



prof. dr hab. inż. Teofil Jesionowski
czł. koresp. PAN
WYDZIAŁ TECHNOLOGII CHEMICZNEJ
Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej
ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań
tel. +48 61 665 3720, fax +48 61 665 3649
e-mail: teofil.jesionowski@put.poznan.pl

Poznań, 01.09.2021 r.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Eweliny Jakubowskiej

z tytułu

***„Otrzymywanie i badanie właściwości nowych materiałów polimerowych
na bazie chitozanu”***

opracowana na zlecenie Pani prof. dr hab. Iwony Łakomskiej

- Dziekan Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Mikołaja Kopernika w Toruniu

(pismo z dn. 21.06.2021 r.)

Rozprawa doktorska Pani mgr Eweliny Jakubowskiej została zrealizowana w Katedrze Chemii Fizycznej i Fizykochemii Polimerów Wydziału Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu pod kierunkiem dr. hab. Jacka Nowaczyka, prof. UMK oraz dr Magdaleny Gierszewskiej pełniącej funkcję promotora pomocniczego.

Tematyka poruszana w ramach niniejszej pracy wpisuje się w zagadnienia związane z rozwojem materiałów polimerowych, wytwarzanych zgodnie z założeniami „Zielonej Chemii”, mających stanowić alternatywę dla istniejących opakowań stosowanych w przemyśle spożywczym. Dotyczy projektowania i otrzymywania nowych materiałów z udziałem chitozanu. Zakres rozprawy obok walorów poznawczych stanowi istotną wartość użytkową. Jest to dość często spotykany trend badawczy, który jako inżynier uznaję za celowy. Powszechnie wiadomo, że liczne ośrodki naukowe, czy badawczo-rozwojowe pracują nad zagadnieniami związanymi z wykorzystaniem biopolimerów. Jednym z bardzo często wykorzystywanych w badaniach czy istniejących już technologiach jest chitozan. Zaryzykuję nawet stwierdzenie, że wydaje się już mało atrakcyjny (uwzględniając tzw. nowość naukową). Jego zalety są związane głównie z unikalną strukturą chemiczną (reaktywność, rozpuszczalność, podatność na modyfikacje) oraz relatywnie dużą dostępnością.

Wykorzystanie tego typu polimeru do opracowywania nowych materiałów i ich zastosowań w licznych rozwiązaniach jest ze wszech miar cenne i w pełni uzasadnione.

Przedłożona do oceny dysertacja doktorska została przedstawiona w formie klasycznej. Stanowi zbiór informacji zamieszczonych na 285 stronach maszynopisu, 63 tabelach i 64 rysunkach (nie jest to więc materiał skromny), wzbogacony o piśmiennictwo cytowane w liczbie 463 aktualnych artykułów czy monografii. Praca zawiera: Wykaz skrótów i symboli, Wprowadzenie, Część teoretyczną, Cel pracy, Część Eksperymentalną oraz Dyskusje Wyników. Końcowe jej składowe to: Wnioski, Streszczenie, Abstract, Spis tabel i Spis rysunków, Bibliografia i Dorobek naukowy. Już w tym miejscu podkreślam nienaganną szatę graficzną, jak i nawet dobór jakości papieru, co niewątpliwie świadczy o perfekcjonizmie Autorki.

W pierwszej części pracy Doktorantka opisała najczęściej stosowane materiały opakowaniowe w przemyśle spożywczym zwracając uwagę na ich funkcje, formę konstrukcyjną, jak i efektywność praktyczną. W dalszej części opisu stanu wiedzy, Pani Ewelina Jakubowska scharakteryzowała istotę polimerów syntetycznych – kluczowych w wytwarzaniu opakowań. Następnie skupiła się na biopolimerach, w tym szczególnie na chitozanie – polisacharydzie – będącym fundamentem surowcowym w ocenianej pracy. Za najcenniejszy materiał z tej części uznaję wskazanie kierunków poprawy właściwości chitozanu (właściwości mechaniczne, barierowe, przeciwbakteryjne, przeciwutleniające etc.).

Powszechnie wiadomo, że do wytwarzania materiałów opakowaniowych z udziałem kompozycji biopolimerowych używa się plastyfikatorów. I tu, utrzymując trend pracy w obszarze „Zielonej Chemii”, Autorka dysertacji skupiła się na mieszaninach głęboko eutektycznych – nowej grupie związków, alternatywnych do bezwodnych rozpuszczalników czy cieczy jonowych.

Podając walory biopolimeru i nowej grupy plastyfikatorów zwrócono uwagę na znaczenie opakowań aktywnych, podkreślając ich funkcjonalności, m.in. takie jak: „zmiatanie”/wychwytywanie tlenu, etenu; emitowanie tlenu węgla(IV) czy właściwości przeciwbakteryjne i przeciwutleniające.

Koniec opisu teoretycznego zawiera charakterystykę flawonoidów, jako substancji aktywnych stosowanych w opakowaniach. Szczególną uwagę zwrócono na rolę kwercetyny.

Cel pracy zdefiniowany przez Panią mgr Ewelinę Jakubowską był podyktowany niewystarczającym stanem wiedzy w obszarze wytwarzania, charakterystyki oraz określenia walorów praktycznych filmów chitozanowych plastyfikowanych mieszaninami głęboko eutektycznymi. Do jego realizacji Autorka pracy założyła: (i) opracowanie metody

otrzymywania filmów chitozanowych z dodatkiem mieszanin głęboko eutektycznych z udziałem chlorku choliny, L-proliny lub betainy (w roli akceptora wiązania wodorowego) i kwasu malonowego, kwasu mlekowego, kwasu cytrynowego, kwasu bursztynowego lub glicerolu (w roli donora wiązania wodorowego) oraz kwercetyny; (ii) określenie wpływu procesu plastyfikacji na strukturę i właściwości fizykochemiczne otrzymanych materiałów chitozanowych, tj. na właściwości mechaniczne (moduł Younga, wytrzymałość na rozciąganie, wydłużenie przy zerwaniu), termiczne (w tym trwałość termiczna w warunkach długotrwałego ogrzewania), barierowe (przepuszczalność pary wodnej i tlenu), optyczne (dane kolorymetryczne i transparentność) oraz zdolność do pęcznienia w środowisku o różnym pH; (iii) określenie wpływu dodatku wybranego flawonoidu (kwercetyny) do filmów chitozanowych zawierających mieszaniny głęboko eutektyczne na ich właściwości fizykochemiczne, tj. parametry mechaniczne, termiczne, barierowe i optyczne; (iv) wyselekcjonowanie filmu/filmów o najbardziej perspektywicznych, z punktu widzenia opakowań żywności, właściwościach oraz zbadanie ich aktywności przeciwbakteryjnej, przeciwutleniającej i przeciwgrzybiczej w kontakcie z wybranymi produktami spożywczymi.

Warto nadmienić, że założone poszczególne składowe celu pracy są ambitne i ważne dla rozwoju podjętej tematyki badawczej. Aby go osiągnąć Doktorantka sprecyzowała następujące zadania: (i) opracowanie metody otrzymywania mieszanin głęboko eutektycznych z udziałem chlorku choliny, L-proliny lub betainy i kwasu malonowego, kwasu mlekowego, kwasu cytrynowego, kwasu bursztynowego lub glicerolu; (ii) wytworzenie filmów chitozanowych plastyfikowanych mieszaninami głęboko eutektycznymi, w których zawartość DES wynosiła od 30 do 80 % wagowych; (iii) zbadanie topografii powierzchni (skaningowa mikroskopia elektronowa – SEM, mikroskopia sił atomowych – AFM) oraz właściwości fizykochemicznych wszystkich otrzymanych materiałów biopolimerowych; (iv) określenie optymalnego stosunku wagowego chitozan/DES umożliwiającego otrzymanie filmów o najbardziej pożądanym, z punktu widzenia opakowań żywności, właściwościach i poddanie ich dalszej modyfikacji poprzez dodanie kwercetyny; (v) określenie właściwości biologicznych filmów chitozanowych z DES i kwercetyną poprzez zbadanie: aktywności przeciwutleniającej metodą DPPH oraz z wykorzystaniem H_2O_2 , aktywności przeciwbakteryjnej metodą agarową oraz aktywności przeciwgrzybiczej w kontakcie z wybranymi produktami spożywczymi.

Jak już powyżej nadmieniałem założony ambitny cel oraz rozbudowane, komplementarne zadania badawcze muszą znaleźć uznanie i są dowodem dojrzałości naukowej podyktowanej chęcią odkrywania prawdy.

W ramach prowadzonych eksperymentów Pani Ewelina Jakubowska otrzymała 15 zróżnicowanych pod względem składu mieszanin głęboko eutektycznych, które następnie wykorzystwała do uformowania 136 różnorodnych pod względem zawartości DES (w zakresie 30-80 %wag) filmów chitozanowych. Ponadto, w celu oceny wpływu stopnia deacetylacji chitozanu (DDA) na właściwości formowanych filmów, zastosowała dwa rodzaje chitozanu o różnym stopniu deacetylacji – równym 72 i 83 %. Warto zaznaczyć, że nowatorski charakter prowadzonych badań wynikał ze wzbogacenia filmów chitozan/głęboko eutektyczne plastyfikatory o najbardziej zadawalających właściwościach mechanicznych i biologicznych w kwercetynę, otrzymując w ten sposób nowy, aktywny materiał opakowaniowy o właściwościach przeciwutleniających. Tu dodam, że brakuje mi zabezpieczenia własności intelektualnej w formie zgłoszeń wynalazków do Urzędu Patentowego RP, a następnie rozszerzenie ich o obszar zagraniczny.

Ogromny zestaw badań eksperymentalnych, z bogatą ich analizą i konfrontacją z aktualnymi doniesieniami literaturowymi, pozwolił Doktorantce osiągnąć założony cel i umożliwił sformułowanie wniosków szczegółowych i ogólnych. Pani Ewelina Jakubowska stwierdziła, że stopień deacetylacji chitozanu i rodzaj stosowanego plastyfikatora (DES) determinuje właściwości mechaniczne, termiczne i barierowe filmów chitozanowych; ponadto zastosowanie DES w ilości 60 %wag. prowadzi do otrzymania materiałów o dużej elastyczności, a jednocześnie akceptowalnej trwałości termicznej i zadowalających właściwościach barierowych. Niewątpliwie najbardziej optymistyczny wniosek wyrażono sformułowaniem, że filmy chitozanowe z dodatkiem mieszaniny chlorku choliny i kwasu cytrynowego oraz kwercetyny mogą być prekursorami do otrzymywania aktywnych folii chitozanowych przeznaczonych do pakowania żywności.

Rolą i obowiązkiem recenzenta jest przede wszystkim wskazanie pewnych nieprawidłowości, niedoskonałości czy kwestii dyskusyjnych. Zadanie to nie jest łatwe, gdyż oceniana praca, jak już uprzednio to wskazywałem, jest perfekcyjnie zredagowana. Jedyna uwaga w tej kwestii może być sugestia jej przygotowanie w formie bezosobowej. Inne mało znaczące kwestie pomijam ze względu na ich marginalne znaczenie, z wyłączeniem frazy „na bazie”.

Skupiając się na sugestiach, komentarzach merytorycznych zaznaczam czy poddaję uwadze następujące kwestie:

- ✓ Chitozan to biopolimer syntetyczny, jego występowanie w przyrodzie właściwie nie jest potwierdzone, zatem Autorka błędnie wskazuje, że to materiał naturalny;

- ✓ Autorka używa sformułowań, które wg mojej wiedzy nie są zbyt trafne np. kolorystyka, nieprzezroczystość. Sugerowałbym rozważenie nazw parametry kolorymetryczne, czy właściwości kolorymetryczne, jak również formę transparentność;
- ✓ Oznaczanie aktywności przeciwutleniającej metodą DPPH to raczej metoda wychwytywania rodników niż ich zmiatanie – choć sam takowej nazwy użyłem w niniejszej opinii;
- ✓ Wg mojej wiedzy analiza trwałości termicznej w warunkach długotrwałego ogrzewania nie jest wystarczająca dla profesjonalnych testów materiałów opakowaniowych. Sugeruję zastosowanie techniki DSC, która jest komplementarna i daje niezwykle ważne informacje o wytwarzanych układach;
- ✓ Przedstawione zdjęcia SEM ukazują pewne właściwości powierzchniowe/strukturalne filmów, jednakże sugeruję zastosowanie trawienia dla bardziej precyzyjnego zademonstrowania wpływu komponentów je tworzących (niewątpliwym uzupełnieniem tych badań są przełomy SEM i obserwacje przeprowadzone z użyciem techniki AFM);
- ✓ Autorka nadmieniła, że wytworzone folie cechują się zróżnicowaną grubością wynikającą z ich higroskopijnego charakteru. Nie mogę się zgodzić ze stwierdzeniem, że właściwości mechaniczne można niejako ekstrapolować uzyskując reprezentatywne rezultaty, podobnie rezultaty analizy TG mogą być obarczone dużym błędem (problem dyfuzji etc.);
- ✓ Drugi wniosek szczegółowy zamieszczony na stronie 246 wydaje się być trywialnym, gdyż zmiany kompozycji układu niejako muszą wpłynąć na różnice we wskazanych właściwościach.

Podsumowując pewne spostrzeżenia czy sugestie, nasuwa się kluczowe/główne pytanie: jak Autorka ocenia uzyskane własne rezultaty na tle istniejących materiałów opakowaniowych – stosowanych komercyjnie czy znanych z literatury (wytwarzanych głównie na osnovach z polietylenu czy proekologicznego PLA? Niewątpliwie „wisienką na torcie” byłoby zestawienie tabelaryczne tego typu informacji.

Chciałbym dodać, że wskazane kwestie dyskusyjne wynikają z obowiązku recenzenta i dociekliwości. Nie umniejszają jej walorów poznawczych i jakościowych. Pracę doktorską Pani Eweliny Jakubowskiej oceniam jako wyróżniającą.

Przygotowując opinię o dysertacji doktorskiej nie można również nie spojrzeć na całokształt dokonań naukowych Doktorantki. Jest ona współautorką łącznie piętnastu publikacji wydanych w renomowanych czasopismach (12 indeksowanych na liście Thomson Reuters JCR) o sumarycznym współczynniku oddziaływania $IF=49,407$, co można uznać za wspaniałą,

godny podkreślenia wynik. Udział Doktorantki w konferencjach krajowych i zagranicznych jest także imponujący.

Pani mgr Ewelina Jakubowska była 6.rotnie nagradzana za osiągnięcia naukowe. Warte podkreślenia jest także zaangażowanie Doktorantki w działalność organizacyjną (udział w ocenie wniosków stypendialnych dla doktorantów i organizacja konferencji).

Reasumując ocenę całokształtu działalności naukowej i organizacyjnej Pani Eweliny Jakubowskiej mogę ją sklasyfikować jedynie jako wyróżniającą.

Podsumowując jednoznacznie stwierdzam, że przedstawiona do oceny praca doktorska zatytułowana „Otrzymywanie i badanie właściwości nowych materiałów polimerowych na bazie chitozanu” spełnia wszystkie wymogi formalne i zwyczajowe, a dorobek publikacyjny mgr Eweliny Jakubowskiej można uznać za imponujący. Wniosuję zatem do Wysokiej Rady Dyscypliny Nauk Chemicznych Wydziału Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu o przyjęcie pracy i przeprowadzenie dalszych etapów przewodu doktorskiego. Chciałbym wyraźnie podkreślić istotny wkład Doktorantki w rozwój dyscypliny nauki chemicznej. Mnogość wykonanych syntez, poprawność zaplanowanych eksperymentów, umiejętność wykorzystania nowoczesnych technik i metod badawczych, dojrzała interpretacja uzyskanych wyników i analiz świadczą o niezwykle wysokich kompetencjach naukowo-badawczych Autorki rozprawy.

Dodatkowo, dysertację doktorską Kandydatki do stopnia naukowego uznaję za wyróżniającą (ponadprzeciętna wartość naukowa potwierdzona wysoko notowanymi publikacjami naukowymi o oddziaływaniu światowym) – składając w tej formie wniosek formalny.

