



**POLITECHNIKA
GDAŃSKA**

WYDZIAŁ CHEMICZNY

Dr hab. inż. Hanna Staroszczyk, prof. uczelni
Katedra Chemii, Technologii i Biotechnologii Żywności
Wydział Chemiczny
Politechnika Gdańska

Gdańsk, 26 maja 2020 r.

Recenzja

rozprawy doktorskiej Pana mgr. Arkadiusza Żarskiego

pt. „Biokatalizowana synteza i badania strukturalne hydrofobowych pochodnych skrobi
ukierunkowane na otrzymanie materiałów polimerowych do produkcji opakowań
biodegradowalnych”

Praca została wykonana na Wydziale Nauk Ścisłych, Przyrodniczych i Technicznych Uniwersytetu Humanistyczno-Przyrodniczego im. Jana Długosza w Częstochowie pod kierunkiem dr. hab. Janusza Kapuśniaka, prof. UJD. Promotorem pomocniczym był dr inż. Krzysztof Bajera z Sieci Badawczej Łukasiewicz – Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników w Toruniu. Badania zostały sfinansowane ze środków w ramach działalności statutowej młodych naukowców oraz środków w ramach konkursu Preludium, organizowanego przez Narodowe Centrum Nauki.

Właściwości tworzyw sztucznych, takie jak ich duża trwałość, dobre właściwości użytkowe, odporność na działanie czynników chemicznych i fizycznych oraz niska cena sprawiają, że są one uniwersalne i powszechnie stosowane. Ze względu jednak na niepodatność na degradację i narastające problemy z zagospodarowaniem odpadów z tworzyw sztucznych, niezmiernie ważne staje się opracowanie nowych materiałów, które po spełnieniu funkcji opakowania ulegałyby degradacji. Jak wskazują wyniki badań opisane w dostępnym piśmiennictwie otrzymanie biodegradowalnych materiałów o wszystkich korzystnych właściwościach użytkowych, zbliżonych do tych z tworzyw sztucznych, jest trudne. Najczęściej poprawienie jednej cechy powoduje pogorszenie innej. Stąd ciągle poszukuje się nowych sposobów polepszenia właściwości materiałów opakowaniowych lub modyfikuje się te już stosowane, przy użyciu metod fizycznych, chemicznych i enzymatycznych.

W toku badań prowadzących do powstania recenzowanej pracy, jej Autor podjął się syntezy hydrofobowych pochodnych skrobi, ukierunkowanej na otrzymanie materiałów przydatnych do produkcji biodegradowalnych opakowań. Praca wpisuje się w nurt badań dotyczących opracowania nowych materiałów polimerowych opartych na surowcach odnawialnych, które zastąpiłyby szeroko stosowane tworzywa sztuczne oparte o surowce petrochemiczne.

Praca ma klasyczny układ, składa się z siedmiu rozdziałów: *Część teoretyczna*, *Teza i cel pracy*, *Część eksperymentalna*, *Literatura*, *Spis norm*, *Spis Tabel* oraz *Spis rysunków*. Dodatkowo, zawiera ona *Streszczenie* w języku polskim i angielskim, *Wprowadzenie* i *Wykaz stosowanych skrótów*. Praca liczy 132 strony tekstu, w którym jest 15 tabel i 47 rycin. *Część teoretyczna* zajmuje 32 strony, *Teza i cel pracy* - 1 stronę, a w *Części eksperymentalnej*, materiał badawczy, postępowanie doświadczalne wraz z omówieniem i dyskusją wyników, a także z wyciągniętymi na koniec wnioskami, zajmują 66 stron.

Część teoretyczna napisana została bardzo starannie, jasnym i zrozumiałym językiem. Rozważania prowadzone na podstawie bogatego piśmiennictwa są dobrze uporządkowane i spójne, co powoduje, że pracę czyta się z dużym zainteresowaniem. Doktorant zwięźle przedstawił w niej dotychczasowy stan wiedzy o różnicach w budowie oraz właściwościach fizykochemicznych skrobi w zależności od jej botanicznego źródła pochodzenia, a także wnikliwie i krytycznie przeanalizował fizyczne, chemiczne i biochemiczne metody modyfikacji skrobi w aspekcie zastosowań innych niż żywnościowe, koncentrując się głównie na tych istotnych dla przemysłu opakowaniowego. Te fragmenty rozprawy, jak również kolejny, opisujący materiały na bazie skrobi przydatne dla przemysłu opakowaniowego, były istotne z punktu widzenia przeprowadzonych prac eksperymentalnych. Żałuję więc, że Autor nie umieścił na końcu tej części swojej pracy zwięzłego i treściwego podsumowania, które prowadziłoby do sformułowania planowanego celu pracy i określenia jego zakresu. Rolę tę spełniło w pewnym sensie *Wprowadzenie*, w którym Autor w sposób esencjonalny przedstawił interesujący Go problem badawczy i nakreślił konkretną ideę badawczą.

Część teoretyczna dobrze wprowadza w tematykę pracy. Do usterek, które zauważyłam podczas jej czytania należy niefortunne sformułowanie „Ogrzewanie mikrofalowe (...) umożliwia wydajne ogrzewanie od wewnątrz...” (str. 31¹¹⁻¹²), jak również zdarzające się potoczne zwroty, takie jak „ciężko zaliczyć” zamiast „trudno zaliczyć” (str. 18³). Niektóre

nazwy związków chemicznych budzą wątpliwość, np. nadmanganian potasu (str. 26¹⁷) lub manganian (VII) potasu (str. 26₁₃) zamiast manganian(VII) potasu. Zastanawiam się też czy jest sens wprowadzania skrótów nazw związków chemicznych, jeśli pojawiają się one w całej pracy tylko jeden raz, np. E/AA (str. 24¹), ABS (str.25¹), PhNCO, TMP-TDI-fenol, PS-GMA, StCl (str. 34₁₆₋₁₉), PHBO (str. 38₁₅), PVOH (str. 42⁷). We *Wprowadzeniu* nie jest dla mnie jasne czym różni się „silna hydrofilowość” skrobi od jej dużej „wrażliwości na wilgoć” (str. 10⁹⁻¹⁰). Metoda „kastingowa” (str. 11₃) otrzymywania folii to tak naprawdę metoda wylewania, jak słusznie Autor wyjaśnia na str. 36⁸, zaś „annealing” (str. 20_{2,6,9}), to wyżarzanie.

W II części rozprawy Doktorant przedstawił cel pracy, jeden główny i dwa szczegółowe, oraz postawił tezę, zgodnie z którą „biokatalizowana estryfikacja skrobi ziemniaczanej nienasyconymi kwasami tłuszczowymi w środowisku imidazoliowej cieczy jonowej umożliwia syntezę jej hydrofobowych pochodnych o poprawionych właściwościach przetwórczych z punktu widzenia ich zastosowania w przemyśle opakowaniowym”. Zaproponowane przez Doktoranta cele badawcze, weryfikujące założoną tezę, uważam za bardzo atrakcyjne, zarówno ze względów ekonomicznych, jak i ze względu na unikanie organicznych rozpuszczalników takich jak DMSO, DMF czy pirydyna, tradycyjnie stosowanych do rozpuszczenia skrobi, które pomimo dużej efektywności mają też wady, takie jak np. ich toksyczność. Duże praktyczne znaczenie ma również stworzenie warunków do opracowania sposobu recyklingu olejów odpadowych przemysłu spożywczego oraz glicerolu powstającego jako produkt uboczny reakcji ich hydrolizy.

Część eksperymentalna rozprawy wskazuje na dojrzałość naukową oraz kompletność warsztatu badawczego Doktoranta. Kolejne etapy postępowania doświadczalnego oraz metodyka badawcza i metody analityczne zostały opisane w sposób umożliwiający odtworzenie poszczególnych eksperymentów. Syntezę estrów skrobi Doktorant przeprowadził w układzie trójskładnikowym chlorek 1-butylo-3-metyloimidazoliowy (hydrofilowa ciecz jonowa) – monooleinian polioksyetylenosorbitolu (surfaktant) – kwas tłuszczowy (czynnik estryfikujący), wykorzystując lipazy grzybowe z *T. lanuginosus* jako katalizator, zarówno reakcji hydrolizy olejów bogatych w nienasycone kwasy tłuszczowe, jak i reakcji estryfikacji z wykorzystaniem tych kwasów jako donorów grupy acylowej. Badając właściwości otrzymanych pochodnych opanował różnorodne metody badawcze z zakresu chemii analitycznej, biochemii, fizykochemii i inżynierii materiałowej.

Uwagi związane z tym fragmentem pracy dotyczą stosowania jednostek miar spoza układu SI (str. 48⁷, str. 50⁵, str. 50^{2,3,12,14,15}, str. 53⁷). Str. 51¹⁶ – powinno być „widma rejestrowano w zakresie liczb falowych”, a nie „w zakresie falowym”. W opisie pomiaru grubości folii podano przyrząd, którego nie ma w wykazie użytego sprzętu.

Treść kolejnych rozdziałów *Części eksperymentalnej* pracy udowadnia, że Doktorant biegle posługuje się nowoczesnymi metodami badawczymi. Wyniki eksperymentów zostały przez Niego dogłębnie przeanalizowane i rzeczowo przedyskutowane, a także skonfrontowane z danymi w dostępnym piśmiennictwie. Na szczególną uwagę zasługuje logiczne uzasadnienie celowości podjęcia kolejnych etapów badań. Doktorant przekonująco uzasadnia na przykład wybór estryfikacji poprzedzonej hydrolizą a nie bezpośredniej transestryfikacji do otrzymywania hydrofobowych pochodnych skrobi, wybór aprotonowej cieczy jonowej o silnie biegunowej budowie a nie wody do wstępnego kleikowania skrobi i jej modyfikacji, czy dobór warunków i parametrów syntezy estrów skrobi. Otrzymane przez Doktoranta rezultaty uważam za wartościowe zarówno pod względem naukowym, jak i praktycznym. Do tych interesujących pod względem naukowym należą:

- opracowanie warunków nowej metody kleikowania skrobi i określenie zmian strukturalnych i morfologicznych polisacharydu wywołanych tym procesem;
- otrzymanie hydrofobowych pochodnych skrobi o zróżnicowanym stopniu podstawienia w katalizowanej enzymatycznie estryfikacji skrobi z użyciem kwasów tłuszczowych oraz poznanie wpływu warunków reakcji na właściwości fizykochemiczne tych pochodnych;
- ustalenie wpływu mieszaniny polioksyetylenowych pochodnych sorbitanu i kwasu oleinowego na wydajność i stopień podstawienia skrobi kwasami tłuszczowymi w katalizowanej enzymatycznie reakcji jej estryfikacji;
- określenie podatności na biodegradację w glebie otrzymanych folii oraz wykazanie braku ich fitotoksyczności.

Za cenny, praktyczny aspekt rozprawy uważam natomiast:

- opracowanie metody wytwarzania biodegradowalnych materiałów polimerowych na bazie skrobi i wyższych kwasów tłuszczowych; Doktorant do osiągnięcia tego celu poddał skrobię kleikowaniu nie w wodzie, jak to ma zwykle miejsce w standardowych procedurach, ale w cieczy jonowej, dodatkowo w warunkach obniżonego ciśnienia;

- zagospodarowanie ubocznych produktów przemysłu spożywczego, zużytych technologicznie olejów poprodukcyjnych i glicerolu, do produkcji biodegradowalnych materiałów opakowaniowych; było to możliwe dzięki poddaniu tych olejów hydrolizie enzymatycznej.

Poniżej przedstawiam kilka pytań i komentarzy jakie nasunęły mi się podczas czytania tej części pracy.

- Najbardziej istotny z punktu widzenia spektroskopii IR polisacharydów jest zakres podstawowy podczerwieni $4000-400\text{ cm}^{-1}$, otoczony przez bliską (powyżej 4000 cm^{-1}) i daleką (poniżej 400 cm^{-1}) podczerwień. Pasma w obszarze daktyloskopowym (fingerprint), charakterystyczne dla polisacharydów, to pasmo mieszczące się poniżej 1500 cm^{-1} , zwykle w zakresie $1500-650\text{ cm}^{-1}$, a nie $720-420\text{ cm}^{-1}$ jak podano na str. 76₁₂.
- Jak Doktorant słusznie zauważył w rozdziale 2.10, zmniejszenie stabilności termicznej skrobi wskutek estryfikacji jest zgodne z doniesieniami literaturowymi (str. 91¹¹⁻¹³). W tym kontekście nie jest zrozumiały cel badań, jakim było „otrzymanie nowych funkcjonalnych materiałów na bazie skrobi ziemniaczanej, o poprawionych właściwościach mechanicznych, zwiększonej hydrofobowości i stabilności termicznej ...” (str. 45⁹⁻¹⁰).
- Ponadto, o właściwościach mechanicznych poprawionych względem czego? Do materiałów o jakich parametrach mechanicznych, wytrzymałości na zerwanie i wydłużenia względnego przy zerwaniu, można zaliczyć otrzymane materiały? Do słabych, umiarkowanych czy dobrych?
- Czy 5-krotne powtórzenie testów na zerwanie było wystarczające do określenia przedstawionych w Tabeli 2.12 parametrów mechanicznych? Dlaczego w pracy nie przedstawiono przykładowych wykresów zależności naprężenia od wydłużenia, a tylko wartości wytrzymałości na zerwanie i wydłużenia względnego przy zerwaniu? Przebieg takich zależności dostarcza wielu cennych informacji nt. zachowania materiału w obszarze nieniszczących naprężeń mechanicznych.

Także w tej części pracy, podobnie jak w *Części teoretycznej*, ilość błędów redakcyjnych jest znikoma, a nieścisłości merytoryczne i niedociągnięcia stylistyczne są nieliczne. Zauważone przeze mnie usterki zaznaczyłam w tekście recenzowanego egzemplarza pracy. Należą do nich na przykład: nieścisły zwrot „pasm typowych/specyficznych dla reakcji” (str. 75₁₃, str. 78⁴), błędny opis widm w podpisie Rys. 2.17 (str. 80), niezrozumiałe skróty „SOM” (Rys. 2.34-2.36,

str. 101-103), „HOR” (Rys. 2.20, str. 107) „HOS” (Rys. 2.41, str. 108), „FSN”, „FKO”, „FHR” i „FHS” (Rys. 2.42-2.44, str. 109-111). Wprowadzone na str. 74 dodatkowe skróty powinny znaleźć się w *Wykazie stosowanych skrótów* zebranych na str. 12.

Wymienione uwagi w porównaniu z zaletami pracy mają marginalne znaczenie i nie przesłaniają wartości badań wykonanych i opisanych przez Doktoranta.

Dyskusję wyników kończy podsumowanie przedstawione w formie siedmiu syntetycznych wniosków. Wynikają one z przeprowadzonych badań, są logicznie ze sobą powiązane i potwierdzają założoną tezę.

Praca została opracowana na podstawie bogatego, liczącego 272 pozycji, piśmiennictwa, opublikowanego głównie w ostatnim dziesięcioleciu. Jest ono dobrze dobrane i prawidłowo cytowane.

W konkluzji stwierdzam, że mgr Arkadiusz Żarski, realizując cele badawcze rozprawy, wykazał się dużą wiedzą, przede wszystkim w zakresie budowy, właściwości i sposobów modyfikacji skrobi oraz tradycyjnych i nowoczesnych metod instrumentalnych, stosowanych w analizie chemicznej, w tym metod spektroskopowych: FT-IR i ^1H NMR, dyfrakcyjnych: XRD, mikroskopowych: SEM oraz termicznych: TGA, DTG i DSC. Wykazał się również umiejętnością poprawnej interpretacji wyników badań doświadczalnych i znajdowania między nimi związków przyczynowo-skutkowych. Wyniki te doprowadziły do opracowania skutecznej, w dużym stopniu zgodnej z zasadami zielonej chemii i zrównoważonego rozwoju, metody estryfikacji skrobi i otrzymania materiałów o właściwościach użytkowych przydatnych w produkcji opakowań biodegradowalnych.

Reasumując stwierdzam, że recenzowana rozprawa doktorska spełnia warunki zawarte w Ustawie o stopniach i tytule naukowym z dn. 14 marca 2003 roku z późniejszymi poprawkami i wnoszę o dopuszczenie mgr. Arkadiusza Żarskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie, z uwagi na wysoki poziom merytoryczny pracy oraz znaczenie naukowe i aplikacyjne uzyskanych wyników, wnioskuję do Rady ds. Nadawania Stopni Naukowych i Stopni w Zakresie Sztuki Uniwersytetu Humanistyczno-Przyrodniczego im. Jana Długosza w Częstochowie o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgr. Arkadiusza Żarskiego.

Będąc pod dużym pozytywnym wrażeniem przeczytanej rozprawy, poprosiłam o przesłanie zestawionego dorobku Doktoranta. Zawiera on 9 artykułów (jeden na etapie recenzji), opublikowanych w recenzowanych czasopismach z bazy JCR. W trzech z nich, dodatkowo o

największym wskaźniku cytowalności, Doktorant jest pierwszym autorem. Do tego należy dodać współautorstwo w 10 komunikatach ustnych wygłoszonych na krajowych i zagranicznych konferencjach oraz odbyte staże naukowe, 2 krajowe i 2 zagraniczne. Był też kierownikiem w 1, a wykonawcą w 4 projektach badawczych, finansowanych przez NCBiR i NCN. Uważam, że zarówno praca badawcza, jak i aktywność naukowa Doktoranta świadczą o Jego dużej dojrzałości naukowej i zasługują na wyróżnienie.

