rysunków, a dane i wybrane wyniki obliczeń zestawione w 33 tabelach, co zwiększa czytelność i przejrzystość analizowanych zagadnień.

We wprowadzeniu Autorka w zwięzły sposób przedstawiła rozwój podejścia do stosowania membran dynamicznych w wytwarzaniu emulsji i uzasadniła celowość podjętych badań. Natomiast w kolejnych rozdziałach studiów literaturowych, na podstawie wyników badań i analiz opublikowanych przez innych Autorów, Pani mgr inż. Adrianna Frankiewicz szczegółowo analizowała trzy najważniejsze zagadnienia teoretyczne związane z tematyką rozprawy doktorskiej: emulsje, przepływy przez materiały porowate oraz metody wytwarzania emulsji. Wyczerpująco opisała klasyfikację emulsji oraz czynniki wpływające na proces emulgacji, stabilność oraz lepkość emulsji, scharakteryzowała rozkład średnic kropeł emulsji oraz zdefiniowała parametry stosowane do oceny emulsji. Następnie analizowała przepływ emulsji przez materiał porowaty w zależności od wielkości średnic kropeł fazy rozpraszanej lub średnic porów materiału i ich wpływ na zmiany lepkości emulsji. Najważniejszy, w mojej ocenie, rozdział studiów literaturowych to metody wytwarzania emulsji, w którym porównała pod względem energochłonności metody klasyczne i membranowe, a wyniki porównania były podstawą do sformułowania hipotez badawczych niniejszej rozprawy doktorskiej. Autorka przeanalizowała wiele opublikowanych prac innych Autorów w zakresie wpływu średnicy porów, wysokości złoża, ciśnienia strumienia, liczby przetłoczeń na wielkość średniej średnicy kropeł wytworzonej emulsji. Uzyskane emulsje oceniane były na podstawie wielkości średniej średnicy kropeł, względnego współczynnika rozpiętości czy indeksu polidispersyjności emulsji. Podczas analizy prac innych Autorów, Doktorantka zauważyła, że do budowy membran dynamicznych dotychczas stosowano cząstki kuliste, membrany dynamiczne stosowano jedynie do wytwarzania emulsji O/W, a wytwarzanie premiksu w oddzielnym urządzeniu może niekorzystnie wpływać na proces emulgacji membranowej.

W oparciu o wyniki badań analizowanych w studiach literaturowych, Pani mgr inż. Adrianna Frankiewicz sformułowała następujące hipotezy badawcze:

1. Zastosowanie hydrofobowej membrany dynamicznej pozwoli na uzyskanie emulsji typu W/O,
2. Zastosowanie cząstek o kształcie innym niż kulisty może poprawić wydajność procesu i/lub parametrów uzyskiwanej emulsji końcowej,

3. Opracowanie urządzenia pozwalającego prowadzić jednocześnie proces wytwarzania premiksu oraz jego homogenizacji za pomocą membrany dynamicznej może ułatwić wytwarzanie emulsji o określonej średnicy kropeł oraz zniwelować wpływ sedymentacji lub śmietanowania emulsji na proces emulgacji membranowej,
4. Liczba koniecznych do wykonania przetłoczeń podczas prowadzenia wielokrotnej emulgacji membranowej może mieć związek ze średnicą kropeł premiksu.

Podsumowując, tę część rozprawy doktorskiej oceniam bardzo pozytywnie, ponieważ kolejność, dobór oraz sposób prezentowania zagadnień w literaturowej części pracy potwierdza, że Doktorantka prezentuje dużą i dobrze ugruntowaną wiedzę teoretyczną w swojej dyscyplinie.

W celu weryfikacji sformułowanych na podstawie studiów literaturowych i analizy różnych rozwiązań konstrukcyjnych aparatów do wytwarzania emulsji metodą emulgacji membranowej premiksu przeprowadziła badania w zakresie wytwarzania tą metodą emulsji O/W lub W/O, obejmujące:

1. Projekt i budowę nowego rozwiązania konstrukcyjnego aparatu do wytwarzania emulsji z zastosowaniem membran dynamicznych,
2. Ustalenie najkorzystniejszych warunków prowadzenia procesu wytwarzania emulsji w zbudowanym urządzeniu (czas mieszania premiksu oraz prędkość przepływu),
3. Zastosowanie cząstek o nieregularnym kształcie oraz zróżnicowanej zwilżalności powierzchni do budowy membrany dynamicznej,
4. Ocenę możliwości wykorzystania membran dynamicznych do wytwarzania emulsji W/O,
5. Ustalenie wpływu lepkości fazy ciągłej, udziału fazy wewnętrznej oraz stężenia i rodzaju emulgatora na proces wytwarzania emulsji przy użyciu opracowanych membran dynamicznych.

Do realizacji ambitnego celu badań Doktorantka zaprojektowała i zbudowała stanowisko doświadczalne, w którym emulsja wstępna była wytwarzana w zbiorniku ciśnieniowym, a bezpośrednio po wytworzeniu była wyłaczana przez membranę dynamiczną. Do pomiaru wielkości kropeł stosowała mikroskop Nikon Eclipse 50i wyposażony w kamerę OptaTech. Natomiast badania reologiczne prowadziła za pomocą reometru Physica MCR w układzie płyta-stożek lub układzie współosiowych cylindrów z podwójną szczeliną. Typ otrzymanej emulsji O/W lub W/O oceniała metodą rozcieńczeniową lub metodą przewodności elektrycznej emulsji, napięcie międzyfazowe mierzyła metodą oderwania pierścienia du Nouya, a pomiary zwilżalności złożyła wykonała metodą kapilarnego wzniesienia. Badania przeprowadziła dla dwóch typów emulsji: O/W, w której fazę wodną stanowiła woda

destylowana z dodatkiem emulgatora Tween 40, a fazę olejową stanowił olej rzepakowy lub W/O, w której fazę olejową stanowiła nafta kosmetyczna z dodatkiem emulgatora Span 80 lub 85 lub ich mieszaninę, a fazę wodną woda destylowana z 3% dodatkiem NaCl. Do przygotowania membran hydrofilowych lub hydrofobowych wykorzystano mikrokulki szklane (o określonych klasach ziarnowych) natomiast do przygotowania hydrofobowych membran zastosowano nieregularne cząstki polipropylenu PP lub polietylenu PE lub polichlorku winylu PVC. Ocenę wielkości kropeł wytworzonych emulsji prowadziła na podstawie zdjęć mikroskopowych analizowanych w programie Mathworks Matlab.

Analizę poprawności działania zaprojektowanego w ramach pracy doktorskiej urządzenia do wytwarzania emulsji przeprowadziła na przykładzie emulsji O/W dla różnych czasów mieszania premiksu oraz różnych wielkości ciśnienia przetłaczania premiksu przez membranę dynamiczną o wysokości 5 mm zbudowaną z mikrokulek szklanych. Podstawą oceny premiksu oraz emulsji była względna średnica kropeł oraz jednorodność emulsji przedstawiana w funkcji prędkości pozornej lub zmodyfikowanej liczby Re.

Zasadniczą część badań eksperymentalnych dotyczyła wytwarzania emulsji W/O za pomocą hydrofobowych membran dynamicznych zbudowanych z cząstek o zróżnicowanej zwilżalności powierzchni. W tym przypadku także, na podstawie zmiany średniej średnicy kropeł i parametru RSF premiksu, eksperymentalnie wyznaczyła czas mieszania premiksu, potwierdziła konieczność stosowania membran hydrofobowych do wytwarzania emulsji W/O i wyznaczyła liczbę przetłoczeń emulsji przez membranę dynamiczną. Dodatkowo badania prowadziła dla różnych wielkości ciśnienia przetłaczania premiksu oraz analizowała wpływ parametrów membrany (średnica cząstek i wysokość złoża) na właściwości otrzymanej emulsji. Na podstawie badań, w których zmieniano udział objętościowy fazy rozpraszanej, typ i stężenie emulgatora w fazie ciągłej oraz lepkość fazy ciągłej analizowała wpływ składu emulsji na wielkość kropeł i lepkość uzyskanej emulsji. Natomiast badania wielkości średnic kropeł, względnego współczynnika rozpiętości RSF oraz prędkości przepływu emulsji W/O przez membrany zbudowane z cząstek PP, PE lub PVC o takiej samej klasie ziarnowej pokazały wpływ typu materiału membrany na jakość wytworzonej emulsji.

Uzyskane przez Doktorantkę wyniki badań dla szerokiego zakresu zmiennych pomiarowych zostały opracowane w postaci równania korelacyjnego do wyznaczenia względnej średnicy Sautera kropeł emulsji W/O w funkcji udziału objętościowego fazy rozproszonej, zmodyfikowanej liczby Webera, zmodyfikowanej liczby Newtona, stosunku wysokości złoża i średnicy kanału oraz stosunku lepkości fazy rozproszonej i ciągłej. Wszystkie wykładniki tego modelu wyznaczyła eksperymentalnie i zweryfikowała danymi literaturowymi. Ponadto, Doktorantka wyznaczyła charakterystyki liczby Newtona w funkcji liczby Reynoldsa dla dwóch przykładów emulsji W/O lub O/W, wytwarzanych za pomocą membrany dynamicznej zbudowanej z hydrofilowych kulek szklanych lub hydrofobowych

membran z tworzyw sztucznych, które porównano z danymi literaturowymi. Średnice kropeł emulsji W/O lub O/W uzyskane za pomocą różnych typów membran dynamicznych zostały dodatkowo porównane z analogicznymi danymi charakterystycznymi dla metod klasycznych.

Za najważniejsze osiągnięcia Doktorantki uznaje:

1. Zaprojektowanie i zbudowanie aparatu w postaci mieszalnika ciśnieniowego z zamontowaną w dnie membraną dynamiczną, umożliwiającą jednoczesne wytwarzanie emulsji wstępnej przy użyciu mieszadła mechanicznego oraz emulsji końcowej przy użyciu membrany dynamicznej. Porównanie własnych wyników badań z danymi literaturowymi potwierdziło skuteczność nowego rozwiązania konstrukcyjnego do wytwarzania emulsji O/W.
2. Skuteczne zastosowanie membran dynamicznych do wytwarzania emulsji W/O i ustalenie najkorzystniejszych warunków wytwarzania takich emulsji w zaprojektowanym aparacie z hydrofobową membraną dynamiczną w postaci szklanych kulek. Wykazanie, że średnice kropeł emulsji zależą od liczby przetłoczeń przez membranę oraz od prędkości przepływu, która zwiększa się ze wzrostem ciśnienia przetłaczania i średnicy porów oraz ze zmniejszeniem wysokości złoża.
3. Opracowanie równania korelacyjnego do wyznaczania średniej średnicy Sautera kropeł emulsji W/O wytwarzanych za pomocą hydrofobowych membran dynamicznych zbudowanych z cząstek kulistych. Zaproponowany model ujmuje wpływ udziału fazy rozproszonej, właściwości i stężenie emulgatora, liczbę Webera i Newtona, stosunek wysokości złoża i średnicy porów oraz stosunek lepkości fazy rozpraszanej i ciągłej.
4. Określenie wpływu lepkości fazy ciągłej na wielkość kropeł emulsji wytwarzanej za pomocą membrany dynamicznej. W przypadku pierwszego przetłoczenia stwierdzono zmniejszenie średnicy kropeł emulsji wraz ze wzrostem stosunku lepkości fazy rozpraszanej i ciągłej. Natomiast wraz ze wzrostem liczby przetłoczeń wpływ stosunku lepkości faz na wielkość średnic kropeł fazy rozproszonej był coraz mniejszy i statystycznie nieistotny dla piątego przetłoczenia.
5. Zaproponowanie membran dynamicznych zbudowanych z cząstek o niekulistym kształcie (polietylenu lub polipropylenu lub polichlorku winylu) do wytwarzania emulsji W/O. Membrany te ze względu na porowatość i nieregularny kształt cząstek wpływają na wzrost spadku ciśnienia podczas przepływu, co zwiększa koszty eksploatacyjne, jednak ich naturalny hydrofobowy charakter wpływa na zmniejszenie kosztów eksploatacyjnych.
6. Porównanie średnic kropeł fazy rozpraszanej emulsji wytwarzanych różnymi metodami z wynikami uzyskanymi przez innych Autorów, przyjmując jako kryterium

porównawcze gęstość energii. Wykazanie, że efektywność energetyczna zastosowanych membran dynamicznych jest wyższa w porównaniu do młyna koloidalnego, ale dla większych wartości gęstości energii jest ona niższa w porównaniu do mikrofluidyzatora.

Na szczególną uwagę i wyróżnienie zasługuje bieżące porównywanie etapowych wyników badań własnych z wynikami innych Autorów. Podsumowując wyniki badań własnych, ich analizę, dobór metod i narzędzi do ich uzyskania również oceniam pozytywnie i jestem przekonana, że Doktorantka posiada umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej.

W przedstawionej do oceny rozprawie doktorskiej znajdują się także pewne kwestie dyskusyjne, które nie umniejszają wartości merytorycznej pracy, jednak powinny być wyjaśnione przez Doktorantkę w trakcie obrony.

1. Moim zdaniem, w pracy mało uwagi poświęcono analizie statystycznej wyników badań. Biorąc pod uwagę zaplanowany zakres analizy statystycznej wyników badań (strona 92) spodziewałam się podejmowania decyzji na podstawie zamieszczonych wyników obliczeń. Do analizy statystycznej wyników badań zaproponowano cztery różne narzędzia statystyczne, jednak nie wskazano jakie testy, do analizy czego i w jakim celu stosowano. Nie zamieszczono także wyników obliczeń statystycznych.

- a) Na stronie 110 zapisano: „Różnice pomiędzy wartościami RSF nie są istotne statystycznie” Proszę doprecyzować dla jakich parametrów (stałej liczby przetłoczeń czy danego ciśnienia przetłaczania), jaki test statystyczny zastosowano i jakie wyniki uzyskano.
- b) Na stronie 111 zapisano: „Wartości RSF utrzymują się na średnim poziomie 1.6 ± 0.3 a różnice nie są istotne statystycznie”. Proszę doprecyzować, które wyniki były podstawą wyznaczenia wartości średniej RSF (dla danego ciśnienia przetłoczenia, czy dla takiej samej liczby przetłoczeń) i na jakiej podstawie stwierdzono, że różnice nie są istotne statystycznie.
- c) Na stronie 116 zapisano: „Różnice wartości średnic kropeł uzyskane w wyniku piątego przetłoczenia dla wszystkich czasów mieszania są nieistotne statystycznie”. Proszę objaśnić, co było podstawą tego stwierdzenia.
- d) Na stronie 126 zapisano: „W przypadku wszystkich emulsji po 5.przetłoczeniu, różnice w średnicach kropeł nie są istotne statystycznie”. Proszę objaśnić, co było podstawą takiego stwierdzenia.

- e) Na stronie 141 zapisano: „Różnice między wartościami RSF dla PP i GBB nie są istotne statystycznie”. Proszę doprecyzować, czy chodzi o średnie wartości RSF dla danego typu przegrody i różnej liczby przetłoczeń, czy chodzi o różnice między wartościami RSF dla przegrody PP i GBB dla danej liczby przetłoczeń. Jest to istotne czy wyborze odpowiedniego testu statystycznego i wnioskowaniu (jaki test zastosowano).
- f) Na stronie 152 zapisano: „W przypadku piątego przetłoczenia emulsje wytworzone dla wszystkich wartości stosunku lepkości η_d/η_c miały średnice nieróżniące się statystycznie od siebie”. Proszę wyjaśnić na jakiej podstawie stwierdzono brak różnic.

2. Na stronie 33 – rysunek 7 – opis rysunku mało zrozumiały, proszę doprecyzować pojęcia: mediana objętościowa średnicy kropeł oraz pierwszy i dziewiąty kwantyl objętościowy. Wielkości te były podstawą wyznaczania parametru RSF do oceny emulsji.

3. Na stronach 34/35 zapisano równanie 22, ale nie zapisano jakie wartości może przyjmować i jak należy interpretować wyniki indeksu polidispersyjności PDI w odniesieniu do oceny emulsji. Jak więc definiowano polidispersyjność emulsji w przypadku, gdy na rysunkach lub w tabelach zamieszczono wyniki względnego współczynnika rozpiętości RSF zamiast indeksu polidispersyjności emulsji PDI.

- a) Na stronie 94 – w opisie danych z tabeli 15 zapisano: „otrzymane emulsje charakteryzują się wysoką polidispersyjnością”

- b) Na stronie 109 zapisano: „Wzrost ciśnienia w zakresie od 200 kPa do 600 kPa prowadzi do wzrostu polidispersyjności emulsji ...”

4. Czy wartości średnich średnic kropeł emulsji lub wskaźnika RSF prezentowane na rysunkach w rozdziałach 8 - 13 pochodzą z pojedynczych pomiarów, czy badania powtarzano kilkakrotnie i są to wartości uśrednione ?

5. Na podstawie danych zamieszczonych na rysunku 70 (wpływ liczby przetłoczeń na parametry emulsji W/O) stwierdzono, że emulsje będą wytwarzane poprzez pięciokrotne przetłaczanie przez membranę dynamiczną. Proszę uzasadnić dlaczego zdecydowano się na pięć przetłoczeń, a nie na przykład cztery przetłoczenia ?

6. Jak obliczono błędy standardowe, których wartości zestawiono w tabeli 26 oraz 27. Jaka jest interpretacja pozostałych parametrów statystycznych zamieszczonych w tej tabeli.

7. Na rysunku 97 zamieszczono porównanie wyników średnic kropeł uzyskanych podczas eksperymentu oraz wyznaczonych z równania modelowego (85). Czym była podyktowana zamiana osi na tym wykresie (zwykle na osi X umieszcza się dane pomiarowe, na osi Y –

prognozowane, uzyskane z modelu). Proszę także objaśnić jak należy rozumieć zapis: „wartości wszystkich uzyskanych parametrów charakteryzują się błędem standardowym nie przekraczającym 50% wartości ocenianego parametru”.

Oceniana praca jest wykonana starannie od strony edytorskiej, pod względem językowym oraz zastosowanych rozwiązań graficznych (rysunki są czytelne, estetyczne i dobrze korespondują z treścią). Nieliczne, niefortunne sformułowania zauważone w tekście (wypunktowane poniżej) również nie mają wpływu na ogólną pozytywną ocenę pracy:

1. Na stronie 28 – „Emulsje woda w oleju charakteryzują się przewodnictwem bliskim zeru, natomiast przewodnictwo emulsji woda w oleju jest znacznie wyższe” ,
2. Na stronie 59 – brak oznaczeń na rys. 21a, natomiast na rys. 21b chyba błędnie oznaczono jedną ze średnic d_1 ,
3. Na stronie 69 – Jaki jest mechanizm rozpadu kropeł, gdy $Re_{v6} = 40$,
4. Na stronie 97 na rysunku 55 – brakuje opisu symboli stosowanych dla wyników badań z pracy [2],
5. Na stronie 98 na rysunkach 56 i 57 – w celu zwiększenia przejrzystości dobrze by było wskazać, które punkty odpowiadają danemu ciśnieniu przetłaczania,
6. W podpisach pod rysunkami prezentującymi wyniki badań własnych, lepiej zamieszczać więcej danych o seriach pomiarowych, np. dodawać jakiego typu emulsji dotyczą O/W czy W/O, dodać jakiego typu wypełnienie zastosowano: hydrofobowe czy hydrofilowe, typ wypełnienia, stężenia emulgatora i inne informacje dodatkowe, które ułatwiają szybkie porównywanie wyników na wykresie.
7. Powinno się zapisywać „liczba przetłoczeń” zamiast „ilość przetłoczeń” (np. w podpisach rysunków 66, 67, 70, 106)

WNIOSEK KOŃCOWY

Podsumowując, jednoznacznie stwierdzam, że przedstawiona do oceny praca doktorska Pani mgr inż. Adrianny Magdaleny Frankiewicz zatytułowana „Wytwarzanie emulsji W/O i O/W przy użyciu membran dynamicznych” spełnia wszystkie wymagania formalne i zwyczajowe określone w Ustawie z dnia 20 lipca 2018 r (Dz. U. z 2018 r poz. 1668 z późn. zmianami). Oceniana rozprawa doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego i dobrze prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną kandydatki w dyscyplinie oraz wykazuje umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej, dlatego wnioskuję do Rady Dyscypliny Nauki Chemicznej Politechniki Poznańskiej o przyjęcie pracy Pani mgr inż. Adrianny Magdaleny Frankiewicz i przeprowadzenie dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jolanta Szopka
Szczecin, 12.07.2023 8