



Politechnika Łódzka

Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska

Łódź, 12 listopada 2024r.

dr hab. inż. Magdalena Orczykowska

Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska

Politechnika Łódzka

93-005 Łódź, ul. Wólczańska 213

Recenzja rozprawy doktorskiej

mgr inż. Olgi Góral

pt.: „Identyfikacja czynników wpływających na niekontrolowaną krystalizację chemicznych filtrów/stabilizatorów UV w formulacjach kosmetycznych oraz opracowanie inhibitorów dla wybranych układów”

Promotor pracy: dr hab. inż. Anna Krztoń-Maziopa, prof. PW

1. Podstawa prawna sporządzenia recenzji

Podstawą opracowania recenzji jest pismo Przewodniczącego Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Warszawskiej p. prof. dr hab. inż. Tomasza Sosnowskiego z dnia 23 września 2024r. informującego, że Rada Dyscypliny w dniu 17 września 2024r. uchwala RNDICH.9-9.2024 powołała mnie na recenzenta w postępowaniu w sprawie nadania stopnia doktora mgr inż. Oldze Góral w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych, dyscyplina inżynieria chemiczna. Dokumentację otrzymałam 30 września 2024r.

2. Ogólna charakterystyka rozprawy doktorskiej

Kluczowym aspektem projektowania nowych technologii produkcji jest ciągłe dążenie do innowacji, które obejmuje nie tylko rozwijanie nowych produktów, ale również optymalizację procesów produkcyjnych. Dotyczy to praktycznie wszystkich dziedzin życia człowieka, w tym również tych, które związane są ze stosowaniem produktów kosmetycznych. Innowacyjne technologie, jak i wykorzystanie całkiem nowych surowców prowadzi do powstania kosmetyków o bardzo szerokiej gamie zastosowań. Jednak opracowując formułę nowego kosmetyku, skupiamy się przede wszystkim na funkcji, jaką ma on pełnić (działanie nawilżające, czy też oczyszczające) oraz bezpieczeństwie stosowania (brak działania drażniącego na skórę, odpowiednia czystość mikrobiologiczna i chemiczna). Rosnące koszty produkcji oraz złożoność procesu produkcyjnego wymagają jednak od nas projektowania takich kosmetyków, które łączą w sobie wiele różnych funkcji, czyli tzw. kosmetyków hybrydowych. Mając na uwadze troskę o zdrowie człowieka, jedną ze szczególnie istotnych funkcji, jaką powinny pełnić nowo projektowane kosmetyki jest ochrona przed promieniowaniem słonecznym. Kremy z filtrami UV i blokery słoneczne nie tylko chronią przed przedwczesnym starzeniem się, ale również zmniejszają ryzyko oparzenia słonecznego i wystąpienia raka skóry. Zaś wartość współczynnika ochrony przeciwsłonecznej SPF podana na opakowaniu kosmetyku pokazuje nam czas, o jaką dany krem przedłuża własną ochronę słoneczną skóry.

Recenzowana praca doktorska bardzo dobrze wpisuje się w trend badań nad zupełnie nowymi rodzajami kosmetyków - kosmetykami hybrydowymi, które łączą w sobie wielofunkcyjność w postaci działania nawilżającego oraz pielęgnującego, a przede wszystkim ochrony naszej skóry przed szkodliwym działaniem promieniowania słonecznego.

W swojej pracy Doktorantka, mgr inż. Olga Góral podjęła się próby przygotowania receptur bezwodnego fluidu do makijażu z wysokim faktorem przeciwsłonecznym SPF50, w których problem rekrystalizacji organicznych filtrów przeciwsłonecznych nie będzie występował bądź też jego pojawienie się będzie znacznie opóźnione, czyli będzie wykraczało poza standardowy „czas życia produktu na rynku” wynoszący 37 miesięcy. W mojej opinii to bardzo ważne badania, gdyż pozwolą nam na poznanie wytrąceń krystalicznych pojawiających się w bezwodnych masach fluidowych zawierających filtry przeciwsłoneczne.

Formułując cele swojej pracy, Doktorantka postawiła przed sobą również trudne zadanie identyfikacji czynników sprzyjających krystalizacji filtrów w masie kosmetycznej, a także określenie mechanizmu ich powstawania.

Zakres pracy obejmował kilka etapów:

- analizę produkcyjnych mas kosmetycznych, w których w trakcie przeprowadzonych testów starzeniowych pojawiały się wady w postaci wykwitów krystalicznych,
- wyizolowanie kryształów z mas kosmetycznych oraz poddanie ich badaniom dyfrakcyjnym, spektroskopowym (spektroskopia w podczerwieni i spektroskopia Ramana), jak również mikroskopowym (skaningowa mikroskopia elektronowa z mikrosondą EDS, umożliwiającą dodatkowo identyfikację składu chemicznego wyizolowanych kryształitów),
- badania termiczne z wykorzystaniem różnicowej kalorymetrii skaningowej w celu zbadania przemian fazowych i określenia temperatur charakterystycznych dla krystalizujących substancji,
- przygotowanie mas kosmetycznych wolnych od problemu krystalizacji filtrów przeciwsłonecznych i poddanie ich testom starzeniowym,
- wytypowanie formułacji kosmetycznych do wdrożenia w skali pół technicznej z poziomu laboratorium R&D (Research and Development),
- określenie wpływu zastosowanych modyfikacji receptury bazowej na właściwości aplikacyjne mas kosmetycznych poprzez przeprowadzenie badań reologicznych zarówno prób laboratoryjnych, jak i mas wdrożeniowych.

Przeprowadzone przez Doktorantkę badania pozwoliły stwierdzić, że wykwity krystaliczne w bezwodnych fluidach do makijażu z wysokim faktorem przeciwsłonecznym tworzą się w wyniku kokrystalizacji jednego z organicznych filtrów przeciwsłonecznych wraz z występującymi w masie kosmetycznej woskami. W związku z tym Doktorantka opracowała modyfikację receptury masy fluidowej, która polegała między innymi na wymianie wybranych surowców oraz zmianie proporcji składników w masie fluidowej. Przeprowadzone dodatkowo badania reologiczne tak zmodyfikowanych mas fluidowych pozwoliły stwierdzić Doktorantce, że wprowadzone zmiany wpływają na właściwości reologiczne tych mas, szczególnie poprzez zmianę wartości granicy płynięcia, punktu płynięcia oraz podatności na pełzanie, co z kolei wydaje się szczególnie istotne z punktu widzenia cech użytkowych fluidu jako nowego produktu kosmetycznego. Doktorantka zauważyła również, że właściwości reologiczne mas wdrożeniowych różnią się nieco od odpowiadających im prób laboratoryjnych, co może być wynikiem prowadzenia

procesu technologicznego w zwiększonej skali. Przeprowadzone przez Doktorantkę testy starzeniowe mas wdrożeniowych, w kontrolowanych warunkach temperatury potwierdziły, że masy te nie wykazują tendencji do krystalizacji filtrów przeciwsłonecznych, zaś badania reologiczne wykazały ich stabilność w czasie przez zakładany czas życia produktu na rynku odpowiadający 37 miesiącom.

Bardzo szeroki zakres badań przeprowadzonych przez mgr inż. Olgę Góral zaowocował w rezultacie opracowaniem 10 stabilnych receptur bezwodnych fluidów kosmetycznych, zawierających układ filtrów przeciwsłonecznych, zapewniających wysoki poziom ochrony przed promieniowaniem słonecznym. Doktorantka ściśle określiła modyfikacje receptury bazowej, poprzez wymianę konkretnych składników, które zapobiegają krystalizacji organicznego filtra przeciwsłonecznego, zaproponowała również mechanizm opóźnienia/wyeliminowania krystalizacji tego filtra w bezwodnych, fluidowych masach kosmetycznych, bez uszczerbku dla ich cech użytkowych.

3. Układ recenzowanej rozprawy doktorskiej

Recenzowana praca jest bardzo obszerna, liczy sobie 287 stron, zawiera 231 rysunków oraz 66 tabel, a także streszczenia w języku polskim i angielskim. Układ pracy jest klasyczny. Praca składa się z wprowadzenia oraz dwóch zasadniczych części, a mianowicie części teoretycznej i części doświadczalnej oraz podsumowania, wniosków i spisu literatury zawierającego 159 pozycji. Na końcu pracy Doktorantka zamieściła „Dodatek” zawierający schemat realizacji prób, tabele przedstawiające receptury mas, z których wyizolowano krystality poddawane badaniom, jak również tabelę informującą o zmianach w recepturze sporządzonych prób. „Dodatek” ten zawiera ponadto termogramy z badania DSC oraz wykresy z przeprowadzonego w ramach doświadczenia testu pełzania i powrotu wraz z parametrami wyznaczonymi przy naprężeniu ścinającym wynoszącym 25% i 50% wartości doświadczalnej granicy płynięcia.

Część literaturowa pracy bardzo dobrze koreluje z zakresem przeprowadzonych badań. Szczególną uwagę zwraca omówienie ustawodawstwa dotyczącego substancji chemicznych, które są zaakceptowane do stosowania jako filtry przeciwsłoneczne w produktach kosmetycznych wraz z dozwolonymi maksymalnymi poziomami ich stężenia oraz dopuszczalnymi połączeniami z innymi składnikami receptury. W dalszej części Doktorantka w sposób bardzo wnikliwy przedstawiła działanie filtrów przeciwsłonecznych, zarówno nieorganicznych, jak i organicznych,

możliwości ich łączenia oraz metody fotostabilizacji filtrów UV. Nie pominęła również zagadnień związanych ze stabilnością tych filtrów. Część literaturowa zawiera ponadto omówienie wybranych metod badawczych produktów kosmetycznych, które zostały wykorzystane w części badawczej recenzowanej rozprawy doktorskiej. Część literaturowa pracy jest napisana na poziomie wystarczająco dobrze wprowadzającym czytelnika w tematykę rozprawy.

Część doświadczalna pracy jest niezwykle obszerna i przedstawia analizę uzyskanych wyników z badań przeprowadzonych za pomocą kilku metod analitycznych: skaningowej mikroskopii elektronowej, skaningowej kalorymetrii różnicowej, spektroskopii w podczerwieni, spektroskopii Ramana, dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego oraz wielu testów reologicznych, spośród których należy wymienić tu test pełzania i powrotu, test skoku szybkości ścinania, czy też testy oscylacyjne. Przeprowadzone przez Doktorantkę badania eksperymentalne przy wykorzystaniu wielu metod analitycznych pozwoliły na uzyskanie dodatkowej wiedzy i informacji na temat właściwości sporządzonych przez Nią mas kosmetycznych w postaci bezwodnych fluidów do makijażu z wysokim faktorem przeciwsłonecznym, co uwypuklono w sposób jasny i klarowny w podsumowaniu i wnioskach.

4. Ocena merytoryczna rozprawy doktorskiej

Tematyka pracy doktorskiej jest bardzo interesująca i ważna z punktu widzenia innowacyjnych technologii w zakresie projektowania nowego rodzaju produktów kosmetycznych – kosmetyków hybrydowych. Na szczególną uwagę zwraca fakt troski o zdrowie człowieka poprzez zastosowanie przez Doktorantkę w kosmetykach do makijażu filtrów z wysokim faktorem przeciwsłonecznym.

Recenzowana praca doktorska jest pracą doświadczalno-teoretyczną z przesuniętym punktem ciężkości w kierunku eksperymentu. Praca napisana jest poprawnym językiem, choć Doktorantka nie ustrzegła się wielu błędów edytorskich, czy stylistycznych. Oprócz literówek, zdarzają się skróty językowe lub niedopowiedzenia, wiele do życzenia pozostawia interpunkcja. Są to jednak błędy nie mające absolutnie żadnego wpływu na wartość merytoryczną recenzowanej pracy.

Do najważniejszych osiągnięć pracy – będących elementami nowości naukowej należy zaliczyć:

- opracowanie 10 zmodyfikowanych receptur mas fluidowych z filtrem przeciwsłonecznym o wysokim współczynniku ochrony przeciwsłonecznej,

niewykazujących destabilizacji w określonych warunkach i czasie,

- wdrożenie dwóch mas kosmetycznych w skali półtechnicznej, które charakteryzują się zwiększoną stabilnością produktu, taką jak: ochrona przed utratą koloru, zmiana zapachu i konsystencja oraz korzystnie wpływających na skórę poprzez chociażby wyrównanie kolorytu skóry, czy też działanie przeciwzapalne,
- zidentyfikowanie składu chemicznego krystalitów (kokrystalizacja filtrów organicznych z woskami na zarodku – ziarnie tlenku tytanu i/lub tlenku cynku),
- zaproponowanie mechanizmu krystalizacji filtrów organicznych w masie kosmetycznej,
- zaproponowanie mechanizmu opóźnienia/wyeliminowania krystalizacji organicznego filtra przeciwsłonecznego w bezwodnych, fluidowych masach kosmetycznych.

5. 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:

- str. 16 – Autorka pracy stwierdza, że „promieniowanie UV działa na komórki rozrodcze w warstwie podstawowej naskórka (melanocyty i keranocyty)”, te zaś odpowiedzialne są produkcję barwnika melaniny i procesy keratynizacyjne i nie są komórkami rozrodczymi – traktuję to stwierdzenie jako błąd językowy,
- str. 44 – Doktorantka twierdzi, że „najważniejszymi parametrami reologicznymi są: szybkość ścinania, naprężenie styczne i lepkość” – wg mnie wymienione wielkości są jednymi z najważniejszych, ale pojęć reologicznych, nie zaś parametrów,
- str. 66 – w metodyce badawczej podano, że pomiary realizowano w temp. 33°C, tymczasem w zakresie temperatur od 32°C do 35°C mówi się o umiarkowanej hipotermii. Dlaczego więc wybrano temperaturę z takiego zakresu, a nie temperaturę 37°C, czyli temperaturę bliską temperatury ciała człowieka? Jakie źródło wskazuje na temperaturę 33°C jako temperaturę bliską, ale skóry człowieka? Proszę o komentarz.
- str. 174 – pojawia się tutaj stwierdzenie, że „płyny te są płynami rozrzedzanymi ścinaniem z granicą płynięcia” – skąd to wiadomo, skoro wspomniany zdanie wcześniej spadek lepkości wraz ze wzrostem szybkości ścinania wskazuje jedynie, że są to płyny nienewtonowskie rozrzedzane ścinaniem.

Poproszę o komentarz Doktorantki.

- str. 174 – do opisu krzywych płynięcia uzyskanych w trakcie pomiarów rotacyjnych Doktorantka zastosowała model Herschela-Bulkley'a. Dlaczego tylko ten jeden model, skoro w literaturze przedmiotu wymienionych jest kilka modeli posiadających granicę płynięcia, takich jak: Casson, Bingham, Vocaldo czy Mizrahi-Berk. Jakie było kryterium wyboru tylko modelu Herschela-Bulkley'a?

- str. 175÷177 – Autorka pracy przedstawiła wykresy zależności naprężenia stycznego w funkcji odkształcenia uzyskane w trakcie pomiarów oscylacyjnych, wykorzystując je do doświadczalnego wyznaczenia granicy płynięcia. Jednak zależność ta nie umożliwia wyznaczenia granicy płynięcia, tylko pozwala na określenie wartości granicy plastyczności. Nie jest więc uprawnione porównywanie jej (granicy plastyczności) z granicą płynięcia wyznaczoną z modelu Herschela-Bulkley'a. Są to bowiem dwie zupełnie różne wielkości. Z analogiczną sytuacją mamy do czynienia na str. 194 (rys. 184 i tabela 54), na str. 202 (rys. 194 i 195 oraz tabela 58), a także na str. 216 i 217 (rys. 211 i 212 oraz tabela 63). Proszę o komentarz Doktorantki.

- str. 186 – przy wynikach testu skoku szybkości ścinania zastosowanego do określenia stopnia odbudowy struktury pojawia się następujące stwierdzenie: „stopień odbudowy struktury jest większy od 100%” – w pracy wniosek ten jest tłumaczony przez Doktorantkę jako wolniejsze porządkowanie się składników takich jak woski. Pytanie: czy rzeczywiście wolniejsze, skoro struktura odbudowuje się w ponad 100% po czasie 80s, może dochodzi do przeorganizowania lub nadbudowy tej struktury? Co ciekawe, kolejny wniosek – w tym samy akapicie – podaje, że wysoki stopień odbudowy struktury w 90% po 80s wskazuje na szybką regenerację materiału. Wynika z tego, że po czasie 80s odbudowa struktury w 90% jest szybkim procesem, zaś odbudowa struktury w 100% po tym samym czasie jest wolnym procesem. Proszę Doktorantkę o wyjaśnienie.

- str. 216 – brak komentarza do wyników przedstawionych w tabeli 62, stwierdzenie o wzroście wartości granicy płynięcia próbek poddanych starzeniu, wydaje się niewystarczające. Proszę o wyjaśnienie, dlaczego tak się dzieje?

- str. 228 – brak komentarza odnoszącego się do zmian modułu lepkości zespolonej próbek poddanych cyklicznym testom temperaturowym. Z czego wynikają te zmiany wg Autorki pracy?

- str. 237 – jednym z wymienionych osiągnięć w pracy badawczej Doktorantki w ramach doktoratu wdrożeniowego jest stworzenie bazy wzorcowych danych reologicznych, FT-IR, XRD, DSC i Ramana dla przebadanych mas fluidowych. W recenzowanej pracy nie znalazłam jednak opisu odnoszącego się do takiej bazy.
- str. 259 – w tabeli D-5 podano, że dwa razy wykonano próbę zgodną z kartą technologiczną, to pr.1 i pr. 1.1. Z tabeli tej wynika, że czas zaobserwowanych zmian to raz 60 dni (pr.1), a raz 30 dni (pr.1.1). Poproszę o wyjaśnienie, co jest przyczyną tych różnic.

6. Podsumowanie i wniosek końcowy

Praca doktorska mgr inż. Olgi Góral zrealizowana została w ramach programu „Doktorat wdrożeniowy” i dotyczy badań odnoszących się do projektowania hybrydowych produktów kosmetycznych zawierających filtry przeciwsłoneczne. Praca mieści się w pełni w dyscyplinie naukowej inżynieria chemiczna, a jej treść łączy aspekty naukowe z bardziej praktyczną analizą wynikającą z potrzeb zaistnienia na rynku nowej generacji kosmetyków. Autorka w systematyczny sposób zaprojektowała i przeprowadziła szeroki zakres badań, które poprzez dobór odpowiedniej metodyki badawczej, pozwoliły Jej osiągnąć cel i zrealizować zakres pracy. Doktorantka uzyskała również efekt użyteczny, ponieważ otrzymane wyniki badań pozwalają opóźnić bądź wyeliminować krystalizację organicznego filtra przeciwsłonecznego w bezwodnych fluidach kosmetycznych. Pomyślnie zakończona realizacja pracy wymagała opanowania wiedzy teoretycznej, metodycznego prowadzenia doświadczenia przy użyciu poprawnie dobranych metod analitycznych oraz umiejętności prowadzenia pracy naukowo-technologicznej, a co najważniejsze formułowania właściwych wniosków.

Reasumując, stwierdzam, że recenzowana praca spełnia warunki stawiane rozprawom doktorskim, o których jest mowa w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. z 2023r., poz. 742). W związku z tym, stawiam wniosek do Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Warszawskiej o jej przyjęcie i dopuszczenie mgr inż. Olgi Góral do publicznej obrony.

A. Orzechowska