



Zachodniopomorski
Uniwersytet Technologiczny
w Szczecinie

WYDZIAŁ TECHNOLOGII I INŻYNIERII CHEMICZNEJ
Katedra Inżynierii Materiałów Katalitycznych i Sorpcyjnych

Kierownik prof. dr hab. inż. **Beata Michalkiewicz**

Szczecin, 16.12.2022 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Elżbiety Czarneckiej pt. „Opracowanie i wdrożenie do produkcji biodegradowalnych układów polimerowych o właściwościach chłonnych i rozpraszających ciecz” wykonanej pod kierunkiem dr hab. Jacka Nowaczyka, prof. UMK jako promotora oraz mgr inż. Jarosława Aleksander jako opiekuna pomocniczego

Rozprawa doktorska mgr Elżbiety Czarneckiej była realizowana w ramach doktoratu wdrożeniowego. Jej koncepcja odpowiada na wymagania rynkowe i potrzeby firmy Plastica Sp. z o.o., która wchodzi w skład Grupy Toruńskich Zakładów Materiałów Opatrunkowych posiadającej ponad 70-cio letnie doświadczenie w produkcji wyrobów medycznych, higienicznych i kosmetycznych.

Chłonne produkty higieniczne oferowane obecnie na rynku w przeważającej części zawierają superchłonny polimer poliakrylan sodu, który nie ulega biodegradacji, więc ma znaczący, negatywny wpływ na środowisko. Szacuje się, że obecnie stosowane pieluszki jednorazowe rozkładają się ponad 500 lat i stanowią ponad 4% domowych odpadów. Jedno dziecko może wyprodukować 2 tony odpadów, kiedy używa tradycyjnych jednorazowych pieluch. Co prawda istnieją obecnie naturalne superchłonne polimery produkowane np. z celulozy, chitozanu, skrobi, karagenu jednak ich skuteczność jest niewystarczająca aby zastąpić poliakrylan sodu.



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie
Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej
Katedra Inżynierii Materiałów Katalitycznych i Sorpcyjnych
ul. K. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin
tel. 91 449 42 47, e-mail: beata.michalkiewicz@zut.edu.pl



Praca doktorska mgr Elżbiety Czarneckiej dotyczy rozwiązania tego problemu. Głównym celem rozprawy doktorskiej było opracowanie biodegradowalnych układów polimerowych o właściwościach chłonnych i rozprowadzających ciecz który może znaleźć potencjalne zastosowanie w wyrobach higienicznych produkowanych przez firmę Plastica Sp. z o.o. Polimer taki powinien być materiałem nowym, aby wynalazek mógł zostać zgłoszony w urzędzie patentowym, wykazywać chłonność porównywalną z materiałami produkowanymi na bazie poliakrylanu sodu, ulegać całkowitemu rozkładowi w ciągu 6 miesięcy, spełniać obecnie obowiązujące wymagania prawne dla takich materiałów.

Praca doktorska ma formę spójnego tematycznie zbioru sześciu publikacji, w tym czterech w czasopismach notowanych na liście Journal Citation Reports. Do zbioru artykułów doktorantka dołączyła: przewodnik po publikacjach stanowiących rozprawę doktorską, streszczenia w języku polskim i angielskim, oświadczenia współautorów o udziale w procesie badań i przygotowaniu publikacji, spis szkoleń, konferencji i grantów, w których uczestniczyła. Niestety, w dostarczonym materiałach zabrakło „Supplementary materials” do poszczególnych publikacji.

Sześć opublikowanych i powiązanych tematycznie artykułów naukowych stanowiących osiągnięcie naukowe w myśli art. 13 ust 2 Ustawy z dnia 18 marca 2011 r. o zmianie ustawy – Prawo o szkolnictwie wyższym, ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki oraz o zmianie niektórych innych ustaw to:

D1. Andrzejewska, E.; Nowaczyk, J. Biodegradowalne superabsorbenty w . Na pograniczu chemii, biologii fizyki - rozwój nauk. Tom 1, Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu Mikołaja Kopernika: Torun, 2020; str. 11-24 ISBN 978-83-231-4362-8.

Punkty MNiSW = 80

D2. Czarnecka E., Nowaczyk J., Semi-Natural Superabsorbents Based on Starch-g-poly(acrylic acid): Modification, Synthesis and Application, *Polymers*, 2020, 12, 1794, IF = 4,967, Punkty MNiSW = 100

D3. Czarnecka E., Nowaczyk J., Swelling Properties of Biodegradable Superabsorbent Polymers, *Sustainable Chemical Engineering* 2020, 2, 1-7,

Punkty MNiSW = 5

D4. Czarnecka E., Nowaczyk J., Synthesis and Characterization Superabsorbent Polymers Made of Starch, Acrylic Acid, Acrylamide, Poly(Vinyl Alcohol), 2-Hydroxyethyl Methacrylate, 2-Acrylamido-2-methylpropane Sulfonic Acid, *International Journal of Molecular Sciences*, 2021;22 (9), 4325.



IF = 6,208, Punkty MNiSW = 140

D5. Czarnecka E., Nowaczyk J., Prochoń M., Masek A., Nanoarchitectonics for Biodegradable Superabsorbent Based on Carboxymethyl Starch and Chitosan Cross-Linked with Vanillin, *International Journal of Molecular Sciences*, 2022, 23 (10), 5386.

IF = 6,208, Punkty MNiSW = 140

D6. Czarnecka E., Walczak M., Kumar G., Piechota G., Nowaczyk J., Degradation of biodegradable diapers as an element circular economy in waste containing various plastics, *Journal of Cleaner Production*, 2022, 377, 134426.

IF= 11,072, Punkty MNiSW = 140

Sumaryczny Impact factor wymienionych publikacji wynosi 28,45, a suma punktów zgodnie z wykazem Ministerstwa 605. Zgodnie z wykazem Ministerstwa trzem publikacjom przypisano 140 pkt, a jednej 100 pkt.

Udział doktorantki w ww. publikacjach polegał na prowadzeniu badań (przygotowaniu próbek i analizie) i opracowaniu wyników, pisaniu publikacji i odpowiedzi do recenzentów. Współuczestniczyła też w opracowaniu: koncepcji merytorycznej i metod niezbędnych do przeprowadzenia badań oraz w interpretacji wyników.

W przewodniku po publikacjach doktorantka umieściła szereg informacji, których nie można znaleźć w publikacjach D1-D6. Ponieważ zbiór opublikowanych i powiązanych tematycznie artykułów naukowych nie zawiera tych informacji nie mogły być one przedmiotem recenzji.

Publikacja D1 stanowi przegląd literatury na temat klasyfikacji i zastosowań superabsorbentów biodegradowalnych. W pozostałych publikacjach zostały przedstawione badania superabsorbentów oraz obecnych na rynku pieluch sprzedawanych na rynku UE jako biodegradowalne.

W publikacji D2 przedstawiono sześć nowych materiałów syntezowanych ze skrobi i kwasu akrylowego. We wstępie pojawił się błąd. Autorzy stwierdzili, że otrzymali dziewięć nowych materiałów. Przedstawiono propozycję mechanizmów reakcji skrobi i kwasu akrylowego w obecności jonów ceru oraz jonów nadsiarczanowych. Materiały były charakteryzowane z wykorzystaniem spektroskopii w podczerwieni, skaningowego mikroskopu elektronowego, analizy termicznej. Badano zdolności absorpcyjne wody oraz roztworów NaCl o stężeniu 0.9% dla różnych rozmiarów cząstek nowych materiałów. Stwierdzono, że mniejsze cząstki superabsorbentów pochłaniają większe ilości płynów. Zastosowanie azotanu amonu i ceru sprzyjało wysokiej absorpcji wody. We wnioskach stwierdzono, że zdolność pęcznienia hydrożeli zmniejsza się przy zwiększeniu stężenia



środka sieciującego. Na jakiej podstawie wyciągnięto taki wniosek? W publikacji nie przedstawiono materiałów o różnych wartościach stężeń dla N,N' –metylenobisakrylamidu.

W publikacji D3 przedstawiono otrzymywanie biodegradowalnego polimeru produkowanego ze skrobi i chitozanu. Jako środek sieciujący zastosowano bliżej nieokreślony środek pochodzenia naturalnego. Autorzy twierdzą, że nie mogą podać szczegółów. Co było tego powodem? Badane materiały różniły się ilością środka sieciującego oraz sposobem usuwania wody. W rezultacie otrzymano 20 materiałów które były charakteryzowane z wykorzystaniem spektroskopii w podczerwieni i skaningowego mikroskopu elektronowego. Badano zdolności absorpcyjne wody oraz roztworów NaCl o stężeniu 0.9%. Stwierdzono, że najlepsze sorbenty otrzymano, gdy wodę usuwano w wyniku wymrażania i następującej po niej sublimacji.

W publikacji D4 przedstawiono materiały produkowane ze skrobi oraz: kwasu akrylowego, akryloamidu, metakrylanu 2-hydroksyetylu, kwasu 2-akryloamido-2-metylopropanosulfonowego, poli(alkoholu winylowego). Zaprezentowano propozycję mechanizmu reakcji skrobi z monomerem akrylanowym i środkiem sieciującym N,N' –metylenobisakrylamidu zarówno w obecności poli(alkoholu winylowego) jak i bez. Materiały były charakteryzowane z wykorzystaniem spektroskopii w podczerwieni, skaningowego mikroskopu elektronowego, analizy termicznej. Badano zdolności absorpcyjne wody oraz roztworów NaCl o stężeniu 1 - 8% oraz buforach o pH 3,5 – 9,5. Najlepszym absorbentem okazał się materiał otrzymany ze skrobi rozpuszczalnej kwasu akrylowego i metakrylanu 2-hydroksyetylu. Stwierdzono, że im bardziej zasadowe środowisko tym szybkość absorpcji jest wyższa. Natomiast wraz ze wzrostem stężenia jonów sodu pęcznienie materiałów obniża się.

W publikacji D5 przedstawiono badanie kinetyki pęcznienia i odwadniania hydrożeli utworzonych przez polimeryzację szczepioną karboksymetyloskrobi i chitozanu. Jako środek sieciujący zastosowano wanilinę. Badano absorpcję wody, roztworów buforowych o pH od 1 do 12 oraz roztworów chlorku sodu w temperaturze 298 i 311 K.

Wykazano, że proces kompostowania materiałów został zakończony po 12 tygodniach. Materiały spełniały wymagania norm PN-EN 14995, and PN-EN-13432 dotyczących oceny kompostowania i biodegradacji.

Badano też wpływ obecności w glebie otrzymanych polimerów na wzrost roślin oraz zanieczyszczenie gleby. We wzroście roślin wykazano niewielkie odstępstwa od próbki odniesienia zarówno na plus jak i minus. Zachodzi jednak pytanie czy różnice te są istotne statystycznie. Podobne wątpliwości nasuwają się podczas analizy składu gleby (Tabela 12).



Proszę o odpowiedź czy w przypadku wzrostu roślin oraz zmian składu gleby obserwowane zmiany są istotne statystycznie.

Stwierdzono, że obecność waniliny w łańcuchu hydrożelu zmniejsza szybkość usuwania wody z polimeru i wydłuża proces jego odwadniania. Wykazano, że ilość użytego środka sieciującego waniliny znacząco wpływa na właściwości absorpcyjne.

W pracy D6 przedstawiono badania różnych części składowych trzech rodzajów pieluch sprzedawanych na rynku UE jako biodegradowalne. Wykazano, że elementy ulegające biodegradacji to materiały na bazie skrobi i celulozy. Stwierdzono, że nadmiar wody hamuje rozwój mikroorganizmów. Wiązanie wody ze środowiska przez superabsorbent prowadzi do wysychania kompostu, zmniejszając jego aktywność biologiczną. Z drugiej strony wysoka zawartość wody w pulpie celulozowej i superabsorbencie sprzyja degradacji w wyniku hydrolizy oksydacyjnej, która, zachodzi nawet przy ograniczonej ilości tlenu. Stwierdzono, że zastąpienie superabsorbentów pochodzenia petrochemicznego odpowiednikami biodegradowalnymi obniża ich skuteczność. Potrzebne są dalsze badania i wdrożenia w zakresie syntezy nowych superabsorbentów i środków sieciujących pochodzenia naturalnego.

Przedstawiony cykl sześciu tematycznie związanych publikacji, w czasopismach wymienionych ma liście Ministerstwa, w tym trzech oszacowanych na 140 pkt nie pozostawia wątpliwości co do tego, że rozprawa doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowo-wdrożeniowego jakim jest opracowanie nowych materiałów biodegradowalnych, które mają potencjał aplikacyjny jako superabsorbenty w pieluchach. Poszukiwanie alternatyw dla polimerów syntetycznych jest obecnie jednym z ważniejszych trendów w inżynierii materiałowej. Za najważniejsze osiągnięcia i dokonania mgr Elżbiety Czarneckiej uważam:

- zaproponowanie mechanizmów reakcji skrobi i kwasu akrylowego w obecności jonów ceru oraz jonów nadsiarczanowych, a także reakcji skrobi z monomerem akrylanowym i środkiem sieciującym N,N' –metylenobisakrylamidu zarówno w obecności poli(alkoholu winylowego) jak i bez,
- wykazanie, że:
 - najlepszymi metodami suszenia są metody obejmujące zamrażanie wody zawartej wewnątrz sieci polimerowej połączone z sublimacją,
 - kinetyka odwadniania hydrożelu na bazie skrobi i chitozanu silnie zależy od zawartości waniliny,



- obecność waniliny w łańcuchu hydrożelu zmniejsza szybkość usuwania wody z polimeru i wydłuża proces jego odwadniania,
- materiały hydrożelowe ulegają kompostowaniu w 90%, na fragmenty mniejsze niż 2 mm w czasie krótszym niż 12 tygodni co jest zgodne z normami PN-EN 14995, PN-EN 13432,
- otrzymane materiały spełniają większość wymagań dotyczących kompostowalności i biodegradowalności.

Podsumowując pragnę stwierdzić, że pani mgr Elżbieta Czarnecka w ramach pracy doktorskiej zajmowała się bardzo ciekawą tematyką wymagającą szerokiej wiedzy, umiejętności pracy w laboratorium i systematyczności. Autorka opanowała wiedzę teoretyczną i metody badawcze niezbędne do samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Podjęta tematyka jest aktualna i ma potencjalne znaczenie aplikacyjne.

Przedstawiona do recenzji praca doktorska pani mgr Elżbiety Czarneckiej spełnia wszystkie wymogi i warunki określone w art. 13 ust. 1 – 3 „Ustawy z dnia 18 marca 2011 r. o zmianie ustawy – Prawo o szkolnictwie wyższym, ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki oraz o zmianie niektórych innych ustaw” oraz w Art. 1 ust. 1 i 2 „Ustawy z dnia 21 kwietnia 2017 r. o zmianie ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki oraz niektórych innych ustaw” stawiane pracom składanym przez osoby ubiegające się o stopień naukowy doktora w dyscyplinie nauki chemiczne. Z pełnym przekonaniem wnioskuję o dopuszczenie Kandydatki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Micholew

