



UNIWERSYTET ROLNICZY
im. Hugona Kollątaja w Krakowie

Wydział Technologii Żywności
Laboratorium Nanotechnologii i Nanomateriałów

Kraków, 2 czerwca 2023

Dr hab. Karen Khachatryan, prof. URK
Kierownik Laboratorium
Nanotechnologii i Nanomateriałów
Wydział Technologii Żywności URK

Recenzja pracy doktorskiej

Pani mgr inż. Agnieszki Czakaj
zatytułowanej „**Liquid foams stabilised by cellulose nanocrystals**”
wykonanej pod kierunkiem promotora Pana prof. dr. hab. inż. Piotra Warszzyńskiego
oraz promotora pomocniczego dr. Marcela Krzana
w Instytucie Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera Polskiej Akademii Nauk

Podstawa prawna opracowania recenzji

Recenzja została wykonana na podstawie Uchwały Rady Naukowej Instytutu Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera Polskiej Akademii Nauk z dnia 30.03.2023 r. oraz pisma Dyrektora Instytutu Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera Polskiej Akademii Nauk Pana prof. dr. hab. Piotra Warszzyńskiego z dnia 31.03.2023 r.

Ocena pracy pod względem edytorskim i formalnym

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska pt. „Liquid foams stabilised by cellulose nanocrystals” składa się z dwóch podstawowych części. Część pierwsza, o objętości 69 stron, stanowi autoreferat, który obejmuje krótkie streszczenia w języku polskim i angielskim, wykaz publikacji, wykaz stosowanych skrótów, wprowadzenie, opis metodyki badawczej, opis metod instrumentalnych, opis uzyskanych wyników (omówienie opublikowanych prac), dyskusji połączonej z wnioskami i wykaz wybranych pozycji piśmiennictwa w liczbie 134. Drugą część rozprawy stanowi cykl czterech tematycznie spójnych, oryginalnych artykułów naukowych z lat 2020-2022, opublikowanych w czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym ze współczynnikiem oddziaływania (IF). Sumaryczny IF wynosi 16,778 i odpowiada 440 punktom

MEiN.

W 3 pracach Pani mgr inż. Agnieszka Czaka jest pierwszym autorem. Przedstawione oświadczenia wskazują na wiodący wkład Doktorantki w ich powstanie. Całość została zredagowana zwięźle, przejrzysto i starannie.

Ogólna ocena rozprawy

Tytuł pracy właściwie odzwierciedla treść rozprawy. We wprowadzeniu (strony 19-38) Doktorantka przedstawia aktualny stan wiedzy wraz z krótkim zarysem historycznym na temat pian, substancji pianotwórczych, cienkich filmów oraz ich roli w przemyśle. Starannie opisuje zjawiska, które zachodzą w badanych układach, krótko wymieniając również odpowiednie teorie i modele teoretyczne stosowane w badaniach adsorpcji, reologii, stabilności oraz trwałości cienkich filmów i pian.

Cele rozprawy zostały sformułowane jednoznacznie.

Celem pracy doktorskiej Pani mgr inż. Agnieszki Czaka była analiza aktywności powierzchniowej lub pianotwórczości i stabilności pian relatywnie nowego „zielonego” surfaktantu arginianu laurylowo-etylowego (LAE) oraz nanokryształów celulozy (CNC) z siarczanowymi (sCNC) lub karboksylowymi (cCNC) grupami hydrofilowymi. Szczegółowe cele polegały na:

- opisanie izoterm adsorpcji surfaktanta na bazie aminokwasów, jako składnika niezbędnego do wytwarzania i stabilizacji piany,
- scharakteryzowaniu synergistycznych właściwości arginianu laurylowo-etylowego w mieszaninach z nanokryształami celulozy pod kątem pienienia i stabilności piany,
- porównaniu różnych grup funkcyjnych na powierzchni nanokryształów celulozy w odniesieniu do właściwości pian,
- określeniu stabilności cienkich filmów piany w korelacji z pianotwórczością.

Metodyka i wyniki również zostały przedstawione przejrzysto i rzeczowo. Rozdział *Metodologia badań* (strony 39-41) zawiera podstawowe informacje o metodyce przygotowania próbek nanokryształów celulozy (sCNC i cCNC), zawiesin nanocząstek i surfaktantów oraz opis przygotowania próbek do transmisyjnej kriomikroskopii elektronowej (Cryo-TEM). Kolejny rozdział, *Metody eksperymentalne i instrumentalne* (strony 41-45), zawiera podstawowe informacje o stosowanych metodach.

Rozdział *Przegląd artykułów składających się na rozprawę doktorską* (strony 46-58) zawiera najważniejsze informacje, wyniki oraz ogólne wnioski z cyklu czterech tematycznie spójnych, oryginalnych artykułów naukowych.

Pracę zamyka krótkie podsumowanie (Rozdział *Dyskusja i wnioski*, strony 59-61), spis literatury (strony 62-67), lista publikacji, osiągnięcia naukowe, udział w konferencjach naukowych, lista projektów w których Autorka brała udział lub kierowała oraz informacja o współpracy naukowej.

Wyniki badań przedstawionych w ramach rozprawy zostały opublikowane, jak już wspomniałem, w dobrze dobranych tematycznie czasopismach o zasięgu międzynarodowym, gdzie przedstawione wyniki poddano wnikliwej ocenie przez niezależnych recenzentów, którzy docenili wartość merytoryczną wspomnianych prac, dopuszczając je do druku. Zakres prac badawczych opisanych w artykułach oryginalnych oraz interpretacja ich wyników nie wymagają dodatkowego komentarza. Z tego względu skupię się jedynie na ogólnej ocenie całości przeprowadzonych badań i pozwolę sobie na kilka uwag oraz sugestii.

Należy podkreślić oryginalność metody rozwiązania problemu, zastosowanie modeli teoretycznych w celu wyjaśnienia zjawisk zachodzących w badanych układach, wyjaśnienie efektów hydrolizy surfaktantu na jego właściwości powierzchniowe, porównanie właściwości komercyjnie dostępnej substancji Mirenat ze standardem analitycznym. Na uwagę zasługują nowoczesne metody instrumentalne i badawcze, którymi posługuje się Doktorantka i również przejrzyste wyjaśnienia podstawy teoretyczne i interpretuje otrzymane wyniki.

Poniżej kilka drobnych uwag/komentarzy, które nasunęły mi się podczas lektury rozprawy (publikacji oraz autoreferatu):

- Na stronie 11-ej dwukrotnie występuje skrót sCNC – „...*oraz nanokryształów celulozy (CNC) z siarczanowymi (sCNC) lub karboksylowymi (sCNC) grupami hydrofilowym...*”. W wersji angielskiej skrótów są podane poprawnie.
- Na tej samej stronie możemy przeczytać, cytuję „*Aktywność powierzchniowa czystego arginianu laurylowo-etylowego (czystość bliska 99%), rola resztkowych produktów syntezy takich jak kwas dodekanowy i Na-lauroyl-L-arginine oraz wpływ produktów hydrolizy LAE zostały zmierzone i opisane po raz pierwszy w mojej pracy w odniesieniu do całej światowej literatury*”. W związku z tym nasuwa się pytanie – co wchodzi w skład 15 % komercyjnego produktu Mirenat o czystości 85%? Wydaje mi się to dość istotne.
- Proszę o wyjaśnienie wyboru wspomnianych nanokryształów cCNC i sCNC. Wynikało to z dostępności wymienionych związków czy właściwości grup karboksylowych oraz siarczanowych?

- Brak skali na rysunku nr 5 (strona 40-41).
- W autoreferacie (w metodach badawczych) została pominięta spektroskopia w podczerwieni.
- Czy Doktorantka wykonywała sama wszystkie syntezy, pomiary i analizy? Nie znalazłem informacji o powtórzeniach i analizie statystycznej. Np. na rysunku 9 (publikacja nr 3) są podane słupki błędów, ale nie znalazłem informacji o liczbie powtórzeń.
- Ani w rozprawie (w autoreferacie) ani w publikacjach nie znalazłem informacji (uzasadnienia) odnośnie użytych stężeń chlorku sodu, chlorowodoru guanidyny, salicylanu sodu oraz mocznika. O ile dla pierwszych trzech były to bardzo małe stężenia, to dla ostatniego było wysokie.
- Na stronie 55 możemy przeczytać o podobnym wpływie chlorku sodu i chlorowodoru guanidyny na właściwości pianotwórcze LAE-cCNC pomimo różnych właściwości lepkością. Cytuję „*In my research NaCl and GuaHCl showed an almost equal effect on foaming properties of LAE-cCNC at electrolyte concentration of 5 mmol/L, despite different viscoelastic properties*”. Z czego to może wynikać przy tak odmiennych związkach? Czy próbowała Pani zastąpić chlorek sodu chlorkiem litu lub bromkiem, ewentualnie jodkiem sodu?
- Szkoda że tylko w jednej pracy Autorka korzystała ze spektroskopii w podczerwieni i to podając widma nie w całym zakresie. Z metodyki wynika że pomiar został wykonany w zakresie od 4000 cm^{-1} do 675 cm^{-1} , natomiast w rozprawie i w publikacjach podano jedynie wąski zakres widma. Moim zdaniem analiza widma w całym zakresie mógł wyjaśnić oddziaływanie pomiędzy cząsteczkami wody oraz grupami hydroksylowymi, karboksylowymi czy nawet siarczanowymi w badanych układach.
- Moim zdaniem należałoby również w rozdziale dyskusja i wnioski wypunktować najważniejsze rezultaty.

Podsumowanie

Przedstawiona rozprawa Pani mgr inż. Agnieszki Czajak zatytułowana „Liquid foams stabilised by cellulose nanocrystals” w pełni spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim. Opisano w niej szczegółowo analizę aktywności powierzchniowej, pianotwórczości i stabilności pian surfaktantu arginianu laurylowo-etylowego (LAE) oraz nanokryształów celulozy (CNC) z siarczanowymi (sCNC) lub karboksylowymi (cCNC) grupami hydrofilowymi.

Nie mam wątpliwości, że Autorka prezentuje wysoki poziom naukowy, zdobyła niezbędne doświadczenie i może podjąć samodzielnie dalsze badania w tym i pokrewnych tematach badawczych.

Podsumowując stwierdzam, że złożona rozprawa spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim określone w *Ustawie o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule naukowym w zakresie sztuki z dnia 20 lipca 2018 r. - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (aktualne odniesienie do aktu prawnego - tekst jednolity: DzU z 2022 r. poz. 574 z późn. zm.)* i wnioskuję do Rady Naukowej Instytutu Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera Polskiej Akademii Nauk o dopuszczenie Pani mgr inż. Agnieszki Czajak do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Wnioskuję także o wyróżnienie rozprawy doktorskiej.

