

Poznań, dnia 26 maja 2023 r.

prof. dr hab. inż. Krystyna Prochaska  
Politechnika Poznańska  
Wydział Technologii Chemicznej  
Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej  
ul. Berdychowo 4, 60-965 POZNAŃ  
tel. (61) 665-3601, fax (61) 665 3649  
e-mail : [krystyna.prochaska@put.poznan.pl](mailto:krystyna.prochaska@put.poznan.pl)

### **Recenzja**

rozprawy doktorskiej mgr inż. Agnieszki Czakaj nt.:

„*Liquid foams stabilised by cellulose nanocrystals*”

zrealizowanej pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Piotra Warszyńskiego (promotor) oraz dra Marcela Krzana (promotor pomocniczy) w Instytucie Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera Polskiej Akademii Nauk w Krakowie.

#### **Celowość podjęcia tematu**

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska „*Liquid foams stabilised by cellulose nanocrystals*” autorstwa mgr inż. Agnieszki Czakaj została zrealizowana w Instytucie Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera Polskiej Akademii Nauk w Krakowie. Promotorem rozprawy jest prof. dr hab. inż. Piotr Warszyński, natomiast dr Marcel Krzan pełnił rolę promotora pomocniczego. Tematyka badań przedstawionych w dysertacji wpisuje się w aktualne nurty badawcze związane z otrzymywaniem stabilnych pian opartych na „zielonych” komponentach, przydatnych szczególnie w produktach spożywczych oraz kosmetycznych. Należy zaznaczyć, że badania termodynamiczne i reologiczne powierzchni międzyfazowej oraz analiza oddziaływań międzycząsteczkowych na granicy gaz-ciecz związane z projektowaniem składu dyspersji o oczekiwanej pianotwórczości i stabilności piany są szczególnie ważne w aspekcie poznawczym, ale również w pełni uzasadnione w ujęciu aplikacyjnym.

#### **Charakterystyka i ocena pracy**

Rozprawa doktorska mgr inż. Agnieszki Czakaj stanowi zbiór spójnych tematycznie 4 artykułów naukowych opublikowanych w latach 2020-2022 opatrzonych przewodnikiem przygotowanym w języku angielskim.

Na początku dysertacji Autorka zamieściła streszczenie w językach angielskim i polskim, spis publikacji składających się na rozprawę doktorską oraz spis stosowanych symboli i skrótów. Kolejne części to wprowadzenie teoretyczne uzasadniające celowość podjętej tematyki badawczej oraz opis wybranych metod i procedur badawczych, cel badań, opis stosowanych metod eksperymentalnych i instrumentalnych. W dalszej części Autorka przedstawiła omówienie czterech artykułów składających się na rozprawę, a następnie bardzo zwięzłą dyskusję i krótkie podsumowanie wyników badań zaprezentowanych w poszczególnych publikacjach. Kolejną częścią dysertacji są pełne teksty artykułów naukowych stanowiących podstawę pracy doktorskiej. Rozprawę kończy spis cytowanej literatury, spis osiągnięć naukowych Kandydatki oraz oświadczenia współautorów publikacji dotyczące ich udziału w poszczególnych artykułach.

Rozdział opisujący podstawy teoretyczne (adsorpcja surfaktantów, napięcie powierzchniowe, reologia powierzchniowa, cienkie filmy, piany i ich stabilność) oraz metodologię badań stanowi dobre wprowadzenie ułatwiające czytelnikowi zrozumienie badań własnych Autorki. Z drugiej strony ta część rozprawy wskazuje na dobre przygotowanie mgr inż. Agnieszki Czakaj zarówno do prowadzonych przez nią badań eksperymentalnych, jak i analizy oraz interpretacji uzyskanych wyników.

W części *Introduction* w rozdziale 1.2 na str. 22 pojawiła drobna nieścisłość. Stwierdzenie, że micelle mogą być sferyczne z hydrofobowymi ogonami skierowanymi do wewnątrz, cylindryczne, kuliste lub płaskie dwuwarstwy lipidowe lub odwrócone micelle zależnie od struktury i wielkości cząsteczki środka powierzchniowo czynnego (cyt. „*Micelles can form spheres with hydrophobic tails pointing inwards, cylinders, spherical or flat lipid bilayers or reversed micelles, depending on the structure and size of a surfactant molecule.*”) jest nieprecyzyjne, albowiem o typie powstających micel decyduje w głównej mierze stężenie surfaktanta w roztworze.

Cel pracy został wyraźnie zdefiniowany i poprawnie skonstruowany, bowiem zawiera zarówno informacje dotyczące motywacji do podjęcia badań, jak i ogólny ich zamysł.

Głównymi celami pracy doktorskiej mgr inż. Agnieszki Czakaj były: 1) ocena aktywności powierzchniowej arginianu laurylowo-etylowego (LAE); 2) charakterystyka synergistycznych właściwości LAE w mieszaninach z nieczynnymi powierzchniowo nanokryształami celulozy (CNC) pod względem pianotwórczości i stabilności piany; 3) porównanie nanokryształów celulozy o różnej strukturze (z karkoksyłowymi (cCNC) i siarczanowymi (sCNC) grupami hydrofilowymi) w odniesieniu do właściwości pianotwórczych roztworów zawierających kationowy surfaktant LAE; 4) określenie korelacji pomiędzy stabilnością słupa piany oraz stabilnością pojedynczych cienkich filmów dyspersji CNC-LAE.

Szkoda, że w pracy nie została jednoznacznie sformułowana hipoteza badawcza, a jedynie przypuszczenie (str. 39), że wynikiem badań będzie wykazanie, iż interakcje arginianu laurylowo-etylowego i nanokryształów celulozy w układach o określonych względnych stężeniach CNC i LAE mają wpływ na napięcie powierzchniowe, reologię powierzchni i agregację międzyfazową nanocząstek. Definiowanie hipotezy badawczej wprawdzie nie jest obowiązkowe w rozprawach doktorskich, jednakże zalecane, bowiem ułatwia usystematyzowanie prezentowanych zagadnień w logiczny ciąg.

Doktorantka w swojej dysertacji odniosła się do 134 doniesień literaturowych dotyczących omawianej problematyki. Zarówno poprawny dobór cytowani, jak i sposób wykorzystania materiałów źródłowych świadczy o bardzo dobrym przygotowaniu Pani mgr inż. Agnieszki Czakaj do prowadzenia zaplanowanych badań eksperymentalnych oraz dyskusji otrzymanych wyników.

Wszystkie artykuły naukowe stanowiące podstawę recenzowanej pracy doktorskiej zostały opublikowane w renomowanych czasopismach naukowych o zasięgu międzynarodowym, takich jak: *Polymers*, *Molecules*, *Applied Sciences* oraz *Soft Matter*. W przypadku trzech publikacji wydawcą było *MDPI*, a jedna praca została opublikowana przez wydawnictwo *Elsevier*.

Wszystkie publikacje wchodzące w skład rozprawy są wieloautorskie (od 3 do 7 autorów), ale we wszystkich czterech artykułach Kandydatka jest pierwszą autorką. Zgodne oświadczenia zarówno Doktorantki, jak i współautorów artykułów wskazują, że znacząca część badań eksperymentalnych oraz analiz wyników została wykonana przez mgr inż. Agnieszkę Czakaj. Co ważne, Kandydatka była nie tylko wykonawcą badań, ale także twórcą koncepcji dwóch spośród czterech prac składających się na dysertację. Pani mgr inż. Czakaj była również zaangażowana w przygotowywanie odpowiedzi dla recenzentów. Dwukrotnie samodzielnie

pełniła rolę autora korespondującego, a w dwóch pracach współuczestniczyła w tych obowiązkach z promotorem rozprawy.

W artykule 1 zatytułowanym „Ethyl lauroyl arginate, an inherently multicomponent system” opublikowanym w 2021 r. w czasopiśmie *Molecules* analizowana była aktywność powierzchniowa arginianu laurylowo-etylowego. Autorzy pracy wykazali, że wszystkie roztwory LAE należy traktować jako układy wieloskładnikowe albowiem nawet roztwór wzorca analitycznego zawiera kwas laurylowy będący pozostałością syntezy. Pomiary napięcia powierzchniowego przeprowadzone metodą kształtu kropli pozwoliły ustalić, że aktywność powierzchniowa arginianu laurylowo-etylowego mieści się pomiędzy aktywnością kationowych i niejonowych surfaktantów, których cząsteczki zawierają taki sam łańcuch hydrofobowy. Ponadto ustalono, że powierzchniowy moduł dylatacyjny (wyznaczony metodą oscylującej kropli) przyjmował wartości pomiędzy modułami sprężystości dla jonowych i niejonowych związków powierzchniowo czynnych. Eksperymentalnie wyznaczone izotermy dla LAE zostały z powodzeniem opisane przy pomocy modelu STDE (ang. *surface quasi-two-dimensional electrolyte*). Na podstawie obliczeń kwantowo-mechanicznych ustalono, że hydroliza LAE zachodzi głównie jako hydroliza zasadowa, przy pomocy techniki DFT zoptymalizowano struktury tworzących się heterodimerycznych, aktywnych powierzchniowo produktów hydrolizy, natomiast obliczenia dynamiki molekularnej pozwoliły określić występowanie i stabilność tych dimerów na granicy faz gaz/ciecz.

Należy podkreślić, że przeprowadzone i opisane w artykule badania aktywności powierzchniowej czystego arginianu laurylowo-etylowego (czystość 99%), a także analiza wpływu kwasu dodekanowego i  $\alpha$ -lauroyl-L-arginine jako resztkowych produktów syntezy oraz analiza wpływu obecności produktów hydrolizy LAE na mierzoną aktywność powierzchniową LEA mają charakter pionierski, albowiem w literaturze światowej brak takich danych.

Drugi artykuł opublikowany w 2020 r. w *Soft Matter*, zatytułowany „Viscoelastic interfaces comprising of cellulose nanocrystals and lauroyl ethyl arginate for enhanced foam stability” dotyczy badań stabilności pian tworzonych przez roztwory zawierające kationowo czynny surfaktant LAE oraz nanokryształy celulozy CNC. Celem przeprowadzonych eksperymentów było ustalenie wpływu oddziaływań typu LAE-CNC na granicy faz ciecz/gaz na kinetykę drenażu cieczy i stabilność błony w odniesieniu do spienialności i stabilności piany. Należy podkreślić, że opisane w artykule pomiary interferometryczne ciekłego filmu w warunkach dynamicznych (ang. DFI), które Doktorantka zrealizowała podczas stażu w Stanford University w zespole prof. Fullera, należą do unikatowych, albowiem prowadzone są zaledwie w kilku ośrodkach badawczych na świecie.

W efekcie przeprowadzonych badań określono czasy koalescencji pęcherzyków wytworzonych w roztworach zawierających różne stężenia surfaktantu LAE (znacznie poniżej cmc) i nanokryształu CNC, a także zarejestrowano interferometryczne obrazy ciekłego filmu obrazujące jego grubość. Eksperymenty reologii międzyfazowej (dylatacyjnej i ścinającej) potwierdziły tworzenie wysoce elastycznej warstwy międzyfazowej LAE-CNC. Wykazano, że obecność nanokryształów celulozy wpływa na kinetykę adsorpcji LAE i zwiększa zarówno spienialność, jak i stabilność piany w badanych roztworach.

W trzecim artykule „The effect of electrolytes and urea on the ethyl lauroyl arginate and cellulose nanocrystals foam stability” opublikowanym w *Applied Sciences* w 2022 r. opisano badania pianotwórczości i stabilności pian LAE w obecności nanocząstek celulozy o różnej budowie ugrupowania hydrofilowego. Ponadto analizowano jak zmienia się pianotwórczość badanych roztworów LEA-CNC w obecności: 1) mocznika, który ma wpływ na parametry micelizacji związku powierzchniowo czynnego oraz 2) elektrolitu (zwykłej soli - NaCl,

hydrotropowego salicylanu sodu i chaotropowego chlorowodoru guanidyny), modyfikującego właściwości elektrostatyczne nanocząstek oraz oddziaływania typu nanocząstki- surfaktant. Wykazano, że obecność nanokryształów celulozy znacząco (nawet do kilku godzin) wydłuża okres półtrwania pian tworzonych przez roztwory LAE-CNC, przy czym istotne znaczenie ma typ ugrupowania hydrofilowego obecnego w cząsteczce CNC. Nanokryształy karboksylowanej celulozy (cCNC) charakteryzujące się mniejszą polidispersyjnością wykazują zdecydowanie lepsze właściwości pianące i zapewniają lepszą stabilność piany niż nanokryształy celulozy siarczanowanej (sCNC).

Równie ciekawe wyniki uzyskano w badaniach dotyczących spieniania roztworu LAE-CNC zawierającego dodatek mocznika lub elektrolitu. Ustalono, że mocznik, który przyczynia się do rozpuszczalności dużych struktur CNC znacząco (dwukrotnie) zmniejsza polidispersyjność agregatów LAE-CNC i dodatkowo ma wpływ na właściwości wiskoelastyczne granicy faz. Natomiast dodatek elektrolitu powoduje efekt odwrotny tj. wzrost rozmiarów agregatów CNC. Ponadto wykazano, że istotne znaczenie na pianotwórczość i stabilność piany tworzonej przez roztwory LAE-CNC ma stężenie substancji dodanej do spienianego roztworu.

Czwarty artykuł „Influence of the Surface Chemistry of Cellulose Nanocrystals on Ethyl Lauroyl Arginate Foam Stability” opublikowany w czasopiśmie *Polymers* w 2022 r. przedstawia wyniki eksperymentów przeprowadzonych z zastosowaniem techniki *thin-film balance* (TFB), pozwalającej uszczegółwić różnice w stabilności cienkich filmów i pian tworzonych w dyspersjach zawierających cCNC lub sCNC i LAE. Pomiar w warunkach dynamicznych umożliwił zbadanie dynamiki wyciekania cienkiego filmu oraz określenie czasu koalescencji. Uzyskano zadawalającą zgodność wyników czasu koalescencji z wartościami uprzednio zmierzonymi w metodzie DFI dla pojedynczego pęcherzyka (publikacja 2). Autorzy wykazali, że o morfologii badanych filmów powierzchniowych oraz ich właściwościach wiskoelastycznych decyduje rodzaj grupy hydrofilowej w cząsteczce nanokryształu celulozy. Dowiedli, że odpowiedź filmu powierzchniowego na zmiany ciśnienia zależy od stechiometrii surfaktant - nanocząstka. Filmy zawierające nanocząstki z grupami siarczanowymi wykazywały mniejsze agregaty powierzchniowe oraz były mniej odporne na zmiany ciśnienia, aniżeli cienkie filmy ciekłe zawierające nanocząstki cCNC.

Przed przystąpieniem do merytorycznej oceny rozprawy doktorskiej mgr inż. Agnieszki Czakał chciałabym zwrócić uwagę na następującą kwestię. Każdy z artykułów naukowych składających się na recenzowaną dysertację przeszedł już proces wnikliwej oceny zarówno pod względem formalnym, jak i merytorycznym dokonanej przez niezależnych, międzynarodowych ekspertów powołanych przez edytorów czasopism, w których prace zostały opublikowane. Biorąc powyższe pod uwagę, uważam, że moją rolą jako recenzenta nie jest ponowna ocena poszczególnych prac składających się na tę dysertację, a jedynie ocena całościowa cyklu dzieł, które stanowią rozprawę doktorską.

Doktorantka w swojej dysertacji przedstawiła dobrze zaplanowane i poprawnie przeprowadzone obszerne badania, które pozwoliły na kompleksową ocenę wpływu napięcia powierzchniowego, właściwości reologicznych granicy faz oraz oddziaływań międzycząsteczkowych typu kationowy surfaktant – nanocząstki celulozy na właściwości pianotwórcze badanych roztworów i stabilność tworzonych pian.

Na szczególne podkreślenie i uznanie zasługuje ogromna różnorodność zastosowanych metod eksperymentalnych (np. DLS, cryo-TEM, IR, DFI, TFB, ISR, reometria dylatacyjna, pomiar potencjału zeta, pomiar napięcia powierzchniowego metodą wiszącej kropli) oraz obliczeniowych (jak DFT, molecular dynamic calculations). Dobór tychże metod był jak najbardziej adekwatny do założonych przez Doktorantkę celów badawczych, dzięki czemu wszystkie te cele zostały w pełni zrealizowane.

Zastosowanie tak wielu różnych technik pomiarowych oraz metod kalkulacyjnych pozwoliło Autorce na uzyskanie ogromnej ilości oryginalnych wyników badań. Wyniki poszczególnych eksperymentów Doktorantka przedstawiła nie tylko w formie opisu obserwowanych efektów, ale w przypadku każdego wątku badawczego zaproponowała mechanizm czy proces decydujący/wyjaśniający obserwowane korelacje. W efekcie wnikliwej, dojrzałej analizy zebranego materiału badawczego, zaprezentowanego we wszystkich czterech publikacjach składających się na recenzowaną dysertację Autorka sformułowała szereg cennych wniosków dotyczących właściwości pianotwórczych w układach zawierających mieszaniny LAE i CNC. Do najważniejszych osiągnięć należy zaliczyć następujące ustalenia:

- aktywność powierzchniowa arginian laurylowo-etylowego oraz powierzchniowy moduł sprężystości przyjmują wartości pośrednie pomiędzy wielkościami charakterystycznymi dla kationowych i niejonowych surfaktantów;
- arginian laurylowo-etylowy i nanokryształy celulozy wykazują działanie synergistyczne w stabilizowaniu piany;
- nanokryształy celulozy karboksylowanej wykazują lepsze właściwości pieniące i lepszą stabilność piany niż nanokryształy celulozy siarczanowanej;
- wpływ obecności mocznika na poldispersyjność zawiesiny LAE-CNC-urea jest znaczący i odmienny niż dodatek elektrolitu;
- właściwości międzyfazowe mieszaniny LAE-CNC decydujące o stabilności filmu cieczy silnie zależą od wzajemnego stosunku stężeń obu komponentów.

W rozdziale *Discussion and Conclusions* zamykającym dysertację Autorka skupiła się na najważniejszych aspektach oraz istotnych wnioskach uzyskanych na podstawie badań przedstawionych we wszystkich czterech pracach składających się na dysertację. Niestety w rozdziale tym Doktorantka ograniczyła się wyłącznie do omówienia wyników badań własnych. Tak więc w rozprawie doktorskiej mgr inż. Agnieszki Czakał zabrakło odniesienia badań Autorki do aktualnego stanu wiedzy na temat możliwości i uwarunkowań tworzenia stabilnych pian w układach z „zielonymi” komponentami.

W tekście rozprawy znalazły się drobne usterki o charakterze edytorskim.

- W spisie literatury pojawiły się niekonsekwencje w sposobie cytowania, np. ref. 35, 37, 41, 58, 61 i in.
- W streszczeniu w j. polskim liczby zapisano niepoprawnie. Zgodnie z edytorską konwencją ułamki dziesiętne oddziela się od liczb całkowitych nie kropką a znakiem przecinka.

## Podsumowanie

Rozprawa doktorska mgr inż. Agnieszki Czakał nt. „*Liquid foams stabilised by cellulose nanocrystals*” reprezentuje wysoki poziom naukowy. Przedstawione w pracy wyniki badań oraz ich wnikliwa interpretacja potwierdzają samodzielność naukową Doktorantki i znacznie poszerzają wiedzę na temat możliwości projektowania stabilnych pian w roztworach zielonego surfaktantu w obecności nanocząstek celulozy. Dysertacja doktorska Pani mgr inż. Agnieszki Czakał bezspornie **stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego**, zgodnie z wymaganiami Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce”.

Biorąc pod uwagę wartość poznawczą pracy oraz zawarte w niej elementy nowości naukowej, a także dojrzały sposób interpretacji uzyskanych wyników stwierdzam, że przedstawiona mi do oceny rozprawa spełnia wszystkie wymagania stawiane pracom doktorskim określone w art. 187 Ustawy (Dz.U.2018 poz.1668 z późn. zm.). Wobec

powyższego wniosku do Rady Naukowej Instytutu Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera Polskiej Akademii Nauk w Krakowie **o dopuszczenie pracy doktorskiej Pani mgr inż. Agnieszki Czakaj do dalszych etapów przewodu doktorskiego oraz do publicznej obrony.**

*K. Prokaska*