

Bielsko-Biała,

26.02.2025 r.

Dr hab. inż. Izabella Rajzer, prof. UBB
Wydział Budowy Maszyn i Informatyki
Uniwersytet Bielsko-Bialski

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Anny Bednarowicz
pt.: „**Badania nad wykorzystaniem innowacyjnych estrowych pochodnych chityny
do otrzymywania materiałów o potencjalnym zastosowaniu w medycynie**”
zrealizowanej pod kierunkiem dr hab. inż. Grzegorza Szparagi,
oraz dr inż. Eweliny Pabjańczyk-Wlazło

*Recenzja została wykonana na zlecenie Prof. dr hab. inż. Łukasza Kaczmarka
Przewodniczącego Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa, Politechniki Łódzkiej.*

Chityna to biopolimer, który przyciąga uwagę naukowców ze względu na swoje unikalne właściwości i ogromny potencjał aplikacyjny. Jest głównym składnikiem egzoszkieletów owadów, skorupiaków oraz ścian komórkowych grzybów, co czyni ją jednym z najbardziej rozpowszechnionych polisacharydów w przyrodzie. Jej wyjątkowa biokompatybilność, właściwości antybakteryjne, zarówno pro-, jak i antykoagulacyjne, silna zdolność antyoksydacyjna oraz potencjał przeciwzapalny sprawiają, że jest niezwykle pożądana w różnych zastosowaniach. Chityna stanowi doskonały biomateriał dzięki swoim nietoksycznym, niedrażniącym oraz biodegradowalnym właściwościom, co umożliwia jej szerokie wykorzystanie w produkcji wyrobów medycznych. Ponadto, jej zastosowanie wpisuje się w globalne dążenia do zrównoważonego rozwoju i redukcji odpadów. Jako surowiec pozyskiwany głównie z odpadów przemysłu spożywczego, przyczynia się do efektywnego wykorzystania zasobów naturalnych i wspiera model gospodarki o obiegu zamkniętym. Dzięki postępowi w badaniach naukowych chityna może stać się kluczowym elementem nowoczesnych, ekologicznych technologii przyszłości.

Pomimo licznych zalet, wysoka krystaliczność chityny utrudnia jej rozpuszczanie, co stanowi istotne wyzwanie w praktycznych zastosowaniach. Dlatego kluczowe pozostaje zoptymalizowanie warunków jej syntezy oraz przeprowadzenie kompleksowej, długoterminowej oceny biokompatybilności i właściwości biochemicznych w celu zapewnienia skutecznej aplikacji klinicznej.



W świetle powyższych rozważań wybór tematu rozprawy dotyczącego opracowania metody syntezy nowej pochodnej chityny – butyrylo-bursztynochityny – należy uznać za niezwykle aktualny. Poznanie zależności pomiędzy rodzajem użytego katalizatora, składem mieszaniny reakcyjnej, parametrami procesów wytwarzania różnych form materiałów, a ich morfologią i właściwościami pozwoli w przyszłości na świadome projektowanie biomateriałów oraz dostosowanie budowy przestrzennej i właściwości podłoża do potrzeb medycznych.

Tematyka rozprawy ma charakter oryginalny i jest niezwykle istotna z perspektywy praktycznego wykorzystania wyników badań. Doskonale wpisuje się w nowoczesne kierunki badań nad biomateriałami w inżynierii materiałowej.

Strona edytorska rozprawy

Wyniki swoich badań mgr inż. Anna Bednarowicz przedstawiła w rozprawie liczącej 144 strony, zawierającej 48 rysunków i 24 tabele, które w zdecydowanej większości ilustrują wyniki badań przeprowadzonych przez Doktorantkę. Praca składa się z pięciu rozdziałów, obejmujących: streszczenie (w języku polskim i angielskim), wstęp – będący częścią literaturową, cel i hipotezę pracy, materiały i metody, wyniki badań oraz podsumowanie. Kolejną część pracy stanowi bibliografia, opracowana na podstawie 191 materiałów źródłowych. Na końcu rozprawy znajduje się spis rysunków i tabel. Układ pracy jest poprawny i logiczny, zachowuje właściwą proporcję między przeglądem literatury a badaniami własnymi Autorki. Zalecane byłoby jednak zatytułowanie pierwszego rozdziału, dotyczącego przeglądu literatury, jako „Część teoretyczna” lub „Przegląd literatury tematu” zamiast „Wstęp”. Ponadto w spisie treści brakuje odniesienia do spisu tabel, co stanowi drobne niedopatrzenie redakcyjne. Autorka nie ustrzegła się błędów edytorskich, które Recenzent przedstawił w Załączniku 1 do niniejszej recenzji i które warto skorygować. Zastrzeżenie budzi powtórzenie fragmentów tekstu: na stronach 13 i 14 występuje 10-wersowy fragment powtórzony dwa razy, a w podrozdziale 1.5 na stronie 23 znajduje się 8-wersowy akapit, który również się powtarza. Ponadto, fragment zaczynający się na stronie 107, liczący 15 wersów, został powtórzony. Wskazane powtórzenia fragmentów tekstu powinny zostać usunięte, zwłaszcza w wersjach przeznaczonych do publikacji internetowej, aby zapewnić spójność i przejrzystość treści.

Ocena merytoryczna i uwagi krytyczne

Rozprawa doktorska Pani mgr inż. Anny Bednarowicz rozpoczyna się od przeglądu literatury związanego z tematem badań. W pierwszym podrozdziale przedstawiono polisacharydy, ze szczególnym uwzględnieniem chityny – jej budowy, występowania oraz metod ekstrakcji. Szczególną uwagę Autorka poświęciła metodzie ekstrakcji chityny, opisując jej kluczowe etapy: deproteinizację, demineralizację i dekoloryzację.

W kolejnym podrozdziale Autorka analizuje strukturę chityny, jej formy krystaliczne (α -, β - i γ -chitynę) oraz właściwości fizykochemiczne. Opisuje także badania nad uzyskaniem rozpuszczalnych pochodnych chityny i jej modyfikacjami, takimi jak: chitozan, aminochityna czy

karboksymetylochityna, które poprawiają jej rozpuszczalność i zwiększają zastosowanie w biomedycynie, farmacji i inżynierii materiałowej. Szczegółowa analiza literatury świadczy o dogłębnej znajomości tematu przez Doktorantkę. Kolejny podrozdział pracy doktorskiej przedstawia zastosowania chityny i jej pochodnych w medycynie, farmacji, stomatologii, inżynierii tkankowej oraz rolnictwie. Autorka omawia ich właściwości, takie jak biokompatybilność, działanie antybakteryjne i zdolność do kontrolowanego uwalniania substancji. Opisuje zastosowanie chityny w opatrunkach, lekach o przedłużonym uwalnianiu, produktach stomatologicznych oraz w konstrukcji rusztowań do regeneracji tkanek. W rolnictwie chityna wykazuje działanie ochronne przed patogenami i przedłuża trwałość owoców. Autorka przedstawiła szerokie spektrum zastosowań chityny i jej pochodnych, podkreślając zarówno ich pozytywne właściwości, jak i wyzwania związane z ich wykorzystaniem. Rozprawa doktorska dowodzi ogólnej wiedzy teoretycznej Doktorantki w dziedzinie inżynierii materiałowej, obejmującej kluczowe zagadnienia dotyczące właściwości materiałów, ich struktury, wytwarzania i zastosowania. W pracy szczegółowo omówiono metody syntezy pochodnych chityny, co stanowi fundament dla dalszych badań.

W kolejnym rozdziale (rozdział 2) Autorka przedstawiła cel, hipotezę i zakres pracy. Postawiła sobie za cel opracowanie metody syntezy nowej pochodnej chityny – butyrylo-bursztynochityny oraz ocenę jej potencjału aplikacyjnego. Zaproponowana przez nią idea wprowadzenia do makrocząsteczki chityny grup butyrylowych i bursztynowych, mająca doprowadzić do wytworzenia nowej pochodnej chityny, stanowi oryginalne podejście. Dzięki temu przedstawiona rozprawa doktorska jest źródłem nowych danych doświadczalnych i oryginalnym rozwiązaniem problemu naukowego. Analiza dalszych rozdziałów pozwala stwierdzić, że zarówno cel pracy, jak i hipoteza badawcza zostały sformułowane w sposób jasny i prawidłowy.

W kolejnym rozdziale pracy Pani mgr inż. Anna Bednarowicz szczegółowo przedstawia materiały wykorzystane w badaniach, proces syntezy butyrylo-bursztynochityny oraz metody i parametry wytwarzania folii, włókien i materiałów porowatych. Włókna otrzymywano dwiema technikami: formowania z roztworu na mokro oraz elektroprzędzenia. Doktorantka szczegółowo opisuje zastosowane metody badawcze, wykorzystując szeroki wachlarz technik obejmujących zarówno klasyczne narzędzia inżynierii materiałowej, jak i metody oceny właściwości fizykochemicznych oraz biologicznych. W pracy zastosowano spektroskopię w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR-ATR), jądrowy rezonans magnetyczny (^1H NMR), analizę termogravimetryczną (TGA) oraz skaningową mikroskopię elektronową (SEM). Ponadto przeprowadzono badania lepkości dynamicznej, badania wytrzymałościowe, ocenę zdolności sorpcyjnych, pomiar kąta zwilżania i analizę właściwości antybakteryjnych. Tak kompleksowe podejście świadczy o umiejętności samodzielnego planowania i prowadzenia badań naukowych przez Doktorantkę.

W części doświadczalnej pracy (Rozdział 4. Wyniki badań) Doktorantka przedstawiła wyniki badań dotyczące syntezy nowej pochodnej chityny – butyrylo-bursztynochityny, przeprowadzonej z wykorzystaniem dwóch katalizatorów: kwasu nadchlorowego i kwasu metanosulfonowego. Wykazała, że synteza prowadzona z użyciem kwasu nadchlorowego charakteryzowała się niską

wydajnością oraz obecnością nieprzereagowanej chityny, natomiast optymalizacja warunków reakcji z kwasem metanosulfonowym pozwoliła na uzyskanie kopoliestrów o wyższej wydajności i pożądanych właściwościach. Doktorantka dowiodła, że wzrost zawartości grup bezwodnika bursztynowego wpływa na zwiększenie hydrofilowości otrzymanych materiałów, co potwierdza ich potencjał do zastosowań biomedycznych, takich jak opatrunki, rusztowania tkankowe czy systemy dostarczania leków. Dokonała analizy właściwości mechanicznych otrzymanych włókien, wskazując na ich ograniczoną wytrzymałość. Ponadto wykazała, że materiały porowate otrzymane metodą salt-leaching charakteryzują się zróżnicowaną strukturą porów, a możliwość ich kontrolowanej modyfikacji pozwala na dostosowanie właściwości chłonnych i zwilżalności powierzchni. Zastosowanie metody elektroprzędzenia umożliwiło formowanie mikrowłókien, jednak ich morfologia wskazuje na występowanie tzw. włókien wstążkowych o niejednorodnych średnicach. Wiadomo, że włókna o takiej strukturze powstają w wyniku szybkiego odparowania rozpuszczalnika z powierzchni strugi podczas elektroprzędzenia, co prowadzi do formowania się skórki w postaci wydrążonej tuby. W miarę dalszego parowania rozpuszczalnika, struktura ta zapada się, a mokre włókna ulegają spłaszczeniu po zderzeniu z kolektorem, przyjmując kształt płaskiej wstążki. Aby uzyskać bardziej cylindryczne włókna, zaleca się zwiększenie stężenia polimeru w roztworze. Doktorantka badała także wpływ przyłożonego napięcia na morfologię włókien. Zdaniem recenzenta, aby wytworzyć wysokiej jakości włókna metodą elektroprzędzenia, konieczne jest przeprowadzenie licznych prób i eksperymentów mających na celu ocenę także innych parametrów procesu, co umożliwiłoby lepsze sterowanie jego przebiegiem i uzyskanie włókien o optymalnych właściwościach. Recenzent rozumie jednak, że celem Doktorantki było przede wszystkim sprawdzenie, czy otrzymana pochodna chityny nadaje się do wytwarzania włókien tą metodą.

Po zapoznaniu się z częścią doświadczalną rozprawy doktorskiej nasuwają się również pewne uwagi i wątpliwości:

- W badaniach właściwości mechanicznych przy wykorzystaniu maszyn wytrzymałościowych standardowe procedury, takie jak testy rozciągania czy ściskania, polegają na przyłożeniu siły, co prowadzi do powstawania naprężeń w materiale, a odkształcenie jest wynikiem tego naprężenia. W pracy Doktorantka stwierdziła: *„Zasada działania maszyny wytrzymałościowej bazuje na precyzyjnym przykładaniu sprecyzowanego odkształcenia do próbki, dzięki czemu możliwe jest określenie odpowiedzi mechanicznej badanego materiału”*. Proszę o wyjaśnienie tej kwestii.
- Na stronie 55 pracy Doktorantka napisała: *„Jedną z metod, która w precyzyjny sposób pozwala ocenić skuteczność materiału do hamowania rozwoju bakterii, jest norma ISO 22196”*. Sformułowanie *„norma jest metodą”* jest problematyczne, ponieważ norma nie jest metodą, lecz dokumentem opisującym procedurę badawczą. Bardziej precyzyjne byłoby sformułowanie: *„Jedną z metod precyzyjnej oceny skuteczności materiału w hamowaniu rozwoju bakterii jest metoda opisana w normie ISO 22196”*.
- W opisach badań FTIR recenzent zaleca stosowanie określenia „pasma” zamiast „pików” (str. 58), ponieważ widmo w podczerwieni przedstawia obszary absorpcji promieniowania dla określonych



grup funkcyjnych, które zazwyczaj mają charakterystyczną szerokość i kształt. Termin „pik” sugeruje pojedynczy, ostry sygnał, co jest bardziej typowe dla technik spektroskopii w zakresie UV-Vis lub NMR. W FTIR pasma mogą być szerokie, asymetryczne lub złożone, co odzwierciedla specyficzne oddziaływania molekularne oraz środowisko chemiczne analizowanego związku.

- Czy rysunek 17 przedstawia schemat urządzenia, na którym włókna zostały wykonane metodą elektroprzędzenia? Jeśli tak, w parametrach nie podano informacji na temat obrotów kolektora. Konstrukcja urządzenia ma istotny wpływ na parametry procesu. Proszę o szczegółowe informacje dotyczące budowy urządzenia, takie jak rodzaj kolektora, prędkość dozowania roztworu, rozmieszczenie dozownika i kolektora oraz obroty kolektora, jeśli rysunek rzeczywiście przedstawia to urządzenie.
- Czcionka zastosowana przy wartościach liczbowych oznaczających długości fal na widmach FTIR jest zbyt mała, co uniemożliwia ich właściwe odczytanie. Może to utrudniać prawidłową interpretację wyników i porównanie danych. Autorka powinna zadbać o odpowiednią wielkość i kontrast czcionki, aby zapewnić klarowność prezentowanych informacji.
- Na stronie 66, w komentarzu do Tabeli 8, dotyczącym syntezy 2a i opisie przypadku grup butyrylowych, należy poprawić wartości stopnia podstawienia. Zamiast: „1,9 (teoretyczna) oraz 1,74 (uzyskana)” powinno być: „1,7 (teoretyczna) oraz 1,48 (uzyskana)”. Dzięki tej korekcie dane w tekście będą zgodne z wartościami przedstawionymi w tabeli, co zapewni poprawność analizy.
- W podsumowaniu na stronie 66 występuje sprzeczność względem treści rozdziału. Stwierdzono, że stopnie podstawienia dla syntez 1a i 2a nie osiągnęły założonych wartości, podczas gdy dla syntezy 2a stopień podstawienia grupami bursztynowymi (0,3) był zgodny z wartością teoretyczną. Podsumowanie powinno zostać skorygowane, aby uwzględnić tę zgodność i precyzyjnie odzwierciedlać wyniki.

Uzyskane w ramach rozprawy doktorskiej wyniki stanowią istotny wkład w rozwój materiałów biomedycznych na bazie chityny. Dostarczają nowych danych eksperymentalnych oraz otwierają możliwości dalszych badań nad ich zastosowaniami. Doktorantka wykazała się dużą wiedzą teoretyczną, umiejętnościami w zakresie samodzielnego planowania i realizacji badań naukowych oraz zdolnością krytycznej analizy wyników badań.

Wniosek końcowy

Podsumowując stwierdzam, że **recenzowana rozprawa pt.: „Badania nad wykorzystaniem innowacyjnych estrowych pochodnych chityny do otrzymywania materiałów o potencjalnym zastosowaniu w medycynie” spełnia wymagania określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (z późn.zm.) i wnioskuję o jej dopuszczenie do dalszych etapów postępowania o nadanie stopnia doktora w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych w dyscyplinie inżynieria materiałowa.**

Magdalena
Repe

Załącznik 1. Drobne błędy edytorskie znajdujące się w rozprawie doktorskiej
Pani mgr inż. Anny Bednarowicz

	JEST	POWINNO BYĆ
str.17, wers 3	Badania mikroskopii elektronowej wykazały...	Badania <u>przeprowadzone metodą</u> mikroskopii elektronowej wykazały...
str. 18, wers 20	... produkowana jest enzymy...	... produkowana jest <u>przez</u> enzymy...
str. 25, wers 13	...in-vitro	... <i>in vitro</i> (kursywa)
str. 25, wers 15	...pozwala na maksymalizację tworzenie wiązań...	...pozwala na maksymalizację tworzenia wiązań...
str. 29, wers 19	...Kurita et al. [68]. użyli	...Kurita <u>i in.</u> [68] użyli (bez drugiej kropki)
str. 32, wers 10	Szosland [107]natomiast	Szosland [107] natomiast (brak spacji)
str. 38, wers 1	Achmad i inni [142] pastę do zębów na bazie chitozanu z krewetki białej zdolną do zmniejszenia liczby kolonii Streptococcus Mutans w przypadku próchnicy wczesnego dzieciństwa.	(Brak czasownika w zdaniu)
str. 39, wers 23	zapobiega zgniliznom spowodowanym grzybami	zapobiega zgniliznom spowodowanym grzybami
str. 41, wers 11	wymagała określenie rodzaju	wymagała określenia rodzaju
str. 41, wers 27	w medycynie W ramach	w medycynie. W ramach
str. 42, wers 2	bursztynowegooraz	bursztynowego oraz (brak spacji)
str. 44, wers 8	chityny (Rys 16)	chityny (Rys 16).
str. 45, wers 2	zdecydowano się a próbę	zdecydowano się <u>na</u> próbę
str. 49, wers 1	Na podstawie pomiarów intensywność wybranych pików...	Na podstawie pomiarów intensywno <u>ści</u> wybranych pików...
str. 49, wers 17	produktu [170].Możliwości	produktu [170]._Możliwości (brak spacji)
str. 49, wers 18	zachowań pseudoplastycznych, <u>dylatantnych</u> czy tiksotropowych	zachowań pseudoplastycznych, <u>dylatancyjnych</u> czy tiksotropowych
str. 50, wers 19	możliwe jest analiza	możliwa jest analiza
str. 50, wers 20	na właściwości polimeru <u>takich</u> jak	na właściwości polimeru <u>takie</u> jak
str. 50, wers 24	przewidzenie zachowania materiału	przewidzenie zachowania <u>się</u> materiału
str. 51, wers 1	Pomiary był wykonywane	Pomiary <u>były</u> wykonywane
str. 51, wers 3	100μl	100 μl (brak spacji)
str. 51, wers 22	ocena ich jednorodności oraz występowanie defektów	ocena ich jednorodności oraz występowania defektów
str. 52, wers 14	... wytrzymałość właściwą badanych włókien	... wytrzymałość właściwą badanych włókien. (brak kropki)
str. 57, wers 8	reaktorach Wkraplacze	reaktorach. Wkraplacze
str. 63, wers 3	Do badań wykorzystano jedynie produkty wytworzonych syntezach 1a...	Do badań wykorzystano jedynie produkty wytworzone <u>w</u> syntezach 1a...

str. 65, wers 14	charakteryzuje się stopniem podstawienia 0,05	charakteryzuje się stopniem podstawienia 0,05. <i>(brak kropki)</i>
str. 66, wers 13	3500-3200 cm ⁻¹	3500-3200 cm ⁻¹
str. 66, wers 14	przy 1732 cm ⁻¹	przy 1732 cm ⁻¹
str. 67, wers 14	polimery stanowi około 7% masy	polimery stanowiły około 7% masy
str. 82, wers 7	można zapewnić <u>z poprzez</u> wprowadzenie	można zapewnić <u>poprzez</u> wprowadzenie
str. 83, wers 17	po jednym dniu od ich sporządzeniu	po jednym dniu od ich sporządzenia
str. 90, wers 20, 25	na powierzchni widoczne jest zbyt wiele niedoskonałości.	na powierzchni widocznych jest zbyt wiele niedoskonałości.
str. 90, wers 30	nierównomierne i posiadają zgrubienia i pocienienia	nierównomierne i posiadają zgrubienia <u>oraz</u> pocienienia
str. 91, wers 4	obserwuje się duże zróżnicowanie grubości w jednej wiązce oraz nieregularnym <u>kształtem</u> na całej długości	obserwuje się duże zróżnicowanie grubości w jednej wiązce oraz nieregularny kształt na całej długości
str. 91, wers 6	również te włókna mają nieregularną	również te włókna mają nieregularną
str. 98, wers 24	a wśród nich obecne jest wiele defektów	a wśród nich obecnych jest wiele defektów
str. 103, wers 4	regułę Strugesa[187], której	regułę Strugesa [187], której <i>(spacja)</i>
str. 103, wers 9	a czytelnością histogramu[188].	a czytelnością histogramu [188].
str. 109, wers 5	z pochodnych chityny- dibutytrylo chityny	z pochodnych chityny- dibutyrylochityny
Rys. 20, 22, 23, 26		Zbyt mała czcionka



