



Poznań, dnia 17.03.2023

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Edyty Rekiel

pt. Badanie właściwości adsorpcyjnych, agregacyjnych i zwilżających mieszanin zawierających biosurfaktant, surfaktant niejonowy i etanol

Promotor: prof. dr hab. Anna Zdziennicka

Recenzja została sporządzona w odpowiedzi na pismo Pani Dyrektor Instytutu Nauk Chemicznych Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie, prof. dr hab. Małgorzaty Grabarczyk, skierowanego w imieniu Rady Instytutu Nauk Chemicznych Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie, z dnia 6 lutego 2023 r., znak L.dz.208/WCHIC/2023, w sprawie opracowania recenzji pracy doktorskiej Pani mgr Edyty Rekiel.

WSTĘP

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska *pt. Badanie właściwości adsorpcyjnych, agregacyjnych i zwilżających mieszanin zawierających biosurfaktant, surfaktant niejonowy i etanol* została wykonana pod promotorską opieką Pani prof. dr hab. Anny Zdziennickiej w Katedrze Zjawisk Międzyfazowych Wydziału Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie.

Rozprawa doktorska ukierunkowana jest na badania właściwości adsorpcyjnych, agregacyjnych i zwilżających wodnych roztworów mieszanin zawierających biosurfaktant oraz surfaktant niejonowy lub alkohol krótkołańcuchowy. Jako przedmiot badań zostały wybrane biosurfaktanty, czyli amfifilowe związki organiczne pochodzenia naturalnego, wytwarzane przez mikroorganizmy, a także wydzielane przez niektóre wielokomórkowe organizmy eukariotyczne. Mimo, iż biosurfaktanty mają bardzo duży potencjał aplikacyjny, ich powszechne stosowanie w przemyśle ma pewne ograniczenia. Po pierwsze koszty. Biosurfaktanty są często droższe w produkcji niż tradycyjne surfaktanty. W porównaniu

z tradycyjnymi surfaktantami, biosurfaktanty są też nierzadko mniej wydajne, co oznacza, że wymagana jest większa ilość produktu, aby osiągnąć taki sam efekt. Z drugiej strony biosurfaktanty są postrzegane jako alternatywa dla tradycyjnych surfaktantów, co ma duże znaczenie w kontekście zrównoważonego rozwoju i dążenia do minimalizacji negatywnego wpływu przemysłu na środowisko naturalne. Zastosowanie biosurfaktantów w mieszaninach z klasycznymi surfaktantami wydaje się być odpowiedzią na poszukiwanie kompromisu w przedstawionych kwestiach. Kompleksowa analiza właściwości mieszanin w oparciu o właściwości fizykochemiczne i powierzchniowe poszczególnych składników, a szczególnie możliwości przewidywania tych właściwości, są kluczowe dla rozwiązań aplikacyjnych.

Zakres pracy doktorskiej mgr Edyty Rekiel doskonale wpisuje się w obszar badań dotyczący właściwości fizykochemicznych i powierzchniowych związków amfifilowych oraz jest integralnie związany z tematyką badań, uprawianą z powodzeniem przez Panią prof. dr hab. Annę Zdziennicką. Zgodnie z literaturą przedmiotu recenzowana praca doktorska zawiera nie tylko elementy nowości naukowej, ale i oryginalności. W literaturze brak jest prac dotyczących kompleksowej analizy właściwości mieszanin zawierających biosurfaktant i klasyczny surfaktant, bez lub z dodatkami organicznymi, w oparciu o właściwości fizykochemiczne poszczególnych składników, a szczególnie możliwości przewidywania tych właściwości. Podjęcie badań przez Doktorantkę dotyczących wzajemnego wpływu ramnolipidu i surfaktyny, Tritonu X-165 oraz etanolu na adsorpcję, micelizację oraz właściwości zwilżające w pewnym stopniu tę lukę wypełnia.

Efektom zaangażowania badawczego Doktorantki jest współautorstwo siedmiu artykułów z listy JCR (*Molecules* – 2 prace, *Journal of Molecular Liquids* - 2 prace, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* – 2 prace, *International Journal of Adhesion and Adhesives* – 1 praca), jednego artykułu w *Annales UMCS Sectio AA Chemia*, a także dziesięciu rozdziałów w monografiach w języku polskim i jednego w języku angielskim. Mgr Rekiel uczestniczyła również w licznych konferencjach krajowych i zagranicznych, podczas których prezentowała zarówno wystąpienia ustne, jak i posterowe (jedenaście wystąpień ustnych, siedemnaście wystąpień posterowych na dziesięciu konferencjach międzynarodowych i jedenastu konferencjach ogólnokrajowych). Doktorantka brała udział w trzech szkołach letnich, a także uzyskała Nagrodę Rektora Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie za oryginalne i twórcze osiągnięcia naukowe w roku akademickim 2021/2022. Warty podkreślenia w dorobku Doktorantki jest półroczny naukowy staż zagraniczny w Universidad Extremadura w Hiszpanii, w ramach projektu „Międzynarodowe Studia Doktoranckie z chemii” (nr projektu POWR.03.02.00-00-I005/16).

OPINIA MERYTORYCZNA

Recenzowana rozprawa doktorska mgr Edyty Rekiel ma formę spójnego tematycznie cyklu artykułów opublikowanych w czasopismach naukowych z listy JCR. Oparta jest na sześciu oryginalnych pracach [D1-D6], które ukazały się w: *Molecules* [D1, D2], *Journal of Molecular Liquids* [D3, D4], *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* [D5] oraz *International Journal of Adhesion and Adhesives* [D6]. Opublikowanie manuskryptów w tych renomowanych czasopismach, o zasięgu międzynarodowym oznacza, iż musiały zostać spełnione wymagania stawiane przez edytorów oraz uzyskano akceptację ekspertów powołanych na recenzentów. Sumaryczny współczynnik oddziaływania (Impact Factor, IF) tych publikacji wynosi 30,064, co daje średni IF przypadający na jedną pracę: 5,010. Jest to dodatkowe potwierdzenie wysokiej jakości prezentowanych wyników badań.

Przedstawiona do oceny dysertacja stanowi liczące 78 stron opracowanie plus załączniki (kopie publikacji wchodzących w skład cyklu wraz z materiałami dodatkowymi oraz oświadczenia współautorów, ta część jest bardzo obszerna, z uwagi na brak numeracji stron szacuję zawartość na około 400 stron) i została podzielona na kilka części. Na początku opracowania Doktorantka umieściła *streszczenie w języku polskim i angielskim, wykaz artykułów wchodzących w skład cyklu, komentarz do rozprawy doktorskiej* (zawierający listę symboli, wstęp, wprowadzenie, trzy rozdziały opisujące odpowiednio właściwości fizykochemiczne ramnolipidu, surfaktyny, Tritonu X-165 i etanolu, a także właściwości adsorpcyjne, agregacyjne i zwilżające mieszanin (ramnolipid/surfaktyna)+etanol i (ramnolipid/surfaktyna)+Triton X-165, *wnioski, spis literatury* cytowanej w rozprawie (111 pozycji), *dorobek naukowy* oraz *załączniki*. Dokumentacja jest kompletna i nie budzi zastrzeżeń pod względem formalnym (jest w zgodzie z Uchwałą nr 3.3.II/2019 Rady Instytutu Nauk Chemicznych Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie z dnia 16 grudnia 2019 r. w sprawie wprowadzenia wymagań dotyczących cyklu publikacji i autoreferatu).

Publikacje wchodzące w skład rozprawy doktorskiej są wieloautorskie (od 3 do 4 współautorów). We wszystkich pracach mgr Rekiel jest pierwszym autorem, co potwierdza Jej dominujący wkład w pozyskanie danych eksperymentalnych oraz znaczny wpływ na przygotowanie i opracowanie wyników. Niestety, w żadnym przypadku nie była autorem korespondencyjnym, co pozwoliłoby uzyskać doświadczenie związane również z tym aspektem publikowania. Każda z tych prac przeszła formalną, jak i merytoryczną ocenę przez niezależnych, międzynarodowych ekspertów, powołanych na recenzentów przez edytorów tych czasopism.

Komentarz do rozprawy doktorskiej zawiera w pierwszej części opis biosurfaktantów, ze szczególnym uwzględnieniem ramnolipidu (RL) i surfaktyny (SF). Związki te z uwagi na wysoką aktywność powierzchniową, niskie wartości CMC oraz działanie antywirusowe czy antynowotworowe, mają duży potencjał aplikacyjny. Jednocześnie Autorka wyjaśnia, iż aktywne powierzchniowo biosurfaktanty nie zapewniają wszystkich optymalnych warunków wymaganych w danym procesie przemysłowym. Stąd zachodzi konieczność stosowania wieloskładnikowych mieszanin różnego typu biosurfaktantów i klasycznych surfaktantów lub mieszanin biosurfaktantów z dodatkami organicznymi. Do najczęściej stosowanych dodatków organicznych należą alkohole krótkołańcuchowe (wśród nich etanol). W skład mieszanin z biosurfaktantami mogą wchodzić także surfaktanty syntetyczne. Często są to surfaktanty niejonowe, których przedstawicielem jest Triton X-165 (TX165).

W części badań własnych w pierwszej kolejności mgr Edyta Rekiel określiła właściwości fizykochemiczne ramnolipidu, surfaktyny, Tritonu X-165 i etanolu (ET) [D1, D2]. Badania te oparto na pomiarach napięcia powierzchniowego oraz kąta zwilżania na powierzchni modelowych ciał stałych: politetrafluoroetylen (PTFE), poli(metakrylanu metylu) (PMMA) i kwarcu (Q). Doktorantka wykazała między innymi, że rozrywanie wiązań wodorowych przez zaadsorbowane cząsteczki biosurfaktantów zachodzi w większym stopniu niż przez cząsteczki TX165 [D1, D2]. W przypadku etanolu Doktorantka podkreśliła, że jego potencjał chemiczny jest definiowany jako symetryczny w przeciwieństwie do potencjału biosurfaktantów, który jest asymetryczny. Ma to istotne znaczenie przy termodynamicznej interpretacji zarówno procesu adsorpcji, jak i agregacji [D1, D3, D4].

Następnie określone zostały przez Doktorantkę właściwości adsorpcyjne, agregacyjne i zwilżające mieszanin (RL/SF)+TX165 oraz (RL/SF)+etanol. Jak wynika z przeprowadzonych badań kąt zwilżania dla wodnych roztworów RL+ET i SF+ET maleje w funkcji stężenia alkoholu lub biosurfaktantu, co powoduje wzrost zwilżalności PTFE przez te roztwory [D5, D6]. Uzyskane wyniki umożliwiły przeprowadzenie termodynamicznej analizy procesu adsorpcji składników mieszanin na granicy faz woda-powietrze, ciało stałe-woda i ciało stałe-powietrze oraz określenie składu mieszanych monowarstw adsorpcyjnych. Doktorantka wykazała, że możliwe jest przewidywanie izoterm napięcia powierzchniowego w oparciu o wartości kąta zwilżania dla poszczególnych składników mieszaniny.

W moim przekonaniu bardzo obszerny zakres badań został zrealizowany zgodnie z założonymi planami badawczymi. Mgr Edyta Rekiel podjęła się dobrze zaprojektowanych wieloetapowych, zaawansowanych metodycznie zadań. Część doświadczalna zawiera szczegółowy opis

stosowanej metodyki. Przeprowadzone badania wskazują na doskonałą orientację Doktorantki w przedmiotowym temacie rozprawy doktorskiej, a wartością dodaną jest ukierunkowanie tych badań nie tylko na potencjał poznawczy, ale również aplikacyjny. Szczególnie ważne jest pozyskiwanie wyników, które mogą być pomocne przy projektowaniu składu mieszanin, wymaganego w danym procesie.

Podsumowując, można wyróżnić następujące najważniejsze osiągnięcia recenzowanej rozprawy:

1. Zmodyfikowanie równania Fainermana i Millera do zastosowania dla mieszanin wieloskładnikowych o zmiennym składzie;
2. Zaproponowanie nowej metody określania składu mieszanej monowarstwy adsorpcyjnej na podstawie izoterm napięcia powierzchniowego wodnych roztworów składników mieszaniny;
3. Określenie wartości kąta zwilżania dla wodnych roztworów mieszaniny substancji powierzchniowo czynnych na podstawie izoterm kąta zwilżania i napięcia powierzchniowego poszczególnych składników mieszaniny;
4. Określenie kryteriów, jakie muszą być spełnione przez wodne roztwory mieszanin surfaktantów z dodatkami dla ich całkowitego rozplywania się po powierzchni apolarnych, monopolarnych i bipolarnych ciał stałych;
5. Wyjaśnianie mechanizmu adsorpcji wodnych roztworów mieszaniny biosurfaktantów z etanolem na granicach faz PTFE-woda, PMMA-woda i Q-woda;
6. Udowodnienie tworzenia się mieszanej warstwy adsorpcyjnej etanolu i biosurfaktantu oraz biosurfaktantu i TX165 na granicach faz PMMA-powietrze i Q-powietrze wokół kropli roztworu osadzonej na powierzchni PMMA lub Q.

Z obowiązku recenzenta pragnę zwrócić uwagę na pewne zagadnienia i zaprosić Doktorantkę do dyskusji w trakcie obrony:

1. Czy wnioski płynące z badań mogą mieć charakter uniwersalny, czy można je zastosować do mieszanin zawierających przykładowo inny surfaktant niejonowy?
2. Czy zastosowanie jeszcze innego rodzaju powierzchni do pomiarów kąta zwilżania pozwoliłoby na uzyskanie dodatkowych informacji?

Rozprawa doktorska została przygotowana bardzo starannie, zarówno od względem językowym, jak i rozwiązań graficznych. Trudno doszukać się nieprawidłowości, co przy tak obszernym opracowaniu szczególnie zasługuje na pochwałę. Niemniej w kilku miejscach

Doktorantka nie ustrzegła się drobnych błędów interpunkcyjnych, stosowania zamiennie myślnika i łącznika, używania jednostki objętości L zamiast dm^3 itp. Są to bardzo drobne nieprawidłowości, które w żadnej mierze nie zmieniają mojego bardzo pozytywnego odbioru recenzowanej rozprawy. Jeszcze raz podkreślę, że widoczne jest bardzo duże zaangażowanie Autorki w przygotowanie finalnej wersji dysertacji, zarówno pod względem merytorycznym, jak i edytorsko-graficznym.

Recenzowana praca doktorska wymagała od mgr Edyta Rekiel nie tylko bardzo gruntownej wiedzy z zakresu chemii surfaktantów, ale również metod obliczeniowych. Pragnę podkreślić, że moim zdaniem Doktorantka w pełni wykazała się kompetencjami i umiejętnościami pozwalającymi na prawidłowy dobór metod badawczych i właściwych narzędzi do analizy danych, a także przedstawienia wyników i ich krytycznej interpretacji. Założony cel został zrealizowany, a recenzowana praca zawiera oryginalny materiał badawczy, który stanowi wkład do aktualnego stanu wiedzy na temat właściwości fizykochemicznych mieszanin związków amfifilowych.

WNIOSEK KOŃCOWY

W podsumowaniu stwierdzam, że recenzowana rozprawa doktorska mgr Edyty Rekiel pt. *Badanie właściwości adsorpcyjnych, agregacyjnych i zwilżających mieszanin zawierających biosurfaktant, surfaktant niejonowy i etanol*, 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 Instytutu Nauk Chemicznych Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie o dopuszczenie Pani mgr Edyty Rekiel do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Ponadto, biorąc pod uwagę wysoki poziom naukowy pracy doktorskiej oraz dorobek naukowy Doktorantki wnioskuję o wyróżnienie rozprawy doktorskiej Pani mgr Edyty Rekiel.

