



Poznań, dnia 03.03.2023

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Kamili Witek

pt. *Synteza, właściwości powierzchniowe i zastosowanie surfaktantów amfoterycznych, zawierających ugrupowanie labilne*

Promotor: prof. dr hab. inż. Kazimiera A. Wilk

Promotor pomocniczy: dr inż. Łukasz Lamch

Recenzja została sporządzona na podstawie Uchwały nr 242/30/RDND05/2021-2024 Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Chemiczna Politechniki Wrocławskiej z dnia 21 grudnia 2022 r. w sprawie wyznaczenia recenzentów w postępowaniu w sprawie nadania stopnia doktora w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych w dyscyplinie inżynieria chemiczna Pani mgr inż. Kamili Witek oraz pisma Pani Przewodniczącej Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Chemiczna Politechniki Wrocławskiej, prof. dr. hab. inż. Grażyny Gryglewicz, znak RDND05/1/2023, z dnia 4 stycznia 2023 r.

WSTĘP

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska pt. *Synteza, właściwości powierzchniowe i zastosowanie surfaktantów amfoterycznych, zawierających ugrupowanie labilne* została wykonana pod promotorską opieką Pani prof. dr hab. inż. Kazimiery Anny Wilk (promotorem pomocniczym był Pan dr inż. Łukasz Lamch) w Katedrze Inżynierii i Technologii Procesów Chemicznych Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej.

Rozprawa doktorska ukierunkowana jest na zaprojektowanie i opracowanie metod syntezy nowych surfaktantów amfoterycznych, zawierających trzeciorzędowy łącznik amidowy, przeznaczonych do zastosowania w formułacjach typu szampony.

Surfaktanty amfoteryczne ze względu na unikalne właściwości powierzchniowe charakteryzują się dużym potencjałem aplikacyjnym i stanowią doskonałą alternatywę dla tradycyjnych anionowych czy kationowych związków powierzchniowo czynnych. Wprowadzenie surfaktantów amfoterycznych do formuł kosmetycznych pozwala na poprawę ich właściwości i determinuje jakość produktów finalnych. Niezwykle istotne są badania nad toksycznością surfaktantów amfoterycznych i ich wpływem na środowisko, w tym badania nad ich biodegradacją i bioakumulacją.

Zakres pracy doktorskiej mgr inż. Kamili Witek doskonale wpisuje się w powyższy obszar badań i jest integralnie związany z tematyką badań, uprawianą z powodzeniem przez Panią prof. dr hab. inż. Kazimierę Anna Wilk. Zgodnie z literaturą przedmiotu recenzowana praca doktorska zawiera nie tylko elementy nowości naukowej, ale i oryginalności. Efektem zaangażowania badawczego Doktorantki jest współautorstwo artykułu z listy JCR (*Journal of Colloid and Interface Science*), mgr Witek jest także współtwórcą w patencie (PL 237061 z dnia 08.03.2021) i zgłoszeniu patentowym (P 440200 z dnia 24.01.2022). Wartym podkreślenia jest również współudział Doktorantki w dwóch wdrożeniach serii produktów kosmetycznych realizowanych w firmie Madonis Sp. z o.o., a także udział w licznych szkoleniach uzupełniających kwalifikacje zawodowe.

OPINIA MERYTORYCZNA

Układ rozprawy doktorskiej jest tradycyjny, obejmuje 127 stron (w tym 10 stron zawierających *Spis treści*, *Literaturę* i *Dorobek naukowy*), które zostały podzielone na następujące rozdziały: *Wprowadzenie*, *Część teoretyczną*, *Założenia i cel pracy*, *Część doświadczalną*, *Wyniki i dyskusję*. Jest to praca z zachowaniem właściwej proporcji części opisującej badania własne w stosunku do całości. Bibliografia zawiera 203 pozycje światowej literatury, w większości anglojęzyczne. Źródła literaturowe stanowią merytorycznie uzasadnioną dokumentację działań naukowo-badawczych podjętych przez Doktorantkę. W części teoretycznej pracy Autorka w sposób wyczerpujący przedstawiła informacje na temat surfaktantów amfoterycznych (budowa, opis właściwości powierzchniowych, asocjacja micelarna wodnych roztworów surfaktantów, opis właściwości użytkowych surfaktantów amfoterycznych). Fragment przeglądu literaturowego traktuje także o składnikach formułacji produktów kosmetycznych.

W części badań własnych mgr inż. Kamila Witek przedstawiła metody syntezy nowych surfaktantów amfoterycznych typu alkilamidobetain o zmiennej długości łańcucha alkilowego ($n = 10, 12, 14, 16$), a także sposoby izolowania i oczyszczania otrzymanych związków. W moim przekonaniu obszerny zakres badań został zrealizowany zgodnie z założonymi planami badawczymi. Przeprowadzono identyfikację otrzymanych soli za pomocą metody protonowego magnetycznego rezonansu jądrowego, spektrometrii mas oraz analizy elementarnej. Ocena zachowania się surfaktantów na powierzchni swobodnej oraz w wodzie została dokonana na podstawie wyznaczonych izoterm napięcia powierzchniowego i pomiarów kąta zwilżania (określono wartości krytycznego stężenia micelizacji CMC, termodynamicznych parametrów adsorpcji i micelizacji, zdolności do obniżania napięcia powierzchniowego oraz zdolności do zwilżania różnych powierzchni).

W kolejnych etapach badań określono właściwości fizykochemiczne i użytkowe otrzymanych związków: 2-hydroksypropanosulfonianów [3-(alkilometyloamino)-3-oksopropylo] dimetyloamoniowych (C_n DMPAS; $n=10, 12, 14, 16$) i octanów [3-(alkilometyloamino)-3-oksopropylo] dimetyloamoniowych (C_n DMPAB; $n=10, 12, 14, 16$). Określono ich wpływ na wybrane właściwości aplikacyjne kompozycji myjących oraz oceniono ich przydatność pod kątem zastąpienia tradycyjnie stosowanej kokoamidopropylobetainy. Wykonano szereg pomiarów zgodnych z normami dla formulacji typu szampon do włosów, zarówno modelowej, jak i zawierającej syntezowane związki powierzchniowo czynne. Otrzymaną formulację kosmetyczną typu szampon poddano ocenie organoleptycznej, zostały wykonane pomiary pH, lepkości, gęstości, zdolności pianotwórczych i wskaźnika trwałości piany, roztworzalności, a także określone zostało bezpieczeństwo mikrobiologiczne. Dodatkowo przeprowadzono badanie dermatologiczne, które miało potwierdzić, że otrzymane formulacje kosmetyczne są bezpieczne po zastosowaniu na skórę. Badania te stanowiły bazę do zaprojektowania formulacji typu szampon do włosów, zawierającej możliwie największą liczbę składników pochodzenia naturalnego, przy minimalnym udziale dodatków syntetycznych lub mogących posiadać negatywny wpływ na skórę i włosy.

Mgr inż. Kamila Witek podjęła się dobrze zaplanowanych zadań wieloetapowych, zaawansowanych metodycznie i z opisu wynika, że były one prowadzone z dużą starannością. Część doświadczalna zawiera szczegółowy opis stosowanej metodyki i technik analitycznych. Przeprowadzone badania wskazują na doskonałą orientację Doktorantki w przedmiotowym temacie rozprawy doktorskiej, a przeprowadzane badania zostały jednoznacznie ukierunkowane na potencjał aplikacyjny syntezowanych surfaktantów amfoterycznych.

Podsumowując, można wyróżnić następujące najważniejsze osiągnięcia recenzowanej rozprawy:

1. Otrzymano dwie grupy nowych związków o zmiennej długości łańcucha alkilowego równego odpowiednio $n=10, 12, 14, 16$: 2-hydroksypropanosulfoniany [3-(alkilometyloamino)-3-oksopropylo] dimetyloamoniowe (C_n DMPAS) i octany [3-(alkilometyloamino)-3-oksopropylo] dimetyloamoniowe (C_n DMPAB). Związki te obniżają napięcie powierzchniowe i wykazują właściwości zwilżające na poziomie pozwalającym zaliczyć je do surfaktantów amfoterycznych.
2. Wykazano, że otrzymane prototypy szamponów z dodatkami syntezowanych amfoterycznych surfaktantów (C_n DMPAS, C_n DMPAB) są delikatne w działaniu i nie wywołują podrażnień skóry. Zastosowanie nowych surfaktantów nie skutkuje też pogorszeniem stabilności układu w trakcie przechowywania. Przygotowane szampony cechowały się gładką, jednolitą konsystencją oraz białą barwą przez cały okres trwania testu starzeniowego.
3. Wszystkie analizowane kompozycje szamponów, zarówno te zawierające surfaktant komercyjny, jak i otrzymane związki powierzchniowo czynne, spełniały wymagania związane z bezpieczeństwem mikrobiologicznym.

Z obowiązku recenzenta pragnę zwrócić uwagę na pewne niejasności w pracy. Poniżej wykaz moich pytań, wobec których oczekuję ustosunkowania się przez Doktorantkę w trakcie obrony:

1. Jakie były założenia podczas projektowania struktur związków? Doktorantka napisała, iż: „(...) *W kreowaniu nowych technologii muszą być wzięte pod uwagę takie aspekty, jak dostępność surowców, ich toksyczność, wpływ otrzymanych na ich bazie produktów na otoczenie, stosowanie bezpiecznych dla człowieka i jak najmniej uciążliwych dla środowiska naturalnego metod syntetycznych oraz ekonomiczność procesu. Dlatego też ciągle poszukuje się nowych związków o budowie chemicznej dostosowanej do określonych zastosowań i sprecyzowanych właściwościach, czy też dokonuje modyfikacji struktur już istniejących.*” Czy mogę prosić o doprecyzowanie, jak wyglądało projektowanie, czym się kierowano przy wyborze danej struktury?
2. Czy pomiary napięcia powierzchniowego i kąta zwilżania były powtarzane? (Tabela 5.3.1. str. 90 – czy podano wartości średnie?)

3. Czy obliczona standardowa energia adsorpcji $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ ma wartość dodatnią? (Tabela 5.2.2 str. 80)
4. Dlaczego do pomiarów kąta zwilżania wybrano płytkę szklaną i metalową? Co oznacza, że „płytkę wycięto z dobrej jakości strony szkła” (str. 58)?

Rozprawa doktorska została przygotowana poprawnie, niemniej w tekście Doktorantka nie ustrzegła się drobnych usterek redakcyjnych czy niezręczności językowych, przykładowo:

- tytuł pracy nie powinien kończyć się kropką,
- przy podziale tekstu na rozdziały i podrozdziały kilku stopni stosuje się numerację wielorzędową, czyli rozdziały: 1, 2, 3, itd., podrozdziały pierwszego stopnia: 1.1, 1.2, 1.3, itd., jednak podrozdział nie może być jeden – w rozprawie jest 3.1 (str. 3); zastosowano też oryginalny sposób podziału, rozpoczynając od rozdziału 2. w Części teoretycznej, natomiast 4.1 w Części doświadczalnej (z tym powiązana jest numeracja rysunków i tabel),
- w rozdziale 4.1. Odczynniki i materiały pomocnicze, str. 51 – spis surowców do sporządzenia formułacji nie jest czytelny, np. co zawiera Ajidew z-100 (brak nazwy chemicznej)? Pojawia się też niezgodność spisu ze str. 51-52 z nazwami substancji wprowadzanymi do formułacji (str. 55), tutaj dodatkowo pojawia się zapis: „nazwy składników wg INCI”. INCI to unormowany system oznaczania produktów kosmetycznych w UE, niemniej taki „mieszany” zapis w rozprawie doktorskiej budzi moje zastrzeżenia. Poza tym na str. 95, opisując SLES, Doktorantka podaje nazwę chemiczną w języku polskim, jak i wg INCI, co czyni zapis w pełni czytelny.

Wymienione nieprawidłowości nie zmieniają mojego bardzo pozytywnego odbioru recenzowanej rozprawy. Część literaturowa rozprawy jest dopracowana pod względem istotności zagadnień. Materiał badawczy był obszerny i tutaj widoczne jest duże zaangażowanie ze strony Autorki, aby przedstawić metodykę i uzyskane wyniki badań w jak najbardziej czytelny sposób. Pewne elementy być może należałoby poddać drobnej korekcie, niemniej mają one najczęściej charakter edytorsko-językowy i nie wpływają w żaden sposób na ocenę wartości merytorycznej pracy.

Recenzowana praca doktorska wymagała od mgr inż. Kamili Witek nie tylko bardzo gruntownej wiedzy z zakresu technologii chemicznej, inżynierii chemicznej czy materiałoznawstwa, ale i zrealizowania szeregu rutynowych analiz i pomiarów. Pragnę podkreślić, że moim zdaniem Doktorantka wykazała się kompetencjami i umiejętnościami,

pozwalającymi na prawidłowy dobór metod badawczych i właściwych narzędzi do analizy danych, a także przedstawienia wyników i ich krytycznej analizy. Niezmiernie ważnym aspektem recenzowanej pracy doktorskiej pracy jest połączenie walorów poznawczych i aplikacyjnych. Założony cel został zrealizowany, otrzymano nowe surfaktanty amfoteryczne i zastosowano je w formulacji kosmetycznej. Przeprowadzono pełen cykl badań – począwszy od zaprojektowania struktury, przez otrzymanie związków i określenie ich właściwości, aż po opracowanie produktu finalnego wraz z oceną mikrobiologiczną i dermatologiczną.

WNIOSEK KOŃCOWY

W podsumowaniu stwierdzam, że recenzowana rozprawa doktorska mgr inż. Kamili Witek pt. *Synteza, właściwości powierzchniowe i zastosowanie surfaktantów amfoterycznych, zawierających ugrupowanie labilne*, spełnia warunki określone w art. 13.1 Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. z 2017 r. poz. 1789 z późn. zmianami), jak również stosowne zapisy Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. (Dz. U. z 2018 r. poz. 1668 z późn. zmianami) i wnioskuję do Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Chemiczna Politechniki Wrocławskiej o dopuszczenie Pani mgr inż. Kamili Witek do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

