

dr hab. inż. Małgorzata M. Jaworska, profesor PW

Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej

Politechnika Warszawska

**Recenzja rozprawy doktorskiej mg inż. Urszuli Gryczki
pt. „WPLYW PROMIENIOWANIA JONIZUJĄCEGO NA WŁAŚCIWOŚCI
WYBRANYCH POLISACHARYDÓW”**

Promotor: prof. dr hab. inż. Andrzej G. Chmielewski

1. Treść i zakres rozprawy doktorskiej

Praca przedstawiona do oceny poświęcona jest określeniu wpływu promieniowania jonizującego na właściwości wybranych polisacharydów (chitozanu i ligninocelulozy) w zależności od warunków ich napromieniowania i przechowywania.

Chitozan, pochodna chityny, oraz ligninoceluloza to polisacharydy, które można pozyskiwać w znacznych ilościach ze środowiska naturalnego. Pochodzą ze źródeł odnawialnych, a dodatkowo jako surowiec można wykorzystać odpady przemysłu leśnego i papierniczego w przypadku ligninocelulozy lub przemysłu przetwórstwa owoców morza w przypadku chitozanu. Prace poświęcone wykorzystaniu tych produktów odpadowych mają, zatem istotny aspekt środowiskowy.

Oba polisacharydy są zbudowane z długich łańcuchów, które wykazują znaczną stabilność i trudno ulegają hydrolizie do oligomerów czy wręcz do pojedynczych merów. W przypadku chitozanu stwierdzono, że oligomery wykazują znaczną bioaktywność pozwalającą na transport leków do komórek nowotworowych, przyspieszanie gojenia się ran czy leczenie chrząstki stawowej. Natomiast ligninoceluloza, która jest materiałem kompozytowym, może być hydrolizowana do glukozy i dalej wykorzystana do produkcji biodiesla. Hydroliza łańcuchów obu polisacharydów jest zatem procesem istotnym, prowadzonym zazwyczaj w podwyższonej temperaturze z wykorzystaniem stężonych kwasów lub zasad. Alternatywą dla metod chemicznych może być hydroliza z wykorzystaniem promieniowania jonizującego, co było przedmiotem ocenianej pracy. Stwierdzić zatem można, że podjęta w pracy tematyka jest ważna ze względów zarówno ekologicznych (przetwórstwo produktów opadowych) jak i praktycznych (opracowanie nowych metod hydrolizy polisacharydów) i naukowych (wyjaśnienie procesów zachodzących w trakcie napromieniowania polisacharydów).

Zakres pracy obejmował określenie zmian w budowie chemicznej oraz w strukturze morfologicznej chitozanu i ligninocelulozy zachodzących po wpływie promieniowania jonizującego, charakterystykę zachodzących zmian w zależności od dawki promieniowania, warunków napromieniowania (warunki tlenowe i beztlenowe, wpływ temperatury) oraz

warunków przechowywania, analizę procesów rodnikowych prowadzących do degradacji polisacharydów

Praca podzielona została na dwie części: część teoretyczną (4 podrozdziały) oraz część eksperymentalną (4 rozdziały, w tym 4 podrozdziały prezentujące wyniki badań, uzupełnione spisem literatury i dorobkiem publikacyjnym Doktorantki).

W części teoretycznej Doktorantka przedstawiła wykorzystanie promieniowania jonizującego w przemyśle (Rozdział 2.1.), omówiła charakterystykę chitozanu, biomasy ligninocelulozowej i ich wykorzystanie w przemyśle (Rozdział 2.2.) oraz przedstawiła wpływ oddziaływania promieniowania jonizującego na polisacharydy (Rozdział 2.3.). Ta część pracy została zakończona podsumowaniem (Rozdział 2.4.). Następnie Doktorantka przedstawiła cel i zakres pracy (Rozdział 3.).

W części eksperymentalnej przedstawiono materiał badawczy (Rozdział 4.1.), wykorzystywane źródła promieniowania jonizującego (Rozdział 4.2.) i metody analityczne stosowane w badaniach (Rozdział 4.3.). Prezentowane wyniki doświadczeń oraz ich dyskusja obejmowały charakterystykę badanych związków przed i po napromieniowaniu (strukturę chemiczną – Rozdział 5.1.1., charakterystykę morfologii materiałów – Rozdział 5.1.2.), określenie wpływu promieniowania jonizującego na masę cząsteczkową chitozanu (Rozdział 5.2.1.) i biomasy ligninocelulozowej (Rozdział 5.2.2.) oraz analizę rodnikowych produktów radiolizy chitozanu (Rozdział 5.3.1.), celulozy (Rozdział 5.3.2.1.), ligniny (Rozdział 5.3.2.2.) i biomasy ligninocelulozowej (Rozdział 5.3.2.3. i 5.3.2.4.). Część doświadczalną zakończono podsumowaniem omawiającym potencjalne możliwości przemysłowego zastosowania technologii radiacyjnej

Praca ma dobrą konstrukcję i prowadzi czytelnika przez zagadnienia omawiane i badane w pracy. Na uwagę zasługuje przywołane danych literaturowych przy omawianiu uzyskanych wyników badań.

Cel i zakres rozprawy zostały wyraźnie określone, zaś przedstawione wyniki badań pozwalają stwierdzić, że zamiary zostały osiągnięte.

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska p. mgr inż. Urszuli Gryczki liczy 149 strony z licznymi rysunkami, tabelami, streszczeniem, spisem literatury i załącznikami.

2. Ocena merytoryczna rozprawy

Recenzowana rozprawa doktorska miała na celu zbadanie wpływu promieniowania jonizującego na polisacharydy o złożonej budowie: chitozan i lignocelulozę. Chitozan to kopolimer glukozaminy i N-acetyloglukozaminy, zaś lignoceluloza to mieszanina celulozy, hemicelulozy i ligniny. Badania miały na celu określenie zmian w budowie chemicznej oraz w strukturze morfologicznej, charakterystykę obserwowanych efekt w zależności od dawki, warunków napromieniowania oraz warunków przechowywania, a także analizę procesów rodnikowych prowadzących do degradacji polisacharydów. Ze względu na to, że oba badane polisacharydy są materiałami złożonymi, dla lepszego zrozumienia zachodzących procesów badaniom poddano także ich składowe.

Oba polisacharydy napromieniowano 6 dawkami w zakresie 25 -250 kGy. Zmiany zachodzące w obu materiałach analizowano w pierwszej kolejności pod kątem zmian strukturalnych i morfologicznych. Zmiany analizowano z wykorzystaniem widm FTIR, widm UV-Vis, widm XRD oraz obserwacji mikroskopowych wykonanych przy użyciu mikroskopu

elektronowego. W przypadku chitozanu analizowane widma FTIR nie wykazały istotnych zmian w strukturze, natomiast widma UV-Vis wskazywały na wzrost tworzenia się grup karbonylowych wraz ze wzrostem zastosowanej dawki promieniowania. Efekt ten był wyraźniejszy w próbkach analizowanych po pięciu latach od napromieniowania. Świadczy to o postępującej w czasie degradacji oksydacyjnej wywołanej napromieniowaniem. Podobny efekt, na podstawie widm FTIR, obserwowano dla biomasy ligninocelulozowej.

Obserwacje mikroskopowe wskazywały na wzrost porowatości cząsteczek chitozanu, bez zmiany stopnia krystaliczności biopolimeru. Natomiast w przypadku ligninocelulozy niszczeniu ulegały ściany komórkowe i następował niewielki spadek stopnia krystaliczności.

Radiacyjną degradację polisacharydów badano na podstawie zmiany lepkości roztworów przygotowanych z polimerów napromieniowanych (w przypadku chitozanu) oraz na podstawie badań termogravimetrycznych (w przypadku ligninocelulozy). W obu przypadkach obserwowano spadek masy cząsteczkowej polisacharydów świadczący o rozrywaniu wiązań glikozydowych.

Ostatnim elementem pracy była analiza rodnikowych produktów radiolizy. W wyniku oddziaływania promieniowania jonizującego w strukturze polisacharydów generowane są rodniki, które ulegają przekształceniu do trwałych produktów radiolizy. Analizę tych produktów prowadzono na podstawie widm EPR. Badania potwierdziły wcześniejsze obserwacje dotyczące degradacji polisacharydów. Doktorantka stwierdziła obecność rodników powstających zarówno w wyniku rozrywania wiązań glikozydowych pomiędzy pierścieniami jak i wiązań pomiędzy węglami w pierścieniu. Napromieniowanie polisacharydów w warunkach tlenowych generowało rodniki nadtlenkowe, które były prekursorami degradacji oksydacyjnej.

Stwierdzam, że mgr inż. Urszula Gryczka zrealizowała wyznaczone w pracy cele, wykazała się umiejętnością planowania i właściwej realizacji prac badawczych, a uzyskane wyniki stanowią istotny wkład w rozwój badań nad wpływem promieniowania jonizującego na właściwości chitozanu i ligninocelulozy. Niewątpliwą zaletą pracy jest wykorzystanie i stosowanie przez Doktorantkę szeregu technik analitycznych (FTIR, UV-Vis, XRD, GPC, TGA, EPR), co pozwoliło na precyzyjną analizę zachodzących zjawisk. Wyniki badań Doktorantki zostały opublikowane w 4 publikacjach zamieszczonych w czasopiśmie z tzw. „Listy filadelfijskiej” i 1 publikacji zamieszczonej w czasopiśmie spoza „listy” (indeks Hirsha 5, liczba cytowań 141 wg Scopus)

Oceniając aspekty poznawcze rozprawy doktorskiej, za istotne osiągnięcia Doktorantki można uznać:

- zaproponowanie mechanizmu powstawania rodników fenoksylowych w strukturze chitozanu,
- wykazania, że reakcje następne zachodzące w trakcie przechowywania napromieniowanych polisacharydów mają powolny charakter i mogą zachodzić w okresie nawet kilku lat po napromieniowaniu,
- wykazanie, że stopień degradacji radiacyjnej chitozanu zależał od początkowej masy cząsteczkowej chitozanu,
- wykazanie, że stopień degradacji ligninocelulozy różnił się od stopnia degradacji poszczególnych czystych komponentów (celulozy, hemicelulozy, ligniny). W pierwszej kolejności degradacji ulegały składowe o strukturze amorficznej,

W trakcie czytania pracy nasuwają się jednak pewne uwagi, które wymagają komentarza lub dodatkowych wyjaśnień:

1. Po pięciu latach przechowywania próbki chitozanu wykazywały zmiany intensywności pasm absorbancji UV-Vis związanych z degradacją łańcucha polimeru. Czy obserwowano także zmiany związane ze stopniem deacetylacji? Czy po pięciu latach od napromieniowania wykonano widma FTIR?
2. Roz. 5.1.1.2.: Degradacja ligninocelulozy (mielone drewno wierzby), α -celulozy i celulozy mikrokrystalicznej oceniana była na podstawie widm FTIR jako stosunek absorbancji przy liczbie falowej 1740 cm^{-1} i absorbancji przy liczbie falowej 2924 cm^{-1} . Wszystkie widma FTIR wymienionych polisacharydów zamieszczone w pracy nie obejmują zakresu liczb falowych powyżej 1800 cm^{-1} trudno jest zatem ocenić czy lub jak pasmo referencyjne ulega zmianom.
3. Roz. 5.1.1.2., Rys. 39.: Dla dawek napromieniowania do 50 kGy, dla mielonego drewna wierzby oraz dla celulozy mikrokrystalicznej obserwowano spadek stosunku A_{1740}/A_{2924} . Doktorantka stwierdziła, że jest to efekt degradacji polisacharydów o strukturze amorficznej. Jaki był udział struktury amorficznej w mikrokrystalicznej celulozie?
4. Rozdz. 5.1.2.1.: Napromieniowanie chitozanu spowodowało spadek wielkości cząsteczek polimeru, co spowodowane było degradacją łańcucha. Doktorantka podała wyniki odnoszące się do średniej średnicy ziaren próbki. Czy sprawdzano rozkład średnic cząsteczek przed i po napromieniowaniu?
5. Literatura cytowana w pracy w znacznej większości odnosi się do prac zamieszczonych do 2015r. Prace późniejsze są nieliczne, choć literatura po 2015 jest liczna i to zarówno w przypadku napromieniowania chitozanu jak i ligninocelulozy. Doktorantka nie odniosła się do literatury tematu z ostatnich lat.

Uwagi o charakterze edytorskim:

1. Rys. 8, Rys. 9., Rys. 10., Rys. 11.: pojedyncze jednostki w prezentowanych polimerach są połączone wiązaniami β natomiast na rysunkach mamy wiązania α .
2. Roz. 4.3.2.: przy opisie zastosowanej metody chromatografii żelowej nie podano jaką kolumnę chromatograficzną wykorzystano w analizie,
3. Roz. 4.3.5.: przy opisie spektroskopii w podczerwieni nie podano z jaką rozdzielczością wykonywane były widma
4. Roz. 5.1.1.1.: do wyznaczenia stopnia deacetylacji wykorzystano widmo FTIR i absorbancję dla liczby falowej 1320 cm^{-1} odpowiadające grupie amidowej III, lecz nie określono jakiej grupie odpowiada absorbancja pasma referencyjnego przy liczbie falowej 1420 cm^{-1} .
5. Roz. 5.1.2.1.: Doktorantka podaje informacje na temat zmiany średnicy cząstek chitozanu przed i po napromieniowaniu, lecz metoda określenia wielkości cząstek nie została w pracy przedstawiona.

6. W spisie literatury (Roz. 7.) przy większej liczbie autorów Doktorantka podaje nazwisko tylko pierwszego autora. Takie podejście jest praktykowane przy cytowaniu publikacji w tekście pracy, lecz w spisie literatury należałoby podać nazwiska wszystkich autorów.

Uwagi przedstawione powyżej, poczynione z obowiązku recenzenta, nie umniejszają wartości poznawczej rozprawy.

3. Wniosek końcowy

Praca nie budzi zastrzeżeń zarówno pod względem formalnym, jaki i merytorycznym. Została sformułowana poprawnie i wnosi elementy nowości naukowej. Analiza danych doświadczalnych jest prawidłowa. Uzyskane wyniki poszerzają wiedzę na temat wpływu promieniowania jonizującego na polisacharydy (chitozan i ligninocelulozę). Opracowanie stanowi oryginalny dorobek autorki.

Stwierdzam, że rozprawa doktorska p. mgr inż. Urszuli Gryczki spełnia wymagania formalne w odniesieniu do pracy doktorskiej, odpowiada wymogom ustawy o tytule i stopniach naukowych z dnia 14 marca 2003 (Dz.Ustaw nr 65 poz. 595 wraz z późniejszymi zmianami). Zwracam się, zatem do Rady Naukowej Instytutu Chemii i Techniki Jądrowej o przyjęcie pracy oraz dopuszczenie p. mgr inż. Urszuli Gryczki do dalszych etapów postępowania przewidzianego w przewodzie doktorskim.

