

Warszawa, 19.05.2023 r.

dr hab. inż. Dorota Nowak
Katedra Inżynierii Żywności i Organizacji Produkcji
Instytut Nauk o Żywności SGGW w Warszawie
SGGW w Warszawie

Recenzja

pracy doktorskiej mgr inż. Magdaleny Beaty Nalepy
pt. „Opracowanie technologii otrzymywania kosmetycznych produktów proszkowych o
zwiększonej twardości”
wykonanej na Wydziale Chemicznym
Politechniki Warszawskiej
pod kierunkiem dr hab. inż. Agnieszki Gadomskiej –Gajadhur, prof. Uczelni

1. Podstawa wykonania recenzji

Podstawa prawna: zgodna ze stanem prawnym, określonym w art. 13 ust. 1 Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z późniejszymi zmianami

Recenzja została sporządzona na zlecenie Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Chemiczna z dnia 4 kwietnia 2023 r. uchwałą RNDICh 4-2.2023 reprezentowaną przez Przewodniczącą Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Pana prof. dr hab. inż. Tomasza Sosnowskiego.

Tematyka przedstawionej rozprawy doktorskiej jest zgodna z moimi zainteresowaniami naukowymi (właściwości reologiczne układów wielofazowych i wieloskładnikowych, struktura wewnętrzna układów wieloskładnikowych, wymiana masy w procesach jednostkowych, suszenie układów wieloskładnikowych, projektowanie produktów o założonych cechach funkcjonalnych).

Jednocześnie oświadczam, że nie prowadziłam i nie prowadzę z Doktorantką żadnych badań naukowych oraz że nie jesteśmy współautorami żadnej publikacji naukowej

2. Przedmiot recenzji

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr inż. Magdaleny Beaty Nalepy pt. „Opracowanie technologii otrzymywania kosmetycznych produktów proszkowych o zwiększonej twardości” wykonana została na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej, pod kierunkiem

dr hab. inż. Agnieszki Gadomskiej –Gajadhur, prof. Uczelni. Została zrealizowana w ramach projektu Doktorat wdrożeniowy edycja 2. Celem pracy było opracowanie nowej formułacji kosmetycznych produktów proszkowych pozwalającej zastąpić izododekan wodą jako rozpuszczalnikiem, a jednocześnie uzyskać produkt o założonych cechach aplikacyjno-sensorycznych i użytkowych. Dla osiągnięcia zamierzonego celu sporządzono i przebadano 50 formułacji różniących się składem surowcowym (rodzajem i stężeniem zagęstników, wypełniaczy, olejów). Modyfikowano również parametry procesu usuwania rozpuszczalnika (zmiana czasu i temperatury obróbki termicznej). Zatem, zgodnie z obowiązującym Rozporządzeniem MINISTRA NAUKI I SZKOLNICTWA WYŻSZEGO z dnia 20 września 2018 r. w sprawie dziedzin nauki i dyscyplin naukowych oraz dyscyplin artystycznych Dz. U. 2018 poz 1818 recenzowana praca kwalifikuje się do Dziedziny Nauk Inżynierijno -Technicznych w dyscyplinie Inżynieria Chemiczna

3. Układ i zawartość rozprawy

Recenzowana rozprawa obejmuje ogółem 220 stron maszynopisu komputerowego, zawierającego 85 ryciny, 64 tabel, 185 cytowanych źródeł literaturowych. Cytowana literatura to aktualna literatura przedmiotu, głównie angielskojęzyczna, w dużej części pochodząca z ostatnich 15 lat. Praca ma układ typowy dla prac naukowo-badawczych. Składa się z 21 rozdziałów, stanowiących następujące części:

- Przegląd literatury (rozdział 1 do 6, objętość 44 stron) – podano w nim definicje produktów kosmetycznych, ze szczególnym uwzględnieniem kosmetyków proszkowych, omówiono surowce stosowane do produkcji kosmetyków proszkowych, technologie pozyskiwania produktów prasowanych, właściwości zawiesin stanowiących bazę uzyskiwania proszków. Omówiono również wybrane cechy produktu: porowatość, wytrzymałość i twardość. Przegląd literatury jest zakończony jej podsumowaniem.
- Część eksperymentalną (rozdział 7 do 11) zawiera opis użytych materiałów i odczynników, metod technologicznych, sposobu oceny aplikacyjno-sensoryczno-użytkowej produktów oraz omówiono zastosowane w pracy metody analityczne
- Wyniki badań i dyskusję wyników (rozdział 12 do 21) – w rozdziałach tych zostały przedstawione wyniki badań laboratoryjnych, ale również problemy związane z próbą przejścia ze skali laboratoryjnej do skali produkcyjnej

Dodatkowo praca zawiera streszczenie w języku polskim i angielskim, opis oznaczeń, wstęp Cel i tezy, pracy, podsumowanie i wnioski, spis bibliografii, spis rysunków i tabel, a także wykaz dorobku naukowego Doktorantki

4. Ocena merytoryczna

Cel pracy został sformułowany na bazie doświadczeń technologicznych wynikających z pracy zawodowej Doktorantki w zakładzie produkującym kosmetyki oraz ze świadomości problemów, które przysparza dotychczas stosowana technologia wytwarzania kosmetycznych produktów proszkowych. Było nim opracowanie formułacji wodnych zawiesin kosmetycznych umożliwiających efektywną produkcję kosmetyków prasowanych, podczas gdy dotychczasowa technologia wykorzystywała izododekan, rozpuszczalnik łatwopalny i o wysokiej lepkości, utrudniającej przebieg procesu produkcyjnego. Założono, że pożądany rezultat będzie można uzyskać za pomocą właściwego, ilościowego i jakościowego doboru składników surowcowych oraz parametrów operacji technologicznych.

Przegląd literatury został opracowany w sposób bardzo precyzyjny i konkretny. Pod względem merytorycznym jego zakres został bardzo dobrze dobrany. Obejmuje omówienie właściwości surowców stosowanych w produkcji proszkowych kosmetyków, technologii oraz analizy właściwości uzyskanego produktu. Charakteryzując surowce położono duży nacisk na wyjaśnienie roli danego składnika w kształtowaniu właściwości końcowego produktu. W podobny sposób omówione zostały stosowane technologie. Doktorantka analizuje szczegółowo, w jaki sposób parametry jednostkowych operacji technologicznych wpływają na kształtowanie cech produktu. Takie podejście wskazuje na zrozumienie przez Doktorantkę zjawisk, procesów i interakcji pomiędzy poszczególnymi składnikami oraz interakcji surowiec – technologia. Wiedza taka jest bardzo ważna, bo pozwala na świadome projektowanie produktu o założonych cechach funkcjonalnych, dostosowanych dla konkretnego zastosowania. Ustalając warianty kolejnych eksperymentów Doktorantka świadomie proponowała określone składniki, których celem była modyfikacja cech odbiegających od przyjętego standardu. Przy planowaniu eksperymentów oraz ich realizacji widoczne jest bardzo duże zaangażowanie Doktorantki.

W rozdziale 5 „Charakterystyka produktu końcowego”, Doktorantka wskazała na cech produktu, najbardziej istotne dla konsumenta. Jednocześnie omówiła stosowane metody oceny tych cech, co jednocześnie stanowiło uzasadnienie przyjętej do badań metodyki, dotyczącej badania tych cech. Zaproponowano metody technologiczne, zarówno w skali laboratoryjnej jak i przemysłowej. Najbardziej korzystna, wytypowana w czasie badań technologia została zweryfikowana w skali przemysłowej.

Zastosowane metody analityczne obejmowały zarówno testy jakościowe stosowane w praktyce przemysłowej (np. twardość, powinowactwo do skóry, nasiąkliwość) jak i zaawansowane techniki pomiarowe, takie jak chromatografia gazowa, pomiary reologiczne, skaningowa kalorymetria różnicowa, skaningowa kalorymetria różnicowa z termograwimetrią, skaningowa

mikroskopia elektronowa, mikrotomografia rentgenowska, profilometria. Wykorzystanie tych technik pozwala analizować strukturę wewnętrzną, rzutu jąca na właściwości produktu

Materiałem wyjściowym do badań były wypraski wyprodukowane z użyciem izododekanu, otrzymane metodą wtryskową i suszone przez 72 godzin w temperaturze pokojowej. Zidentyfikowane zostały również cechy wymagające modyfikacji, to jest: zbyt duża konsystencja, zbyt duża przyczepność, pozostałość rozpuszczalnika w produkcie, przy jednoczesnym zachowaniu cech aplikacyjnych. Modyfikując skład chemiczny, Doktorantka założyła konieczność osiągnięcia przez produkt oczekiwanej oceny (nie zostało wyjaśnione, z czego wynikały założone wartości). W pierwszej kolejności poszukiwano najkorzystniejszego zagęstnika, dla wybranego najkorzystniejszego wariantu modyfikowano, kolejno, składniki bazy, lepiszcza, pigmentów. Po każdej modyfikacji przeprowadzano ocenę aplikacyjno sensoryczno użytkową oraz właściwości reologiczne (krzywe lepkości pozornej i krzywe płynięcia). W tej części badań przeprowadzano ocenę aplikacyjno sensoryczno użytkową oraz badano właściwości reologiczne. Po wybraniu najkorzystniejszej formułacji przystąpiono do optymalizacji warunków suszenia, a w zasadzie do wyboru najkorzystniejszych parametrów spośród przyjętych (temperatura 100, 110 i 120°C, czas suszenia 60 lub 120 minut). Wydaje się, że korzystniej byłoby założyć końcową wilgotność materiału, obliczyć masę wyprasek o założonej wilgotności i prowadzić suszenie do uzyskania żądanej masy. Tym sposobem wilgotność końcowa byłaby zmienną niezależną, a czas suszenia zmienna zależną.

Dla formułacji opracowanej w warunkach laboratoryjnych, spełniającej założone wskaźniki wykonano próby produkcyjne. Otrzymane w tych warunkach masy wykazywały bardziej stabilne parametry reologiczne, co świadczy o większej jednorodności materiału. Opracowana technologia umożliwiła wyeliminowanie dotychczas stosowanego rozpuszczalnika i uzyskanie produktu o założonych cechach aplikacyjnych i sensorycznych, przy jednocześnie zwiększonej twardości i kruchości. Cel pracy został więc osiągnięty.

Metody analityczne, zarówno te stosowane w praktyce, jak i wykonane na zaawansowanej aparaturze naukowo badawczej, zastosowane na każdym etapie, zostały prawidłowo dobrane i pozwoliły uzyskać szczegółowe informacje, istotne na danym etapie badań. Aparatura wykorzystywana do przeprowadzenia badań stanowi wyposażenie naukowe różnych instytucji naukowo-badawczych, co świadczy o ważnej umiejętności współpracy Doktorantki z różnymi zespołami badawczymi.

Struktura recenzowanej pracy jest odpowiednia dla typowych prac doktorskich. Praca napisana jest poprawnym językiem o charakterze formalnym, właściwym dla rozpraw naukowych w naukach technicznych. W pracy można doszukać się bardzo niewielu językowych błędów stylistycznych oraz terminologicznych, co jednak nie rzutuje na ocenę wartości merytorycznej rozprawy. Do interpretacji uzyskanych wyników wykorzystano wyniki badań również z dziedzin

skrajnie różniących się od wyrobu kosmetyków, takich jak produkcja cementu. Bardzo wysoko oceniam umiejętność Doktorantki wyszukiwania analogii pomiędzy produktami kosmetycznymi i na bazie cementu oraz czerpania wiedzy w innych obszarów nauki.

Podsumowując, należy uznać zarówno koncepcję pracy jak i wyniki przedstawione przez Doktorantkę za oryginalne, stanowiące wkład w rozwój wiedzy o układach wieloskładnikowych i wielofazowych. Wyniki te mają również charakter praktyczny, gdyż stanowiły podstawę wdrożenia innowacyjnej technologii produkcji proszków kosmetycznych.

5. Ocena szczegółowa

W pracy pominięto lub potraktowano jako mało istotne dwa zagadnienia, mogące być krytycznymi dla jakości uzyskanych wyprasek: jedno to proces mieszania, drugie - to definiowanie warunków suszenia.

Przygotowując masę mieszano składniki różniące się istotnie gęstością, powinowactwem do wody, udziałem procentowym, stanem skupienia. Mieszanie sypkich produktów bez optymalizacji parametrów mieszania może prowadzić albo do nieefektywnego wymieszania albo do segregacji. W takim układzie bardzo trudno jest pozyskać mieszaninę jednorodną, zwłaszcza, gdy konsystencja przyjmuje wysokie wartości. Należy użyć wówczas właściwych mieszadeł i, w przypadku masy o wysokiej konsystencji, warto było wykorzystać mieszadło planetarne. Być może z niejednorodności masy wynikały zróżnicowane właściwości stempli bądź odrywanie ich kawałków w czasie wyjmowania z wypraski.

Zbyt pobieżnie potraktowano również proces suszenia. Nie opisano warunków suszenia, choć wydaje się, że było prowadzone w warunkach konwekcji naturalnej w suszarce komorowej. W takich warunkach w komorze suszenia panuje duży rozkład temperatury, a w efekcie temperatura otoczenia pojedynczych wyprasek mogła się istotnie różnić. I to mogło być powodem zróżnicowania zawartości wody w poszczególnych wypraskach. Nie uzasadniono zastosowania temperatury powyżej 100°C. zwłaszcza, że ok 50% fazy płynnej stanowił etanol. Nie wydaje się, aby opór transportu ciepła oraz masy był na tyle mały, aby odparowująca woda i etanol mogły zużyć w całości dostarczane ciepło. W temperaturze powyżej temperatury wrzenia rozpuszczalnika może dochodzić do gwałtownego odparowania wewnątrz wypraski, mogącego rozrywać strukturę (efekt suszenia ekspandowanego). Stąd można się spodziewać pustych przestrzeni wewnątrz wypraski oraz bardzo kruchej struktury. Wydaje się, że korzystniej było zastosować niższą temperaturę i wymuszony obieg powietrza, a czas suszenia wyznaczyć, zakładając określoną wilgotność końcową. Nie wzięto również pod uwagę przemian skrobi (kleikowania) w warunkach wysokiej wilgotności i temperatury. Powstający żel skrobiowy może zatykać pory i utrudniać odparowanie fazy płynnej.

Dla jakości produktu suszonego ważna jest temperatura materiału suszonego będąca efektem wypadkowym pomiędzy ciepłem przejętym od powietrza suszącego a zużytym na

odparowanie wody. Szkoda, że parametr ten nie był monitorowany, bo to temperatura materiału suszonego, a nie powietrza suszącego, jest bardziej istotna dla kształtowania cech produktu suszonego.

Podając procedurę przygotowania mas podano ciśnienie wstrzykiwania jej w przestrzeń pierścienia równe 200 psi. Nie wyjaśniono, skąd taka wartość. Poza tym, należało użyć jednostek układu SI.

Doktorantka nieprawidłowo używa określenia „gęstość” jako parametru reologicznego. Gęstość to masa właściwa. W stosunku do cieczy nieniutonowskich powinno się używać określenia „konsystencja”. Podobnie lepkość to pojęcie zastrzeżone do cieczy niutonowskich. W pracy należało używać pojęcia lepkość pozorna.

Wydaje się, że analiza termogramów jest niewłaściwa. W badanych masach brak jest składników wpływających na podwyższenie temperatury wrzenia wody. Woda odparowuje zatem w temperaturze rzędu 100°C, a siły wiązania wody przez żele żelowe nie są tak wysokie, aby dwukrotnie zwiększyć temperaturę wrzenia. Wiązania fizyczne są dość słabe, a wzrost temperatury wrzenia do 200 do 270 °C wymagałby ciśnienia w zakresie 1,50 do 5,5 MPa.

Na stronie 166 autorka pisze o korelacji między wynikami testu twardości a wartością modułu Younga, mimo, że nie sprawdzano, czy korelacja taka istnieje

Analizując profilometry nie wyjaśniono, na jakiej podstawie stwierdzono, że próbki z niższą zawartością gumy ksantanowej mają strukturę mniej chropowatą.

Nieprawdziwe jest stwierdzenie, że próbki są mniej podatne na zakażenia dzięki zawartości etanolu w formulacji wyjściowej. Niewątpliwie mogą zawierać mniej drobnoustrojów bezpośrednio po suszeniu. Ale etanol w czasie suszenia odparowuje i nie zabezpiecza już suszonej wypraski przed działaniem drobnoustrojów. Aktywność wody poniżej 0,6 nie zabezpiecza przed reakcjami enzymatycznymi, które mogą w wypraskach zachodzić, np. rozkładając skrobię. Powszechnie, skrobia stanowi dobrą pożywkę dla drobnoustrojów, dlatego w przypadku zastosowanie skrobi niezwykle ważne jest monitorowanie czystości mikrobiologicznej w czasie przechowywania.

W pracy nie zastosowano żadnych metod statystycznych, mimo, że np., wiele wartości było wyznaczanych w kilku powtórzeniach. Bez wyznaczenia grup jednorodnych nie można stwierdzić, czy przedstawione wartości (prawdopodobnie średnie arytmetyczne) różnią się między sobą istotnie czy nie. Np. nie można bez analizy statystycznej stwierdzić, że gramatura wyprasek po sprasowaniu i po suszeniu różni się między sobą, czy nie. To samo dotyczy wilgotności próbek i innych porównywanych wartości (rozdz. 20.2.1.)

Ilość pochłoniętego n-oktanolu przy określeniu właściwości lipofilowych powinna być wyrażona w objętości względem masy lub objętości wypraski, zwłaszcza, że, jak pisze Doktorantka, rozrzut gramatury wyprasek po prasowaniu wynosił nawet 4 g, przy średniej gramaturze ok 8 g

Podczas czytania pracy nasunęły się jeszcze dodatkowo pytania, które formułuję poniżej.

Pytania merytoryczne

- Proszę wyjaśnić, na jakich założeniach oparto proces powiększenia skali produkcji ze skali laboratoryjnej do przemysłowej przy przygotowaniu masy proszkowej i zawiesiny kosmetycznej w aspekcie zastosowanych aparatów i parametrów?
- Proszę wyjaśnić, dlaczego wypraski otrzymane w warunkach przemysłowych zostały podzielone na dwie nierówne partie (10 i 50 szt). Zmieniając 5-krotnie załadunek suszarki zmienia się drastycznie warunki procesu suszenia (większa wilgotność powietrza suszącego oznacza mniejszą siłę napędowa procesu suszenia). Zatem stosując ten sam czas suszenia, niezależnie od wielkości załadunku, a tym samym parametry powietrza suszącego, wiadomym było, że otrzyma się materiał istotnie różniący się zawartością wody.
- Ubytek masy monitorowany podczas suszenia zdefiniowano wzorem 12 (rozdz. 11.14). Ubytek ten określono również wilgotnością względną. Na podstawie składu formułacji przemysłowej, w masie formułacji fazę płynną lotną w temperaturze 100°C i niższej stanowią woda i etanol, których udział sumaryczny jest ok. 34%. Jak zatem możliwe jest, aby wilgotność względna po suszeniu czy ubytek masy w czasie suszenia były 40% (lab), czy 35% (P10)?
- Proszę o odpowiedź, czy wyniki uzyskane w pracy są wystarczające do wdrożenia innowacyjnego produktu na dużą skalę?

6. Ocena końcowa

Recenzowana przeze mnie praca mgr inż. Magdaleny Beaty Nalepy pt. „Opracowanie technologii otrzymywania kosmetycznych produktów proszkowych o zwiększonej twardości” stanowi samodzielne rozwiązanie problemu badawczego, wynikającego z konkretnych problemów technologicznych, występujących podczas produkcji kosmetyków proszkowych. Podejmuje zagadnienia istotne dla rozumienia zjawisk procesowych, istotne dla świadomego projektowania produktów na potrzeby praktyki przemysłowej. Problemy te i zagadnienia nie znajdują miejsca w literaturze tematu, gdyż obejmują często nieopatentowaną wiedzę techniczną stanowiącą tajemnicę przedsiębiorstwa. Szeroki zakres pracy, zastosowane nowoczesne techniki pomiarowe i analizy uzyskanych wyników powodują, że praca ta jest dobrym materiałem, inspirującym do dalszych prac. Wskazuje jednocześnie na pozytywne efekty wykorzystania nauki w praktyce przemysłowej. Na szczególne podkreślenie zasługuje praktyczny rezultat uzyskanych wyników w postaci gotowej do wdrożenia technologii,

Zgłoszone do pracy uwagi mają charakter dyskusyjny, służą uporządkowaniu pewnych zagadnień i zasygnalizowaniu aspektów wartych rozważenia.

Stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska pt. „Opracowanie technologii otrzymywania kosmetycznych produktów proszkowych o zwiększonej twardości” spełnia wymagania stawiane tego typu pracom zawarte w Ustawie o tytule naukowym i stopniach naukowych oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14 marca 2003 roku (Dz. U. Nr 65, poz. 595) z późniejszymi zmianami. Wnioskuje o dopuszczenie Pani mgr inż. Magdaleny Beaty Nalepy do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

dr hab. inż. Dorota Nowak

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'D. Nowak', written in a cursive style.