

dr hab. inż. Barbara Szaraniec, prof. AGH

Kraków, 6 stycznia 2025 r.

AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA

IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki

Katedra Biomateriałów i Kompozytów

RECENZJA

rozprawy doktorskiej **mgr Weroniki Walendziak**

**pt.: " Liofilizowane emulsje i bizele zawierające mikrocząstki z ekstraktem
roślinnym jako ekologiczny prototyp nowych materiałów
zaprojektowanych z uwzględnieniem zrównoważonej gospodarki wodnej"**

w dyscyplinie **nauki chemiczne**

na prośbę Rady Dyscypliny *Nauki Chemiczne*

Wydziału Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu

(pismo z dnia 24.10.2025 r.)

Przedstawiona rozprawa doktorska Pani mgr Weroniki Walendziak dotyczy opracowania nowych form preparatów powstałych w procesie liofilizacji emulsji i bizeli oraz wzbogaceniu ich mikrocząstkami zawierającymi ekstrakty roślinne.

Podjęte w pracy zagadnienie jest niezwykle aktualne, ponieważ odpowiada na dwa kluczowe wyzwania współczesnej kosmetologii i inżynierii materiałowej: ograniczenie zużycia wody oraz redukcję odpadów z tworzyw sztucznych, przy jednoczesnym zapewnieniu wysokiej skuteczności i bezpieczeństwa produktów. Zamiast klasycznych kremów (emulsji o wysokiej zawartości wody), Autorka proponuje formy suche, które przed użyciem wymagają dodania niewielkiej ilości płynu. Takie rozwiązanie wydłuża trwałość produktu, zmniejsza ryzyko

rozwoju drobnoustrojów oraz pozwala ograniczyć zużycie wody na etapie produkcji. Jednocześnie suche materiały są lżejsze i zajmują mniej miejsca, co ułatwia transport i ogranicza ilość opakowań.

Istotnym atutem pracy jest połączenie znanych i sprawdzonych metod oraz materiałów, obejmujących liofilizację, zamykania składników w mikrosferach, układy wielofazowe oraz biogodne polimery, takie jak alginian sodu, izolaty białek serwatkowych, etyloceluloza i chitozan. Umożliwiło to uzyskanie nośników pozwalających na kontrolowane uwalnianie substancji aktywnych, a jednocześnie zapewniających im większą trwałość. Połączenie ekstraktów z lokalnych surowców roślinnych (np. *Sambucus nigra*) z biopolimerami oraz odzysk wody w procesie wytwarzania takich układów potwierdzają wysoki potencjał wdrożeniowy i spójność realizowanych prac badawczych z kierunkami „water-smart” (oszczędzanie wody) oraz „low-packaging” (ograniczenie opakowań), obecnymi w przemyśle. W efekcie opracowano model, który można łatwo wdrażać na większą skalę i który pozwala tworzyć preparaty bardziej przyjazne środowisku, zapewniające jednocześnie wyższą funkcjonalność.

Choć zasadniczym obszarem zastosowania opracowanych liofilizowanych emulsji i bieżeli, wskazanym przez Autorkę, pozostają preparaty kosmetyczne i dermatologiczne, można przypuszczać, że rozwiązania te znalazłyby zastosowanie również w innych dziedzinach. W medycynie i dermatologii mogłyby pełnić rolę opatrunków lub lokalnych nośników substancji leczniczych o kontrolowanym uwalnianiu, odtwarzanych z formy suchej bezpośrednio przed aplikacją. W farmacji służyłyby stabilizacji wrażliwych składników oraz umożliwiały przygotowanie wyrobów tuż przed użyciem, co zwiększałoby ich trwałość i bezpieczeństwo. W przemyśle spożywczym, w kontekście produkcji żywności funkcjonalnej, bieżele mogłyby zastępować tłuszcz i przenosić związki rozpuszczalne w oleju, takie jak witaminy czy przeciwutleniacze. W weterynarii analogiczne formy wykorzystano by do pielęgnacji skóry zwierząt, natomiast w rolnictwie suche nośniki uwalniałyby stopniowo naturalne biostymulatory lub środki ochrony roślin, wspierając zrównoważone uprawy. W branży opakowaniowej i tekstylnej można rozważyć ich zastosowanie w powłokach, które po kontakcie z wodą stopniowo uwalniałyby substancje o działaniu ochronnym lub pielęgnacyjnym. Tym samym otwierają się perspektywy szerokiego wykorzystania takich wielofunkcyjnych struktur w projektowaniu materiałów i wyrobów inteligentnych

Zaproponowane przez Doktorantkę rozwiązanie pokazuje, że ograniczenie wody w produkcji może stać się zaletą. Użytkownik otrzymuje wyrób o prostym składzie i mniejszej potrzebie konserwowania, przygotowany tuż przed zastosowaniem. Dzięki temu możliwe jest osiągnięcie równowagi między skutecznością, wygodą użycia a troską o środowisko.

Dobór surowców i procesów dokonany na potrzeby prac eksperymentalnych przez mgr Weronikę Walendziak sprawia, że problematyka rozprawy doktorskiej wpisuje się w aktualny nurt badań, wnosząc istotny wkład w rozwój nauk chemicznych, a zwłaszcza zrównoważonych technologii kosmetycznych i materiałowych.

Przedstawiona do recenzji praca napisana jest w języku angielskim. Zawiera 111 stron, na które składa się: przewodnik (55 stron), wykaz osiągnięć Doktorantki (9 stron) oraz przedruk trzech publikacji wchodzących w skład rozprawy doktorskiej:

- [P1] W. Walendziak, N. R. Villegas, T. E. Douglas, J. Kozłowska, Phytochemical studies of plant extracts enclosed in chitosan microparticles and the effect of phytoformulations on skin condition, *European Polymer Journal*, 2025, 233, 113968.
- [P2] W. Walendziak, T. E. Douglas, J. Kozłowska, Design, Optimization, and Characterization of Freeze-Dried Emulsions Based on Sodium Alginate and Whey Protein Isolate Intended for Cosmetic and Dermatological Applications, *ACS Omega*, 2025, 10, 24932–24949.
- [P3] W. Walendziak, T. E. Douglas, J. Kozłowska, Physicochemical Properties of Freeze-Dried Bigel-Based Materials Composed of Sodium Alginate/Whey Protein Isolate Hydrogel and Ethylcellulose/Sunflower Oil Oleogel, *Biomacromolecules*, 2025, 26, 2344-2355.

W przewodniku zawarto dodatkowo *Material do publikacji* [P4], który w dniu pisania niniejszej recenzji został już opublikowany w czasopiśmie *European Polymer Journal*:

- [P4] W. Walendziak, T.E. Douglas, J. Kozłowska, Biopolymer-based freeze-dried emulsion and bigel composites with *Sambucus nigra*-loaded chitosan microparticles: novel multifunctional systems for enhanced skin performance. *European Polymer Journal*, 240, 2025, 114342.

Można zatem przyjąć, że rozprawa doktorska mgr Weroniki Walendziak stanowi zbiór czterech publikacji z 2025 roku, w których Doktorantka jest główną autorką.

Przewodnik rozprawy ma klasyczny układ, obejmujący wprowadzenie do tematyki badawczej, opis realizowanych etapów badań oraz metodyki wytwarzania liofilizowanych emulsji i biżeli modyfikowanych mikrocząstkami z ekstraktem roślinnym, a także prezentację

kolejnych kroków prowadzących do uzyskania finalnych układów wielofazowych. Analiza wyników poszczególnych etapów została przedstawiona w oparciu o szczegółowe opisy zawarte w publikacjach [P1–P4], które stanowią integralną część rozprawy.

Na bibliografię składa się 58 pozycji literaturowych, z których większość pochodzi z ostatnich dziesięciu lat. Rozprawa zawiera również streszczenia w języku polskim i angielskim, w których Doktorantka syntetycznie przedstawiła istotę i zakres przeprowadzonych badań.

Wprowadzenie do rozprawy obejmuje 13 stron i stanowi praktyczny przegląd zagadnień niezbędnych do zrozumienia podjętej problematyki badawczej. Na wstępie Autorka przedstawia budowę i funkcje skóry, ze szczególnym uwzględnieniem bariery naskórkowej, mechanizmów przenikania substancji aktywnych oraz roli nawilżenia w utrzymaniu jej integralności. Tym samym znaleźć tu można uzasadnienie potrzeby poszukiwania nowych form dostarczania składników kosmetycznych.

Kolejna część wprowadzenia dotyczy globalnych wyzwań środowiskowych, w tym kryzysu wodnego i narastającego problemu zanieczyszczenia plastikiem. Autorka trafnie wskazuje, że przemysł kosmetyczny – jako sektor o dużej skali produkcji – powinien aktywnie poszukiwać rozwiązań ograniczających zużycie wody i ilość odpadów opakowaniowych. W tym kontekście przedstawia koncepcję kosmetyków bezwodnych oraz uzasadnia wybór liofilizacji jako technologii umożliwiającej tworzenie lekkich, stabilnych i mikrobiologicznie bezpiecznych form, które można odtworzyć tuż przed użyciem.

W dalszej części Autorka dokonuje porównania emulsji i bieżeli, omawiając ich strukturę, właściwości oraz ograniczenia. Szczególną uwagę poświęca bieżelom jako układom dających się liofilizować, wykazującym wysoką stabilność i łatwość aplikacji, a co za tym idzie, mogącym zapewnić wydłużenie trwałości produktów z ich udziałem i zmniejszenie wpływu na środowisko.

Kolejny rozdział poświęcony został mikroenkapsulacji. Przedstawiono w nim stosowane techniki oraz rodzaje mikrocząstek. Autorka podkreśla znaczenie mikrokapsulek i mikrosfer jako nośników chroniących substancje aktywne i umożliwiających ich kontrolowane uwalnianie. Jest to szczególnie istotne w kontekście wyrobów kosmetycznych i dermatologicznych.

Ostatni fragment wprowadzenia dotyczy materiałów: w pierwszej kolejności ekstraktów roślinnych (rozpatrywanych jako substancje aktywne), a następnie polimerów wykorzystywanych do otrzymywania emulsji, biżeli i mikrocząstek. Poszukując substancji aktywnych do swoich badań Autorka koncentruje się na surowcach naturalnych, ze szczególnym uwzględnieniem kwiatów czarnego bzu (*Sambucus nigra*). Uzasadnia ich wybór w projektowanych układach, przedstawiając bogaty skład fitochemiczny oraz szerokie spektrum działania biologicznego. Wśród biopolimerów natomiast scharakteryzowane zostają izolat białek serwatkowych, alginian sodu, etyloceluloza i chitozan, które znajdują się w formułach zawartych w pracach eksperymentalnych, a to ze względu na ich znaczenie dla stabilności, reologii i funkcjonalności otrzymywanych struktur.

Wprowadzenie należy ocenić jako przemyślane, merytoryczne i spójne. Autorka umiejętnie łączy w nim aspekty fizjologiczne, technologiczne i środowiskowe, tworząc przekonujące uzasadnienie dla podjęcia badań, których **celem jest opracowanie nowej postaci preparatów kosmetycznych oraz metodologii ich wytwarzania, która pozwala na ograniczenie zużycia wody**. Koncepcja opiera się na zastosowaniu liofilizacji emulsji i biżeli przygotowanych z mieszaniny naturalnych polimerów i substancji oleistych, z wbudowanymi mikrocząstkami polimerowymi zawierającymi ekstrakt roślinny z kwiatów *Sambucus nigra*.

Doktorantka formułuje **hipotezę, że zużycie wody podczas otrzymywania nowych form kosmetycznych można znacząco zmniejszyć, zachowując jednocześnie ich właściwości funkcjonalne, równocześnie zakładając, że będą się one rozpuszczały w minimalnej ilości wodnego rozpuszczalnika, odtwarzając emulsję lub biżel bezpośrednio przed aplikacją na skórę**. Uzyskanie innowacyjnego przyjaznego dla środowiska materiału umożliwi połączenie mikroenkapsulacji z porowatymi matrycami. Powstałe w ten sposób preparaty mogą stanowić nową klasę produktów wspierających zrównoważone gospodarowanie wodą, a jednocześnie stanowić bazę do tworzenia wielofunkcyjnych kosmetyków i preparatów dermatologicznych.

Doktorantka wyróżniła trzy główne etapy realizacji założonego celu: przygotowanie mikrocząstek chitozanu z ekstraktem z kwiatów czarnego bzu (*Sambucus nigra*), opracowanie liofilizowanych emulsji i biżeli o właściwościach pozwalających na odzysk wody i zachowanie wskazanych cech fizykochemicznych, a następnie ich modyfikację poprzez dodanie wcześniej przygotowanych mikrocząstek. Cele szczegółowe zostały omówione w oparciu o publikacje [P1–P4], które stanowią integralną część rozprawy. Całość tworzy spójny, interdyscyplinarny program badawczy obejmujący pełny proces – od ekstrakcji i charakterystyki związków roślinnych, przez ich enkapsulację w mikrocząstkach chitozanowych, aż po opracowanie

innowacyjnych, liofilizowanych nośników kosmetycznych i wstępne testy aplikacyjne na skórze.

Pierwsza praca (P1) przedstawia analizę ekstraktów z ośmiu popularnych polskich roślin o aktywnym działaniu dermatologicznym. Określono skład polifenoli, w tym zawartość flawonoidów oraz aktywność antyoksydacyjną, a wybrane ekstrakty zamknięto w mikrocząstkach chitozanowych o wysokiej pojemności i kontrolowanym uwalnianiu. Na tej podstawie opracowano krem i hydrożel z ekstraktami wolnymi i enkapsulowanymi. Badania pilotażowe wykazały brak podrażnień, zachowanie bariery naskórkowej oraz wyraźny wzrost nawilżenia skóry. Forma preparatu wpływała na efekt: hydrożele działały szybko, lecz krócej, a kremy wolniej, ale trwalej. Różnice między ekstraktami wolnymi i zamkniętymi potwierdziły znaczenie doboru nośnika.

W kontekście pracy u Recenzenta pojawiają się pytania:

- Czy oceniono stabilność preparatów i mikrocząstek w czasie? Czy warunki przechowywania nie wpływają na ich trwałość?
- Czy przeprowadzono analizę morfologii i struktury mikrocząstek (np. SEM, FTIR, DSC), aby potwierdzić ich jednorodność i interakcje z ekstraktami?
- Jak forma kremu lub hydrożelu wpływa na integralność i uwalnianie ekstraktów?
- Skąd wynikają różnice między ekstraktami wolnymi a enkapsulowanymi?
- Czy profil uwalniania jest zależny od pH skóry? Czy badano go w różnych warunkach?
- Czy można spodziewać się efektów synergicznych, w przypadku mieszanek ekstraktów, a jeśli tak to jakich,?

Druga publikacja (P2) opisuje projektowanie i optymalizację liofilizowanych emulsji na bazie biopolimerów, z charakterystyką strukturalną i mechaniczną, co stanowi istotny krok w kierunku ekologicznych form kosmetycznych. Uzyskane materiały są lekkie, porowate, łatwe do rehydratacji, stabilne mikrobiologicznie, o wydłużonej trwałości. Skład istotnie wpływa na właściwości materiałów: większa zawartość oleju obniża porowatość i zwiększa gęstość, krioprotektanty (np. trehaloza, mannitol) poprawiają sztywność, a gliceryna zwiększa wilgotność. Dodatek wosku powoduje powiększenie kropli oleju, wzrost sztywności i spadek porowatości.

- W tym przypadku pojawia się pytanie odnośnie czasu i jakości rehydratacji liofilizowanych emulsji po dodaniu wody oraz testów ich stabilności, uwzględniających wpływ temperatury i wilgotności.

Trzecia publikacja (P3) wprowadza koncepcję liofilizowanych biżeli – hybrydowych materiałów łączących hydrożel (WPI/ALG) i oleożel (EC/olej), prezentując mapę zależności skład–właściwości, która pozwala sterować parametrami takimi jak porowatość, pęcznienie, degradacja i wytrzymałość mechaniczna. Regulacja proporcji faz i zawartości polimerów pozwala na projektowanie materiałów o kontrolowanej trwałości, retencji wody i odczuciu na skórze, co otwiera drogę do zastosowań w kosmetyce i dermatologii.

I w tym przypadku Recenzent chciałby zapytać:

- Jak zoptymalizować rehydratację biżeli z punktu widzenia czasu i konsystencji?
- Jak kontrolować uwalnianie substancji aktywnych w zależności od składu?

Czwarta publikacja (P4) integruje mikrocząstki z liofilizowanymi nośnikami, prezentując innowacyjne połączenie emulsji i biżeli z chitozanowymi mikrosferami zawierającymi ekstrakt z kwiatów czarnego bzu (*Sambucus nigra*). Materiały, oparte na biopolimerach i lipidach, wykazały wstępne dowody funkcjonalności na skórze: poprawę nawilżenia, utrzymanie bariery ochronnej oraz redukcję rumienia. Dzięki porowatej mikrostrukturze i kontrolowanej rehydratacji zapewniają stabilność, przedłużone uwalnianie substancji aktywnych i minimalne zużycie wody, co czyni je obiecującą, ekologiczną alternatywą dla klasycznych kosmetyków.

Przedstawiony zestaw publikacji stanowi bardzo wartościowy wkład w rozwój nowoczesnych, ekologicznych form kosmetycznych, opartych na technologii liofilizacji i innowacyjnych układach biopolimerowych.

Jednocześnie pojawiają się kolejne pytania, które wyznaczają kierunki dalszych badań:

- Jak mikrostruktura porowatej matrycy wpływa na kinetykę rehydratacji i właściwości mechaniczne po uwodnieniu?
- W jaki sposób parametry wymrażania (szybkość zamrażania, temperatura) oraz obecność różnych krioprotektantów wpływają na mechanizm tworzenia porów podczas liofilizacji i jakie są możliwości kontroli ich rozkładu?
- Jak proporcje hydrożelu i oleożelu determinują sieciowanie i stabilność faz w biżelach?
- Czy możliwe jest modelowanie zależności skład–właściwości (porowatość, gęstość, pęcznienie) w celu przewidywania zachowania materiału?
- Jak obecność mikrosfer wpływa na właściwości mechaniczne matrycy?

W podsumowaniu stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska zawiera oryginalną koncepcję **projektowania i optymalizacji liofilizowanych układów biopolimerowych – emulsji i bieżeli – z możliwością włączenia mikrosfer zawierających ekstrakty roślinne w celu uzyskania funkcjonalnych, ekologicznych form kosmetycznych o kontrolowanych właściwościach**. Praca jest wartościowa i ma wyraźny aspekt praktyczny, który – jak wspomniano we wstępie – może znaleźć zastosowanie w wielu dziedzinach przemysłu. Postawione cele zarówno naukowe, jak i aplikacyjne, zostały zrealizowane. Podjęta tematyka świadczy o bardzo dobrej orientacji Doktorantki w aktualnych trendach kosmologii i inżynierii materiałowej. W przedstawionej do recenzji rozprawie udowodniła, iż posiada opanowany warsztat naukowy i potrafi posługiwać się zróżnicowanymi metodami badań.

W związku z powyższym uważam, że praca mgr Weroniki Walendziak pt. *Liofilizowane emulsje i bieżele zawierające mikrocząstki z ekstraktem roślinnym jako ekologiczny prototyp nowych materiałów zaprojektowanych z uwzględnieniem zrównoważonej gospodarki wodnej* spełnia warunki określone przez ustawę o stopniach naukowych i tytule naukowym. Wnoszę o dopuszczenie Pani mgr Weroniki Walendziak do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Biorąc pod uwagę wysoką jakość rozprawy, znaczące osiągnięcia naukowe Doktorantki, jej zaangażowanie w realizację badań oraz spełnienie kryteriów określonych w uchwale nr 94/2023 Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne UMK, wnioskuję o przyznanie wyróżnienia.

