

Łódź, dn.15.07.2023 r.

Prof. dr hab. inż. Marek Dziubiński  
Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony  
Środowiska Politechniki Łódzkiej  
90-924 Łódź, ul. Wólczańska 213

## **RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ**

**mgr inż. Adrianny Frankiewicz**

**pt.” Wytwarzanie emulsji W/O i O/W przy użyciu membran dynamicznych”**

**Promotor pracy: dr hab. inż. Jacek Różański, prof.PP**

### **1. Wybór tematu badawczego**

Rosnące zapotrzebowanie na wiele produktów będących emulsjami stwarza konieczność opracowywania nowych efektywnych metod ich otrzymywania. Emulsje znajdują szerokie zastosowanie w wielu aspektach naszego życia i są wytwarzane między innymi w przemyśle kosmetycznym, farmaceutycznym, spożywczym, farbiarskim i wielu innych.

Aktualnie opracowanych i stosowanych w praktyce jest bardzo wiele metod wytwarzania emulsji. Do najważniejszych z nich należą: intensywne mieszanie dwóch cieczy w różnego typu homogenizatorach, mieszalnikach statycznych, młynach kulowych, metody zderzających się strumieni cieczy oraz przepływy w mikrokanałach i metody membranowe. Ostatnio coraz większego znaczenia nabierają metody membranowe i wykorzystujące przepływy mediów w mikrokanałach, oparte na nowych technikach i technologiach wytwarzania emulsji-

W ostatnich latach w wielu ośrodkach naukowych prowadzone są intensywne badania metod membranowych umożliwiających wytwarzanie monodispersyjnych emulsji przy mniejszych nakładach energetycznych. Metody te pozwalają również na znaczący wpływ na rozmiar i rozkład wielkości kropeł wytwarzanej emulsji oraz poprawę jej stabilności. Emulgacja membranowa charakteryzuje się jednak małą produktywnością, zaś największą jej wadą jest możliwość blokowania porów membrany. Aby temu przeciwdziałać w 2008 r. została zaproponowana modyfikacja

metody membranowej poprzez zastąpienie klasycznej membrany tzw. membraną dynamiczną, będącą usypaną warstwą złoża porowatego mikrocząstek szklanych, ceramicznych lub polimerowych. Membrany dynamiczne znalazły szerokie zastosowanie m.in. w produkcji emulsji typu O/W, podwójnych emulsji spożywczych, enkapsulacji olejów, a także emulsji W/O/W stabilizowanych przez białka insektów.

Mimo opublikowania w literaturze przedmiotu dużej liczby prac prezentujących metody wytwarzania emulsji do chwili obecnej nie opublikowano badań dotyczących wytwarzania emulsji typu W/O przy użyciu membran dynamicznych oraz metod membranowych stosujących niekuliste mikrocząstki polimerowe.

Celem prezentowanej pracy było opracowanie zmodernizowanego urządzenia do wytwarzania emulsji oraz określenie optymalnych parametrów procesowych wytwarzania emulsji typu W/O i O/W przy użyciu membran dynamicznych. Podjęcie tego zagadnienia w recenzowanej pracy uważam za w pełni uzasadnione zarówno z teoretycznego jak i praktycznego punktu widzenia. Badania takie odpowiadają aktualnym trendom badawczym związanym z nowymi technologiami wytwarzania emulsji, które są realizowane w wielu ośrodkach badawczych na świecie oraz najnowszym trendom badawczym reologii i mechaniki płynów a także, co szczególnie ważne stwarzają szerokie możliwości aplikacyjne.

## **2. Charakterystyka pracy**

Recenzowana praca została wykonana w Zakładzie Inżynierii i Aparatury Chemicznej Instytutu Technologii i Inżynierii Chemicznej Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej pod kierunkiem dr hab. inż. J. Różańskiego, prof. PP.

Praca składa się z 14 rozdziałów, wniosków oraz spisu literatury zawierającego 143 pozycje, opublikowane w większości w XXI wieku, Całość zawarta jest na 163 stronach tekstu pracy oraz 6 stronach, na których Autorka przedstawiła swój dorobek naukowy. Zawiera on spis 5 współautorskich publikacji, 18 referatów i 14 posterów zaprezentowanych na konferencjach naukowych oraz współautorstwo jednego rozdziału w monografii.

We wprowadzeniu oraz drugim rozdziale pracy Autorka przedstawiła podstawowe informacje dotyczące budowy, klasyfikacji oraz stabilności emulsji, a także mechanizm działania emulgatorów w procesie wytwarzania emulsji. Omówiła również opublikowane w literaturze modele reologiczne lepkości emulsji.

Rozdział trzeci pracy to podstawy mechaniki przepływów płynów newtonowskich i emulsji przez warstwy ziarniste. Autorka scharakteryzowała parametry opisujące geometrię warstw ziarnistych oraz przedstawiła równanie Erguna do opisu oporów przepływu płynów newtonowskich przez warstwy ziarniste i zaprezentowała złożone modele przepływu emulsji przez warstwy porowate.

Rozdział czwarty prezentuje opis i charakterystykę różnych wariantów wytwarzania emulsji metodą membranową, a więc bezpośredniej emulgacji membranowej DME, emulgacji membranowej premiksu PME, emulgacji przy użyciu membran dynamicznych DMTS oraz metod stosujących mieszalniki statyczne z wypełnieniem usypowym. W rozdziale tym zabrakło mi końcowego zbiorczego podsumowania wpływu poszczególnych parametrów procesowych na właściwości otrzymywanych emulsji i ich stabilności oraz porównania energochłonności różnych metod otrzymywania emulsji. Dobrym przykładem dla takich działań jest praca Rufat Sh. Abiev, M.S. Vasilev, Energy dissipation rate by pulsating flow type apparatus and droplet dispersion, Proceedings of 15th European Conference on Mixing, June 2015, Saint-Petersburg.

Rozdział piąty to zwarte podsumowanie przeglądu literatury oraz postawione przez Autorkę hipotezy badawcze, zaś rozdział szósty to prezentacja celów pracy. Autorka pracy postawiła cztery hipotezy, przy czym trzecia z nich jest kontrowersyjna (opracowanie urządzenia do wytwarzania premiksu chyba nie spełnia wymogów hipotezy badawczej), zaś czwarta hipoteza jest niezbyt precyzyjnie zdefiniowana.

Celem pracy było zaprojektowanie i wykonanie zmodernizowanego urządzenia do wytwarzania emulsji, określenie optymalnych warunków prowadzenia procesu wytwarzania emulsji przy użyciu membran dynamicznych, ocena możliwości zastosowania membran dynamicznych do wytwarzania emulsji typu W/O oraz użycie do budowy membran dynamicznych mikrocząstek o nieregularnym kształcie i zróżnicowanej zwilżalności powierzchni.

Mediami doświadczalnymi były: jako fazę olejową stosowano olej rzepakowy (Kujawski, produkcji ZT „Kruszwica” S.A) oraz naftę kosmetyczną SHELLSOL lub EXXSOL D100, zaś fazą wodną była woda destylowana. Jako emulgatory stosowano Tween 40 (Sigma Aldrich) oraz Span 80 i Span 85 (Fluka Analytical oraz Sigma Aldrich). Do wytworzenia złożeń porowatych stosowano mikrokulki szklane GB oraz niekuliste mikrocząstki polimerowe wykonane z polipropylenu PP (Moplen HP 456J, Basell Orlen Polyolefins), polietylenu PE (Malen E FABS 23-D022, Basell Orlen

Polyolefins) i polichlorku winylu PVC (Polanvil S-58, Anwil). Hydrofobowe membrany polimerowe zostały wykonane z mikrocząstek PP, PE i PVC. Stosowano także specjalnie przygotowywane hydrofobowe membrany z mikrokulek szklanych. Średnice mikrocząstek określano na podstawie wykonanych zdjęć mikroskopowych, które analizowano w programie Mathworks Matlab R2017b. Średnice wszystkich stosowanych cząstek do budowy membran dynamicznych zmieniały się w zakresie od 65 do 174  $\mu\text{m}$ .

Rozdziały od 8 do 11 to szczegółowy opis badań własnych Doktorantki dotyczących wytwarzania emulsji typu O/W (rozdział 8) oraz emulsji typu W/O (rozdziały 9-11) stosując membrany szklane i z tworzyw sztucznych o zróżnicowanej ziarnistości. W rozdziałach tych przedstawiono szeroki zakres wykonanych badań eksperymentalnych dotyczących wpływu prędkości przepływu mediów, ciśnienia przetłaczania, liczby przetłoczeń przez membranę dynamiczną w procesie wytwarzania emulsji, geometrii membran, lepkości fazy ciągłej, udziału objętościowego fazy wewnętrznej oraz stężenia i rodzaju stosowanego emulgatora na proces wytwarzania emulsji przy użyciu membran dynamicznych oraz na ich stabilność.

W przeprowadzonych badaniach potwierdzono możliwość wytwarzania stabilnych emulsji typu woda w oleju metodą DMTS, przy założeniu, że stosujemy membrany szklane poddane procesowi hydrofobizacji powierzchni. Membrany polimerowe również umożliwiały otrzymywanie emulsji typu W/O, przy czym wydajność procesu była najwyższa w przypadku membran wykonanych z mikrocząstek PVC i PP, co Doktorantka tłumaczy wysoką porowatością takich złożeń. Membrany polimerowe mają znaczącą zaletę przy stosowaniu ich w procesie wytwarzania emulsji typu W/O, są bowiem z natury hydrofobowe. Nie wymagają więc przeprowadzania kosztownego procesu hydrofobizacji ich powierzchni. Mają jednak poważną wadę. Ich stosowanie powoduje bowiem powstawanie wyższych kosztów eksploatacyjnych wynikających z większych oporów przepływu mediów przez warstwę ziarnistą złożoną z takich mikrocząstek.

Na podstawie uzyskanych danych doświadczalnych Doktorantka zaproponowała równanie korelacyjne (87) umożliwiające obliczanie średnic kropeł wytwarzanych emulsji. Zaproponowana przez Doktorantkę postać równania (87) jest modyfikacją zaproponowanego w 2012 roku przez Baumanna podobnego równania korelacyjnego - A. Baumann et.al., Chem. Eng. Science 73, 354 (2012). Obliczenia wartości wykładników i stałej równ. (87) Autorka wykonała stosując estymację nieliniowego

modelu metodą Lavenberga-Marquardta. Obliczenia przeprowadzono za pomocą oprogramowania Statistica 13. Zaproponowane równanie korelacyjne może być stosowane do obliczania wielkości kropeł emulsji typu O/W otrzymywanych przy użyciu hydrofobowych membran dynamicznych złożonych z kulistych mikrocząstek. Wyniki stosunkowo zawilego systemu doboru wartości stałej  $Q$  w równ.(87) zostały przedstawione w tabeli 28.

Rozdziały 12 i 13 pracy poświęcono bardzo ważnym zagadnieniom w produkcji emulsji, a mianowicie zużyciu mocy na przetłaczanie mediów i efektywności energetycznej stosowanych w badaniach membran dynamicznych. Większość uzyskanych danych doświadczalnych nie potwierdziła z zadawalającą dokładnością możliwości zastosowania równania Erguna do opisu oporów przepływu płynów w warstwie ziarnistej, co miało zapewne wpływ na obliczenia gęstości energii stosowanej przy wytwarzaniu emulsji. Na rys.112 i 113 uzależniono uzyskane w badaniach Autorki wielkości średnic kropeł emulsji od gęstości energii  $E_V$  stosowanej przy wytwarzaniu takich emulsji. Autorka podkreśla, że stosowane w badaniach gęstości energii były w tym samym zakresie jak opublikowane przez innych autorów.

W rozdziałach 14 i 15 Autorka przedstawiła szczegółowe podsumowanie i wnioski wynikające z uzyskanych wyników pracy.

Uwagi i zapytania do uzyskanych danych doświadczalnych i zaprezentowanych w pracy metod ich korelacji i opisu zostaną przedstawione w punkcie 4 recenzji.

Podsumowując zaprezentowany w pracy bardzo szeroki zakres wykonanych badań doświadczalnych daje się odczuć dużą staranność i dbałość Autorki o uzyskanie możliwie najwyższej jakości wyników pomiarów. Stosowana w badaniach wysokiej klasy aparatura pomiarowa – reometr rotacyjny Physica MCR 501 firmy Anton Paar, Austria, mikroskop Nikon Eclipse 50i wyposażony w kamerę Opta Tech, konduktometr Elmetron CPC-551 oraz tensjometr K9 ET-S firmy Kruss) - jest dodatkowym dowodem na uzyskanie w pracy bardzo wartościowych danych doświadczalnych. Chciałbym również podkreślić wykonaną bardzo dobrą analizę statystyczną zaproponowanych w pracy równań korelacyjnych.

### **3. Ocena merytoryczna pracy**

Recenzowana praca doktorska jest pracą doświadczalną. Praca napisana jest poprawnym językiem, chociaż Autorka nie ustrzegła się wielu błędów korektorskich i stylistycznych. Szata graficzna pracy jest staranna i nie budzi zastrzeżeń.

Prezentowane rysunki i wykresy są czytelne i dobrze opracowane. W mojej ocenie praca jest wykonana samodzielnie i w znacznym stopniu stanowi oryginalne opracowanie wybranych aspektów technologii wytwarzania emulsji typu W/O i O/W przy użyciu membran dynamicznych oraz charakteryzowania właściwości wytworzonych emulsji. Umiejętność ta świadczy o dojrzałości Doktorantki do samodzielnego rozwiązywania stawianych przed nią problemów naukowo-badawczych.

Do najważniejszych osiągnięć pracy - będących elementami nowości naukowej - można zaliczyć:

1. Zaproponowanie równania korelacyjnego (87).umożliwiającego wyznaczenie z dokładnością  $\pm 19,7\%$  wartości średnic kropeł emulsji typu W/O otrzymywanych przy użyciu membran dynamicznych składających się ze szklanych kulistych cząstek poddanych procesowi hydrofobizacji powierzchni.
2. Po raz pierwszy w literaturze przedmiotu wykazano możliwość wytwarzania emulsji typu woda w oleju metodą DMTS stosując membrany dynamiczne. Przy czym membrany takie powinny składać się z cząstek o powierzchni hydrofobowej.
3. Określenie optymalnych warunków wytwarzania emulsji typu W/O metodą DMTS z wykorzystaniem hydrofobowych membran szklanych i membran polimerowych o nieregularnym kształcie cząstek i zróżnicowanej zwilżalności.

#### **4.Uwagi i zapytania.**

W trakcie czytania pracy nasunęło mi się kilka uwag i zastrzeżeń merytorycznych oraz korektorsko-stylistycznych, które wymagają wyjaśnienia w trakcie publicznej obrony pracy:

1. Czym kierowała się Autorka wybierając model Carreau do opisu właściwości reologicznych badanych emulsji i jaka była stabilność emulsji w trakcie pomiarów reometrycznych?
2. Autorka błędnie nazywa krzywe przedstawione na rysunkach 69, 76, 82, 87 i 107 w układzie współrzędnych  $\eta = f(\tau)$  krzywymi płynięcia. Taki układ współrzędnych nie ma związku z metodyką wyznaczania parametrów reologicznych modelu Carreau.
3. Jak określano wartości lepkości emulsji przy szybkościach ścinania dążących do zera  $\eta_0$  i do nieskończoności  $\eta_\infty$ , dla danych doświadczalnych przedstawionych na

wykresach rys.69, 76, 82, 87 i 107. Nie znajduję bowiem ścisłego związku wyżej wymienionych wykresów z wartościami lepkości przy szybkości ścinania dążących do zera  $\eta_0$  i do nieskończoności  $\eta_\infty$  przedstawionych w odpowiadających tym wykresom Tabelach 18, 21, 24, 25 i 31.

4. Dlaczego lepkość emulsji typu O/W obliczano ze wzoru Taylora, a dla pozostałych emulsji określano z badań reometrycznych ?
5. Jak określano porowatość warstw ziarnistych o bardzo małej wysokości złożonych z mikrocząstek ?
6. Przedstawiony na str.129 i 130 opis kryteriów doboru wartości stałej Q w równaniu (85) umożliwiającym określanie średnic kropeł fazy wewnętrznej emulsji jest bardzo skomplikowany. Autorka na str.129 informuje, „.....” W tabeli 27 zestawiono otrzymane wartości stałych Q równania korelacyjnego (85) w zależności od udziału objętościowego fazy rozproszonej Q oraz typu i stężenia emulgatora”, co nie ma odzwierciedlenia w treści tabeli 27.
7. Dane doświadczalne dotyczące oporów przepływu emulsji w warstwach ziarnistych podzielono na trzy grupy i opisano równ.(71) – patrz Tabela 32. Wybór tych grup nie jest jasny, zaś informacja na temat doboru stałej  $b_1$  równ.(71) jest bardzo enigmatyczna. Np. jaka stała  $b_1$  odpowiada przypadkowi, gdy emulsja ma stężenie  $\phi < 0,5$ , ale stosunek lepkości  $\eta_d/\eta_c < 0,3$  ?
8. Czym wytłumaczyć duży rozrzut danych doświadczalnych przedstawionych na rys. 109 i 110 w stosunku do zmodyfikowanego równania Erguna (86) i małe wartości stałej  $C_1$  tego równania dla danych doświadczalnych przedstawionych na rys.110. Proszę o komentarz dotyczący możliwości zastosowania równania Erguna do opisu oporów przepływu emulsji przez warstwy mikrocząstek.
9. Jak obliczano wartość gęstości energii  $E_v$  przedstawioną na rys.113?
10. Generalnie Autorka pracy stwierdza, że wytwarzane emulsje w pracy były stabilne. Pojawiają się jednak w kilku miejscach pracy informacje o niestabilności wytwarzanych emulsji. Przykładowo str.119 „...W trakcie pracy nad emulsjami zauważono, że emulsje o  $\phi = 0,1$  i  $\phi = 0,3$  charakteryzują się wysoką wrażliwością na rozdział grawitacyjny.....”, str.127 „...emulsje z dodatkiem glikolu propylenowego były wysoce niestabilne i ulegały rozpadowi grawitacyjnemu w ciągu kilkunastu minut”. Proszę o komentarz na ten temat.

11. Autorka nie ustrzegła się wielu błędów korektorskich i stylistycznych. Jednymi z najczęściej występujących są zwroty: „...ilości przetłoczeń” zamiast „... liczby przetłoczeń lub „...dla zakresu liczb Reynoldsa”. Nie ma wielu liczb Reynoldsa są jedynie większe wartości liczby Reynoldsa. Wielokrotnie Autorka używa również zwrotu „...niższa średnica cząstek” zamiast „...mniejsza średnica cząstek”. W pracy można spotkać również wiele wyrażen żargonowych i lapsusów językowych. Podaję jedynie kilka przykładów z wielu występujących w pracy: str. 98 „...składająca się z 1mm złoza 85  $\mu\text{m}$  i 4 mm złoza 129  $\mu\text{m}$ ”, str.99 „...Przez złoza o średnicy 129  $\mu\text{m}$  i 85  $\mu\text{m}$ ”, str.126 „...Niestety próba ta nie zakończyła się uzyskaniem wyników w postaci średnic kropel”.

Przedstawione uwagi mają charakter polemiczny i w mojej opinii nie umniejszają wartości pracy, lecz dla jej przejrzystości wymagają wyjaśnienia podczas jej publicznej obrony.

## 5. Wniosek końcowy

Praca doktorska mgr inż. Adrianny Frankiewicz podejmuje bardzo trudny, interdyscyplinarny problem wytwarzania emulsji przy użyciu membran dynamicznych oraz charakteryzowania właściwości wytworzonych emulsji. Rozprawa napisana jest poprawnie pod względem formalnym i merytorycznym. Wnioski wynikające z wykonanych badań własnych są właściwie zaprezentowane. Autorka wykazała się znajomością wiedzy z zakresu technologii wytwarzania emulsji i jest przygotowana do prowadzenia dalszych badań w tej dziedzinie.

Stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr inż. A. Frankiewicz stanowi samodzielne rozwiązanie wybranych problemów dotyczących technologii wytwarzania emulsji typu W/O i O/W oraz wnosi elementy nowości naukowej w poznaniu takich procesów.

Reasumując stwierdzam, że recenzowana praca wykonana w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych i dyscyplinie nauki chemiczne spełnia warunki stawiane rozprawom doktorskim. Wnoszę o jej przyjęcie i dopuszczenie mgr inż. A. Frankiewicz do publicznej obrony pracy.

