

Warszawa, 27.01.2022 r.

dr hab. inż. Dorota Nowak

Katedra Inżynierii Żywności i Organizacji Produkcji

Instytut Nauk o Żywności SGGW w Warszawie

## **R e c e n z j a**

pracy doktorskiej **mgr inż. Anny Laudańskiej-Maj**

pt. **„Wpływ wybranych surowców kosmetycznych na strukturę wewnętrzną i stabilność pomadek sztyftowych”**

wykonanej na Wydziale Chemicznym

Politechniki Warszawskiej

pod kierunkiem dr hab. inż. Agnieszki Gadomskiej -Gajadhur

Obecnie, praktycznie w każdej gałęzi przemysłu obserwowane są intensywne działania zmierzające do wdrożenia na rynek nowych produktów. Nowe produkty stały się jednym z podstawowych narzędzi konkurencyjności przedsiębiorstw między sobą i zdobywania nowych rynków i konsumentów. Wraz z liczbą proponowanych konsumentom nowości, zmienia się sposób podejścia do ich opracowywania. Przez wiele lat nowe produkty czy technologie były opracowywane głównie w sposób empiryczny, metodą prób i błędów, wykorzystując wiedzę, doświadczenie, a często również intuicję technologów czy pracowników. Obecnie coraz częściej nowe oferty rynkowe są efektem świadomego projektowania produktu odpowiadającego na ściśle zdefiniowane potrzeby określonej grupy konsumentów. Jednocześnie, mając duży wybór, konsumenci zwracają dużą uwagę na wysoką jakość i to właśnie jakość decyduje o podjęciu decyzji o zakupie. Projektowanie produktu lub jego specyficznych cech wymaga bardzo dużej wiedzy o funkcji poszczególnych składników recepturowych na kształtowanie cech jakościowych finalnego produktu, ale również o wzajemnych interakcjach poszczególnych składników między sobą. Projektowanie produktu wymaga rozumienia procesu i możliwych oddziaływań składników między sobą czy wpływu procesu/parametrów procesu na te oddziaływania.

Doktorantka podjęła badania dotyczące wpływu rodzaju składników recepturowych szminki na jej właściwości reologiczne, właściwości fizykochemiczne czy strukturę. Uzyskane wyniki były przełożone na cechy użytkowe oraz ich zmiany w trakcie okresu przechowywania.

Tym samym, zgromadziła dużą wiedzę umożliwiającą projektowanie właściwości nowego produktu i świadome kształtowanie jego cech użytkowych. Dlatego podjęcie przez Doktorantkę tych badań uważam za w pełni uzasadnione, a ich poznawczy charakter jest niepodważalny.

Recenzowana praca obejmuje 268 stron maszynopisu. Podział pracy na rozdziały jest typowy dla tego typu dysertacji oraz w konsekwentny i logiczny sposób prezentuje wyniki wykonanych doświadczeń. W części metodycznej i badawczej zamieszczono bogatą dokumentację zrealizowanych eksperymentów i uzyskanych wyników w postaci 66 tabel oraz 132 rysunków. Stanowi to wiarygodne potwierdzenie rezultatów i jednocześnie umożliwia ich omówienie, przeprowadzenie dyskusji oraz wnioskowanie. Dodatkowo, w części teoretycznej Autorka przedstawiła 40 rysunków pochodzących ze źródeł literaturowych.

Pod względem formalnym praca nie budzi żadnych zastrzeżeń. W pracy cytowanych jest 194 pozycji literatury, z czego około 70% pochodzi z ostatnich dziesięciu lat. Prezentacja wyników, a także ich dyskusja są przedstawione w sposób prosty i logiczny. Na uwagę zasługują liczne ich odniesienia do praktyki przemysłowej

We wprowadzeniu Autorka zwraca uwagę na kilka istotnych problemów pojawiających się w trakcie dystrybucji i przechowywania szminek, z których najważniejsze to synereza (pocenie się powierzchni sztyftu) oraz wykwit lipidowy. Stanowią one defekty często dyskwalifikujące produkt w oczach konsumentów. Autorka posiadająca duże doświadczenie zawodowe dotyczące procesu wytwarzania szminek, podejmując pracę badawczą zdecydowała o zgłębieniu i próbie teoretycznego wyjaśnienia roli poszczególnych składników stosowanych w recepturach, na tworzenie pożądanej struktury oraz stabilności produktu w czasie. I te właśnie zagadnienia złożyły się na wybór tematu pracy doktorskiej będącej, w założeniu, pracą wdrożeniową. Tu warto podkreślić, że w mojej opinii, badania naukowe, wykorzystujące nowoczesną aparaturę badawczą oraz pozwalające wyjaśnić i zrozumieć występujące podczas produkcji zjawiska i wykorzystanie ich w praktyce przemysłowej, mają szczególną wartość.

Doktorantka sformułowała cel pracy dość mało precyzyjnie, pisząc, że: „Celem pracy (...) jest zahamowanie i zmniejszenie liczby powstających defektów...” realizacja tak sformułowanego celu wymagała by innych narzędzi i badań, aby go zrealizować. Uważam, że należało jasno wskazać, że celem pracy jest wyjaśnienie roli poszczególnych składników recepturowych w tworzeniu struktury szminki oraz opracowanie technologii pozwalającej na

minimalizację liczby defektów pojawiających się w okresie dystrybucji i użytkowania. Sformułowanie doktorantki można jednak uznać za skrót myślowy, do czego uprawniają przedstawione hipotezy badawcze, już precyzyjnie wskazujące na postawione zadania. Zatem doktorantka sformułowała 4 hipotezy badawcze dotyczące pozytywnej roli wosków w kształtowaniu struktury szminki i jej stabilności, wpływu surfaktantów o niskiej wartości HLB na stabilność struktury, pozytywnego efektu na stabilność formulacji dodatku związków chemicznych o strukturze cząsteczkowej podobnej do struktury wosków oraz roli w tworzeniu stabilnej struktury kształtu i właściwości powierzchniowych wypełniaczy. Hipotezy te precyzyjnie określają zadania badawcze, które postawiła sobie Doktorantka i korelują z dalszą częścią rozprawy.

Część teoretyczna pracy stanowi około 30% rozprawy doktorskiej i w 12 rozdziałach zawarła omówienie najważniejszych zagadnień, dotyczących problematyki rozprawy. Doktorantka przedstawiła rynek kosmetyków, uzasadniając tym samym skalę i powszechność problemu defektów stanowiących tematykę rozprawy oraz zdefiniowała podmiot badań – szminkę. W rozdziale 4 szeroko omówiła poszczególne grupy składników recepturowych (woski, oleje, pigmenty, wypełniacze i dodatki) używanych do produkcji szminek. Opisała ich rolę w tworzeniu struktury, właściwości, wzajemne interakcje, wykazując tym samym, że szminka stanowi skomplikowany, wielofazowy i wieloskładnikowy (do 30 składników) układ. W rozdziale 5 Doktorantka przedstawiła technologię produkcji szminki w warunkach przemysłowych. Wskazała na operacje jednostkowe, które są krytyczne dla stabilności struktury szminki i sformułowała zalecenia dotyczące optymalnych warunków danej operacji, co oceniam wysoko. Ma to duży wymiar praktyczny, ale jednocześnie stanowi wyjaśnienie, jak formuła reaguje na określone warunki. W rozdziale 6 opisane zostały zjawiska krystalizacji i żelowania lipidów, rozdział 7 dotyczy krystalizacji produktów lipidowych, w którym omówiono podstawy teoretyczne krystalizacji, z kolei rozdział 8 podejmuje problemy wpływu poszczególnych składników na przebieg krystalizacji, rozdział 9 dotyczy parametrów krystalizacji. Podobnie w rozdziale 10, dotyczącym warunków występowania synerезy, i 11-tym – dotyczącym problemu kwitnienia czekolady, omawiane są zagadnienia związane z krystalizacją i żelowaniem lipidów. Uważam za niepotrzebne tak mocne rozdrabnianie struktury. Wszystkie zagadnienia związane bezpośrednio czy pośrednio z procesem krystalizacji czy żelowania, a przedstawione w rozdziałach 6 do 11 powinny stanowić jeden rozdział, podzielony na właściwe podrozdziały. Zgłaszam swoje zastrzeżenie do użycia

określenia „gęstość” matrycy (podrozdział 10.1). Doktorantka wprowadziła je w cudzysłów, jednak nie wyjaśnia sensu tego określenia, które ma wymiar potoczny. Prawdopodobnie chodziło tu o określenie reologiczne dotyczące konsystencji lub lepkości pozornej, jako że określenia „lepkość” zastrzeżone jest do cieczy niutonowskich, podczas gdy szminka to ciało nieniutonowskie. W przeglądzie literatury zabrakło mi zagadnień czy wyników badań zamieszczonych w literaturze, związanych z reologią masy szminkowej w stanie płynnym. Jej konsystencja jako miara oporu przemieszczania się cząsteczek stanowiących składniki masy, w temperaturze powyżej zastygnięcia, determinuje ruch masy, stąd wydaje się niezmiernie ważna podczas krystalizacji, zarówno dla tworzenia jak i wzrostu kryształów.

Bardzo dobrze oceniam zamieszczenie na zakończenie części teoretycznej podsumowania (rozdział 13), a przede wszystkim wniosków wynikających z dokonanego przeglądu literatury. Niestety, w nielicznych rozprawach doktorskich jest umieszczany ten istotny element, a więc tym bardziej jest to godne podkreślenia.

Kolejna część pracy to Część eksperymentalna składająca się z trzech rozdziałów (14, 15, 16) opisujących materiały użyte w badaniach (rozdz. 14), metody technologiczne (Procedury wytwarzania szminek – rozdz. 15) oraz metody analityczne (rozdz. 16). Rozdział 15 jest mało przejrzysty, ponieważ przedstawia receptury i sposoby wytwarzania, które są w dużych fragmentach identyczne. Brak uwypuklenia różnic pomiędzy poszczególnymi formułacjami utrudnia ich śledzenie. Omawiając metody analityczne nie podano przy niektórych opisach miejsca/institucji, w której prowadzone były badania. Natomiast na podkreślenie zasługuje fakt wykorzystanie bardzo nowoczesnych i zaawansowanych technik analitycznych, jakimi są: szeroko kąтова rengenografia strukturalna, rengenografia strukturalna, scanningowa kalorymetria scanningowa, mikroskopia i skaningowa mikroskopia elektronowa, mikrotomografia rentgenowska. Techniki te pozwalają na wielowymiarową analizę struktury i zostały bardzo właściwie dobrane do zaplanowanych zadań badawczych. Aparaty wykorzystywane do przeprowadzenia badań stanowią wyposażenie naukowe różnych instytucji naukowo-badawczych, co świadczy o ważnej umiejętności współpracy z różnymi zespołami badawczymi.

W pracy nie zastosowano żadnych metod statystycznych, mimo, że np., kąt zwilżania był wykonany w trzech powtórzeniach, podobnie jak test łamania. Bez wyznaczenia grup jednorodnych nie można stwierdzić, czy przedstawione wartości (prawdopodobnie średnie arytmetyczne) różnią się między sobą istotnie czy nie (np. rys. 53,67, 74 .79),

Część badawcza, w pierwszej kolejności dotyczyła charakterystyki wytypowanej próby 0. W podrozdz 17.1, jak wynika z tytułu, należało się spodziewać wyników badań wpływu parametrów chłodzenia na występowanie zjawiska synerzy. Jednak treść podrozdziału nie odpowiada jego zawartości. Zmieniając temperaturę formy, zmieniano szybkość chłodzenia, jednak porównanie otrzymanych materiałów powinno się odbyć w tej samej temperaturze. Inaczej mamy dwie zmienne niezależne i trudno wnioskować, którą zmienną jest wywołany obserwowany efekt. Rozdział 17.2 Niepotrzebnie zawiera powtórzenia (dokładne) treści zawartej w metodyce (podrozdz. 16.10). Analizując zmiany krystaliczności szminki – próby odniesienia (podrozdz. 17.4) autorka tłumaczy obserwowane zależności poprzez zmiany amorficzności i krystaliczności, nie uwzględniając obecności fazy ciekłej, która, prawdopodobnie, może dawać sygnał podobny do ciała amorficznego.

Kolejny etap badań dotyczył wpływu składników szminki na jej strukturę. Dokonano zmiany składników fazy woskowej Podrozdz 19.1 – uzyskując 4 warianty materiału badawczego, następnie fazy olejowej podrozdz 19.2 – 2 warianty, które dodatkowo badano z dodatkiem lecytyny lub bez. Wszystkie wymienione warianty badane były przy zastosowaniu DSC. Określając wpływ lecytyny na strukturę krystaliczną, użyto 3 rodzaje lecytyny, różniące się pochodzeniem, a więc i składem chemicznym. Przeprowadzono badania stabilności tych szminek z dodatkiem lecytyny, kąta zwilżenia dla określenia właściwości powierzchniowych, wykonano obrazy za pomocą mikrotomografii rentgenowskiej, DSC, test łamania, metodą dyfrakcji rentgenowskiej, mikroskopii, przeprowadzono badania reologiczne. Podobny zakres badań przeprowadzono dla szminek z dodatkiem pochodnych stearynowych, polisacharydów, glinki hektorytowej, mikrowypełniaczy i 20 składników o właściwościach emulgujących (rozdz 20 do 26). Uzyskane rezultaty zostały zobrazowane za pomocą termogramów, zdjęć mikroskopowych dotyczących zarówno struktury powierzchni jak i przełomów, wykresów, obrazów przedstawiających strukturę wewnętrzną, które pozwoliły na śledzenie procesu krystalizacji na różnych etapach „życia” produktu. Uważam za bardzo wartościowe, o dużym znaczeniu praktycznym, zestawienie przemian obserwowanych w strukturze sztyftu z przebiegiem termogramów z DSC (Tabela 17). Uzyskane przez Doktorantkę wyniki pozwoliły na określenie najkorzystniejszej temperatury formy, do której wylewana jest masa szminkowa – 5°C. Udało się potwierdzić kompatybilność poszczególnych składników jako kluczową cechę warunkującą stabilność produktu w czasie oraz ograniczenie zjawiska synerzy.

Całość rozprawy zamyka część Podsumowanie i wnioski". Przedstawiono w niej, w sposób przejrzysty, najważniejsze spostrzeżenia i wnioski, wynikające z analizy wyników przeprowadzonych doświadczeń.

Za największe osiągnięcie Doktorantki, o najwyższym znaczeniu praktycznym, uważam następujące rezultaty:

- Uzyskanie pozytywnych efektów związanych z wprowadzeniem lecytyny jako składnika recepturowego i określenie najkorzystniejszego, dla struktury i stabilności sztyftu, stężenia wynoszącego 2%;
- Wytypowanie sześciu najbardziej korzystnych dla jakości szminki, emulgatorów;
- Stwierdzenie braku bezpośredniej zależności pomiędzy wartością HLB emulgatora a jakością szminki oraz zwrócenie uwagi na istotną rolę struktury cząsteczki emulgatora, w tym długości ogona, wielkości głowy i zdolności tworzenia przez nią wiązań wodorowych;

Znaczenie to zostało potwierdzone wykorzystaniem tych wyników do opracowania technologii nowych formułacji, które zostały wyprodukowane i wypuszczone na rynek w postaci dwóch nowych produktów: konturówki do oczu i korektora do twarzy w formie sztyftu.

Biorąc pod uwagę cel i zakres pracy, stosowane metody, sposób przedstawienia i interpretacji wyników oraz wnioski uważam, że praca pt. „Wpływ wybranych surowców kosmetycznych na strukturę wewnętrzną i stabilność pomadek sztyftowych” została wykonana zgodnie z zasadami realizacji pracy naukowej i pod względem merytorycznym nie budzi zastrzeżeń.

W czasie czytania pracy nasunęły mi się pewne uwagi szczegółowe i pytania, które wymieniam poniżej:

1. W metodyce (podrozdz. 16.6 ) opisującej pomiary DSC podano, że zastosowano prędkość wzrostu/spadku temperatury wynoszącą 20°C/minutę. Jest to bardzo duża wartość, zwłaszcza biorąc pod uwagę silną zależność występujących przemian od temperatury i konsystencję badanego materiału, wpływającą na ruch ciepła i masy. Stąd pytanie, czy w jakiś sposób dobierano prędkość zmian temperatury do rodzaju materiału, zwłaszcza, że w części literaturowej pominięto zagadnienia wpływu szybkości grzania/chłodzenia na uzyskane termogramy.
2. Z opisu metodyki pomiarów reologicznych (podrozdz. 16.5 ) wynika, że pomiary lepkości pozornej metodą płytka-płytką wykonano tylko podczas chłodzenia materiału od 90 do 20°C, co odzwierciedlało proces zastygania. Zastosowano szybkość chłodzenia

- wynoszącą 5°C/minutę. Dlaczego wybrano tak dużą szybkość zmian temperatury? Czy można założyć, że przy tak dużej szybkości w momencie pomiaru próbka była w stanie równowagi termodynamicznej? Czy nie rozważano testów również przy grzaniu i ponownym cyklu chłodzenia/grzania. Można by było stwierdzić, czy istnieje histereza oraz określić „historię” materiału, którą można by skorelować z wynikami z testów DSC.
3. Jakie było uzasadnienie wyboru temperatury form metalowych podczas zastygania: 5, 25 i 50°C (podrozdz. 17.1) zakładając, że zamiarem było uzyskanie szminki w stanie stałym?
  4. Z metodyki nie wynika, na jakiej zasadzie ustalano, że materiał uległ zestaleniu. Czy była mierzona temperatura w rdzeniu sztyftu? Czy brano pod uwagę rozkład temperatury w materiale podczas chłodzenia i czy proces chłodzenia był przerywany w stanie ustalonym czy nieustalonym?
  5. W rozdziale 17.4, analizując zmiany krystaliczności szminki stwierdzono cyt; „... obserwujemy zarówno wzrost fazy amorficznej jak i wyraźny wzrost krystaliczności próbki.” Warto było spróbować wyjaśnić zjawiska, które mogły prowadzić do wzrostu amorficzności. Należało również spróbować zdefiniować znaczenie pojęć: wzrost fazy amorficznej i wzrost krystaliczności.
  6. Badania XRD wykazały większą krystaliczność próbek z lecytyną, świeżych, w stosunku do próbek po kilkunastu dniach przechowywania (podrozdz. 20.8). Należy podjąć próbę wyjaśnienia tego zjawiska lub zweryfikować stwierdzenie.
  7. Brak jest jednej krzywej na rys. 91.
  8. W podsumowaniu, w części dotyczącej wpływu lecytyny na właściwości sztyftu, stwierdzono, że dzięki lecytynie kosmetyk lepiej się aplikuje i jest trwalszy na ustach. Stwierdzenie to nie ma odzwierciedlenia w przeprowadzonych badaniach.
  9. W pracy można znaleźć uchybienia natury językowej i edytorskiej, co dotyczy m.in. używania zwrotów potocznych, przykładowo: „twardszy”, „mocniejszy”, bardziej gęsty jako określenia struktury. W wielu miejscach brak przecinków, co utrudnia czytanie pracy.

### **Podsumowanie**

Recenzowana przeze mnie praca mgr inż. Anny Laudańskiej-Maj pt. „Wpływ wybranych surowców kosmetycznych na strukturę wewnętrzną i stabilność pomadek sztyftowych” stanowi samodzielne rozwiązanie problemu badawczego, wynikającego z konkretnych problemów technologicznych, których efektem są wady produkty obniżające jego ocenę wśród konsumentów. 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 techniki pomiarowe i analizy uzyskanych wyników powodują, że praca ta

jest dobrym materiałem, inspirującym do dalszych prac. Pokazuje jednocześnie na pozytywne efekty wykorzystania nauki w praktyce przemysłowej.

Zgłoszone do pracy uwagi mają charakter dyskusyjny, służą uporządkowaniu pewnych zagadnień i zasygnalizowaniu aspektów wartych rozważenia. Stwierdzam, że praca pt. „Wpływ wybranych surowców kosmetycznych na strukturę wewnętrzną i stabilność pomadek sztyftowych”, spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim. Stawiam wniosek o dopuszczenie jej Autorki, mgr inż. Anny Laudańskiej-Maj do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Dorota Nowak