

Warszawa, 14.11.2024 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. Olgi Góral

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

wykonanej na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej
pod kierunkiem dr hab. inż. Anny Krztoń-Maziopy, prof. Uczelni

1. Podstawa wykonania recenzji

Podstawa prawna: zgodna ze stanem prawnym, określonym w Ustawie z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2024 r. poz. 1571). Recenzja została sporządzona na zlecenie Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Chemiczna z dnia 17 września 2024 r. uchwałą RNDICH 9-8.2024 reprezentowaną przez Przewodniczącego 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, krystalizacja, 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. Olgi Góral pt. „Identyfikacja czynników wpływających na niekontrolowaną krystalizację chemicznych filtrów/stabilizatorów UV w formulacjach kosmetycznych oraz opracowanie inhibitorów dla wybranych układów” wykonana została na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej, pod kierunkiem dr hab. inż. Anny

Krztoń-Maziopy, prof. Uczelni. Została zrealizowana w ramach programu „Doktorat wdrożeniowy” współfinansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego (DWD/3/18/2019).

Celem pracy było opracowanie nowych formułacji mas stanowiących fluid kosmetyczny i zawierających filtry przeciwsłoneczne. Bazę wyjściową stanowił produkt, który wykazuje destabilizację w postaci wytrąconych kryształów. Założono, że nowe formułacje, wyprodukowane również w skali półtechnicznej, powinny być stabilne zarówno pod względem reologicznym, jak i pod względem struktury.

Dla osiągnięcia zamierzonego celu sporządzono ponad 100 formułacji, stanowiących modyfikacje w stosunku do masy przygotowanej zgodnie z kartą technologiczną Producenta. Polegały one na dodatku, eliminacji, wymianie poszczególnych składników lub zmianie proporcji pomiędzy nimi. Podstawą dokonywanych modyfikacji były obserwacje oraz wyniki bardzo zaawansowanych analiz surowców, mas oraz krystalitów powstających podczas starzenia. Wykorzystano metody spektroskopii w podczerwieni (FT-IR), spektroskopię Ramana, dyfrakcję rentgenowską (XRD), skaningową kalorymetrię różnicową (DSC), mikroskopię optyczną i skaningowa mikroskopię elektronową (SEM), a także badania reologiczne. 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 Inżynieryjno -Technicznych w dyscyplinie Inżynieria Chemiczna

3. Układ i zawartość rozprawy

Recenzowana rozprawa obejmuje ogółem 287 stron maszynopisu komputerowego, zawierającego w sumie 249 rycin (231 w części głównej oraz 18 w dodatku), 78 tabel (65 plus 13 w dodatku). Zacytowano 159 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 8 rozdziałów, stanowiących następujące części:

- Przegląd literatury (rozdział 1, objętość 28 stron) – Omówiono w nim zagadnienia istotne z punktu widzenia prowadzenia pracy, a więc istotę oddziaływania promieniowania UV ze skórą człowieka, definicję wskaźnika SPF (Sun Protection Factor), przedstawiono i uzasadniono konieczność stosowania filtrów UV nie tylko w kosmetykach dedykowanych ekspozycji na słońce, ale również w tych, stosowanych na co dzień. Omówiono substancje wykorzystywane jako filtry słoneczne w kosmetykach oraz przedstawiono niektóre aspekty technologiczne wynikające z ich zastosowania w formułacji kosmetyków (zjawisko krystalizacji). Przegląd literatury został podsumowany w rozdziale 2;
- Cel pracy (rozdział 3);

- Część metodyczna (rozdział 4.1 i 4.2)- zawiera opis metod technologicznych oraz metod analitycznych, badań reologii mas kosmetycznych laboratoryjnych i wdrożeniowych;
- Analiza wyników: podrozdziały 4.3. i 4.4 dotyczą wyników uzyskanych dla krystalitów, 4.4., 4.5 i 4.6 - reologii mas laboratoryjnych i wdrożeniowych;
- Rozdział 5- Analiza potencjalnych właściwości inhibicyjnych palmitynianu askorbylu oraz estru dibenzoosowego glikolu propylenowego w stosunku do awobenzenu w oparciu o sporządzenie map gęstości elektronowych za pomocą oprogramowania WinMOPAC

Dodatkowo praca zawiera streszczenie w języku polskim i angielskim, podsumowanie ze wskazaniem głównych osiągnięć pracy badawczej, spis bibliografii (rozdział 7) oraz dodatek zawierający receptury badanych prób, krzywe pełzania i ich parametry (rozdział 8).

4. Ocena merytoryczna

Cel pracy został sformułowany na bazie doświadczeń technologicznych wynikających z pracy zawodowej Doktorantki w zakładzie produkującym kosmetyki oraz ze świadomości problemów, których przysparza dodatek filtrów do fluidów, w postaci zwiększenia konsystencji, krystalizacji lub rekrystalizacji filtrów, destabilizacji masy kosmetycznej. Zamierzeniem Doktorantki była więc modyfikacja dotychczas stosowanej receptury i opracowanie stabilnej formułacji zawierającej filtry przeciwsłoneczne. Podstawą modyfikacji miała być analiza struktury i składu pierwiastkowego krystalitów wydzielonych z mas wykazujących cechy destabilizacji.

Przegląd literatury został opracowany w sposób bardzo jasny i konkretny. Pod względem merytorycznym jego zakres został bardzo dobrze dobrany. Obejmuje wszystkie zagadnienia istotne dla rozumienia problemów technologicznych. Omówiony został niekorzystny wpływ promieni UV na skórę człowieka, co stanowi uzasadnienie wzbogacania powszechnych kosmetyków w skałdniki o działaniu protekcyjnym przeciw UV. Wyjaśniono mechanizm działania filtrów organicznych i nieorganicznych oraz omówiono związki chemiczne wykazujące działanie ochronne, a dopuszczone prawnie do stosowania w kosmetykach. Przedstawiono również metody badawcze umożliwiające obserwowanie zmian w czasie przechowywania, pozwalające na ocenę przydatności technologicznej poszczególnych formacji. Były to: spektroskopia w podczerwieni i Ramana, dyfrakcja rentgenowska, skaningowa kalorymetria różnicowa, mikroskopia optyczna i SEM. Wyjaśniono również istotę przeprowadzonych w części doświadczalnej testów reologicznych.

W rozdziale 4, dotyczącym części badawczej podano skład receptury bazowej masy fluidu, zgodnej z kartą technologiczną oraz przedstawiono technologię przygotowania masy kosmetycznej w warunkach laboratoryjnych, uwzględniającą stosowane parametry operacji jednostkowych.

Aby osiągnąć założony cel, Doktorantka pozyskała krystalizaty z 4 próbek i poddała je analizie pod względem struktury i składu chemicznego, uzyskując dla nich mikrofotografie SEM, widma EDS czy mapy rozkładu stężeń pierwiastków. Uzyskała również widma FT-IR dla surowców i krystalizatów pochodzących z 4 prób, jednak nie stwierdziła pokrycia sygnału od krystalizatu z pojedynczym surowcem. Uzyskane wyniki zostały uzupełnione o widma Ramana i dyfraktogramy rentgenowskie. Z kolei analizowano właściwości termiczne wybranych krystalizatów, mas kosmetycznych i surowców za pomocą skaningowej kalorymetrii różnicowej DSC. Uzyskane wyniki pozwoliły na wyznaczenie temperatury topnienia wosków, natomiast nie było możliwe przypisanie konkretnych pików na krzywej DSC do poszczególnych surowców, zarówno dla krystalizatów jak i dla mas. W kolejnym etapie pracy poddano badaniom reologicznym wybrane 10 mas, potencjalnie wdrożeniowych. Wykonano krzywe płynięcia, wyznaczono moduły G' i G'' , test skoku szybkości ścinania umożliwiający ocenę stopnia odbudowy struktury oraz test podatności na pełzanie, będący odniesieniem do nanoszenia masy na twarz. Wyznaczono również moduł lepkości zespolonej. Stwierdzono, że modyfikacje spowodowały zmianę parametrów reologicznych badanych mas, takich jak konsystencja, granica płynięcia, sztywność, podatność na odkształcenia.

Do kolejnych badań wytypowano 2 próby wykonane już w skali półtechnicznej i powtórzono dla nich badania reologiczne. Stwierdzono, że zmiana skali wytwarzania mas fluidu spowodowała zmianę parametrów reologicznych: niższe wartości granicy płynięcia, niższą podatność na pełzanie. Obydwie masy wdrożeniowe poddano procesowi starzenia i oceniono wpływ parametrów starzenia na właściwości reologiczne. Stwierdzono znów wrażliwość parametrów reologicznych na parametry procesu starzenia.

W podsumowaniu doktorantka zestawiała najważniejsze osiągnięcia wynikające z przeprowadzonych badań. Wśród nich wymieniła opracowanie 10 formułacji o pożądanej stabilności, wdrożenie dwóch formułacji, zidentyfikowanie składu chemicznego krystalizatów i stworzenie bazy danych dotyczących właściwości surowców używanych do przygotowania mas kosmetycznych oraz tych mas. Pokazała również przykład wykorzystania modelowania struktur elektronowych cząstek mogące prognozować potencjalne oddziaływania pomiędzy cząsteczkami różnych związków chemicznych.

Metody analityczne, wykonane na zaawansowanej aparaturze naukowo badawczej, zostały prawidłowo dobrane do wyznaczonego celu pracy 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 prac doktorskich o charakterze badawczym. 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.

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

5. Ocena szczegółowa

W pracy brak jest jasnej odpowiedzi na problem postawiony w tytule rozprawy, tj wskazania inhibitorów procesu krystalizacji w wybranych układach. Wprawdzie w rozdziale 6 dyskutowane są potencjalne oddziaływania grup funkcyjnych cząsteczek palmitynianu askorbylu oraz estru dibenzoesowego glikolu propylenowego z awobenzenem, jednak hipoteza ta nie została zweryfikowana z wynikami uzyskanymi w pracy. Palmitynian askorbylu wchodził w skład 6 formułacji, (próby 11,15, 32, 34, 61, 70 17), w których zmiany następowały nawet po 7 dniach (próba 7). Był natomiast składnikiem tylko 1 z 10 mas, w których nie obserwowano zmian. Z kolei ester dibenzoesowy glikolu propylenowego był użyty w dwóch formułacjach, z których tylko w jednej nie obserwowano zmian.

Szkoda, że nie spróbowano znaleźć korelacji pomiędzy konsystencją mas a obserwowanymi zmianami. Teoretycznie, wyższa lepkość pozorna powinna ograniczać przemieszczanie się składników w kierunku zarodka kryształu.

W pracy przedstawiono hipotezę, że obserwowane zmiany to kokryształy. Jednak podstawą procesu kokryształizacji jest powstawanie wiązań niekowalencyjnych, takich jak: wiązania wodorowe, wiązania jonowe, oddziaływania van der Waalsa oraz inne słabe oddziaływania. Muszą być one jednak silniejsze od oddziaływań w homogenym kryształ. Zatem, należało wskazać możliwość tworzenia takich wiązań między cząsteczkami wosków i substancji filtrów.

W pracy pominięto podstawowe czynniki związane z krystalizacją, to jest szybkość chłodzenia mas. Nie rozrózniono wyraźnie również dwóch form krystalizacji: jednej, wynikającej z przemian fazowych (w przypadku wosków) i drugiej, wynikającej z rozpuszczalności składników zdolnych do tworzenia kryształów w zastosowanych rozpuszczalnikach i możliwości uzyskania stanu przesylenia, wskutek chłodzenia (dotyczy filtrów).

W pracy Doktorantka stwierdziła, że wszystkie receptury pozwalały na uzyskanie poziomu ochrony przed UV na poziomie SPF 50. Nie wyjaśniła jednak, w jaki sposób udało się taki wskaźnik utrzymać, mimo mocno zmieniających się zawartości filtrów.

Pewne zastrzeżenia budzi dobór parametrów starzenia. Wg recenzenta, parametry te powinny gwarantować mniej więcej jednakowy stopień zmian w masie kosmetycznej. Natomiast

przechowywanie mas przez 3 miesiące w temperaturze 4 i 45°C musi dawać zupełnie różny poziom zmian, które w niej zaszły. Podobnie wątpliwości budzi porównanie materiału przechowywanego 3 miesiące w temperaturze 45°C z materiałem przechowywanym przez 1 miesiąc w temperaturze 50°C. Wydaje się, że więcej informacji można by uzyskać ograniczając liczbę parametrów, natomiast obserwować kinetykę zmian przy danych parametrach. Tu też nasuwa się pytanie, czy w temperaturze rzędu 40 do 50°C nie uległ zmianie skład chemiczny wskutek odparowania rozpuszczalników? W pracy nie podano temperatury topnienia wosków, stąd też można mieć wątpliwość, czy w niektórych parametrach nie następowała przemiana fazowa składników? To mogło by mieć bardzo istotny wpływ na strukturę mas.

Ze względu na krystalizację bądź rekrytalizację, bardzo ważnym parametrem jest szybkość zmian temperatury, która podczas prowadzonych prób starzeniowych nie została określona.

Na wszystkich widmach EDS, pomiędzy pikiem Si i Ti znajduje się bardzo wyraźny, jeden z większych, nieopisany pik. Co on oznacza?

Brakuje uzasadnienia wyboru:

- Prób, z których pobrano do analizy krystality (4 próbki spośród 90, w których następowały zmiany);
- dwóch formułacji, spośród dziesięciu, które zostały wytypowane do prób wdrożeniowych.

Wydaje się, że Doktorantka wymiennie lub zbyt mało precyzyjnie używa stwierdzeń krystalizacja czy rekrytalizacja. Nie wykazano w pracy, czy składniki w świeżo przygotowanej masie, po wystygnięciu są w formie krystalicznej czy amorficznej. Tak jak nie wykazano, czy w zmiennych warunkach prób starzeniowych dochodzi do przejścia formy amorficznej w krystaliczną, czy też do rekrytalizacji wynikającej z rozpadu małych kryształów i wzrost ich kosztem kryształów dużych.

Omawiając skład pierwiastkowy krystalitów Doktorantka stwierdza, że nie różnią się one istotnie między sobą, mimo, że nie przeprowadziła analizy statystycznej, która stanowiła by podstawę takiego stwierdzenia. Warto pozytywnie ocenić zaznaczanie wspólnych sygnałów na widmach FT-IR, co bardzo ułatwiło ich porównywanie.

Doktorantka nieprawidłowo używa określenia lepkość. W stosunku do cieczy nieniutonowskich powinno się używać określenia „konsystencja”. Zresztą sama wylicza współczynnik konsystencji z równania Cherschela-Bulkley'a.

Przedstawiając właściwości reologiczne badanych mas można stwierdzić wpływ modyfikacji formułacji na przebieg krzywych płynięcia czy innych parametrów reologicznych, zarówno „w dół” jak i „w górę”. Zabrakło jednak wskazania granicznych wartości parametrów określających akceptowalność lub brak akceptowalności konsystencji danych fluidów przez konsumentów.

Dotyczy to między innymi granicy płynięcia, współczynnika płynięcia, modułów G' i G'' . Nie przedstawiono interpretacji tych wyników w stosunku do cech użytkowych

W pracy doktorantka używa określenia tlenek tytanu, choć w rzeczywistości jest to ditlenek tytanu.

Wskazane powyżej uwagi i wątpliwości mają charakter dyskusyjny, mogą niekiedy wynikać z braku doświadczenia recenzenta z konkretnymi materiałami będącymi przedmiotem rozprawy. Na podkreślenie zasługuje szeroki wachlarz zaawansowanych analiz wykonanych i wykorzystanych przez doktorantkę do próby wyjaśnienia obserwowanych zjawisk. Imponująca jest również liczba zaproponowanych formułacji. Niewątpliwie samo ich przygotowanie stanowiło ograomne poszerzenie wiedzy technologicznej Doktorantki.

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

Pytania merytoryczne:

- Proszę wyjaśnić przyczyny zróżnicowania stabilności prób powtarzanych: np. 1 i 1.1 (zmiany obserwowano odpowiednio po 60 i 30 dniach) czy próby 6 i 6.1 (odpowiednio po 70 i 21 dniach).
- Proszę wyjaśnić, co stanowiło kryterium wyboru prób, z których pozyskiwano krystalizaty.
- Czy, bazując na wynikach badań reologicznych, nie było by wskazane sformułowanie zaleceń dotyczących warunków przechowywania fluidów?

6. Ocena końcowa

Recenzowana przeze mnie praca mgr inż. Olgi Góral pt. „Identyfikacja czynników wpływających na niekontrolowaną krystalizację chemicznych filtrów/stabilizatorów UV w formułacjach kosmetycznych oraz opracowanie inhibitorów dla wybranych układów” stanowi samodzielne rozwiązanie problemu badawczego, wynikającego z konkretnych problemów technologicznych, występujących podczas produkcji bezwodnych fluidów. 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 bardzo dobrym materiałem, inspirującym do dalszych prac, ułatwiającym rozumienie obserwowanych zjawisk. Wskazuje jednocześnie na

pozytywne efekty wykorzystania nauki w praktyce przemysłowej. Na szczególne podkreślenie zasługuje praktyczny rezultat uzyskanych wyników w postaci gotowej do wdrożenia technologii.

Stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska pt. „Identyfikacja czynników wpływających na niekontrolowaną krystalizację chemicznych filtrów/stabilizatorów UV w formulacjach kosmetycznych oraz opracowanie inhibitorów dla wybranych układów” spełnia wymagania zawarte w Ustawie z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2024 r. poz. 1571), stawiane tego typu pracom. Wnioskuje o dopuszczenie Pani mgr inż. Olgi Góral do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



dr hab. inż. Dorota Nowak