
dr hab. inż. Elżbieta Piesowicz, prof.ZUT.

Szczecin, 28.08.2023r.

Wydział Inżynierii Mechanicznej I Mechatroniki

Al. Piastów 19

70-310 Szczecin

e-mail: Elzbieta.Piesowicz@zut.edu.pl

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr. inż. Tobiasza Gabrysia

**pt. „Badania nad otrzymywaniem i właściwościami materiałów celulozowych
modyfikowanych nanododatkami węglowymi”**

wykonanej pod kierunkiem dr hab. inż. Beaty Fryczkowskiej, prof. ATH w Katedrze
Inżynierii Materiałowej ATH w Bielsku-Białej

Recenzję wykonano na podstawie Uchwały nr 63/22/II/2022/23 Rady Dyscypliny Inżynieria
Materiałowa Akademii Techniczno-Humanistycznej w Bielsku-Białej z dnia 20 czerwca
2023r.

Celuloza jest związkami syntezowanym przez rośliny zielone w wyniku reakcji polikondensacji cząsteczek β -glukopiranozy, tworząc bardzo długie, proste, nierozgałęzione łańcuchy. Jest to złożonym procesie fotosyntezy, w którym światło słoneczne dostarcza energii do przekształcenia dwutlenku węgla w glukozę. Jest ona jednym z najczęściej występujących w przyrodzie związków organicznych.

Obok celulozy roślinnej duże znaczenie ma również celuloza bakteryjna (BC), która jest biopolimerem produkowanym przez niepatogenne bakterie, występujące w środowisku naturalnym tj. Gram ujemne bakterie z rodziny *Acetobacter* lub bakterie Gram ujemne (np. *Gluconacetobacter xylinus*, *Agrobacterium* i *Rhizobium*) oraz Gram dodatnie np. *Sarcina*. Jej budowa chemiczna jest taka sama, jak celulozy roślinnej. Makrocząsteczka cechuje się długością łańcucha wynoszącą do 15000 jednostek D-glukozy.

Mamy więc do czynienia z biopolimerem powszechnie występującym w przyrodzie, tani, i ogólnie dostępnym, który można również modyfikować fizycznie, jak i chemicznie.

Możliwości te, jak słusznie zauważyło wielu badaczy skłaniają do tworzenia nowych materiałów, które mogą sprostać oczekiwaniom współczesnego użytkownika.

Rozwój nowych materiałów jest również możliwy dzięki m.in. nanotechnologii. Nauka ta bazuje w dużej mierze na nanomateriałach węglowych. Do nanostruktur węglowych zaliczane są różne formy: nanorurki, fulereny, grafen, czy tlenek grafenu, który jest utlenioną pochodną grafitu i charakteryzuje się zawartością różnego rodzaju grup tlenowych. Budowa chemiczna tlenku grafenu sprzyja tworzeniu kompozytów na bazie biopolimerów, w tym także celulozy. W wyniku intensywnie prowadzonych badań otrzymywane są nowe, biodegradowalne materiały o ciekawych właściwościach.

W związku z tym od początku bieżącego stulecia rysuje się wyraźna tendencja do coraz szerszego wykorzystania biopolimerów jako surowców do pozyskiwania coraz to nowszych i bardziej zaawansowanych materiałów. Świadczy o tym również zaangażowanie ośrodka badawczego, w którym Doktorant realizował pracę oraz grupy naukowej pod kierunkiem Pani Prof. Beaty Fryczkowskiej.

Rozprawa jest oparta o wyniki badań zawartych w 5 publikacjach, w których Doktorant jest głównym wykonawcą i Autorem korespondencyjnym (5 pozycji). Publikacje te wymieniam poniżej, w kolejności zaproponowanej przez Autora:

- I. T. Gabryś, Cz. Ślusarczyk, Effect of graphene oxide additive on the structure of composite cellulose fibers, *Polimery*, tom 65, nr 9, s. 646-649 (2020)
IF = 1,471, punkty MEiN: 70
- II. T. Gabryś, B. Fryczkowska, Cz. Ślusarczyk, D. Biniaś, J. Fabia, Preparation and properties of composite cellulose fibres with the addition of graphene oxide, *Carbohydrate polymers*, vol. 254, article number 117436, s. 1-11 (2021)
IF = 10,723, punkty MEiN: 140
- III. T. M. Gabryś, B. Fryczkowska, A. Machnicka, T. Graczyk, Nanocomposite cellulose fibres doped with graphene oxide and their biocidal properties, *Polymers*, vol. 13, iss. 2, s. 1-18 (2021)
IF = 3,42, punktacja MEiN: 100
- IV. T. Gabryś, B. Fryczkowska, J. Fabia, D. Biniaś, Preparation of an active dressing by in situ biosynthesis of a bacterial cellulose - graphene oxide composite, *Polymers*, vol. 14, iss. 14, s. 1-21 (2022)
IF = 4,967, punktacja MEiN: 100

V. T. Gabryś, B. Fryczkowska, U. Jančič, J. Trček, S. Gorgieva, GO-enabled bacterial cellulose membranes by multistep, in situ loading : effect of bacterial strain and loading pattern on nanocomposite properties, *Materials*, vol. 16, iss. 3, s. 1-19 (2023)

IF = 3,748, punktacja MEiN: 140

Układ dysertacji jest podobny do podziału treści w tradycyjnych rozprawach, obejmuje główne rozdziały w tym: wprowadzenie, część literaturową- opis zagadnień dotyczących celulozy i nanododatków, cel pracy, część dotyczącą surowców i metod badawczych, znaczenie naukowe otrzymanych wyników badań oraz literaturę. Całość podsumowana została wnioskami.

Wspomniane, wybrane do dysertacji publikacje ukazały się w czasopismach o obiegu międzynarodowym, które charakteryzują wysokie wskaźniki oddziaływania tzw. *impact factors IF* i mieszczą się w przedziale od 1,471 do 10,723. To naprawdę bardzo dobre wskaźniki biorąc pod uwagę zarówno dyscyplinę badawczą jak i tytuły cenionych czasopism np. *Carbohydrate polymers* (10,723) lub *Polymers* czy *Materials*. Trudno o lepszą rekomendację dla osiągnięć Doktoranta.

Przechodząc do oceny merytorycznej opisu wyników zawartych w opracowaniu jak i w samych publikacjach sytuacja dla mnie jako recenzenta jest trochę nietypowa, ponieważ jak wiadomo koncepcja badań, ich innowacyjność, czy postawione tezy zostały już zweryfikowane i pozytywnie ocenione przez grono międzynarodowych ekspertów współpracujących z poszczególnymi wydawnictwami. Dlatego komentowanie i prezentowanie własnych opinii czy nawet polemizowanie ze stwierdzeniami Doktoranta jest trudnym zadaniem. Chciałabym jednak przedstawić kilka wybranych zagadnień, które wydają się ważne i przykuły moją uwagę. Są to jedynie komentarze a nie uwagi krytyczne co do wartości wniesionych w dyscyplinę inżynieria materiałowa przez p. Tobiasza Gabryśa.

Doktorant w celu zrealizowania tematu rozprawy obrał dwa główne problemy badawcze:

1. Otrzymanie włókien kompozytowych na osnowie celulozy z dodatkiem GO poprzez rozpuszczanie celulozy drzewnej w cieczy jonowej (octanie 1-etylo-3-metyloimidazolu-EMIMAc) poprzez wprowadzanie dyspersji tlenku grafenu w N,N-dimetyloformamidzie, po czym formowanie włókien metodą moką.

2. Otrzymanie kompozytowych nanowłóknin z celulozy bakteryjnej w formie membrany poprzez prowadzenie biosyntezy w obecności tlenku grafenu zdyspergowanego w wodzie.

Pan mgr inż. Tobiasz Gabryś w swoich badaniach korzystał z nowoczesnych metod badawczych (mikroskopii optycznej i skaningowej, szerokokątowej i małokątowej dyfraktometrii rentgenowskiej, spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera, badania wytrzymałościowe, pomiar rezystywności skrośnej i in.). Zostały one prawidłowo dostosowane do zagadnień i problemów, jakie musiał rozwiązywać. Zapewne wykorzystanie specjalistycznej aparatury i interpretacja wyników pomiarów wymagało współpracy ze specjalistami, a przede wszystkim z Promotorem, czego wyniki przedstawiono we współautorskich pracach będących podstawą osiągnięcia.

Ważnym dokonaniem opisanym w niniejszej rozprawie jest opracowanie metod aplikacji tlenku grafenu w materiałach kompozytowych na bazie celulozy w celu zapewnienia im szerszego potencjalnego zastosowania.

W przedstawionych publikacjach (I-III) Autor szczegółowo omówił metodykę otrzymywania włókien kompozytowych, w których istotną rolę odgrywał rodzaj koagulanta. Zaobserwował On w czasie procesu formowania włókien kompozytowych prowadzonego w wodzie, zjawisko porządkowania łańcuchów polisacharydu, co bezpośrednio wpływało na ich budowę wewnętrzną. Potwierdziły to badania fizykochemiczne, strukturalne i mikrobiologiczne, wykazując istotny wpływ dodatku GO na ośnowę celulozową. Przeprowadzone badania pozwoliły również potwierdzić możliwość powstawania wiązań wodorowych pomiędzy łańcuchami celulozy, a cząsteczkami GO, co przełożyło się na wzrost wytrzymałości włókien oraz wzrost stopnia krystaliczności. Badania mikrobiologiczne wykazały również bakterio- i grzybobójcze właściwości opracowanych włókien. Wyniki badań dotyczące wpływu potencjału Zeta powierzchni włókien na właściwości mikrobiologiczne, w szczególności wartości punktu izoelektrycznego IEP wskazują na korelację pomiędzy właściwościami biobójczymi a wartością punktu izoelektrycznego zdeterminowanego przez chemiczny charakter powierzchniowych grup funkcyjnych włókien GO/CEL. Jest to bardzo ważny wniosek, ponieważ w wyniku przeprowadzonych badań Doktorant otrzymał włókna kompozytowe o nieopisanych dotąd właściwościach, które mogą stanowić materiał odpowiedni do wyrobu specjalistycznej odzieży lub innych wyrobów włókienniczych, gdzie

priorytetem jest aseptyka (np. w szpitalnictwie). Bardzo ważny okazał się również fakt, że GO jest „zakotwiczony” wewnątrz włókna, co zapewnia bezpieczeństwo toksykologiczne tkanin.

Opracowanie nowych włókien na osnowie celulozy z dodatkiem GO pozwoliło Doktorantowi na przeprowadzenie prac nad syntezą celulozy bakteryjnej modyfikowanej GO *in situ*. Celuloza bakteryjna jest stosowanym w leczeniu dużych ran skóry (jak oparzenia, czy owrzodzenia). Nadanie temu materiałowi właściwości bakteriobójczych dzięki dodatkowi GO stwarza szansę na zastosowanie go jako opatrunek aktywny, zawierający substancje czynne. Mgr inż. Tobiasz Gabryś w artykule IV przedstawił nieopisaną dotąd, prostą metodę otrzymywania celulozy bakteryjnej, w której do biosyntezy wykorzystano szczepy bakterii kwasu octowego pozyskane z jabłek odmiany Golden Delicious. Najważniejszym osiągnięciem było szczegółowe opracowanie warunków biosyntezy otrzymywania celulozy bakteryjnej, modyfikowanej GO, które rozwiązało problem śmierci bakterii w obecności biobójczego GO. W cytowanej pracy oraz w pracy nr V opisano wpływ pH roztworu na aglomerację nanocząstek GO, a także wpływ GO na wzrost wydajności syntezy celulozy bakteryjnej. Okazało się, że modyfikowana *in situ* celuloza bakteryjna zawierająca w swojej strukturze dodatek GO może być nośnikiem niesteroidowego leku przeciwzapalnego o wysokim współczynniku uwalniania. Jest to bardzo ważne osiągnięcie Autora dysertacji.

Najważniejsze konkluzje jakie przedstawione zostały w dysertacji (streszczeniu polskim) i analiza wyników opracowanych w przedstawionym cyklu pozwalają zdecydowanie stwierdzić, że Pan Gabryś udowodnił, iż możliwe jest otrzymanie materiałów kompozytowych na osnowie szeroko pojętych biopolimerów z nanododatkami węglowymi. Pierwszy z celów rozprawy jaki sobie założył Autor, został osiągnięty, przy czym należy podkreślić, że jego realizacja wymagała zaprojektowania i wykonania linii do laboratoryjnego formowania włókien na mokro, a zebrane w trakcie realizacji tego celu spostrzeżenia i dodatkowe informacje pozwoliły na sformułowanie wniosków, że:

- nawet niewielki dodatek tlenu grafenu zdyspergowanego w DMF, wprowadzony do roztworu celulozy w EMIMAc, powoduje gwałtowne obniżenie lepkości roztworu przewodniczącego;

- dobrym koagulantem dla powstającego kompozytu GO/CEL jest woda, ponieważ cechuje się dobrą mieszalnością z EMIMAc, co ma bezpośredni wpływ na krystaliczność celulozy i na pozostałe właściwości fizykochemiczne i mechaniczne;
- otrzymane włókna kompozytowe na osnowie celulozy z dodatkiem tlenu grafenu wykazują właściwości biobójcze;
- wartość punktu izoelektrycznego jest ściśle powiązana z właściwościami mikrobiologicznymi badanych włókien.

Analiza wyników badań zamieszczonych w cyklu publikacji pozwala na stwierdzenie, że drugi z celów pracy, został także w pełni osiągnięty. Autor prac wykazał możliwość prowadzenia syntezy celulozy bakteryjnej w obecności biobójczego GO, co pozwoliło na pracowanie nieopisanej dotąd biosyntezy nanokompozytu z celulozy bakteryjnej modyfikowanej in situ z pomocą GO, którą można prowadzić w obecności naturalnych szczepów bakterii, pochodzących np. z jabłek. Ponadto Doktorant szczegółowo opracował warunki prowadzenia syntezy bionanokompozytu, w obecności wyselekcjonowanych szczepów bakteryjnych. W trakcie realizacji tego celu Pan Tobiasz Gabryś wykazał wpływ obecności nanocząstek GO na wzrost wydajność syntezy celulozy bakteryjnej jak również wpływ tego nanododatku na wzrost właściwości wytrzymałościowych w nanowłókninie wytworzonej z tej celulozy. Jest to bardzo ważne osiągnięcie, ponieważ pozwoliło na opracowanie nanowłókniny kompozytowej o potencjalnie dużych możliwościach aplikacyjnych, jako opatrunek aktywny zaopatrzonej w substancję leczniczą.

W trakcie lektury trudno dostrzec nieścisłości, braki lub niedociągnięcia. W opracowaniach często pojawia się stwierdzenie (w opracowaniu w j. polskim), że np. wytrzymałość czy inna właściwość „spada”. Jest to raczej potoczne powiedzenie i nie powinno się go używać w pracach naukowych dla określenia obniżenia wartości lub pogorszenia jakiejś właściwości.

Na pochwałę zasługują bardzo staranne rysunki-schematy autorstwa Doktoranta, które czytelnikowi pomagają w odbiorze treści dysertacji.

Chciałabym również dopytać Doktoranta czy wykonywał badania termiczne, a dokładniej skaningowej kalorymetrii różnicowej dla materiałów, które badał, ponieważ założeniem w pracy było określenie wpływu GO na strukturę cząsteczkową i nadcząsteczkową opracowanych kompozytów, a te badania zazwyczaj są pomocne.

Innym ważnym zagadnieniem jest również aplikacja wytworzonych materiałów, czy zostały może poczynione kroki w celu wdrożenia opracowanych materiałów w przemyśle medycznym czy też jako membrany w ogniwach paliwowych?

Powyższe uwagi, pytania nie wpływają w istotny sposób na moją bardzo wysoką i pozytywną ocenę pracy doktorskiej pana mgr inż. Tobiasza Gabrysia. Chciałabym również zauważyć, że Doktorant ma już duży dorobek naukowy, na który składa się 9 współautorskich publikacji (łącznie z pięcioma stanowiącymi podstawę rozprawy- wg WoS), trzy współautorskie patenty, w których jest pierwszym autorem wynalazku. Doktorant odbył cztery staże naukowe (dwa w zakładach przemysłowych i dwa w ośrodkach naukowych- Antwerpia i Maribor). Ponadto aktywnie uczestniczył w 3 projektach badawczych a wyniki prac prezentował na licznych konferencjach i konkursach zdobywając wyróżnienia i nagrody. Wskazuje to, że jest On badaczem, potrafiącym prowadzić prace badawcze, poprawnie dobrać zestaw technik badawczych i metod wytwarzania polimerów, czego potwierdzeniem było wytworzenie serii materiałów opartych na celulozie i precyzyjne opracowanie ich właściwości. Prace Doktoranta i zespołu z nim współpracującego mają istotne znaczenie dla pogłębienia wiedzy w obszarze biopolimerów i kompozytów na ich osnowie. Autor rozprawy wykazał się szeroką wiedzą specjalistyczną w tym obszarze, potwierdziła też umiejętnie i precyzyjnie sformułowany cel i przeprowadzone badania naukowe, opracowanie i prezentacja wyników badań doświadczalnych oraz właściwie sformułowane wniosków z przeprowadzonych badań.

Podsumowując, stwierdzam, że rozprawa spełnia z nawiązką wymogi stawiane pracom doktorskim przez „Ustawę o stopniach naukowych i tytule naukowym” i wnoszę o dopuszczenie Pana mgr inż. Tobiasza Gabrysia do dalszych etapów przewodu doktorskiego, w tym publicznej obrony rozprawy doktorskiej.

Ponadto biorąc pod uwagę całokształt dorobku Pana mgr inż. Tobiasza Gabrysia wnioskuję do Wysokiej Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Akademii Techniczno-Humanistycznej w Bielsku-Białej o wyróżnienie przedstawionej mi do recenzji rozprawy doktorskiej.

Kesowicz Elżbieta