



Politechnika Łódzka

Międzyresortowy Instytut Techniki Radiacyjnej

Prof. dr hab. inż. Piotr Ulański, z-ca dyrektora Instytutu



Łódź, 1 lutego 2021 r.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej pani mgr inż. Urszuli Gryczki, doktorantki w Instytucie Chemii i Techniki Jądrowej w Warszawie, pod tytułem „*Wpływ promieniowania jonizującego na właściwości wybranych polisacharydów*”; promotor: prof. dr hab. inż. Andrzej Chmielewski

Praca doktorska pani mgr inż. Urszuli Gryczki dotyczy reakcji i procesów towarzyszących działaniu promieniowania jonizującego na polisacharydy. Tematyka pracy jest bardzo aktualna i znakomicie wpisuje się w najnowsze nurty rozwoju zarówno generalnie technologii chemicznej, jak i technologii radiacyjnej. Na naszych oczach dokonuje się tu bowiem zmiana paradygmatu polegająca na odchodzeniu od surowców pochodzących z ropy i węgla na rzecz surowców odnawialnych i biodegradowalnych, a także czystych technologii, w jak najmniejszym stopniu obciążających środowisko naturalne. Niewątpliwie zastosowanie polisacharydów jako surowca odnawialnego i biodegradowalnego, a jednocześnie często będącego dotąd odpadem generowanym m.in. w rolnictwie, produkcji żywności czy gospodarce leśnej, do wytwarzania wartościowych produktów dla zielonej chemii, medycyny, rolnictwa ekologicznego czy też energetyki ma dużą przyszłość i warto jest podejmować badania w tej dziedzinie.

Autorka skoncentrowała się na dwu zagadnieniach. Pierwszym jest radiacyjna modyfikacja chitozanu, polimeru pochodzenia naturalnego, który od lat 1970' jest przedmiotem intensywnych badań w wielu obszarach, i który jest już z powodzeniem stosowany, m.in. w rolnictwie, ogrodnictwie, przemyśle kosmetycznym, medycynie i ochronie środowiska. Wiadomo, że wiele z tych zastosowań wymaga optymalizacji właściwości chitozanu, głównie pod kątem odpowiedniej masy cząsteczkowej, stopnia deacetylacji bądź wprowadzenia dodatkowych grup funkcyjnych. Promieniowanie jonizujące może być przydatnym narzędziem do tych celów, czego dowodzą nie tylko dotychczas wykonane badania, ale i pierwsze wdrożenia. Oczywiście, aby można było w sposób w pełni kontrolowany, skuteczny i ekonomiczny stosować promieniowanie do modyfikacji chitozanu, niezbędne jest szczegółowe poznanie mechanizmów reakcji chemicznych i procesów fizycznych inicjowanych w tym materiale poprzez działanie promieniowania, co jest przedmiotem badań opisanych w tej pracy.

Drugim zagadnieniem jest możliwość zastosowania promieniowania do obróbki materiałów lignocelulozowych, często będących odpadami z gospodarki leśnej i rolnictwa. Są to materiały trudno poddające się przerobowi przy użyciu klasycznych metod chemicznych, a będące potencjalnym źródłem paliw oraz cennych surowców dla przemysłu chemicznego. Przetwórstwo takich surowców jest często określane terminem „biorafinacji”. Można oczekiwać, że zastosowanie promieniowania jonizującego w biorafineriach pozwoliłoby na zwiększenie ich wydajności oraz poprawę ekonomii i aspektów ekologicznych, m.in. poprzez zmniejszenie zużycia energii i odczynników chemicznych oraz przyspieszenie i usprawnienie procesów technologicznych. Być może mogłoby także prowadzić do nowych produktów, których wytworzenie nie jest możliwe metodami klasycznymi.

Tak sformułowane dwa główne tematy tej pracy są ważne i ciekawe. Na szczególną uwagę zasługuje również fakt połączenia przez Doktorantkę badań podstawowych z podejściem zorientowanym na



praktyczne zastosowanie technologii radiacyjnych. Na podkreślenie zasługuje również to, że praca p. mgr Gryczki jest wielowątkowa i oparta na szerokiej palecie nowoczesnych metod badawczych. W efekcie uzyskano wielostronny obraz badanych zjawisk, niewątpliwie przybliżający nas do ich zrozumienia, i w przyszłości (oby niedalekiej) do ich praktycznego zastosowania.

Podstawę rozprawy doktorskiej stanowi 5 opublikowanych prac, w tym 4 w czasopismach z listy filadelfijskiej i 1 rozdział w monografii. Warto podkreślić, że Doktorantka jest również współautorką wielu innych prac, a jej sumaryczny dorobek obejmuje 28 publikacji, w tym 17 w czasopismach z listy filadelfijskiej. Jest to wynik zdecydowanie ponadprzeciętny dla kandydatów do stopnia doktora. Mniej rekordowo przedstawia się średni współczynnik oddziaływania czasopism, w których opublikowano te prace. Są to oczywiście uznane czasopisma międzynarodowe, ale raczej branżowe i ze środkowej półki (sądzę, że mam prawo do takiej oceny będąc redaktorem naczelnym jednego z nich), podczas gdy w moim przekonaniu niektóre artykuły Doktorantki mogłyby z powodzeniem aspirować do czasopism polimerowych lub z dziedziny chemii fizycznej z półki górnej. Mam tu na myśli zwłaszcza pracę nr 3 na liście publikacji będących podstawą rozprawy. Doktorantka jest także współautorką 5 patentów oraz 2 zgłoszeń patentowych i laureatką 2 złotych medali na wystawach wynalazków. Aktywnie uczestniczyła w realizacji 7 krajowych i międzynarodowych projektów badawczych, w tym dwukrotnie w roli kierownika. Świadczy to o bardzo dużym zaangażowaniu Doktorantki w prace badawcze i o tym, że jej zaangażowanie przynosi liczne sukcesy.

Wart podkreślenia jest fakt, że Doktorantka aktywnie uczestniczyła w międzynarodowej współpracy naukowej. Część rezultatów opisanych w pracy jest wynikiem pobytów stażowych Doktorantki w renomowanych ośrodkach zagranicznych, w tym na Uniwersytecie w Pawii oraz Uniwersytecie Hacettepe w Ankarze. Pani mgr inż. Urszula Gryczka aktywnie brała udział w wielu ważnych konferencjach międzynarodowych, a jej prezentacje cieszyły się dużym zainteresowaniem, co niżej podpisany miał okazję niejednokrotnie osobiście obserwować.

Praca została zaplanowana i napisana w sposób logiczny i dojrzały, obserwowane efekty są poddane wnikliwej analizie i interpretacji (choć w niektórych punktach pozwałam sobie z tą interpretacją polemizować). Autorka udowodniła ponad wszelką wątpliwość, że opanowała w swojej dziedzinie nowoczesny warsztat badacza, posiadała umiejętność formułowania celów badawczych i dobierania do nich odpowiednich technik, analizy i interpretacji wyników oraz formułowania wniosków. Opanowała także umiejętność pisania prac naukowych w sposób zarazem precyzyjny i klarowny. Praca jest napisana dojrzałym, sprawnym i poprawnym językiem. Czyta się ją z przyjemnością.

Pracę otwiera obszerne i ciekawe wprowadzenie literaturowe. Jest ono bardzo dobrze napisane i zilustrowane, zawiera odniesienia do ponad stu pozycji literaturowych; jest to krytyczny przegląd literatury, z którego wnioski Autorka wykorzystuje w dyskusji w dalszej części pracy. Uważam, że Autorka trafnie wybrała zagadnienia, które należało w tym wprowadzeniu przedstawić. Może jedynie nieco inaczej rozłożyłbym akcenty, poświęcając więcej miejsca kwestiom mechanizmu radiolizy. Wybór prac, na których Autorka oparła to wprowadzenie, jest bardzo dobry, choć do pewnego stopnia jest to kwestia indywidualnej oceny. Moim zdaniem można było dodatkowo uwzględnić prace zespołu prof. Coquereta dotyczące radiacyjnego przetwarzania chitozanu i nanocelulozy oraz w większym stopniu wykorzystać prace prof. Driscolla nad zastosowaniem promieniowania w biorafineriach opartych na surowcach drzewnych. Być może można było także w nieco większej mierze wykorzystać wiadomości zawarte w najnowszej, obszernej monografii przedmiotu wydanej w 2016 r. przez IAEA. W końcowej części tego rozdziału, w oparciu o analizę literatury, Autorka przekonująco uzasadniła wybór tematu swojej pracy.

W rozdziale 3 sformułowano cel i zakres pracy, natomiast rozdział 4 jest poświęcony zastosowanym materiałom i technikom badawczym.

W rozdziale 4.3 Autorka opisała zastosowane techniki badawcze; jest ich w sumie 7. Mam pewne uwagi do dwu z nich.

1. Badając średnie masy cząsteczkowe chitozanu Doktorantka posłużyła się m.in. metodą wiskozymetryczną. Analiza opisu procedury pomiarowej wskazuje, że jest ona poprawna (choć zabrakło wzmianki o filtrowaniu próbek i o stosowaniu poprawki na energię kinetyczną cieczy), natomiast można mieć pewne zastrzeżenia do procedury obliczeniowej. Autorka,

w ślad za starszą literaturą przedmiotu, przyjęła, że stałe Marka-Houwinka nie zależą od stopnia deacetylacji chitozanu i użyła zestawu stałych pochodzącego z publikacji Roberta i Domszy'ego z roku 1982. Tak faktycznie dawniej to robiono, również w laboratorium recenzenta. Nieco nowsza literatura (m.in. Lamarque et al., *Biomacromolecules* 6, 2005, 131) wskazuje jednak, że stopień deacetylacji w istotny sposób wpływa na wartości stałych Marka-Houwinka. Dostępne są dane opisujące w postaci funkcji te zależności. Szkoda, że Autorka nie uwzględniła tego w pracy, bo stosowanie stałych Marka-Houwinka nie uwzględniających ich zależności od stopnia deacetylacji może powodować pewien błąd systematyczny otrzymywanych wartości lepkościowo-średniej masy cząsteczkowej.

2. Istotne wątpliwości budzi opis procedury pomiarów rozkładu mas cząsteczkowych chitozanu przy użyciu chromatografii żelowej (HPLC-GPC) w rozdziale 4.3.2. Z opisu wynika, że kalibrację wykonano w oparciu o standardy polistyrenowe. Po pierwsze, nie jest możliwe poprawne wykonanie kalibracji takiego układu dla polimeru A w oparciu o standardy polimeru B, jeśli używany jest jedynie detektor refraktometryczny, nawet jeśli wszystkie parametry układu i pomiarów są identyczne. Po drugie, opis układu wskazuje, że prawdopodobnie wykonanie na nim jakichkolwiek pomiarów dla polistyrenu nie jest możliwe, ze względu na nierozpuszczalność tego polimeru w zastosowanym eluencie, jak i niekompatybilność zastosowanych kolumn z polistyrenem. Nie wiadomo zatem, jak wykonano pomiary kalibracyjne. Sądzę, że ten punkt wymaga wyjaśnienia.

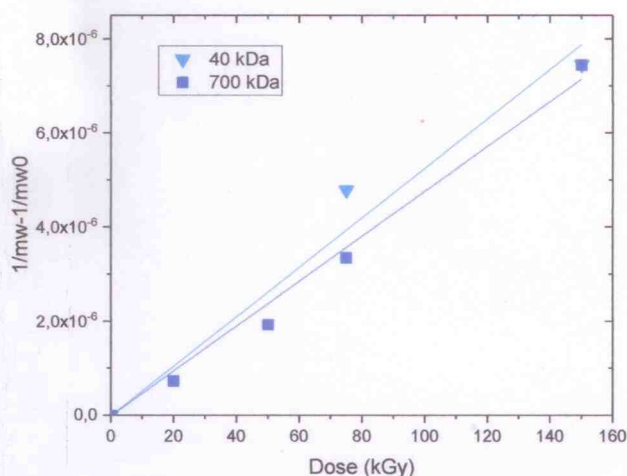
W rozdziale 5 przedstawiono wyniki pracy i przeprowadzono dyskusję nad tymi wynikami.

W oparciu o treść tego rozdziału i następujących po nim wniosków, najważniejsze osiągnięcia tej pracy można by streścić następująco:

1. Ustalenie mechanizmu radiolizy chitozanu w stanie stałym poprzez określenie rodnikowych produktów przejściowych w oparciu o bardzo staranną i systematyczną analizę widm EPR różnych chitozanów oraz związków modelowych, napromienionych i badanych w różnych warunkach. Jest to w moim przekonaniu najpełniejsza i najbardziej kompetentna taka analiza w literaturze przedmiotu.
2. Przekonujące ustalenie charakteru trwałego rodnika występującego w próbkach chitozanu w długim czasie po napromienieniu.
3. Ustalenie bardzo istotnych nowych faktów dotyczących następczych efektów napromienienia chitozanu w bardzo długich czasach (do 5 lat), w tym wykazanie, że reakcjom sprzężonym rodników towarzyszy tworzenie grup karbonylowych w skali czasowej wielu miesięcy, a nawet lat po napromienieniu, a także wykazanie, że amplituda tych zmian w istotny sposób zależy od stopnia deacetylacji.
4. Precyzyjna analiza i interpretacja złożonych widm FT-IR masy lignocelulozowej i ich wykorzystanie do identyfikacji zasadniczych reakcji inicjowanych działaniem promieniowania w tym wieloskładnikowym materiale, a także wykazanie, że charakter tych przemian ulega zmianie wraz z rosnącymi dawkami.
5. Staranna analiza i interpretacja widm EPR celulozy i biomasy celulozowej oraz ich ewolucji czasowej; sformułowanie mechanizmu radiolizy tego złożonego materiału.
6. Zbadanie i zinterpretowanie wpływu napromieniania w stanie stałym na morfologię i stopień krystaliczności chitozanu i lignocelulozy.
7. Wykazanie istotnego wpływu obróbki radiacyjnej na przebieg rozkładu termicznego celulozy i ksylanu oraz biomasy lignocelulozowej, a także wyróżnienie dwu zakresów dawek o wyraźnie różnym charakterze dominujących reakcji.
8. Wykonanie i zinterpretowanie pomiarów wykonanych przy użyciu szerokiej palety nowoczesnych technik badawczych, co pozwala na uzyskanie stosunkowo pełnego i precyzyjnego obrazu zjawisk wywołanych działaniem promieniowania w badanych układach.

Moim zdaniem, zagadnieniami, które mogłyby wymagać poszerzenia, uzupełnienia czy wyjaśnienia podczas obrony pracy, są przede wszystkim następujące kwestie.

1. W moim odczuciu zarówno w rozdziale 3, w którym zostały sformułowane cel i zakres pracy, jak i później przy dyskusji wyników i we wnioskach zabrakło jednoznacznego wskazania, które cele, wyniki i wnioski są w pełni oryginalnym pomysłem i osiągnięciem Autorki, a które są nawiązaniem i (cennym zresztą) przyczynkiem do zagadnień znanych już wcześniej. Innymi słowy, Doktorantka nie ułatwiła czytelnikom, zwłaszcza tym, którzy nie zajmują się na co dzień tymi zagadnieniami, identyfikacji elementów istotnej nowości naukowej w swojej rozprawie. Żeby sprawa była jasna, spieszę z zapewnieniem, że w moim przekonaniu praca zawiera istotne i wartościowe elementy nowości naukowej (o czym pisałem powyżej), ale szkoda, że te elementy nie zostały wprost w tekście jednoznacznie wymienione.
2. Powszechnie przyjętą w chemii i technologii radiacyjnej polimerów miarą efektywności degradacji lub sieciowania są wydajności radiacyjne tych procesów, G_s i G_x . Szkoda, że Autorka, dysponując danymi dotyczącymi zmian mas cząsteczkowych pod wpływem promieniowania, nie wyliczyła wartości tych istotnych parametrów, które są bardzo przydatne w interpretacji mechanizmów reakcji radiacyjnych w układach polimerowych. Po pierwsze, umożliwiłoby to dokonanie ilościowego porównania wyników z danymi literaturowymi, co mogłoby wzbogacić dyskusję. Po drugie, pozwoliłoby na dokonanie bardziej miarodajnego niż to uczyniono w rozdziale 5.2.1 porównania efektywności degradacji różnych chitozanów badanych w tej pracy. Trzeba zaznaczyć, że porównywanie ze sobą procentowych spadków mas cząsteczkowych ma ograniczony sens, bo przy stałej wydajności radiacyjnej degradacji procentowy spadek masy jest zawsze większy dla polimeru o wyższej masie cząsteczkowej. Fakt, że takie zjawisko wynika wprost z ogólnej teorii radiacyjnej degradacji polimerów (sformułowanej jeszcze przez Charlesby'ego, por. [14]), nie pozwala uznać go za wniosek wynikający z badań wykonanych w tej pracy, jak uczyniono to na str. 79, a także w podsumowaniu na str. 91 i we wnioskach na str. 126. W oparciu o dane przedstawione na rys. 48 można pokusić się o wyliczenie wydajności radiacyjnej degradacji dla obu użytych w pracy chitozanów, o początkowych średnich masach cząsteczkowych 700 i 40 kDa. Jeśli przyjmiemy, że dane przedstawione na rys. 48 dotyczą procentowej redukcji wagowo-średnich mas cząsteczkowych, to przeliczając je na liczbę zerwanych wiązań względem dawki (rys. 1), zgodnie na przykład z równaniem 3.10 z pracy [87], otrzymamy dla chitozanu o $M_{w0} = 40$ kDa wydajność radiacyjną degradacji $G_s = 1,05 \times 10^{-7}$ mol/J, a dla chitozanu o $M_{w0} = 700$ kDa $G_s = 0,95 \times 10^{-7}$ mol/J. Zatem wydajności radiacyjne degradacji obu badanych chitozanów są, w granicach błędu, jednakowe. Dlatego wniosek o znacznym wpływie początkowej masy cząsteczkowej na wydajność degradacji radiacyjnej chitozanu jest niezgodny z danymi doświadczalnymi.



Rys. 1. Dane z rys. 48 przeliczone na liczbę zerwanych wiązań w jednostce masy polimeru. Współczynnik kierunkowy pomnożony przez 2 daje wydajność radiacyjną degradacji G_s (mol/J).

3. Zakres pracy obejmował zasadniczo działanie promieniowania na badane układy polimerowe w stanie stałym i w konsekwencji dyskusja wyników, w tym również w podsumowaniu zawartym w rozdziale 5.4, koncentruje się na napromienianiu w stanie stałym. Sądzę, że w odniesieniu do chitozanu przynajmniej w końcowej dyskusji można by było dokonać wyważonego porównania napromieniania w stanie stałym i napromieniania w roztworze i sformułować konkretne wnioski na temat skuteczności obu tych podejść, również w kontekście zastosowań przemysłowych. Jeśli bowiem poszukujemy technologii, której celem byłoby skuteczne i wydajne obniżenie średniej masy cząsteczkowej polisacharydu rozpuszczalnego w układzie wodnym, w celu otrzymania oligomerów, to raczej nie będziemy w tym celu stosowali napromienienia w stanie stałym, bo to wymagałoby użycia bardzo wysokich dawek, rzędu kilkuset kGy, i prawdopodobnie byłoby nieekonomiczne. Ponadto, co zresztą opisała w pracy Autorka, powstają wówczas problemy ze stabilnością produktu. Natomiast znane są rozwiązania, również w skali przemysłowej, w których do radiacyjnej syntezy oligomerów chitozanu stosuje się dawki od kilku do kilkunastu kGy. Są one oparte na napromienianiu w roztworze w obecności niewielkich ilości nadtlenu wodoru. Autorka wspomina o tych rozwiązaniach we wprowadzeniu literaturowym i w rozdziale 5.4. Wydaje się jednak, że nie traktuje ich jako poważnej alternatywy, bo w końcowej części podsumowania i we wnioskach mowa jest jedynie o stosowaniu napromieniania w stanie stałym bardzo wysokimi dawkami. Dlatego stanowisko Autorki w tej kwestii wymaga wyjaśnienia.

Jak w każdej dobrej i obszernej pracy naukowej, tak i w tej rozprawie można znaleźć drobne niedopowiedzenia oraz usterki. Obowiązek recenzenta nakazuje mi o nich wspomnieć.

1. Na str. 10 błędnie zapisano nazwiska Cockcrofta i Charlesby'ego.
2. Na str. 14 w drugim akapicie chodziło zapewne o wzbudzenie, a nie pobudzenie.
3. Co Autorka rozumie przez „biomedycynę” (str. 23) ?
4. W drugim akapicie rozdziału 2.2.3 zabrakło, moim zdaniem, doprecyzowania jakie konkretnie właściwości fizykochemiczne i przetwórcze muszą być zmodyfikowane.
5. W drugim akapicie na str. 42 Autorka posłużyła się skrótem myślowym, który może prowadzić do nieporozumienia. Nie jest tak, że jeśli w roztworze wodnym zwiększymy stężenie dowolnego polisacharydu, to będzie on sieciował pod wpływem promieniowania. Taki efekt dotyczy jedynie określonej grupy wielocukrów. Z drugiej strony wiemy, że niektóre polisacharydy, na przykład CMC, sieciują radiacyjnie bez dodatku związków sieciujących nawet przy niskich stężeniach, choć wymaga to zastosowania odpowiednich warunków.
6. Na str. 43 wartości wydajności radiacyjnych degradacji i deaminacji są błędne, być może z powodu pomyłki w jednostkach lub pominięcia odpowiedniego mnożnika.
7. Na str. 46 w miejsce „nanocząsteczek” powinny być „nanocząstki”.
8. Na str. 53 podano masę cząsteczkową trzeciego z badanych chitozanów jako 40 g/mol. Zapewne chodziło o 40 000 g/mol. Dla tego chitozanu nie podano wartości stopnia deacetylacji.
9. Szkoda, że danych z rys. 34 nie poddano analizie ilościowej (nie wyliczono wydajności radiacyjnej deaminacji), przez co trudno je porównać z podobnymi wynikami z literatury.
10. Czy dane na rys. 46 i 47 dotyczą tego samego chitozanu ? Podstawienie wyjściowej średniej masy cząsteczkowej odczytanej z rys. 47 (około 500 000) do równania Marka-Houwinka i zastosowanie stałych k_m i a podanych na str. 59 nie prowadzi do wartości lepkości istotnej ok. 43 cm³/g, którą można odczytać z rys. 46 dla nienapromienionego chitozanu.
11. Szkoda, że Autorka nie skomentowała danych przedstawionych na rys. 49. Z czego wynika obserwowany efekt, czy jest on oczekiwany i czy był już uprzednio opisany ?
12. Na str. 82 można mieć wątpliwości, czy rozkład termiczny celulozy prowadzi istotnie do jej depolimeryzacji, czy raczej do degradacji.

Chciałabym podkreślić, że wymienione wyżej uwagi mają drugorzędne znaczenie i w żadnej mierze nie wpływają na moją pozytywną ocenę tej rozprawy doktorskiej.

Podsumowując stwierdzam, że praca doktorska pani mgr inż. Urszuli Gryczki jest aktualna, bardzo ciekawa i wartościowa, stoi na wysokim poziomie i zawiera istotne elementy nowości naukowej. Doktorantka wykazała się dogłębną znajomością przedmiotu, umiejętnością właściwego planowania badań z wykorzystaniem bogatej palety metod doświadczalnych, twórczej ale jednocześnie krytycznej interpretacji i oceny wyników oraz biegłością w pisaniu prac naukowych.

Stwierdzam, że przedstawiona mi do oceny rozprawa doktorska spełnia formalne wymagania stawiane rozprawom doktorskim i wnoszę do Rady Naukowej Instytutu Chemii i Techniki Jądrowej o dopuszczenie pani mgr inż. Urszuli Gryczki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

J. M. S.