



AGH

AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki

KATEDRA BIOMATERIAŁÓW I KOMPOZYTÓW

Kraków, dn. 28.08.2023

Prof. dr hab. inż. Jadwiga Laska
Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki
AGH w Krakowie

**Recenzja
rozprawy doktorskiej mgr. inż. Tobiasza Gabrysia
pt. „Badania nad otrzymywaniem i właściwościami
materiałów celulozowych modyfikowanych
nanododatkami węglowymi”**

Podstawą opracowania niniejszej recenzji jest pismo Przewodniczącego Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa dr. hab. inż. Janusza Fabii prof. ATH z dnia 22 czerwca 2023 r., umowa o dzieło z dnia 04 lipca 2023 oraz dołączona rozprawa doktorska. Recenzję sporządzono zgodnie z zapisami ustawy Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce z dnia 20 lipca 2018 r. oraz wytycznymi Rady Doskonałości Naukowej zawartymi w poradniku „Recenzje w postępowaniach o awans naukowy”.

1. Informacje ogólne i ocena formalna

Praca doktorska mgr. inż. Tobiasza Gabrysia pt. „Badania nad otrzymywaniem i właściwościami materiałów celulozowych modyfikowanych nanododatkami węglowymi” została wykonana w Katedrze Inżynierii Materiałowej Wydziału Inżynierii Materiałów,



Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie
Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki
Katedra Biomateriałów i Kompozytów
al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków
tel. +48 12 617 44 47, 617 22 39, fax +48 12 617 33 71
e-mail: biomat@agh.edu.pl, www.kb.ceramika.agh.edu.pl
Regon: 000001577, NIP: 675 000 19 23

Budownictwa i Środowiska Akademii Techniczno-Humanistycznej w Bielsku-Białej pod kierunkiem dr hab. inż. Beaty Fryczkowskiej, prof. ATH.

Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska jest zbiorem pięciu artykułów naukowych powiązanych tematycznie i opublikowanych w języku angielskim w czasopismach naukowych o zasięgu międzynarodowym. Do artykułów dołączono krótkie wprowadzenie z odniesieniami do prac naukowych innych autorów w tematyce powiązanej z realizowanymi badaniami doktorskimi (9 stron), przedstawiono tezę, założenia, cel pracy, zakres prac eksperymentalnych i znaczenie naukowe przeprowadzonych badań (13 stron), a także streszczenia wszystkich pięciu artykułów w języku polskim oraz podsumowanie wyników badań i wnioski końcowe (15 stron). W części wprowadzającej rozprawy zamieszczono spis 69 odnośników literaturowych powiązanych z tekstem wprowadzającym i przedmiotem rozprawy. Cytowane pozycje literaturowe są aktualne, prawie wszystkie opublikowane po 2000 r., z czego 65% w ostatnich dziesięciu latach. Artykuły przedstawione, jako trzon rozprawy doktorskiej, także zawierają bogatą bibliografię zawierającą od 23 do 61 cytowanych pozycji.

Rozprawa doktorska mgr. inż. Tobiasza Gabrysia oparta została na pięciu artykułach naukowych zestawionych chronologicznie, a opublikowanych w latach 2020-2023. Artykuły te to: 1) "Effect of graphene oxide additive on the structure of composite cellulose fibers" opublikowany w czasopiśmie *Polimery* (IF 1.6, 70 pkt MEiN), 2) "Preparation and properties of composite cellulose fibers with the addition of graphene oxide" opublikowany w *Carbohydrate Polymers* (IF 11.2, 140 pkt MEiN), 3) "Nanocomposite cellulose fibers doped with graphene oxide and their biocidal properties" opublikowany w *Polymers* (IF 5.0, 100 pkt MEiN), 4) "Preparation of an active dressing by in situ biosynthesis of a bacterial cellulose – graphene oxide composite" opublikowany w *Polymers* (IF 5.0, 100 pkt MEiN), "GO-enabled bacterial cellulose membranes by multistep, in situ loading: effect of bacterial strain and loading pattern on

nanocomposite properties” opublikowany w *Materials* (IF 3.4, 140 pkt MEiN). Wszystkie czasopisma, w których opublikowano wyniki badań doktorskich, charakteryzują się wysokim współczynnikiem oddziaływania. Na uwagę zasługuje czasopismo *Carbohydrate Polymers*, które jest najważniejszym publikatorem naukowym w dziedzinie polisacharydów oraz ich potencjalnych zastosowań jako biomateriałów. Czasopisma *Polymers* i *Materials* są doskonale rozpoznawane w zespołach naukowych działających w dyscyplinie inżynierii materiałowej. Przedstawione artykuły są wieloautorskie (dwóch do pięciu autorów), jednak we wszystkich Doktorant jest pierwszym i korespondencyjnym autorem. Wszystkie artykuły opatrzone są oświadczeniami o wkładzie jakościowym autorów i wynika z nich, że Doktorant ma kluczowy wkład obejmujący koncepcję, metodologię, przeprowadzenie badań, analizę wyników i tworzenie artykułów. Artykuł opublikowany w czasopiśmie *Polimery* nie posiada takiego oświadczenia, Doktorant jest tu jednak jednym z dwóch autorów i dodatkowo zamieścił oświadczenie w części wprowadzającej rozprawy.

Na podstawie powyższych danych oraz danych z bazy Scopus (liczba cytowań 28, cytowań niezależnych 23, indeks h 4) można uznać, że Doktorant wykazał się dobrą znajomością stanu zagadnienia i ogólną wiedzą teoretyczną w dyscyplinie inżynieria materiałowa oraz wykazał się umiejętnością samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Edycja pracy jest staranna, a ilustracje czytelne, choć w części opisowej obecne są błędy językowe i stylistyczne. Nie wpływają one znacząco na pozytywny odbiór rozprawy. Do rozprawy dołączono wymagane streszczenie w języku angielskim.

2. Ocena merytoryczna rozprawy doktorskiej

Przedmiotem przedstawionej rozprawy doktorskiej jest wytworzenie materiału na bazie celulozy modyfikowanej tlenkiem grafenu. Podjęta tematyka mieści się w aktualnych trendach poszukiwania materiałów

przyjaznych dla środowiska o specyficznych właściwościach, które mogłyby zastąpić np. polimery syntetyczne. Doktorant wybrał jako materiał bazowy celulozę, która jest powszechnie znanym, a stosunkowo trwałym materiałem wykorzystywanym np. w przemyśle tekstylnym, o relatywnie długim czasie degradacji w środowisku naturalnym. Jednocześnie celuloza jest otrzymywana z roślin, a więc ze źródeł odnawialnych, podwójnie spełnia więc kryteria materiału przyjaznego środowisku. Te cechy szczególnie predestynują celulozę jako materiał wyjściowy do różnych zastosowań technicznych i przemysłowych. Kolejną przesłanką stawiającą celulozę wysoko w rankingu prekursorów nowoczesnych materiałów jest możliwość pozyskiwania jej nie tylko z roślin, ale również w laboratoriach biotechnologicznych w procesach bakteryjnych. Doktorant w swojej pracy otrzymał nanokompozyty celulozy z tlenkiem grafenu wykorzystując zarówno celulozę roślinną, jak i bakteryjną. Tlenek grafenu jest jednym ze sztandarowych produktów badawczych Katedry Inżynierii Materiałowej, metody jego otrzymywania oraz właściwości i możliwości aplikacyjne zostały przez zespół badawczy KIM szeroko przebadane i opublikowane. Bazując na tej wiedzy i doświadczeniu zespołu Doktorant skupił się na preparatyce i badaniu właściwości nanokompozytów oraz określeniu oddziaływań pomiędzy nanocząstkami tlenku grafenu i cząsteczkami celulozy.

Włókna celulozowe z dodatkiem tlenku grafenu Doktorant otrzymywał klasyczną metodą przedzenia na mokro z roztworu celulozy drzewnej. Nowością, jaką opracował Doktorant, było jednoczesne zastosowanie w cieczy jonowej – octanu 1-etylo-3-metyloimidazolu do rozpuszczenia celulozy drzewnej i połączenie go z dyspersją tlenku grafenu w dimetyloformamidzie, przy czym najpierw dyspersję GO/DMF wprowadzał do cieczy jonowej, a następnie rozpuszczał celulozę. Ten sposób został po raz pierwszy opublikowany przez Doktoranta i współautorów w prestiżowym czasopiśmie *Carbohydrate Polymers*. Pomysł należy uznać za znakomity ze względu na prostotę i skuteczność. Doktorant wykorzystał

bowiem możliwości silnych oddziaływań międzycząsteczkowych pomiędzy rozpuszczalnikiem a substancją rozpuszczaną, co sprzyja homogenizacji roztworu celulozy i jednoczesnej stabilizacji dyspersji GO, dodatkowo oba rozpuszczalniki mogą oddziaływać między sobą, co ułatwia jednorodne rozproszenie nanocząstek GO w cieczy jonowej. Udowodnione przez Doktoranta tworzenie wiązań wodorowych pomiędzy GO i celulozą, zachodzące szczególnie efektywnie w zastosowanej metodzie otrzymywania płynu przędzalniczego, pozwoliło na równomierne rozproszenie nanocząstek GO pomiędzy łańcuchami celulozy, a więc także wewnątrz przędzonych włókien. Poza opracowaniem nowego sposobu otrzymywania płynu przędzalniczego o nowym składzie, Doktorant opracował warunki i przeprowadził proces przędzenia włókien Cel/GO przy różnych składach roztworów przędzalniczych. Badania w zakresie dopracowania techniki przędzenia badanych włókien zostały przeprowadzone z dużą szczegółowością, co pozwoliło na wyciągnięcie ostatecznych wniosków preparatywnych. Bardzo ważnym elementem opracowywania procesu były badania reologiczne roztworów przędzalniczych w odniesieniu do przebiegu procesu przędzenia oraz jakości uzyskiwanych włókien. Zbadany został także wpływ koagulantu (woda i metanol) na jakość otrzymywanych włókien. Na tej podstawie Doktorant ustalił optymalne warunki procesu. Metodologia może być z powodzeniem wykorzystana przez przemysł włókienniczy.

Poza opracowaniem układu przędzalniczego i ustaleniem warunków procesu przędzenia, Doktorant przeprowadził badania struktury, morfologii, właściwości mechanicznych, termicznych oraz bioaktywności otrzymanych włókien. Stwierdził, że dodatek GO spowodował zwiększenie wytrzymałości mechanicznej i termicznej włókien oraz indukował ich właściwości biobójcze w stosunku do wybranych bakterii, co poszerza możliwości aplikacyjne zmodyfikowanych tlenkiem grafenu włókien i tkanin celulozowych. Badania te zostały gruntownie opisane we

wspomnianym artykule w *Carbohydrate Polymers* oraz w artykułach opublikowanych w czasopiśmie *Polimery* i *Polymers*.

W artykule w *Polymers* skupiono uwagę na bioaktywności otrzymanych włókien Cel/GO. Właściwości te Doktorant udowodnił w testach biologicznych w obecności bakterii *E. coli*, *Staphylococcus aureus* i *Candida albicans*. Bioaktywność tlenku grafenu jest od kilku lat intensywnie badana w wielu ośrodkach naukowych. Zespoły badawcze skupiają się jednak na ogół na samym tlenku grafenu modyfikowanym chemicznie, np. po redukcji cynkiem lub z dodatkiem nanosrebra, lub na powłokach grafenowych na innych materiałach, w tym na włóknach powlekanych warstwą tlenku grafenu. Badania te potwierdzają toksyczne działanie tlenku grafenu na wiele mikroorganizmów [np. *Materials* 2023, 16(11), 4199]. W wypadku otrzymanych przez Doktoranta włókien, na uwagę zasługuje inne rozmieszczenie cząstek GO we włóknach zapewniające potencjalnie ich dłuższe działanie biobójcze. Publikacja Doktoranta i współautorów w *Polymers* jest ważnym przyczynkiem do bardzo aktualnych badań aktywności biologicznej GO. Jako że tlenek grafenu jest coraz częściej stosowany w urządzeniach elektronicznych, magazynach energii itp., wykorzystywanych w życiu codziennym, badania te przyczyniają się również do poznania bioaktywności GO z punktu widzenia bezpieczeństwa ludzi. Warto tu zwrócić uwagę, że artykuł Doktoranta jest bardzo obszerny i liczy osiemnaście stron, a badania opisane są skrupulatnie. Aktywność biologiczna włókien Cel/GO stała się dla Doktoranta inspiracją i kanwą do dalszych prac w tym kierunku z wykorzystaniem celulozy bakteryjnej.

Celuloza produkowana w procesach biotechnologicznych przez bakterie jest od wielu lat stosowana w medycynie. Bardzo krótko zostało to opisane w rozdziale 1.3. Doktorant podjął badania zakończone opracowaniem procesu biotechnologicznego otrzymywania nanokompozytu celulozy bakteryjnej z tlenkiem grafenu, przy czym GO dodawany był w trakcie procesu biotechnologicznego. Opracowana została

metoda biotechnologiczna oparta o bakterie obecne w occie jabłkowym zdolne do syntezy cząsteczek celulozy. Warto podkreślić, że cały proces łącznie z fermentacją octową jabłek *Golden Delicious* został opracowany i przeprowadzony przez Doktoranta. Badania zostały opublikowane w dwóch obszernych artykułach (oba po 18 stron) w czasopiśmie *Polymers i Materials* o wysokim współczynniku oddziaływania w inżynierii materiałowej (IF odpowiednio 5.0 i 3.4) i bez wątpliwości można uznać je za nowatorskie, nawet, jeśli procedury zostały oparte na powszechnie znanym procesie fermentacji octowej. Pomysł wykorzystania tego procesu do uzyskania zamyślnego nanokompozytu zasługuje na docenienie. Oprócz opracowania metody otrzymywania nanokompozytów Cel/GO w formie membran, Doktorant dokładnie przebadał ich właściwości, wykonał także wstępne badania *in vitro* możliwości zastosowania otrzymanych membran jako nośników leku. W tym wypadku został użyty paracetamol. Te badania należy uznać jako przyczynkowe, ale domykające temat medycznej użyteczności otrzymanego układu. Podobnie jak w wypadku nanokompozytów celulozy drzewnej z GO badania wykazały zwiększoną odporność mechaniczną i termiczną nanokompozytów w porównaniu z samą celulozą bakteryjną.

Na podstawie przedstawionego zbioru pięciu obszernych artykułów naukowych można niewątpliwie uznać, że przedmiotem rozprawy doktorskiej są oryginalne rozwiązania problemów naukowych związanych z opracowaniem technologii otrzymywania włókien celulozy roślinnej i nanowłókien/membran celulozy bakteryjnej modyfikowanych tlenkiem grafenu o właściwościach biobójczych. Opracowane metody otrzymywania obu rodzajów nanokompozytów mogą być wykorzystane wprost w przemyśle włókienniczym oraz biotechnologicznym. Otrzymane wyniki mają także istotną wartość naukową ze względu na szerokie i wnikliwe badania tworzących się struktur i dowodzące występowania wiązań i oddziaływań międzycząsteczkowych, a także powiązanie obecności lub

zwiększenia liczby tych wiązań na makroskopowe właściwości nanokompozytów Cel/GO.

Artykuły napisane są wzorowo, szczegółowo opisują preparatykę materiałów, wyniki zilustrowane są klarownymi schematami, wykresami, zdjęciami mikroskopowymi i zestawieniami. Doktorant wykazał umiejętność planowania i prowadzenia badań, doboru metod badawczych, analizy wyników i krytycznego spojrzenia na rezultaty badawcze. Sposób prezentacji wyników w artykułach jest bardzo jasny i pełny, a także estetyczny, badania są zaprezentowane na tle innych osiągnięć światowych w przedmiocie badań, wnioski są poprawne i przekonujące.

3. Pytania i uwagi krytyczne

Tytuł pracy mówi o badaniach materiałów celulozowych modyfikowanych nanododatkiem węglowym. Zastosowany został wyłącznie tlenek grafenu. Czy planowane były inne nanododatki węglowe i dlaczego nie zostały wykorzystane?

Czy wykonane zostały próby zdyspergowania GO w EMIMAc? Czy była badana inna kolejność wprowadzania składników roztworu przewodzącego: np. celuloza rozpuszczona w EMIMAc i następnie dodana dyspersji GO/DMF?

Część wprowadzająca w tematykę badawczą została zamieszczona na 40 stronach przed cyklem artykułów. Rozdział 1. obejmuje wprowadzenie do tematu i odniesienia do literatury światowej w tematyce badawczej. Niestety niektóre fragmenty na str. 5 zostały wprost przeniesione ze streszczenia, co w tego rodzaju opracowaniach jest niewłaściwe.

Na str. 7 Autor opisuje odmiany krystaliczne i polikrystaliczne celulozy, jednak temat potraktowany został zbyt powierzchownie. Struktury celulozy naturalnej I α i I β są dobrze opisane w literaturze i przypisane do określonych struktur krystalicznych (jednoskośna, trójskośna). W rozprawie informacje są lakoniczne i niewiele wnoszące. Co

to znaczy, że łańcuchy celulozy regenerowanej są zorientowane przeciwnie? Dlaczego celulozie III i IV nie poświęcono nawet jednego zdania opisu, poza stwierdzeniem, że odmiany te nie występują naturalnie. Dla czytającego ten fragment nie wnosi istotnych informacji i można go było pominąć lub przedstawić w taki sposób, który byłby wprowadzeniem do badań rentgenograficznych. Na Str. 6: Autor zamieszcza zbędne wyjaśnianie budowy semikrystalicznej, podczas gdy lepiej w to miejsce byłoby podać więcej informacji np. o stopniu krystaliczności różnych rodzajów celulozy, w tym celulozy drzewnej czy bakteryjnej.

Wątpliwości budzi używanie w rozprawie pojęcia kompozyty celulozy i tlenku grafenu. Bardziej uprawnione, zarówno w wypadku celulozy drzewnej jak i bakteryjnej byłoby pojęcie nanokompozyty, gdyż tlenek grafenu występuje w obu rodzajach materiałów w formie nanocząstek, a więc spełnione są wymogi definicji nanokompozytów. W nanokompozytach, wręcz charakterystyczne jest występowanie silnych oddziaływań i licznych wiązań pomiędzy składnikami na poziomie molekularnym, a także rozproszenie związków na poziomie molekularnym. Z tymi zjawiskami mamy do czynienia we wszystkich badanych przez Doktoranta materiałach. W kompozytach, szeroko pojętych, te zjawiska nie muszą występować. Doktorant używa zbyt wielu określeń dla swoich materiałów: kompozyty, nanokompozyty, celuloza domieszkowana GO, włókna kompozytowe modyfikowane GO itp. Tworzy to niepotrzebny chaos nomenklaturowy. Trzymanie się jednej formy nazewnictwa w języku naukowym jest bardziej uzasadnione, pomimo generowanych wówczas licznych powtórzeń.

Na str. 13 zamieszczono podrozdział 1.6. który zatytułowano „Podsumowanie przeglądu literatury”, choć cały rozdział 1 zatytułowano „Wprowadzenie”. Jest tu więc pewna niekonsekwencja przekazu. W podrozdziale 1.6 właściwie powtórzono zdania ze streszczenia i wprowadzenia i w związku z tym wydaje się on całkowicie niepotrzebny.

Wprowadzenie jest bardzo krótkie (nieco ponad 8 stron) i nie wymaga podsumowania.

Str. 10: rozdział 1.4 Nanododatki węglowe wydaje się zbędny. Wystarczyło skupić się na tlenku grafenu.

Drobne lapsusy:

Str. 5: „Makrocząsteczka celulozy cechuje się bardzo dużą długością łańcucha wynoszącą 3000-14000 jednostek D-glukozy”. Raczej nieuprawniona kwalifikacja łańcuchów jako bardzo długie. Patrz kwasy nukleinowe, białka, a nawet polimery syntetyczne mające znacznie dłuższe łańcuchy. Tego typu względne pojęcia nie powinny być używane jako absolutne.

Str. 8: „proces rozpuszczania przez ciecz jonowe”; powinno być „w cieczach jonowych”;

Str. 8: „tą” zamiast „tę”;

Str. 10: „okrycie” zamiast „odkrycie”;

Str. 10: „sprzężonych pierścieni”; poprawnie powinno być „pierścieni skondensowanych”;

Str. 10: „własności”, powinno być „właściwości”

Str. 12: „przy 2, 3 i 6 atomie węgla w ogniwie merowym zawiera grupy OH”, raczej są to pozycje 1, 3 i 5, przy czym w poz. 5 jest grupa hydroksymetylenowa a nie hydroksylowa.

Jak podaje Wielki słownik ortograficzny języka polskiego pod red. Edwarda Polańskiego czy Uniwersalny słownik języka polskiego pod red. Stanisława Dubisza, rzeczownik koagulant w dopełniaczu liczby pojedynczej ma formę „koagulantu”.

4. Podsumowanie

Pan mgr inż. Tobiasz Gabryś wykazał się dużą wiedzą w dyscyplinie inżynieria materiałowa, umiejętnością planowania badań i dojrzałością

naukową. Świadczą o tym wyniki przedstawione w rozprawie doktorskiej i opublikowane w czasopismach o dużym współczynniku oddziaływania. Przedstawione artykuły stanowią spójny tematycznie zbiór i dobrze oddają mnóstwo włożonej pracy eksperymentalnej. Doktorant zrealizował cel i potwierdził tezę pracy. Pomimo pewnych uchybień w opisie wprowadzającym przedstawiona rozprawa pozostawia na czytającym bardzo pozytywne wrażenie.

5. Wniosek końcowy

Recenzowana rozprawa doktorska mgr. inż. Tobiasza Gabrysia spełnia warunki określone w art. 187 ustawy Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce z dnia 20 lipca 2018r. (Dz. U. z 2023 r., poz. 742). Wnioskuje zatem do Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Akademii Techniczno-Humanistycznej w Bielsku-Białej o dopuszczenie mgr. inż. Tobiasza Gabrysia do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Biorąc pod uwagę wysoką wartość naukową przedstawionego zbioru artykułów opublikowanych w czasopismach o wysokim oddziaływaniu w dyscyplinie inżynieria materiałowa oraz fakt, że wszystkie artykuły uzyskały już niezależne cytowania, wnioskuje o wyróżnienie rozprawy doktorskiej.