



Politechnika Łódzka, Wydział Chemiczny
Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej

prof. dr hab. inż. Małgorzata Iwona Szynkowska-Jóźwik

RECENZJA

rozprawy doktorskiej **mgr inż. Małgorzaty Stanisz** zatytułowanej „*Nano- i mikrostruktury z udziałem biopolimerów: otrzymywanie, charakterystyka i praktyczne zastosowanie*” wykonanej w Instytucie Technologii i Inżynierii Chemicznej Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej. Promotorem pracy doktorskiej jest Prof. dr hab. inż. Teofil Jesionowski.

Recenzja została opracowana na zlecenie Pani Dziekan Wydziału Technologii Chemicznej, Prof. dr hab. inż. Ewy Kaczorek zgodnie z uchwałą Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Poznańskiej.

WSTĘP

Podjęta tematyka w przedstawionej do recenzji pracy doktorskiej mgr inż. Małgorzaty Stanisz jest wysoce uzasadniona i lokuje się w tematach priorytetowych, gdyż poświęcona jest badaniu nowoczesnych materiałów w postaci cząstek sferycznych z udziałem ligniny kraft o potencjalnym zastosowaniu w medycynie, ochronie środowiska i w procesach biotechnologicznych. Zastosowana w pracy lignina należy do amorficznych biopolimerów i jest produktem odpadowym, wykazującym antybakteryjne oraz przeciwutleniające właściwości, charakteryzując się obecnością wielu grup funkcyjnych oraz biokompatybilnością.

Przedmiot pracy jest więc bardzo ważny i potrzebny, gdyż poszukiwania możliwości ponownego wykorzystania i zagospodarowania materiałów odpadowych stanowi dzisiaj ogromne wyzwanie w gospodarce o obiegu zamkniętym i pomaga kreować niskoemisyjną, zrównoważoną i konkurencyjną gospodarkę, tworząc w ten sposób dodatkową wartość.

Zagadnienia poruszone w pracy doktorskiej są domeną naukową Zespołu Badawczego Prof. dr hab. inż. Teofila Jesionowskiego, wybitnego eksperta i specjalisty w obszarze technologii chemicznej, fizykochemii powierzchni i nanomateriałów.

STRUKTURA ROZPRAWY I OCENA MERYTORYCZNA

Recenzowana praca mgr inż. Małgorzaty Stanisiz ma formę zbioru 8. spójnych tematycznie artykułów naukowych opublikowanych w międzynarodowych czasopismach:

1. M. Stanisiz, Ł. Kłapiszewski, T. Jesionowski, Recent advances in the fabrication and application of biopolymer-based micro- and nanostructures: A comprehensive review, *Chemical Engineering Journal*, 2020, 397, 125409 (IF= 14,610; 200 pkt.).
2. M. Stanisiz, Ł. Kłapiszewski, D. T. Młynarczyk, B. J. Stanisiz, T. Jesionowski, Lignin-based spherical structures and their use for improvement of cilazapril stability in solid state, *Molecules*, 2020, 25(14), 3150 (IF=5,110; 140 pkt.).
3. M. Stanisiz, Ł. Kłapiszewski, D. Moszyński, B. J. Stanisiz, T. Jesionowski, Evaluation of cilazapril release profiles with the use of lignin-based spherical particles, *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 2022, 75, 103636 (IF=4,624, 70 pkt.).
4. M. Stanisiz, Ł. Kłapiszewski, D. Kołodyńska, T. Jesionowski, Development of functional lignin-based spherical particles for the removal of vanadium(V) from an aqueous system, *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 186, 181–193 (IF=7,626; 100 pkt.).
5. M. Stanisiz, W. Smulek, K. Popielski, Ł. Kłapiszewski, E. Kaczorek, T. Jesionowski, Sustainable design of lignin-based spherical particles with the use of green surfactants and its application as sorbents in wastewater treatment, *Chemical Engineering Research and Design*, 2021, 172, 34–42 (IF=4,060; 140 pkt.).
6. M. Stanisiz, Ł. Kłapiszewski, A. Dobrowolska, A. Piasecki, K. Czaczyk, T. Jesionowski, The practical utility of imidazolium hydrogen sulfate ionic liquid in fabrication of lignin-based spheres: Structure characteristic and antibacterial activity, *Frontiers in Chemistry*, 2022, 10, 946665 (IF=5,898; 100 pkt.).
7. M. Stanisiz, K. Bachosz, K. Siwińska-Ciesielczyk, Ł. Kłapiszewski, J. Zdarta, T. Jesionowski, Tailoring lignin-based spherical particles as a support for lipase immobilization, *Catalysts*, 2022, 12(9), 1031 (IF=4,641; 100 pkt.).
8. M. Stanisiz, Ł. Kłapiszewski, M. N. Collins, T. Jesionowski, Recent progress in biomedical and biotechnological applications of lignin-based spherical nano- and microstructures: A comprehensive review, *Materials Today Chemistry*, 2022, 26, 101198 (IF=7,916; 70 pkt.).

Sumaryczny Impact Factor publikacji (5-letni) jest bardzo wysoki i wynosi 54,125 (900 pkt.), co daje średnią wartość na jedną publikację IF= 6,765 (112,5 pkt.). Doktorantka w 8 publikacjach jest pierwszym autorem, co wraz z załączonymi do pracy oświadczeniami współautorów, wskazuje na Jej dominujący udział w wykonaniu badań, interpretacji wyników oraz przygotowaniu ww. artykułów.

Rozprawa doktorska liczy 126 stron i składa się z wykazu skrótów i symboli, wykazu działalności naukowej doktorantki, streszczenia w języku polskim i angielskim, wprowadzenia, celu i zakresu badań, opisu rezultatów i treści publikacji, podsumowania, bibliografii (226 pozycji) oraz załącznika w postaci przedruków 8 artykułów wybranych jako podstawa przewodu doktorskiego, a także oświadczenia współautorów tych publikacji. Badania przedstawione w rozprawie doktorskiej zrealizowano w ramach projektu POWER 03.02.00-00-I011/16 Interdyscyplinarnego Programu Studiów Doktoranckich NanoBioTech

Część teoretyczna pracy jest dobrym wprowadzeniem literaturowym do tematyki rozprawy i przedstawia aktualny przegląd wiedzy dotyczący otrzymywania i charakterystyki sferycznych cząstek, w tym ich rodzaje, materiały stosowane do syntezy struktur sferycznych, metody ich otrzymywania oraz obszary zastosowania. Doktorantka uwzględniła w tej części dwie publikacje przeglądowe [D1] oraz [D8] wchodzące w cykl Jej osiągnięcia naukowego. W następnej części rozprawy mgr inż. Małgorzata Stanisz przedstawiła wyniki przeprowadzonych badań w ramach prac [D2]-[D7]. W badaniach Doktorantka zastosowała szereg technik instrumentalnych m.in. spektroskopię w podczerwieni FTIR i ATR, mikroskopię elektronową SEM oraz TEM, niskotemperaturową adsorpcję azotu, analizę elementarną, analizę termogravimetryczną TGA/DTG. W tabeli 6.1 (str. 108) zamieściła porównanie i zestawienie wszystkich materiałów otrzymanych podczas realizacji pracy doktorskiej.

Podstawową hipotezą badawczą w pracy było założenie, że zastosowanie związków powierzchniowo czynnych, jako miękkich matryc, umożliwi otrzymanie sferycznych cząstek z udziałem ligniny kraft o unikalnych właściwościach i dużym potencjale użytkowym jako nośniki substancji leczniczych, do usuwania szkodliwych substancji chemicznych, do immobilizacji enzymów oraz jako materiały o właściwościach antybakteryjnych. Zakres pracy został przedstawiony oraz ciekawie zobrazowany w postaci schematu obrazkowego i obejmował m.in. zaprojektowanie oraz syntezę sferycznych cząstek z udziałem biopolimeru-ligniny kraft oraz syntetycznych, jak i naturalnych związków powierzchniowo czynnych; określenie optymalnych warunków procesowych (tj. czas trwania procesu, sposób przygotowania ligniny, wybór prekursorów, pH środowiska reakcji); ustalenie warunków otrzymywania pożądanego materiału biopolimerowego; kompleksową charakterystykę mikrostrukturalną oraz fizykochemiczną otrzymanych układów, zaproponowanie odpowiedniego zastosowania otrzymanych materiałów.

Oceniając merytorycznie wyniki i dyskusję rozprawy za najbardziej wartościowe w przedstawionej pracy uznaję:

- Opracowanie warunków syntezy sferycznych cząstek z udziałem ligniny kraft z zastosowaniem wybranych związków powierzchniowo-czynnych i cieczy jonowej;
- Otrzymanie cząstek w rozmiarach mikro- i nanometrycznych, o sferycznym kształcie, cechujących się dużą homogenicznością, obecnością wybranych grup funkcyjnych, zdefiniowanymi parametrami struktury porowatej;
- Wykorzystanie do ich produkcji surowca odpadowego, co należy zaliczyć do bardzo ważnego aspektu ekologicznego otrzymywanych materiałów -minimalizacja odpadów;
- Wykazanie właściwości aplikacyjnych otrzymanych materiałów w medycynie, ochronie środowiska i biotechnologii;
- Stwierdzenie, że zastosowanie sferycznych cząstek wpływa na poprawę stabilności modelowej substancji leczniczej - cilazaprilu (CIL) poprzez zmniejszenie jej wrażliwości na podwyższoną temperaturę i wilgotność oraz zapewnienie ochrony aktywnej substancji [D2];
- Stwierdzenie, że uzyskane materiały mogą być zastosowane jako selektywne nośniki substancji leczniczych poprawiając szybkość rozpuszczania się leku - cilazaprilu w określonym czasie, jednocześnie umożliwiając zastosowanie mniejszej dawki substancji leczniczej. [D3];
- Zastosowanie sferycznych materiałów do usuwania szkodliwych jonów metali oraz związków organicznych (jony wanadu(V) [D4], ceturyzyna [D5]) z roztworów wodnych. Stwierdzenie, że efektywność procesu zależy od pH reakcji, ilości nośnika oraz stężenia substancji początkowej;
- Przedstawienie metody otrzymywania biopolimerowych struktur na bazie naturalnych surfaktantów, ekstraktu z mydlnicy lekarskiej (*Saponaria officinalis* L.) oraz z orzecha z drzewa *Sapindus mukorossi* [D5];
- Wykazanie, że zsyntezowane cząstki z udziałem ligniny kraft oraz wodorosiarczanowej cieczy jonowej (wodorosiarczanu 1-(propoksymetylo)-1H-imidazoliowego) cechują się właściwościami przeciwbakteryjnymi, szczególnie względem bakterii gram-dodatnich (*Staphylococcus aureus*) [D6];
- Zastosowanie układów sferycznych cząstek z dodatkiem chlorku choliny do immobilizacji enzymów (lipazy B z *Candida antarctica*). Przeprowadzenie optymalizacji warunków prowadzenia tego procesu (czasu trwania procesu, pH, temperatury, ilości nośnika, stężenia zastosowanego białka). Stwierdzenie, że zimmobilizowana lipaza cechuje się podwyższoną stabilnością w trudnych warunkach środowiska oraz możliwością ponownego zastosowania układu [D7].

UWAGI

Doktorantka nie ustrzegła się przed nielicznymi błędami (np. str. 34 – zamiast tlenek glinu(IV) powinien być tlenek glinu(III)), jednakże zauważone przeze mnie drobne usterki w tekście rozprawy są drugorzędne i nie mają wpływu na moją bardzo pozytywną ocenę recenzowanej pracy doktorskiej

Praca doktorska nasuwa mi pytania:

1. Jaka jest ocena Doktorantki dotycząca dalszego potencjalnego zastosowania wyników uzyskanych w rozprawie oraz kierunku kontynuacji badań?
2. Jaka jest wydajność i powtarzalność opracowanych metod otrzymywania materiałów w postaci cząstek sferycznych?
3. Wobec stwierdzenia Doktorantki zawartego w rozprawie – „... ze względu na obecnie szybki rozwój mikro- i nanotechnologii zaobserwowano pewne zagrożenia, które w przyszłości będą wymagały dodatkowych badań”- jaka jest opinia Doktorantki dotycząca bezpiecznego i zrównoważonego stosowania mikro- i nano-produktów?

PODSUMOWANIE RECENZJI

Recenzowana rozprawa mgr inż. mgr inż. Małgorzaty Staniszk jest spójna tematycznie, dotyczy ważnej i aktualnej tematyki związanej z zaprojektowaniem i syntezą nowatorskich cząstek z udziałem ligniny kraft z wykorzystaniem metody miękkiego odwzorowania oraz wykazanie ich szerokiej możliwości aplikacyjnych (jako nośniki leków, sorbenty substancji toksycznych, substancje antybakteryjne, nośniki do immobilizacji enzymów).

Stwierdzam, że cel rozprawy doktorskiej i zakres badań zostały właściwie sformułowane i osiągnięte. Sposób prowadzenia badań, forma omówienia wyników i ich analiza, świadczą o dojrzałości naukowo-badawczej Autorki rozprawy a uzyskane wyniki mają istotne znaczenie dla rozwoju dyscypliny nauki chemicznej.

Doktorantka posiada duży dorobek publikacyjny. Jest współautorką 11 prac opublikowanych w czasopiśmie z listy JCR o łącznej wartości współczynnika wpływu (z roku wydania) IF = 64,461, 10 rozdziałów oraz 13 wystąpień konferencyjnych (4 ustne i 9 posterowych). Odebrała staże w 2020 i 2022 r. w APC Ltd. Dublin w Irlandii oraz w 2021r. na Uniwersytecie Przyrodniczym w Poznaniu. Uzyskała Stypendia Rektora dla najlepszych doktorantów Politechniki Poznańskiej w latach 2018/2019, 2020/2021, 2021/2022, 2022/2023. Brała udział w 4 projektach naukowych.

WNIOSEK KOŃCOWY

Wyrażam przekonanie, że recenzowana rozprawa doktorska mgr inż. Małgorzaty Stanisz zatytułowanej „*Nano- i mikrostruktury z udziałem biopolimerów: otrzymywanie, charakterystyka i praktyczne zastosowanie*” spełnia całkowicie wymogi stawiane pracom doktorskim (art. 16 i 17 ustawy z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki – z późniejszymi zmianami) i wnoszę do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Poznańskiej o Jej dopuszczenie do dalszych etapów przewodu doktorskiego i nadanie Jej stopnia doktora w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych w dyscyplinie nauki chemiczne. Biorąc pod uwagę wysoki poziom pracy i bardzo dużą aktywność naukową Doktorantki stawiam wniosek o wyróżnienie opiniowanej pracy doktorskiej.

WNIOSEK O WYRÓŻNIENIE

Biorąc pod uwagę zakres, poziom oraz istotne znaczenie wykonanych badań, które spełniają wymagania stawiane bardzo dobrym pracom doktorskim oraz dużą aktywność naukową Doktorantki stawiam wniosek o wyróżnienie opiniowanej pracy doktorskiej.

Praca zasługuje na wyróżnienie gdyż:

1. Dotyczy wysoce aktualnych badań w obszarze nanomateriałów oraz wnosi elementy nowości w zakresie omawianej tematyki o dużym znaczeniu dla rozwoju dyscypliny nauki chemiczne.
2. Zawiera obszerny i oryginalny materiał doświadczalny oparty na rzetelnych wynikach uzyskanych przy wykorzystaniu wielu technik instrumentalnych.
3. Uzyskane wyniki badań i otrzymane materiały w postaci cząstek sferycznych z udziałem ligniny kraft mają duży potencjał aplikacyjny, szczególnie w obszarze medycyny, ochrony środowiska oraz w procesach biotechnologicznych.
4. Badania zostały prawidłowo zaplanowane i wykonane, a realizacja tak szerokiego i ambitnego celu wymagała ogromnego zaangażowania i wkładu pracy Doktorantki.
5. Doktorantka posiada znakomity dorobek naukowy, jest współautorką 11 artykułów, (w ramach doktoratu 8 artykułów opublikowanych w cenionych czasopismach z listy JCR o średniej wartości współczynnika wpływu tych prac $IF = 6,765$), 10 rozdziałów w książkach, 4 wystąpień ustnych i 9 wystąpień porterowych na konferencjach naukowych.

prof. dr hab.

owska-Jóźwik

Łódź, dn. 31.03.2023 r.