

Warszawa, 18.08.2023

Prof. dr hab. inż. Grażyna Zakrzewska-Kołtuniewicz
Instytut Chemii i Techniki Jądrowej
ul. Dorodna 16, 03-195 Warszawa
tel. +48-22504 1214
e-mail: g.zakrzewska@ichtj.waw.pl

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Katarzyny Olejniczak

pt. „Radioliza chitozanu i otrzymywanie membran chitozanowych”

Podstawą opracowania niniejszej recenzji było pismo Pani Dziekan Wydziału Chemii UMK w Toruniu z dnia 21 czerwca 2023 roku, w związku z prośbą Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Wydziału Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu o przyjęcie przeze mnie funkcji recenzentki rozprawy doktorskiej mgr Katarzyny Olejniczak.

Informacje ogólne o pracy

Przedstawiona praca doktorska powstała na Wydziale Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu pod kierunkiem prof. dr hab. Wojciecha Kujawskiego.

Dysertacja liczy 182 strony, na co składają się Część teoretyczna obejmująca 43 strony oraz Część eksperymentalna, ok. 100 stron. Poprzedza je Spis treści i Wykaz stosowanych skrótów i symboli, po których następuje Wprowadzenie. Nakreśla ono kontekst pracy doktorskiej mgr Katarzyny Olejniczak, tj. rolę chitozanu w różnych dziedzinach życia i sposób jego pozyskiwania. Artykułuje konieczność obniżenia masy cząsteczkowej, co ma pozwolić na dobrą rozpuszczalność w wodzie, a tym samym możliwość szerszego zastosowania w praktyce, m.in. do wytwarzania membran półprzepuszczalnych, co było przedmiotem badań mgr Katarzyny Olejniczak i jednym z celów jej pracy doktorskiej. Najprostszym sposobem redukcji

masy cząsteczkowej wg Kandydatki wydaje się użycie wiązki promieniowania jonizującego, stosowane od dekad, choć w przypadku tego polimeru nie do końca rozpoznane.

Na końcu pracy znajduje się spis tabel (liczy 15 pozycji) i rysunków (48 pozycji) oraz literatury (286 pozycji).

Część zasadnicza pracy uzupełniona została streszczeniami w języku polskim i angielskim oraz zestawieniem dotychczasowych osiągnięć mgr Katarzyny Olejniczak.

Praca została starannie przygotowana, napisana poprawnym językiem, odpowiednio zilustrowana rysunkami, fotografiami i tabelami zamieszczonymi w tekście. Daje pełny obraz wykonanych badań i studiów nad podjętym tematem, prawidłowo zaprojektowanych eksperymentów i wypływających z nich wniosków.

Oryginalność i aktualność przeprowadzonych prac

Rozprawa mgr Katarzyny Olejniczak przedstawia oryginalne wyniki badań prowadzonych na Uniwersytecie Mikołaja Kopernika w Toruniu i w Zjednoczonym Instytucie Badań Jądrowych w Dubnej, w którym Kandydatka realizowała dwa granty badawcze.

Tematyka pracy jest aktualna, wpisuje się doskonale zarówno w nowe nurty technologii chemicznej opartej na biodegradowalnych surowcach odnawialnych, jak i chemii radiacyjnej poszukującej kolejnych zastosowań dla opracowanych w niej narzędzi. Chitozan, biopolimer otrzymany z materiałów odpadowych, stanowiący niewątpliwie obciążenie dla środowiska naturalnego, już dzisiaj stosowany do wytwarzania w pełni wartościowych produktów dla medycyny, rolnictwa, ogrodnictwa, przemysłu kosmetycznego i ogólnie „zielonej chemii”, stanowi nadal przedmiot intensywnych badań. Modyfikacje jego struktury, prowadzone różnymi metodami, z pewnością poszerzają skalę jego zastosowań. Aby je uzyskać wymagane są kolejne studia nad metodami wytwarzania nowych materiałów modyfikowanych, takimi, jak proponowana w pracy metoda radiacyjna. Poznanie mechanizmów reakcji chemicznych zachodzących pod wpływem promieniowania jonizującego i optymalizacja fizykochemicznych właściwości chitozanu, takich jak: stopień deacetylacji, masa cząsteczkowa czy obecność grup funkcyjnych, umożliwiają kontrolę procesu radiacyjnej obróbki prowadzącej do uzyskania efektywnych i ekonomicznych wyników.

Ocena ogólnej wiedzy teoretycznej kandydatki w reprezentowanej dyscyplinie naukowej

Rozprawa potwierdza szeroką wiedzę mgr Katarzyny Olejniczak w zakresie chemii polimerów, z elementami chemii radiacyjnej, a także metod analitycznych i pomiarowych używanych w

tych dziedzinach. Kandydatka stosowała w swojej pracy całą paletę metod badawczych, wśród nich: chromatografię żelową, wiskozymetrię, spektroskopię fourierowską w podczerwieni, spektroskopię magnetycznego rezonansu jądrowego, spektroskopię UV-VIS, metodę dyfrakcji rentgenowskiej, metodę termograwimetryczną, a także metody chemiczne do oznaczania grup funkcyjnych oraz gazów wydzielających się podczas radiolizy chitozanu, miareczkowanie potencjometryczne i chromatografię gazową. Wiedzą i biegłością w pracy laboratoryjnej wykazała się również przy preparatyce membran chitozanowych.

Przedstawiona w rozprawie Część literaturowa w pełni odzwierciedla tematykę, którą mgr Katarzyna Olejniczak zajęła się w swojej rozprawie doktorskiej. Składają się na nią 4 podrozdziały, stanowiące przegląd wiedzy na temat samego chitozanu, jego właściwości i możliwych zastosowań, a także oddziaływania promieniowania jonizującego na chitozan. Na końcu tego przeglądu znalazł się rozdział związany z formowaniem membran perwaporacyjnych, co miało być przykładem zastosowania badanego w pracy materiału (chitozan firmy Aldrich).

Przegląd literatury wskazuje na duże zainteresowanie tą tematyką grup badawczych na całym świecie i aktualność prowadzonych przez mgr Katarzynę Olejniczak badań. Liczba cytowanych referencji przekracza literaturę zwyczajowo zamieszczaną w pracach doktorskich.

Wyniki i osiągnięcia

Przegląd dorobku publikacyjnego mgr Katarzyny Olejniczak wskazuje na to, że rozprawa doktorska stanowi podsumowanie jej kilkunastoletnich prac badawczych, w których Kandydatka zajmowała się tematyką poruszaną w dysertacji, tzn. metodami jądrowymi stosowanymi w technologiach materiałowych i zastosowaniem chitozanu do wytwarzania membran.

Za główny cel swojej pracy doktorskiej mgr Katarzyna Olejniczak postawiła sobie określenie wpływu promieniowania gamma na wybrany przez siebie chitozan (Aldrich) przy różnych dawkach promieniowania, poprzez zbadanie zmian masy cząsteczkowej, rozpuszczalności w wodzie, stabilności termicznej i struktury krystalograficznej, a także zmian w ilości grup funkcyjnych. W swojej pracy Kandydatka oznaczyła również produkty gazowe radiolizy chitozanu: amoniak i wodór cząsteczkowy. Celem dodatkowym pracy było uformowanie membran z badanego chitozanu wyjściowego oraz napromienionego, a także modyfikowanych poprzez zastosowanie aldehydu glutarowego oraz szczepienie radiacyjne za pomocą N-

winylopirolidonu. Podobnie jak materiał wyjściowy, uzyskane membrany zostały scharakteryzowane metodami FT-IR, dyfrakcji rentgenowskiej i TGA. Zbadano również pęcznienie membran w roztworach o różnym pH, w alkoholach i mieszaninach alkoholi z wodą, a w końcu ich zdolność do odwadniania wybranych alkoholi w procesie perwaporacji.

Wg przeprowadzonych analiz radiolizy chitozanu, średnia masa cząsteczkowa tego polimeru, wyznaczona zarówno metodą lepkościową, jak i za pomocą chromatografii żelowej wykluczenia, GPC/SEC, tzw. liczbowo średnia i wagowo średnia masa cząsteczkowa, malała z dawką, co było zgodne z oczekiwaniami. Metodą GPC/SEC umożliwiła również wyznaczenia rozkładu masy cząsteczkowej chitozanu napromienionego, z którego wynikało, że wraz z dawką rośnie udział frakcji o niskiej masie cząsteczkowej. Stosowanie wysokich dawek powoduje zanik frakcji o cząsteczkach większych. Znajomość mas cząsteczkowych pozwoliła na wyznaczenie wydajności radiacyjnych sieciowania i degradacji chitozanu G(X) i G(S) z równań Charlesby'ego. Wielkość dawki miała również wpływ na wielkość frakcji chitozanu rozpuszczalnej w wodzie, choć w przedziale zastosowanych dawek do 140 kGy ta rozpuszczalność była niska (8%). Analiza FT-IR wykazała zmiany zachodzące w chitozanie pod wpływem promieniowania gamma i dała asumpt do dalszych badań skierowanych na śledzenie zmian ilości grup funkcyjnych. Stężenie grup aminowych mgr Katarzyna Olejniczak wyznaczyła metodą miareczkowania potencjometrycznego, tzw. metodą Broussignaca. Ta metoda nie wykazała znaczących różnic pomiędzy chitozanem wyjściowym i napromienionym, ze względu na obecność obok grup aminowych, grup acetyloaminowych, które prawdopodobnie pod wpływem promieniowania gamma przekształcały się w jednocześnie zanikające pod wpływem dawki grupy aminowe. Jak sugerowały pomiary gazów wydzielających się w procesie radiolizy z grup tych tworzył się amoniak, którego ilość była ściśle skorelowana z dawką.

Wielu cennych informacji na temat radiolizy chitozanu i zachodzących pod wpływem promieniowania gamma zmian w strukturze polimeru dostarczyły analizy ^1H NMR. Kandydatka przedstawiła w swojej pracy w sposób klarowny interpretację tych widm dla wyjściowego i napromienionego chitozanu obrazując zamiany adekwatnymi rysunkami. Obserwowane zmiany i przesunięcia w sygnałach rezonansowych przypisane różnie umiejscowionym w cząsteczce chitozanu atomom wodoru wraz z obliczeniami pól sygnałów, umożliwiły identyfikację kierunków zmian strukturalnych w chitozanie poprzez zanik odpowiednio położonych protonów, odszczepianie grup aminowych i tworzenie produktów radiolizy, m.in. amoniaku, którego powstawanie zostało w pracy udowodnione po raz pierwszy.

Powstawanie nowych grup funkcyjnych w polimerze, karbonylowych i karboksylowych zaobserwowała mgr Katarzyna Olejniczak na podstawie analiz widm UV-VIS i zmierzonej absorpcji roztworów chitozanu, co zgodne jest z pracami innych autorów, również polskich (Rosiak in in.).

Badania rentgenowskie potwierdziły stałość struktury krystalicznej po napromienieniu polimeru; wykazały przy tym fakt, że chitozan miał formę uwodnioną. Ilość zaadsorbowanej wody zmniejszyła się po napromienieniu, co potwierdziły też badania termogravimetryczne. Badania TGA pokazały również zróżnicowanie powinowactwa do wody próbek napromienionych różnymi dawkami, co Kandydatka tłumaczy różnicą w ilości grup aminowych w strukturze polimeru.

Należy podkreślić trafność spostrzeżeń mgr Katarzyna Olejniczak przy interpretacji wyników otrzymanych analiz. Wszystkie rezultaty zostały dokładnie opisane, Kandydatka wskazała również na trudności pojawiające się przy analizach wywołane interferencjami, „szumami” powodowanymi zanieczyszczeniami obecnymi w handlowym chitozanie, brakami instrumentalnymi, etc. Takie uczciwe podejście do wyników pozawala przyszłym badaczom omijanie meandrów eksperymentalnych prowadzących do pomyłek i oszczędza czas doświadczeń.

Aby zrealizować drugi cel swojej pracy mgr Katarzyna Olejniczak przygotowała z chitozanu nienapromienionego i napromienionego membrany perwaporacyjne, które scharakteryzowała stosując opisane wcześniej metody fizykochemiczne: metodę FT-IR, dyfraktografię rentgenowską i analizę termogravimetryczną. Wśród badanych membran znalazły się membrany z polimeru sieciowanego za pomocą aldehydu glutarowego oraz szczepione radiacyjnie N-winylopirolidone. Badania fizykochemiczne i strukturalne uzupełniła eksperymentami pęcznienia membran, których wyniki mają duże znaczenie dla przyszłych zastosowań tych materiałów. Zaobserwowała duży wpływ pH na zachowanie membran w kontakcie z roztworem, co można tłumaczyć zarówno zmianą stopnia usieciowania, jak i zmianami w krystaliczności chitozanu. Badania odwadniania alkoholi prowadzone były z udziałem membran chitozanowych z polimeru wyjściowego oraz polimeru sieciowanego aldehydem glutarowym. Efektywność membran została oceniona przy wykorzystaniu perwaporacyjnego współczynnika separacji (PSI). Pozwoliło to na uszeregowanie przepuszczalności i selektywności porównywanych membran względem badanych alkoholi zanieczyszczonych wodą (MeOH/H₂O, EtOH/H₂O i 2-PrOH/H₂O).

Uwagi

Praca zawiera bardzo interesujące wyniki i następujące po nich konkluzje. Sposób prezentacji jest bez zastrzeżeń, brakuje mi jedynie krótkich podsumowań na końcu każdego z rozdziałów Części Literaturowej, pokazujących wnioski wypływające z cytowanych prac dla samej Kandydatki i jej badań. Byłabym usatysfakcjonowana, gdyby mgr Katarzyna Olejniczak w trakcie obrony wskazała, które z cytowanych prac najbardziej były dla niej ważne i jak wpłynęły na program jej samodzielnych badań, jakie wnioski płynące ze znajomości tej literatury pozwoliły ukierunkować je własne prace badawcze. Ważnym pytaniem, które rodzi się po lekturze pracy jest zagadnienie przyszłości podobnych badań i szybkości ich przemysłowych zastosowań. Dotyczy to zarówno prac Kandydatki, jak i prac prowadzonych w innych laboratoriach.

Posumowanie końcowe

Podsumowując swoją recenzję pragnę stwierdzić, że mgr Katarzyna Olejniczak wykazała się szeroką wiedzą w tematyce swojej rozprawy doktorskiej, która jest pracą wielodyscyplinarną. Wymagała od chemika dużej erudycji, wiedzy nie tylko na temat polimerów i sposobów ich charakteryzowania, ale również z zakresu chemii radiacyjnej. Przeprowadzone przez nią badania chitozanu i jego ocena, jako potencjalnego materiału do otrzymywania membran perwaporacyjnych, zawierają wiele elementów nowości naukowej.

Ważnym argumentem dla mojej wysokiej oceny rozprawy jest bogaty dorobek publikacyjny Kandydatki. Nie wszystkie pozycje, co prawda, są związane ściśle z tematyką jej pracy doktorskiej, jakkolwiek można wśród nich znaleźć zarówno publikacje motywowane zainteresowaniem wykorzystania chitozanu do wytwarzania membran perwaporacyjnych (w pierwszych latach pracy), jak również chemią jądrową i jej wykorzystaniem w inżynierii materiałowej. Połączenie tych dyscyplin doprowadziło mgr Katarzynę Olejniczak do napisania bardzo interesującej pracy doktorskiej w dziedzinie mającej przełożenie na szybkie aplikacje.

Przedłożona rozprawa doktorska Pani mgr Katarzyny Olejniczak spełnia wymagania Ustawy: „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” (test jednolity Dz. U. z 11 marca 2022 r., poz. 574) określone w artykule 187, tzn. prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną Kandydatki w dyscyplinie: nauki chemiczne oraz umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej, a jej przedmiotem jest oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, które w przyszłości może być zastosowane w sferze gospodarczej.

Praca doktorska Pani mgr Katarzyny Olejniczak skupia się na zagadnieniach ważnych, takich jak możliwość wykorzystania polimerów naturalnych stanowiących materiał odpadowy, a poprzez odpowiednie ich modyfikacje uzyskanie produktów wartościowych, wykorzystywanych w różnych dziedzinach życia. Zmodyfikowany radiacyjnie chitozan posiadający nowe właściwości, takie jak np. większa odporność chemiczna, pozwala na poszerzenie skali zastosowań tego biopolimeru, a także programowanie zastosowań nowych.

Z uwagi na powyższe, wnoszę o przyjęcie pracy przez Radę Dyscypliny Nauki Chemiczne Wydziału Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu i o dopuszczenie do dalszych czynności przewodu doktorskiego w dyscyplinie Nauki Chemiczne, w Dziedzinie Nauk: Nauki Ścisłe i Przyrodnicze.

Ze względu na przedstawione przez mnie w Podsumowaniu argumenty wnoszę o wyróżnienie pracy doktorskiej mgr Katarzyny Olejniczak.

Grażyna Zaleska-Kotkiewicz