

Radom, dn. 04.11. 2024

Prof. dr hab. inż. Małgorzata Kowalska  
Wydział Chemii Stosowanej  
Uniwersytet Radomski im. Kazimierza Pułaskiego

## RECENZJA

---

rozprawy doktorskiej pt.

**„Identyfikacja czynników wpływających na niekontrolowaną krystalizację chemicznych filtrów/stabilizatorów UV w formułacjach kosmetycznych oraz opracowanie inhibitorów dla wybranych układów”,**  
autorstwa Pani mgr inż. **OLGI GÓRAL**

---

Praca została wykonana pod kierunkiem naukowym promotora  
dr hab. inż. **ANNY KRZTOŃ-MAZIOPA, prof. uczelni**

---

*Podstawą przygotowania recenzji jest pismo z dnia 23 września 2024 roku, podpisane przez Profesora dr hab. inż. Tomasza Sosnowskiego, Przewodniczącego Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Chemiczna, dotyczące przygotowania recenzji rozprawy doktorskiej mgr inż. Olgi Góral.*

---

### **Uzasadnienie podjęcia tematu badawczego**

Postęp w przemyśle kosmetycznym w zakresie preparatów kosmetycznych zawierających filtry UV jest znaczący. Jest nie tylko odpowiedzią na potrzeby rynkowe, ale także rosnącą świadomością o konieczności ochrony skóry przed szkodliwym promieniowaniem UV. Dostęp do wiedzy pozwala konsumentom mieć wybór i jednocześnie korzystać z bezpiecznych, stabilnych preparatów. Wytworzenie bezpiecznego i jakościowo dobrego kosmetyku z uwzględnieniem jego stabilności i trwałości jest czasami bardzo trudne do osiągnięcia w krótkim czasie. Aby zaproponować nowy kosmetyk producenci często wykorzystują badania konsumenckie, badania ankietowe aby wytworzyć produkt, którym konsumenci będą wyraźnie zainteresowani. Jednym z istotnych elementów w tworzeniu nowego kosmetyku chroniącego skórę przed szkodliwym promieniowaniem jest wybór zaawansowanych filtrów chemicznych i fizycznych, które oferują szersze spektrum

ochrony. Filtry te są coraz bardziej efektywne, a jednocześnie mniej drażniące dla skóry. Dzisiejsze wymagania rynku wskazują również, że kosmetyki mają być produktami multifunkcyjnymi a więc poza ochroną UV mają spełniać inne zadania w stosunku do skóry – nawilżać, odżywiać, posiadać właściwości anti-aging. Wytworzenie tego rodzaju preparatu, który będzie spełniał wspomniane i posiadał inne funkcje wymaga wprowadzenia do produktu, składników aktywnych tj. np. antyoksydanty, które dodatkowo chronią skórę przed szkodliwym działaniem wolnych rodników, substancji nawilżających, substancji zapachowych czy barwników. Należy zaznaczyć, że wspomniana różnorodność związków stanowiących daną formułę jest również pewnym zagrożeniem ponieważ obecność tych substancji może wchodzić w interakcje z filtry UV, co ostatecznie może zakłócić stabilność układu. Dlatego wprowadzenie na rynek nowego produktu kosmetycznego z filtry UV musi iść równoległe z oceną fizykochemiczną i sensoryczną tego produktu.

Jednym z poważniejszych problemów pojawiających się w tzw. „cyklu życia” bezwodnych produktów kosmetycznych, takich jak pomadki, sztyfty, balsamy czy fluidy zawierające dodatki organicznych filtrów przeciwsłonecznych jest stosunkowo duże prawdopodobieństwo pojawiania się w nich krystalicznych wytrąceń, których głównym składnikiem są cząsteczki organicznego filtra. Krystalizacja obniża jakość produktu nie tylko pod względem sensorycznym (nieprzyjemne odczucia podczas rozprowadzania kosmetyku, możliwość podrażnienia skóry, itp.), ale przede wszystkim, ze względu na obecność w nich cząsteczek organicznego filtra UVA, wpływają na obniżenie skuteczności działania całego kosmetyku w zakresie ochrony przeciwsłonecznej. Jest to poważne kryterium które może dyskwalifikować produkt. Dlatego w pracy Doktorantka podjęła próbę opracowania stabilnej formuły bezwodnego fluidu kosmetycznego z wysokim współczynnikiem ochrony przeciwsłonecznej (SPF50).

Przedstawiony w pracy Pani mgr inż. Olgi Góral problem badawczy dotyczący identyfikacji czynników wpływających na niekontrolowaną krystalizację chemicznych filtrów/stabilizatorów UV w formułach kosmetycznych oraz opracowanie inhibitorów dla wybranych układów, stał się podstawą interesująco zaprojektowanego dużego eksperymentu badawczego w zakresie oceny stabilności nowego kosmetyku (fluidu), będącego podstawą dysertacji na stopień naukowy doktora nauk inżynieryjno-technicznych w dyscyplinie – inżynieria chemiczna.

## Ocena formalna pracy

Przedstawiona do oceny dysertacja jest opracowaniem 287 stronicowym, zawierającym podział na opracowane studium literaturowe oraz część eksperymentalną. Poza częścią zasadniczą, Doktorantka na ostatnich 33 stronach rozprawy zamieściła także „dodatek” stanowiący uzupełnienie danych, wyników i opisów badań.

Przygotowane opracowanie literaturowe przygotowane przez Doktorankę jest właściwym wstępem do tematyki rozwijanej w badawczej części pracy. Buforem pomiędzy częścią stanowiącą syntezę teoretycznych rozważań a częścią doświadczalną jest zdefiniowany, zasadny i wyraźnie określony cel. Na kolejnych stronach pracy Autorka przedstawiła opis postępowania doświadczalnego, punkt po punkcie uwzględniając metody i materiał wykorzystany w swoich badaniach. Uważam, że prezentacja przygotowania warsztatu badawczego a tym samym zarządzania etapami pracy została skrupulatnie przygotowana przez Autorkę. Graficzna prezentacja wyników (249 rysunków), zestawienia w tabelach (79 tabel) oraz interpretacja wszystkich uzyskanych wyników pozwalają Recenzentowi na postawienie wysokiej oceny w tym zakresie. Właściwie umieszczone zostały odnośniki do tabel i grafiki zamieszczonej w pracy. Mnogość badań a jednocześnie widoczna chęć dążenia do pozyskiwania różnych wyników umożliwiających rozwiązanie problemu badawczego w różnych aspektach, oraz kolejność wykonywania analiz, zarówno rentgenograficznych, jak i fizykochemicznych oraz reologicznych potwierdzają duży wkład pracy Doktorantki.

Kolejnym rozdziałem pracy jest podsumowanie i utylitarne wnioski z przeprowadzonego eksperymentu. Jak w każdej tego rodzaju pracy na końcu znajduje się bibliografia na którą składa się 159 pozycji literaturowych z czego 64% stanowią publikacje z ostatniego dziesięciolecia. Należy zaznaczyć, że literatura pracy to głównie źródła zagraniczne. 10 pozycji pochodzi z doniesień krajowych. Literaturę stanowią, poza pracami naukowców, normy, rozporządzenia czy charakterystyki surowców. Przyjęty sposób prezentacji literatury oceniam jako poprawny aczkolwiek może wydawać się, że w części doświadczalnej brakuje jednak wyraźnego odniesienia się do prac innych naukowców którzy rozwijają również podobną tematykę. Być może charakter pracy czyli praca w projekcie wdrożeniowym wymuszająca dążenie wyłącznie do pewnego rozwiązania, określa taki styl i charakter pracy i tym samym utrudnia znalezienie podobnych obszarów badawczych.

Generalnie literatura jest poprawnie dobrana i zawiera aktualne zagadnienia z obszaru badawczego którym zajmowała się Autorka pracy. Uważam, że praca została napisana starannie, zrozumiałym naukowym językiem używając odpowiedniej terminologii z nauk inżynierijno-technicznych. Autorka płynnie przechodziła do kolejnych rozdziałów wprowadzając w kolejne zagadnienia.

## Ocena merytoryczna pracy

Studium literaturowe przygotowane przez Kandydatkę do stopnia doktora zawiera 46 stron. W tej części pracy zostały zawarte aspekty związane z promieniowaniem UV, filtrami UV stosowanymi w przemyśle kosmetycznym. Przedstawione zostały obecnie stosowane w świecie i Europie regulacje, rozporządzenia w zakresie bezpieczeństwa kosmetyków z filtrami UV. Ciekawym zestawieniem jest tabela przedstawiająca filtry przeciwsłoneczne i ich dopuszczalne stężenie odpowiednio w danych państwach. Część literaturowa zawiera również opis metod którymi Doktorantka w dalszej części swojej pracy posługiwała się w celu rozwiązania problemu badawczego. Są to metody pozwalające na ocenę zachodzących zjawisk, reakcji a także na oceny tekstury, struktury powstałych mas kosmetycznych czy ocenę kryształitów. Część doświadczalna pracy obejmuje realizację założeń wylistowanych w celu pracy, który został sformułowany przez wcześniejsze określenie problemu dotyczącego rekrytalizacji filtrów UV i destabilizacji formułacji, czy odbarwienia masy kosmetycznej, występujących po określonym czasie od konfekcjonowania. Doktorantka potwierdziła analizując literaturę, że problem rekrytalizacji filtrów organicznych jest trudny do rozwiązania, ze względu na brak wyjaśnionych mechanizmów i złożoność produktów kosmetycznych. Dlatego w przedłożonej do oceny dysertacji skupiła się na opracowaniu stabilnej formułacji zawierającej filtry przeciwsłoneczne, na podstawie analizy produktu wykazującego destabilizację w postaci kryształicznych wytrąceń na powierzchni i w objętości. Przygotowując swój warsztat badawczy, Doktorantka skrupulatnie zaplanowała etapy swojej pracy laboratoryjnej. W pierwszej wstępnej części pracy przeanalizowała recepturę produkcyjną kosmetyku, w którym po kilku tygodniach od konfekcjonowania pojawiały się wady w postaci wykwitów kryształicznych na powierzchni i w objętości masy. Aby potwierdzić, czy przyczyna niestabilności nie wynika z braku kompatybilności surowców wprowadzanych w fazie ciekłej bądź przesylenia, sporządziła odpowiednie roztwory filtrów organicznych w rozpuszczalniku i mieszkankach zawierających odpowiednio dobrane rozpuszczalniki i emolienty. Przygotowane próbki roztworów poddała przyspieszonemu starzeniu w komorach klimatycznych w takich samych warunkach w jakich standardowo testowane są masy kosmetyczne przed wprowadzeniem na rynek. Na tym etapie zidentyfikowała niewłaściwy emolient silikonowy wprowadzony do receptury bazowej. Badania na mieszaninach dały podstawę do zmodyfikowania wyjściowej receptury niestabilnego kosmetyku. Wymiana emolientu jednak nie zapewniła rozwiązania problemu, w masach opartych na zmodyfikowanej recepturze podczas ich przyspieszonego

starzenia w komorach klimatycznych nadal pojawiały się krystality. Dalsze prace nad doborem optymalnego składu receptury i wprowadzanie dodatków w postaci wybranych antyutleniaczy, ko-rozpuszczalników, chelatorów zaowocowały opracowaniem 10 stabilnych receptur mas kosmetycznych fluidowych z dodatkiem układu filtrów chemicznych i fizycznych o łącznym SPF50. Otrzymane w oparciu o zmodyfikowane receptury masy kosmetyczne Doktorantka podała badaniom starzeniowym aby ocenić ich długoczasową stabilność oraz testom reologicznym pozwalającym na porównanie ich właściwości charakterystyk płynięcia, pełzaniowych, lepkosprężystych i termoreologicznych z analogicznymi parametrami masy fluidowej opartej na recepturze wyjściowej. Próby kosmetyków które w Jej opinii uzyskały satysfakcjonującą stabilność w skali laboratoryjnej zostały przedstawione do wdrożenia z poziomu laboratorium R&D w skali półtechnicznej. Kolejnym etapem pozwalającym uzyskać odpowiedź na zadany cel pracy było poddanie badaniom stabilnościowym mas wdrożeniowych. Jednocześnie aby uzyskać ocenę właściwości użytkowych otrzymane masy kosmetyczne zostały także poddane badaniom reologicznym. Chcąc uzyskać odpowiedź w zakresie wtórnej krystalizacji filtrów przeciwsłonecznych w bezwodnych fluidach kosmetycznych, Doktorantka zaplanowała szereg badań pozwalających na identyfikację czynników wywołujących krystalizację i jednocześnie znalezienia przyczyny czy określenia mechanizmu powodującego ten proces. Wykorzystała do tego celu różnego typu analizy rentgenostrukturalne oraz fizykochemiczne krystalitów wyizolowanych z mas kosmetycznych, produkcyjnych i laboratoryjnych wskazując tym samym co stanowi główne komponenty tworzących się krystalitów.

Materiałem do badań Doktorantki były krystality, surowce i masy kosmetyczne. Wszystkie wspomniane materiały poddano badaniom z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii elektronowej, spektroskopii w podczerwieni (FT-IR), spektroskopii Ramana, dyfraktometrii rentgenowskiej, skaningowej kalorymetrii różnicowej. Wyniki i wnioski uzyskane z badań pozwoliły na otrzymanie informacji o morfologii, składzie chemicznym i fazowym badanych materiałów. W kolejnej części pracy wprowadzono modyfikacje do wyjściowej receptury preparatu kosmetycznego (bezwodnego fluidu) wykazującego krystalizację. Modyfikacje receptury polegały na: eliminacji surowców, zmiany proporcji składników, wymiany surowców czy stosowanie dodatków (tj. przeciwutleniacze). Zmiany w recepturze wyjściowej Doktorantka wprowadziła opierając się na wstępnych wynikach badań nad krystalizacją filtrów z wcześniej przygotowywanych mieszanek filtrów z rozpuszczalnikami i innymi płynnymi składnikami receptury. Tak przygotowane układy zostały poddawane przyspieszonemu starzeniu w komorach klimatycznych.

W próbach, w których nie zaobserwowano krystalizacji, przeprowadzono kolejną modyfikację receptury. W celu określenia stabilności tych układów zostały przeprowadzone dla nich testy starzeniowe (testy temperaturowe zmienne i naprzemienne). Uzupełnieniem określenia stabilności tych zmodyfikowanych formułacji była ocena ich właściwości reologicznych. Etapem kończącym dysertację był etap wdrożenia w skali półtechnicznej, wybranych dwóch prób laboratoryjnych, które poddane testom starzenia nie wykazały żadnych niepokojących zmian wskazujących na destabilizację produktu (krystalizację surowca). Dodatkowo została przeprowadzona analiza reologiczna potwierdzająca zasadność zamian receptury w zaproponowanych formułacjach kosmetycznych.

Po wnikliwej lekturze każdego z etapów tego doświadczenia uważam, że ten rozdział został przygotowany dojrzałe i z przemyśleniem jak przystało na młodego naukowca. Potwierdza to, że takie podejście i taka postawa pozwoliły uzyskać satysfakcjonujący rezultat a mianowicie otrzymać fluid kosmetyczny bez oznak destabilizacji.

Godnym podkreślenia jest fakt, że Kandydatka do stopnia doktora, mimo uzyskania satysfakcjonujących wniosków w swojej pracy wskazuje obszary dalszego rozwoju, rozwijania, udoskonalania a także poznawania zachowań czy mechanizmów zachodzących pomiędzy składnikami takich układów jak bezwodne flidy kosmetyczne.

W obowiązku recenzenta jest również wskazanie (jeśli istnieją) pewnych niezgodności, uwag, czasem sugestii dotyczących pracy. Dlatego w tym miejscu chciałabym się podzielić moimi przemyśleniami które nasunęły mi się w trakcie zapoznawania się z pracą. Są to uwagi, może bardziej sugestie, które w moim odczuciu pozwolą na uzupełnienie i dopracowanie niektórych kwestii i dodatkowo wzmocnią i tak już duży potencjał pracy.

### **Uwagi i pytania do pracy**

1. W streszczeniu pracy pojawia się informacja, że było przeprowadzone badanie sensoryczne? Czy faktycznie taka analiza została wykonana? Jaka była użyta do tego metoda? Czy produkty oceniały osoby przeszkolone (panel sensoryczny)?
2. Czy zastosowane w pracy testy starzeniowe były znormalizowanymi aktami, czy raczej są to procedury branżowe?
3. Dlaczego przyjęto 37 miesięcy jako termin wystarczający dla nowowytworzonych formułacji w zakresie stabilności?
4. Czym się kierowano albo od czego rozpoczęto modyfikacje w recepturze? Jakie były założenia rozpoczęcia działań pozwalających na znalezienie optymalnego

- rozwiązania w zakresie minimalizacji krystalizacji krystalitów lub całkowitej jej eliminacji? Czy przyjęte działania np. wymiany składników czy innych działań w zakresie modyfikacji receptury zostały zaczerpnięte z literatury czy może są to doświadczenia praktyczne Doktorantki z którymi Doktorantka miała wcześniej do czynienia?
5. Strona 49....Tabela 2, Tokoferol jest przeciwutleniaczem ale czy jest de facto emolientem??
  6. Jaki rodzaj homogenizacji zastosowano do produkcji fluidów mechaniczną, ultradźwiękową?
  7. Strona 18.... Wymieniono przykłady kosmetyków różnych znanych firm. Czym się kierowano wskazując na te przykłady? Może lepiej byłoby zaproponować rozdział (podrozdział) czy osobną tabelę i zatytułować ją jako rynek przykładowych produktów kosmetycznych (fluidów kosmetycznych) wskazując dla nich wspólne albo zupełnie różne cechy, czy składniki?? W mojej opinii takie zestawienie staje się bardziej użyteczne, nie tylko w prezentowanej pracy ale również dla wspomnianego i przywoływanego w pracy konsumenta.
  8. W mojej opinii w Tabeli 1 powinny być również uwzględnione Chiny? Czy brak jest informacji literaturowych w tym zakresie?
  9. Na rysunkach (7-16) gdzie faktycznie przedstawione zostają wzory odpowiednich substancji, może lepiej wpisywać struktura...? Wzory w mojej opinii brzmią bardziej podręcznikowo.
  10. Strona 35....użyto następujące sformułowanie.. *Przykładowo szybkość fotodegradacji jest również związana z polarnością fazy olejowej filtrów przeciwśłonecznych* – proszę o uszczegółowienie tej informacji, może na konkretnym przykładzie?
  11. Strona 36.... Proszę o odniesienie się do następującego zdania.. *Przykładowo metoksycynamonianu oktylu (filtr UVB) może reagować w świetle UV w reakcji [2+2]-cykloaddycji z innymi składnikami kosmetyków* – o jakie składniki chodzi w tym konkretnym przypadku?
  12. Strona 38....proszę o odniesienie się do sformułowania „olej kosmetyczny” w następującym zdaniu: *Endo i współpracownicy prowadzili badania nad rozpuszczalnością i stabilnością przesylenia absorberów UVA w absorberze UVB w nieobecności i obecności oleju kosmetycznego?* – co Autorka miała na myśli? Jaki to rodzaj oleju??
  13. W jaki sposób można określić – jak działają, jaka jest synergia filtrów nieorganicznych i organicznych?

14. Strona 162.... Do czego w tekście odnosi się zapis z trzema gwiazdkami na końcu strony?
15. Strona...170 – co oznacza termin „wadliwe masy kosmetyczne”?
16. Proszę odnieść się do następującego akapitu strona 194: *Masy wdrożeniowe charakteryzują się niższymi lepkościami i granicami płynięcia w porównaniu do odpowiadających im próbom laboratoryjnym. Może to świadczyć o wpływie procesu technologicznego na właściwości badanego materiału (wysokie siły ścinające, parametry procesu)*. Jak wytłumaczyć w jaki sposób sam proces technologiczny miał wpływ na uzyskane właściwości badanego materiału? (proszę również włączyć w wypowiedź wartości granicy płynięcia, zestawionej w tabeli 54).
17. Strona 236.... Doktorantka sformułowała następujące zdanie „Z tego wynika, że proces technologiczny, w przypadku zwiększania skali wpływa na właściwości reologiczne, ale nie powoduje to pogorszenia jakości otrzymanego produktu”. Proszę wskazać co Doktorantka oceniała wskazując pogorszenia jakości? Brak kryształitów? Czy inne parametry?. Z towaroznawczego punktu wiedzenia zmiana właściwości reologicznych zmienia jakość. Stąd pytanie....
18. Strona 201.... Jak wytłumaczyć że proces starzenia przeprowadzony dla prób opisanych na rysunkach 192,193 spowodował najmniejsze zmiany dla próbki starzonej w 50°C (O-S14 (95) W 50°C)? Jak się to można odnieść w stosunku do prób starzonych w niższych temperaturach?
19. Generalnie w mojej opinii lepiej jest najpierw stosować opis doświadczenia, czy spostrzeżeń a później odnosić się do poniższych graficznych opracowań tj. rysunki, schematy... - w prezentowanej pracy jest różnie.

Drobne błędy piśmiennicze:

- Rysunek 4 powinien mieć podpisy osi w j. polskim, mimo że jest to rysunek zaczerpnięty z literatury do której w tekście Doktorantka się odwołuje.
- Strona 41 – słowo „fizykochemiczne” powinno być napisane razem
- Rysunek 181 -w podpisie brakuje słowa „temperatury”.

Jako recenzent poruszyłam powyższe zagadnienia aczkolwiek wskazane przeze mnie spostrzeżenia nie zmniejszają wartości przedłożonej pracy. Maja raczej charakter dyskusyjny i służą ewentualnemu dopracowaniu innych, być może dalszych etapów pracy badawczej Doktorantki.



### **Wniosek końcowy**

Stwierdzam, że Autorka przedłożonej pracy umiejętnie porusza się w obszarze nauk inżynieryjno-technicznych w dyscyplinie inżynieria chemiczna. W pracy widać wysoki poziom prowadzenia badań, pomysłowość, cierpliwość oraz wysokie zaangażowanie w prace badawczą.

W mojej opinii przedłożony do oceny materiał (propozycja formułacji do wdrożenia) spełnia wymogi stawiane pracom doktorskim. Dlatego z przekonaniem stwierdzam, że praca Pani mgr inż. Olgi Góral pt. **" Identyfikacja czynników wpływających na niekontrolowaną krystalizację chemicznych filtrów/stabilizatorów UV w formułacjach kosmetycznych oraz opracowanie inhibitorów dla wybranych układów"**, spełnia wszystkie wymagania stawiane pracom doktorskim zgodnie z ustawą z dnia 20 lipca 2018 roku, Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (dz. U. z 2023 r. poz.742 z późn. zm).

*Wnioskuje zatem do Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Chemiczna w Politechnice Warszawskiej o dopuszczenie Pani mgr inż. Olgi Góral do dalszych etapów przewodu doktorskiego.*

*Anna Tomaszewska*



Radom, dn. 04.11. 2024

Prof. dr hab. inż. Małgorzata Kowalska  
Wydział Chemii Stosowanej  
Uniwersytet Radomski im. Kazimierza Pułaskiego

## RECENZJA

---

rozprawy doktorskiej pt.

**„Identyfikacja czynników wpływających na niekontrolowaną krystalizację chemicznych filtrów/stabilizatorów UV w formułacjach kosmetycznych oraz opracowanie inhibitorów dla wybranych układów”,  
autorstwa Pani mgr inż. **OLGI GÓRAL****

---

Praca została wykonana pod kierunkiem naukowym promotora  
dr hab. inż. **ANNY KRZTOŃ-MAZIOPA, prof. uczelni**

---

*Podstawą przygotowania recenzji jest pismo z dnia 23 września 2024 roku, podpisane przez Profesora dr hab. inż. Tomasza Sosnowskiego, Przewodniczącego Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Chemiczna, dotyczące przygotowania recenzji rozprawy doktorskiej mgr inż. Olgi Góral.*

---

### **Uzasadnienie podjęcia tematu badawczego**

Postęp w przemyśle kosmetycznym w zakresie preparatów kosmetycznych zawierających filtry UV jest znaczący. Jest nie tylko odpowiedzią na potrzeby rynkowe, ale także rosnącą świadomością o konieczności ochrony skóry przed szkodliwym promieniowaniem UV. Dostęp do wiedzy pozwala konsumentom mieć wybór i jednocześnie korzystać z bezpiecznych, stabilnych preparatów. Wytworzenie bezpiecznego i jakościowo dobrego kosmetyku z uwzględnieniem jego stabilności i trwałości jest czasami bardzo trudne do osiągnięcia w krótkim czasie. Aby zaproponować nowy kosmetyk producenci często wykorzystują badania konsumenckie, badania ankietowe aby wytworzyć produkt, którym konsumenci będą wyraźnie zainteresowani. Jednym z istotnych elementów w tworzeniu nowego kosmetyku chroniącego skórę przed szkodliwym promieniowaniem jest wybór zaawansowanych filtrów chemicznych i fizycznych, które oferują szersze spektrum

ochrony. Filtry te są coraz bardziej efektywne, a jednocześnie mniej drażniące dla skóry. Dzisiejsze wymagania rynku wskazują również, że kosmetyki mają być produktami multifunkcyjnymi a więc poza ochroną UV mają spełniać inne zadania w stosunku do skóry – nawilżać, odżywiać, posiadać właściwości anti-aging. Wytworzenie tego rodzaju preparatu, który będzie spełniał wspomniane i posiadał inne funkcje wymaga wprowadzenia do produktu, składników aktywnych tj. np. antyoksydanty, które dodatkowo chronią skórę przed szkodliwym działaniem wolnych rodników, substancji nawilżających, substancji zapachowych czy barwników. Należy zaznaczyć, że wspomniana różnorodność związków stanowiących daną formułację jest również pewnym zagrożeniem ponieważ obecność tych substancji może wchodzić w interakcje z filtrami UV, co ostatecznie może zakłócić stabilność układu. Dlatego wprowadzenie na rynek nowego produktu kosmetycznego z filtrami UV musi iść równoległe z oceną fizykochemiczną i sensoryczną tego produktu.

Jednym z poważniejszych problemów pojawiających się w tzw. „cyklu życia” bezwodnych produktów kosmetycznych, takich jak pomadki, sztyfty, balsamy czy fluidy zawierające dodatki organicznych filtrów przeciwsłonecznych jest stosunkowo duże prawdopodobieństwo pojawiania się w nich krystalicznych wytrąceń, których głównym składnikiem są cząsteczki organicznego filtra. Krystality obniżają jakość produktu nie tylko pod względem sensorycznym (nieprzyjemne odczucia podczas rozprowadzania kosmetyku, możliwość podrażnienia skóry, itp.), ale przede wszystkim, ze względu na obecność w nich cząsteczek organicznego filtra UVA, wpływają na obniżenie skuteczności działania całego kosmetyku w zakresie ochrony przeciwsłonecznej. Jest to poważne kryterium które może dyskwalifikować produkt. Dlatego w pracy Doktorantka podjęła próbę opracowania stabilnej formułacji bezwodnego fluidu kosmetycznego z wysokim współczynnikiem ochrony przeciwsłonecznej (SPF50).

Przedstawiony w pracy Pani mgr inż. Olgi Góral problem badawczy dotyczący identyfikacji czynników wpływających na niekontrolowaną krystalizację chemicznych filtrów/stabilizatorów UV w formułacjach kosmetycznych oraz opracowanie inhibitorów dla wybranych układów, stał się podstawą interesująco zaprojektowanego dużego eksperymentu badawczego w zakresie oceny stabilności nowego kosmetyku (fluidu), będącego podstawą dysertacji na stopień naukowy doktora nauk inżynierjno-technicznych w dyscyplinie – inżynieria chemiczna.

## Ocena formalna pracy

Przedstawiona do oceny dysertacja jest opracowaniem 287 stronicowym, zawierającym podział na opracowane studium literaturowe oraz część eksperymentalną. Poza częścią zasadniczą, Doktorantka na ostatnich 33 stronach rozprawy zamieściła także „dodatek” stanowiący uzupełnienie danych, wyników i opisów badań.

Przygotowane opracowanie literaturowe przygotowane przez Doktorankę jest właściwym wstępem do tematyki rozwijanej w badawczej części pracy. Buforem pomiędzy częścią stanowiącą syntezę teoretycznych rozważań a częścią doświadczalną jest zdefiniowany, zasadny i wyraźnie określony cel. Na kolejnych stronach pracy Autorka przedstawiła opis postępowania doświadczalnego, punkt po punkcie uwzględniając metody i materiał wykorzystany w swoich badaniach. Uważam, że prezentacja przygotowania warsztatu badawczego a tym samym zarządzania etapami pracy została skrupulatnie przygotowana przez Autorkę. Graficzna prezentacja wyników (249 rysunków), zestawienia w tabelach (79 tabel) oraz interpretacja wszystkich uzyskanych wyników pozwalają Recenzentowi na postawienie wysokiej oceny w tym zakresie. Właściwie umieszczone zostały odnośniki do tabel i grafiki zamieszczonej w pracy. Mnogość badań a jednocześnie widoczna chęć dążenia do pozyskiwania różnych wyników umożliwiających rozwiązanie problemu badawczego w różnych aspektach, oraz kolejność wykonywania analiz, zarówno rentgenograficznych, jak i fizykochemicznych oraz reologicznych potwierdzają duży wkład pracy Doktorantki.

Kolejnym rozdziałem pracy jest podsumowanie i utylitarne wnioski z przeprowadzonego eksperymentu. Jak w każdej tego rodzaju pracy na końcu znajduje się bibliografia na którą składa się 159 pozycji literaturowych z czego 64% stanowią publikacje z ostatniego dziesięciolecia. Należy zaznaczyć, że literatura pracy to głównie źródła zagraniczne. 10 pozycji pochodzi z doniesień krajowych. Literaturę stanowią, poza pracami naukowców, normy, rozporządzenia czy charakterystyki surowców. Przyjęty sposób prezentacji literatury oceniam jako poprawny aczkolwiek może wydawać się, że w części doświadczalnej brakuje jednak wyraźnego odniesienia się do prac innych naukowców którzy rozwijają również podobną tematykę. Być może charakter pracy czyli praca w projekcie wdrożeniowym wymuszająca dążenie wyłącznie do pewnego rozwiązania, określa taki styl i charakter pracy i tym samym utrudnia znalezienie podobnych obszarów badawczych.

Generalnie literatura jest poprawnie dobrana i zawiera aktualne zagadnienia z obszaru badawczego którym zajmowała się Autorka pracy. Uważam, że praca została napisana starannie, zrozumiałym naukowym językiem używając odpowiedniej terminologii z nauk inżynieryjno-technicznych. Autorka płynnie przechodziła do kolejnych rozdziałów wprowadzając w kolejne zagadnienia.

## Ocena merytoryczna pracy

Studium literaturowe przygotowane przez Kandydatkę do stopnia doktora zawiera 46 stron. W tej części pracy zostały zawarte aspekty związane z promieniowaniem UV, filtrami UV stosowanymi w przemyśle kosmetycznym. Przedstawione zostały obecnie stosowane w świecie i Europie regulacje, rozporządzenia w zakresie bezpieczeństwa kosmetyków z filtrami UV. Ciekawym zestawieniem jest tabela przedstawiająca filtry przeciwsłoneczne i ich dopuszczalne stężenie odpowiednio w danych państwach. Część literaturowa zawiera również opis metod którymi Doktorantka w dalszej części swojej pracy posługiwała się w celu rozwiązania problemu badawczego. Są to metody pozwalające na ocenę zachodzących zjawisk, reakcji a także na oceny tekstury, struktury powstałych mas kosmetycznych czy ocenę krystalitów. Część doświadczalna pracy obejmuje realizację założeń wylistowanych w celu pracy, który został sformułowany przez wcześniejsze określenie problemu dotyczącego rekrytalizacji filtrów UV i destabilizacji formułacji, czy odbarwienia masy kosmetycznej, występujących po określonym czasie od konfekcjonowania. Doktorantka potwierdziła analizując literaturę, że problem rekrytalizacji filtrów organicznych jest trudny do rozwiązania, ze względu na brak wyjaśnionych mechanizmów i złożoność produktów kosmetycznych. Dlatego w przedłożonej do oceny dysertacji skupiła się na opracowaniu stabilnej formułacji zawierającej filtry przeciwsłoneczne, na podstawie analizy produktu wykazującego destabilizację w postaci krystalicznych wytrąceń na powierzchni i w objętości. Przygotowując swój warsztat badawczy, Doktorantka skrupulatnie zaplanowała etapy swojej pracy laboratoryjnej. W pierwszej wstępnej części pracy przeanalizowała recepturę produkcyjną kosmetyku, w którym po kilku tygodniach od konfekcjonowania pojawiały się wady w postaci wykwitów krystalicznych na powierzchni i w objętości masy. Aby potwierdzić, czy przyczyna niestabilności nie wynika z braku kompatybilności surowców wprowadzanych w fazie ciekłej bądź przesylenia, sporządziła odpowiednie roztwory filtrów organicznych w rozpuszczalniku i mieszankach zawierających odpowiednio dobrane rozpuszczalniki i emolienty. Przygotowane próbki roztworów poddała przyspieszonemu starzeniu w komorach klimatycznych w takich samych warunkach w jakich standardowo testowane są masy kosmetyczne przed wprowadzeniem na rynek. Na tym etapie zidentyfikowała niewłaściwy emolient silikonowy wprowadzony do receptury bazowej. Badania na mieszaninach dały podstawę do zmodyfikowania wyjściowej receptury niestabilnego kosmetyku. Wymiana emolientu jednak nie zapewniła rozwiązania problemu, w masach opartych na zmodyfikowanej recepturze podczas ich przyspieszonego

starzenia w komorach klimatycznych nadal pojawiały się kryształy. Dalsze prace nad doбором optymalnego składu receptury i wprowadzanie dodatków w postaci wybranych antyutleniaczy, ko-rozpuszczalników, chelatorów zaowocowały opracowaniem 10 stabilnych receptur mas kosmetycznych fluidowych z dodatkiem układu filtrów chemicznych i fizycznych o łącznym SPF50. Otrzymane w oparciu o zmodyfikowane receptury masy kosmetyczne Doktorantka podała badaniom starzeniowym aby ocenić ich długoczasową stabilność oraz testom reologicznym pozwalającym na porównanie ich właściwości charakterystyk płynięcia, pełzaniowych, lepkosprężystych i termoreologicznych z analogicznymi parametrami masy fluidowej opartej na recepturze wyjściowej. Próby kosmetyków które w Jej opinii uzyskały satysfakcjonującą stabilność w skali laboratoryjnej zostały przedstawione do wdrożenia z poziomu laboratorium R&D w skali półtechnicznej. Kolejnym etapem pozwalającym uzyskać odpowiedź na zadany cel pracy było poddanie badaniom stabilnościowym mas wdrożeniowych. Jednocześnie aby uzyskać ocenę właściwości użytkowych otrzymane masy kosmetyczne zostały także poddane badaniom reologicznym. Chcąc uzyskać odpowiedź w zakresie wtórnej krystalizacji filtrów przeciwsłonecznych w bezwodnych fluidach kosmetycznych, Doktorantka zaplanowała szereg badań pozwalających na identyfikację czynników wywołujących krystalizację i jednocześnie znalezienia przyczyny czy określenia mechanizmu powodującego ten proces. Wykorzystała do tego celu różnego typu analizy rentgenostrukturalne oraz fizykochemiczne krystalitów wyizolowanych z mas kosmetycznych, produkcyjnych i laboratoryjnych wskazując tym samym co stanowi główne komponenty tworzących się krystalitów.

Materiałem do badań Doktorantki były kryształy, surowce i masy kosmetyczne. Wszystkie wspomniane materiały poddano badaniom z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii elektronowej, spektroskopii w podczerwieni (FT-IR), spektroskopii Ramana, dyfraktometrii rentgenowskiej, skaningowej kalorymetrii różnicowej. Wyniki i wnioski uzyskane z badań pozwoliły na otrzymanie informacji o morfologii, składzie chemicznym i fazowym badanych materiałów. W kolejnej części pracy wprowadzono modyfikacje do wyjściowej receptury preparatu kosmetycznego (bezwodnego fluidu) wykazującego krystalizację. Modyfikacje receptury polegały na: eliminacji surowców, zmiany proporcji składników, wymiany surowców czy stosowanie dodatków (tj. przeciwutleniacze). Zmiany w recepturze wyjściowej Doktorantka wprowadziła opierając się na wstępnych wynikach badań nad krystalizacją filtrów z wcześniej przygotowywanych mieszanek filtrów z rozpuszczalnikami i innymi płynnymi składnikami receptury. Tak przygotowane układy zostały poddawane przyspieszonemu starzeniu w komorach klimatycznych.

W próbach, w których nie zaobserwowano krystalizacji, przeprowadzono kolejną modyfikację receptury. W celu określenia stabilności tych układów zostały przeprowadzone dla nich testy starzeniowe (testy temperaturowe zmienne i naprzemienne). Uzupełnieniem określenia stabilności tych zmodyfikowanych formułacji była ocena ich właściwości reologicznych. Etapem kończącym dysertację był etap wdrożenia w skali półtechnicznej, wybranych dwóch prób laboratoryjnych, które poddane testom starzenia nie wykazały żadnych niepokojących zmian wskazujących na destabilizację produktu (krystalizację surowca). Dodatkowo została przeprowadzona analiza reologiczna potwierdzająca zasadność zamian receptury w zaproponowanych formułacjach kosmetycznych.

Po wnikliwej lekturze każdego z etapów tego doświadczenia uważam, że ten rozdział został przygotowany dojrzałe i z przemyśleniem jak przystało na młodego naukowca. Potwierdza to, że takie podejście i taka postawa pozwoliły uzyskać satysfakcjonujący rezultat a mianowicie otrzymać fluid kosmetyczny bez oznak destabilizacji.

Godnym podkreślenia jest fakt, że Kandydatka do stopnia doktora, mimo uzyskania satysfakcjonujących wniosków w swojej pracy wskazuje obszary dalszego rozwoju, rozwijania, udoskonalania a także poznawania zachowań czy mechanizmów zachodzących pomiędzy składnikami takich układów jak bezwodne fluidy kosmetyczne.

W obowiązku recenzenta jest również wskazanie (jeśli istnieją) pewnych niezgodności, uwag, czasem sugestii dotyczących pracy. Dlatego w tym miejscu chciałabym się podzielić moimi przemyśleniami które nasunęły mi się w trakcie zapoznawania się z pracą. Są to uwagi, może bardziej sugestie, które w moim odczuciu pozwolą na uzupełnienie i dopracowanie niektórych kwestii i dodatkowo wzmocnią i tak już duży potencjał pracy.

### **Uwagi i pytania do pracy**

1. W streszczeniu pracy pojawia się informacja, że było przeprowadzone badanie sensoryczne? Czy faktycznie taka analiza została wykonana? Jaka była użyta do tego metoda? Czy produkty oceniały osoby przeszkolone (panel sensoryczny)?
2. Czy zastosowane w pracy testy starzeniowe były znormalizowanymi aktami, czy raczej są to procedury branżowe?
3. Dlaczego przyjęto 37 miesięcy jako termin wystarczający dla nowowytworzonych formułacji w zakresie stabilności?
4. Czym się kierowano albo od czego rozpoczęto modyfikacje w recepturze? Jakie były założenia rozpoczęcia działań pozwalających na znalezienie optymalnego



rozwiązania w zakresie minimalizacji krystalizacji krystalitów lub całkowitej jej eliminacji? Czy przyjęte działania np. wymiany składników czy innych działań w zakresie modyfikacji receptury zostały zaczerpnięte z literatury czy może są to doświadczenia praktyczne Doktorantki z którymi Doktorantka miała wcześniej do czynienia?

5. Strona 49....Tabela 2, Tokoferol jest przeciwutleniaczem ale czy jest de facto emolientem??
6. Jaki rodzaj homogenizacji zastosowano do produkcji fluidów mechaniczną, ultradźwiękową?
7. Strona 18.... Wymieniono przykłady kosmetyków różnych znanych firm. Czym się kierowano wskazując na te przykłady? Może lepiej byłoby zaproponować rozdział (podrozdział) czy osobną tabelę i zatytułować ją jako rynek przykładowych produktów kosmetycznych (fluidów kosmetycznych) wskazując dla nich wspólne albo zupełnie różne cechy, czy składniki.?? W mojej opinii takie zestawienie staje się bardziej użyteczne, nie tylko w prezentowanej pracy ale również dla wspomnianego i przywoływanego w pracy konsumenta.
8. W mojej opinii w Tabeli 1 powinny być również uwzględnione Chiny? Czy brak jest informacji literaturowych w tym zakresie?
9. Na rysunkach (7-16) gdzie faktycznie przedstawione zostają wzory odpowiednich substancji, może lepiej wpisywać struktura...? Wzory w mojej opinii brzmią bardziej podręcznikowo.
10. Strona 35....użyto następujące sformułowanie.. *Przykładowo szybkość fotodegradacji jest również związana z polarnością fazy olejowej filtrów przeciwśłonecznych* – proszę o uszczegółowienie tej informacji, może na konkretnym przykładzie?
11. Strona 36.... Proszę o odniesienie się do następującego zdania.. *Przykładowo metoksycynamonianu oktylu (filtr UVB) może reagować w świetle UV w reakcji [2+2]-cykloaddycji z innymi składnikami kosmetyków* – o jakie składniki chodzi w tym konkretnym przypadku?
12. Strona 38....proszę o odniesienie się do sformułowania „olej kosmetyczny” w następującym zdaniu: *Endo i współpracownicy prowadzili badania nad rozpuszczalnością i stabilnością przesylenia absorberów UVA w absorberze UVB w nieobecności i obecności oleju kosmetycznego?* – co Autorka miała na myśli? Jaki to rodzaj oleju??
13. W jaki sposób można określić – jak działają, jaka jest synergia filtrów nieorganicznych i organicznych?

14. Strona 162.... Do czego w tekście odnosi się zapis z trzema gwiazdkami na końcu strony?
15. Strona...170 – co oznacza termin „wadliwe masy kosmetyczne”?
16. Proszę odnieść się do następującego akapitu strona 194: *Masy wdrożeniowe charakteryzują się niższymi lepkościami i granicami płynięcia w porównaniu do odpowiadających im próbom laboratoryjnym. Może to świadczyć o wpływie procesu technologicznego na właściwości badanego materiału (wysokie siły ścinające, parametry procesu)*. Jak wytłumaczyć w jaki sposób sam proces technologiczny miał wpływ na uzyskane właściwości badanego materiału? (proszę również włączyć w wypowiedź wartości granicy płynięcia, zestawionej w tabeli 54).
17. Strona 236.... Doktorantka sformułowała następujące zdanie „Z tego wynika, że proces technologiczny, w przypadku zwiększania skali wpływa na właściwości reologiczne, ale nie powoduje to pogorszenia jakości otrzymanego produktu”. Proszę wskazać co Doktorantka oceniała wskazując pogorszenia jakości ? Brak krystalitów? Czy inne parametry?. Z towaroznawczego punktu wiedzenia zmiana właściwości reologicznych zmienia jakość. Stąd pytanie....
18. Strona 201.... Jak wytłumaczyć że proces starzenia przeprowadzony dla prób opisanych na rysunkach 192,193 spowodował najmniejsze zmiany dla próbki starzonej w 50°C (O-S14 (95) W 50°C)? Jak się to można odnieść w stosunku do prób starzonych w niższych temperaturach?
19. Generalnie w mojej opinii lepiej jest najpierw stosować opis doświadczenia, czy spostrzeżeń a później odnosić się do poniższych graficznych opracowań tj. rysunki, schematy... - w prezentowanej pracy jest różnie.

Drobne błędy piśmiennicze:

- Rysunek 4 powinien mieć podpisy osi w j. polskim, mimo że jest to rysunek zaczerpnięty z literatury do której w tekście Doktorantka się odwołuje.
- Strona 41 – słowo „fizykochemiczne” powinno być napisane razem
- Rysunek 181 -w podpisie brakuje słowa „temperatury”.

Jako recenzent poruszyłam powyższe zagadnienia aczkolwiek wskazane przeze mnie spostrzeżenia nie zmniejszają wartości przedłożonej pracy. Maja raczej charakter dyskusyjny i służą ewentualnemu dopracowaniu innych, być może dalszych etapów pracy badawczej Doktorantki.

### **Wniosek końcowy**

Stwierdzam, że Autorka przedłożonej pracy umiejętnie porusza się w obszarze nauk inżynierijno-technicznych w dyscyplinie inżynieria chemiczna. W pracy widać wysoki poziom prowadzenia badań, pomysłowość, cierpliwość oraz wysokie zaangażowanie w prace badawczą.

W mojej opinii przedłożony do oceny materiał (propozycja formułacji do wdrożenia) spełnia wymogi stawiane pracom doktorskim. Dlatego z przekonaniem stwierdzam, że praca Pani mgr inż. Olgi Góral pt. **" Identyfikacja czynników wpływających na niekontrolowaną krystalizację chemicznych filtrów/stabilizatorów UV w formułacjach kosmetycznych oraz opracowanie inhibitorów dla wybranych układów"**, spełnia wszystkie wymagania stawiane pracom doktorskim zgodnie z ustawą z dnia 20 lipca 2018 roku, Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (dz. U. z 2023 r. poz.742 z późn. zm).

*Wnioskuje zatem do Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Chemiczna w Politechnice Warszawskiej o dopuszczenie Pani mgr inż. Olgi Góral do dalszych etapów przewodu doktorskiego.*

*Anna Gozata Glowalska*

