



Lublin, dnia 31.05.2023 r.

## RECENZJA

### **Rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Agnieszki Czakaj pt.: "Liquid foams stabilised by cellulose nanocrystals".**

Podstawą recenzji rozprawy doktorskiej Pani Mgr inż. Agnieszki Czakaj było pismo Pana prof. dr hab. inż. Piotra Warszyńskiego, Dyrektora Instytutu Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera Polskiej Akademii Nauk z dnia 31.03.2023 r. z prośbą o opracowanie recenzji pracy doktorskiej.

Przedstawiona do recenzji praca doktorska Pani Mgr inż. Agnieszki Czakaj została wykonywana w Instytucie Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera Polskiej Akademii Nauk w Krakowie pod kierunkiem Pana Prof. dr. hab. inż. Piotra Warszyńskiego. Promotorem pomocniczym rozprawy był Pan Dr Marcel Krzan. Recenzowana rozprawa dotyczy analizy aktywności powierzchniowej, pianotwórczości i stabilności pian arginianu laurylowo-etylowego (LAE) oraz nanokryształów celulozy (CNC) z siarczanowymi (sCNC) lub karboksylowymi (sCNC) grupami hydrofilowymi. Do zmiany aktywności powierzchniowej nanokryształów i osiągnięcia użytecznego w przemyśle efektu pianotwórczości przy zmniejszeniu zużycia surfaktantu wykorzystano koncepcję badań efektów synergetycznych surfaktant - hydrofilowa nanocząstka. Najważniejszą częścią pracy było dowiedzenie mechanizmu stabilności piany.

Tematyka recenzowanej rozprawy doktorskiej zdecydowanie wpisuje się w obecnie obserwowane trendy naukowe i wchodzi w istotny obszar badań poszukiwania nowych, efektywnych a zarazem biodegradowalnych substancji skutecznie stabilizujących układy zdyspergowane i nadających im określone właściwości. Najlepszym z praktycznego punktu widzenia rozwiązaniem jest to, aby otrzymane układy zdyspergowane oparte były na mieszaninach „zielonych” surfaktantów z biopolimerami lub nanocząstkami o pożądanym w danym układzie właściwościach. Drugim bardzo ważnym, np. z punktu widzenia ochrony środowiska, aspektem tego typu badań jest możliwość transportu pozbawionych aktywności powierzchniowej nanocząstek





do warstwy adsorpcyjnej za pomocą kompleksów surfaktant – nanocząstka. Zastosowanie zatem do badań mieszanin arginianu laurylowo-etylowego i nanokryształów celulozy uważam za jak najbardziej uzasadnione. W literaturze światowej tego typu układy zawierające nanokryształy celulozy już określa się jako tzw. surfaktanty "smart" lub "CNC surfactants".

Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska została przygotowana w języku angielskim w formie opracowania, którego integralną część stanowi zbiór czterech opublikowanych i powiązanych tematycznie artykułów naukowych. Rezultaty badań naukowych zawarte w tych artykułach są ściśle związane z tematem ocenianej pracy i są wynikiem badań prowadzonych w związku z realizacją projektu w ramach programu POWER (POWR.03.02.00-00-1004/16), projektu NCN (2016/21/B/ST8/02107) i programu Horyzont 2020. Są to następujące publikacje:

1. Ethyl lauroyl arginate, an inherently multicomponent surfactant system. Agnieszka Czakaj, Ewelina Jarek, Marcel Krzan, Piotr Warszyński *Molecules* **2021**, 26(19), 5894; DOI 10.3390/molecules26195894, IF=4.926

Praca ta to przegląd literaturowy badań nad aktywnością powierzchniową LAE oraz ich porównanie z wyznaczoną aktywnością powierzchniową wzorca analitycznego LAE. Aktywność ta została także skorelowana z aktywnością powierzchniową surfaktantów o tym samym łańcuchu hydrofobowym, wykazując, że właściwości LAE są pośrednie pomiędzy surfaktantami niejonowymi, a jonowymi. Wykazano, że LAE ulega hydrolizie, a proces ten może przebiegać dwoma ścieżkami.

2. Viscoelastic interfaces comprising of cellulose nanocrystals and lauroyl ethyl arginate forenhanced foam stability. Agnieszka Czakaj, Aadithya Kannan, Agnieszka Wiśniewska, Gabriela Grześ, Marcel Krzan, Piotr Warszyński, Gerald G. Fuller. *Soft Matter* **2020**, 16, 3981-3990. DOI: 10.1039/C9SM02392E, IF=4.046

Badania przedstawione w tej publikacji koncentrowały się na stabilności cienkich filmów piany w korelacji z pianotwórczością. Główną metodą eksperymentalną były interferometryczne badania ciekłego filmu w warunkach dynamicznych, oparte na analizie cienkiego filmu wytworzonego



w pęcherzyku będącym w ruchu i zderzającym się z granicą fazy ciekłej i gazowej. Wykazano min., że nanokryształy celulozy i LAE synergetycznie wpływają na czas koalescencji ciekłych filmów i stabilność piany.

**3.** The effect of electrolytes and urea on the ethyl lauroyl arginate and cellulose nanocrystals foam stability. Agnieszka Czakaj, Marcel Krzan, Piotr Warszyński, *Applied Sciences* **2022**, 12(6),2797; DOI 10.3390/app12062797, IF=2.838

W pracy tej przeanalizowano wpływ chlorku sodu, chlorowodoru guanidyny, salicylanu sodu oraz stężonego mocznika na zdolność pienienia i stabilność piany LAE-cCNC. Wykazano niewielki wpływ elektrolitów na pianotwórczość, z wyjątkiem salicylanu sodu, który konkurencyjnie do LAE adsorbuje się na granicy faz.

**4.** The influence of the surface chemistry of cellulose nanocrystals on ethyl lauroyl arginate foam stability. Agnieszka Czakaj, Emmanouil Chatzigiannakis, Jan Vermant, Marcel Krzan, Piotr Warszyński. *Polymers* **2022**, 14(24),5402; DOI: 10.3390/polym14245402, IF=4.967.

W tej publikacji zamieszczono wyniki eksperymentów wykonanych z zastosowaniem techniki *thin film balance*. Wykazano min., że rodzaj grup hydrofilowych nanokryształów celulozy znacząco wpływa na morfologię filmów powierzchniowych oraz ich właściwości wiskoelastyczne. Dodatkowo filmy zawierające nanocząstki z grupami siarczanowymi charakteryzowały się mniejszymi agregatami powierzchniowymi oraz były mniej odporne na zmiany ciśnienia.

Wszystkie artykuły naukowe wchodzące w skład ocenianej rozprawy zostały opublikowane w latach 2020-2022 w czasopiśmie indeksowanych w bazie JCR. Chociaż jeden z artykułów nie został przez Ministerstwo Edukacji i Nauki przyporządkowany do dyscypliny Nauki chemiczne w dziedzinie Nauk ścisłych i przyrodniczych w której prowadzone jest postępowanie, stwierdzam, że obszar (zakres merytoryczny) przedstawionych w nim badań naukowych jak najbardziej odpowiada dyscyplinie Nauk chemicznych. Podsumowując, dobór czasopism oraz liczbę artykułów, w których przedstawiono wyniki związane z przedstawioną dysertacją oceniam bardzo wysoko.



Artykuły stanowiące podstawę rozprawy doktorskiej stanowią monotematyczny cykl publikacji. We wszystkich czterech artykułach Mgr inż. A. Czaka jest pierwszym autorem, a także autorem korespondencyjnym. Każda publikacja została opatrzona stosownymi oświadczeniami wszystkich Współautorów ze wskazaniem zakresu wykonanych prac. Z oświadczeń Autorki rozprawy wynika, że w trzech publikacjach Jej udział polegał na stworzeniu koncepcji pracy i zaplanowaniu badań. W trakcie realizacji badań Autorka wykonała też i koordynowała szereg badań eksperymentalnych, brała udział w opisie prac badawczych, edycji manuskryptu czy tworzeniu rysunków. W związku z tym stwierdzam, że rola Autorki dysertacji w tworzeniu poszczególnych prac była bardzo duża, a związane z nią wszystkie działania spełniają wymagania stawiane kandydatom do stopnia naukowego doktora.

Z oświadczenia dotyczącego publikacji "The influence of the surface chemistry..." *Polymers* 2022, 14(24), 5402 wynika, że Autorka aplikowała także o środki finansowe w programie Horyzont 2020, co ma istotne znaczenie i świadczy o aktywności w pozyskiwaniu środków zewnętrznych na badania naukowe. Dodatkowo publikacje nr 2 i 4 powstały we współpracy min. z pracownikami Uniwersytetu Stanforda czy Uniwersytetu Technicznego w Eindhoven, co jest dowodem rozwijania działalności naukowej na polu międzynarodowym.

Pragnę w tym miejscu wyraźnie podkreślić, iż w mojej opinii, dysertacja w postaci czterech monotematycznych publikacji naukowych będących efektem badań w Zespole Badawczym kierowanym przez Pana Promotora, Prof. dr. hab. inż. Piotra Warszzyńskiego jest modelowa i może stanowić wzór dla innych grup badawczych. Podział obowiązków na poszczególnych członków Zespołu czy zakres wykonanych prac, zwłaszcza rola Doktorantki, został bardzo dobrze przemyślany i przygotowany, co jednoznacznie przełożyło się na powstanie pracy na bardzo wysokim poziomie merytorycznym.

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska oprócz wykazu prac stanowiących jej podstawę (str. 15) i ich przedruków (str. 68) zawiera także streszczenie w języku polskim i angielskim oraz bardzo istotne moim zdaniem opracowanie, które składa się z logicznie prawidłowo ułożonych i komplementarnych rozdziałów. We wstępie (Rozdział 1) Doktorantka uzasadniła celowość podjętej tematyki badawczej i jednocześnie w sposób bardzo czytelny i



związły wprowadziła czytelnika w najważniejsze zagadnienia dotyczące pian i filmów ciekłych. Doktorantka wyjaśniła celowość zastosowania LAE oraz nanokryształów celulozy (CNC) z siarczanowymi lub karboksylowymi grupami hydrofilowymi, opisała adsorpcję surfaktantów, proces tworzenia pian i ich stabilność, a także metody eksperymentalne służące badaniom dynamiki cienkich filmów. Rozdział 2 i 3 to opis materiałów stosowanych do badań, a także technik eksperymentalnych i instrumentalnych. Rozdział 4 jest bardzo istotny i stanowi streszczenie prac będących podstawą rozprawy. Na zakończenie opracowania Doktorantka zamieściła dyskusję i wnioski (Rozdział 5) oraz literaturę (134 pozycje, Rozdział 6).

Podsumowując mogę stwierdzić, że przedstawiona do oceny rozprawa doktorska została dobrze zaplanowana i przedstawiona w sposób logiczny i zrozumiały, a przedstawione rozdziały stanowią zamkniętą i wzajemnie uzupełniającą się całość. Przeprowadzone badania naukowe odznaczają się oryginalnością i mają potencjał praktyczny. Postawione cele pracy zostały poprawnie i w pełni zrealizowane. Strona graficzna recenzowanej pracy jest bardzo dobra, a wszystkie przedstawione rysunki, schematy i zdjęcia są czytelne.

Do najważniejszych osiągnięć recenzowanej pracy doktorskiej Pani Mgr inż. Agnieszki Czakai zaliczam przede wszystkim:

1. Wykazanie, że LAE jest układem wieloskładnikowym ulegającym hydrolizie (zwłaszcza zasadowej) oraz zoptymalizowanie struktury powstałych produktów hydrolizy.
2. Udowodnienie, że obecność w roztworze nanokryształów celulozy z karboksylowymi grupami hydrofilowymi powoduje lepsze właściwości pienne i zwiększa stabilność piany.
3. Stwierdzenie istnienia efektu synergetycznego w procesie stabilizacji piany w mieszaninie arginianu laurylowo-etylowego i nanokryształów celulozy.

Pomimo ogólnej bardzo wysokiej oceny rozprawy w jej treści można się doszukać elementów budzących pewne wątpliwości lub niedosyt informacji.



1. Na str. 20 Autorka pisze: "For example, hydrophilic particles, like cellulose nanocrystals used in this work, are non-surface active despite having hydrophobic crystal planes, and they do not adsorb at the air-water interface". Na str. 34 czytamy: "Nanocellulose crystals and fibres are twisted, which affects the exposure of their more hydrophobic planes at the air/water interface". Czy Autorka może dokładniej wyjaśnić zachowanie się tego typu związków na granicy faz woda-powietrze?
2. Na str. 11 Autorka stosuje określenie „nanokryształy celulozy”, zaś na str. 13 „nanocząstki celulozy”. Czy według Autorki pojęcia te są zawsze tożsame?
3. Na str. 41 Autorka pisze: "Pendant drop oscillations experiments were carried out to investigate surfactant transport and calculate dilatational modulus according to Lucassen van den Tempel model (*Equation 17*)". Czy w przypadku przedstawionych wyników badań Autorka nie powinna odnieść się do równań 18 i 19?
4. Na str. 50 Autorka pisze: "Some micro-aggregates of surfactant and cellulose nanocrystals were seen, despite dispersion filtration". Czy Autorka może dokładniej scharakteryzować powstałe agregaty?
5. Na str. 38, przy opisie celów badań Autorka nie sprecyzowała temperatury prowadzenia badań eksperymentalnych, ale na str. 43 czytamy, iż była to temperatura 298 K. Czy według Autorki istnieje konieczność i czy Autorka przeprowadziła eksperymenty także w innych temperaturach?
6. Na stronie 11 czytamy: „Aktywność powierzchniowa czystego arginianu laurylowo-etylowego (czystość bliska 99%),...zostały zmierzone i opisane po raz pierwszy w mojej pracy w odniesieniu do całej światowej literatury” – w mojej opinii bardziej odpowiednie byłoby sformułowanie „w odniesieniu do dostępnej światowej literatury”.

Niestety Doktorantka nie uniknęła także pewnych niedociągnięć związanych z poprawną edycją tekstu. Są to np: niejednorodność w zapisie symbolu napięcia powierzchniowego (str. 16 i 27) czy stężenia LAE (np. str. 12 mM i %) oraz niefortunne tłumaczenia tekstu angielskiego np. str. 11: „...do wyznaczenia izotermy adsorpcji i wyjaśnienia efektów hydrolizy surfaktantu na jego właściwości powierzchniowe,...”.



Podsumowując uważam, że wymienione uwagi nie zmniejszają wartości i istoty prezentowanych wyników oraz mojej pozytywnej oceny pracy. Rozprawa doktorska Pani Mgr inż. Agnieszki Czakaj jest dziełem o bardzo istotnych walorach zarówno poznawczych, ale także i aplikacyjnych. Z materiału zawartego w rozprawie wynika, że prace prowadzone były konsekwentnie i obejmowały wiele etapów. Cel pracy został osiągnięty, a wyniki przedstawione w poszczególnych publikacjach stanowią spójne i ciekawe opracowanie.

#### **Wniosek końcowy**

**Stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr inż. Agnieszki Czakaj zatytułowana „Liquid foams stabilised by cellulose nanocrystals” spełnia warunki określone w art. 187 ust. 1-3 Ustawy Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce, z dnia 20 lipca 2018 r. (t.j. dz. U. 2022, poz. 574 z późn. zm.) i wnoszę do Rady Naukowej Instytutu Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera Polskiej Akademii Nauk o dopuszczenie Kandydatki do dalszych etapów przewodu doktorskiego celem uzyskania stopnia naukowego doktora w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych, w dyscyplinie nauk chemicznych. Jednocześnie biorąc pod uwagę niezwykle aktualność podjętej tematyki badawczej, a także wielotorowość, wysoki poziom i oryginalność prowadzonych we współpracy ze znanymi ośrodkami naukowymi badań składam do Rady Naukowej Instytutu Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera Polskiej Akademii Nauk wniosek o wyróżnienie rozprawy doktorskiej Mgr inż. Agnieszki Czakaj.**

*Katarzyna Szymczyk*