

Bielsko-Biała,

30.01.2025 r.

Dr hab. inż. Izabella Rajzer, prof. UBB

Wydział Budowy Maszyn i Informatyki

Uniwersytet Bielsko-Bialski

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Niny Tarzyńskiej

pt.: „**Badania nad otrzymywaniem włókien alginianowych z wykorzystaniem
roztworów alginianu amonu**”

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.*

Alginiany są to biopolimery cieszące się dużym zainteresowaniem świata nauki, nie tylko z uwagi na fakt, że są związkami pochodzenia naturalnego, pozyskiwanymi z odnawialnych zasobów, a ich głównym źródłem są bakterie i wodorosty (algi brązowe) ale również dzięki stosunkowo niskiej cenie oraz ich użytecznym właściwościom takim, jak bardzo dobra rozpuszczalność w wodzie, zdolność do tworzenia żeli, biodegradowalność, nietoksyczność czy biokompatybilność. Dotychczasowe badania nad wykorzystaniem alginianów w procesie formowania włókien koncentrują się głównie na alginianie sodu lub wapnia. Trudności technologiczne związane z przedzeniem wynikają z ograniczonej możliwości stosowania wyższych stężeń roztworów przedzalnicych, co prowadzi do obniżenia wydajności procesu przedzenia oraz ogranicza uzyskanie włókien o pożądanych właściwościach mechanicznych. W związku z powyższym, trwają poszukiwania alternatywnych materiałów opartych na alginianach lub ich pochodnych, które pozwoliłyby pokonać te trudności. Tematyka pracy wpisuje się w aktualne trendy badawcze z zakresu inżynierii materiałowej. Doktorantka w swojej rozprawie doktorskiej podjęła się oceny możliwości wykorzystania alginianu amonu w procesie formowania włókien alginianowych z roztworu na mokro oraz metodą elektroprzedzenia. **Tematyka rozprawy ma charakter oryginalny i jest bardzo ważna z punktu widzenia praktycznego wykorzystania wyników badań.**

Rozprawa doktorska Pani mgr inż. Niny Tarzyńskiej liczy 137 stron, zawiera 42 rysunki i 25 tabel, w większości ilustrujących wyniki badań przeprowadzonych przez Doktorantkę. Praca składa się z części teoretycznej związanej z tematyką rozprawy - zawierającej 4 rozdziały dotyczące przeglądu literatury – jak również części eksperymentalnej opisującej materiały i metody wykorzystane w pracy oraz wyniki z przeprowadzonych badań. Układ pracy jest poprawny i logiczny, zachowujący właściwą proporcję części wprowadzającej do tematu i prac własnych Autorki. Bibliografia obejmuje 315 pozycji literaturowych.

Część literaturowa pracy zawiera niezbędne informacje wprowadzające w tematykę badawczą. Doktorantka szczegółowo przedstawia charakterystykę kwasu alginowego, jego pochodzenie, strukturę chemiczną, właściwości fizykochemiczne oraz zdolność do tworzenia soli (alginianów). Wnikliwie analizuje informacje literaturowe dotyczące wpływu alginianów na układy biologiczne, wskazując na ich potencjał jako nośników leków w terapiach farmakologicznych, również w zakresie wspomagania gojenia ran oraz regulacji procesów zapalnych. Doktorantka opisuje także różnorodne metody pozyskiwania alginianów, takie jak ekstrakcja z alg brunatnych, zarówno konwencjonalna, jak i wspomagana ultradźwiękami, mikrofalami czy enzymami. Ponadto podkreśla zastosowanie alginianów w przemyśle spożywczym, zwracając uwagę na ich rolę jako substancji żelującej, stabilizującej i emulgującej, a także na szerokie możliwości zastosowania w przemyśle kosmetycznym, tekstylnym, biomedycznym oraz farmaceutycznym. Rozdział 3 rozprawy poświęcony jest włóknom alginianowym. Pani mgr inż. Nina Tarzyńska opracowała przegląd literaturowy na temat różnych typów włókien alginianowych, uwzględniając ich charakterystykę i potencjalne zastosowania. Opisała, że włókna z alginianu wapnia charakteryzują się doskonałymi właściwościami sorpcyjnymi i sprzyjają gojeniu ran poprzez tworzenie żelu w kontakcie z wydzieliną. Wskazała również, że włókna z alginianu cynku wykazują działanie przeciwbakteryjne, co czyni je skutecznymi w ochronie ran przed infekcjami. Z kolei, według Autorki, włókna z alginianu miedzi mają działanie bakteriobójcze i wspierają proces gojenia ran, redukując ryzyko wystąpienia infekcji dzięki obecności miedzi. Doktorantka opisała również włókna z alginianu amonu, które mają właściwości antybakteryjne i antyhemolityczne, doskonale absorbują wilgoć, co sprzyja utrzymaniu odpowiedniego poziomu nawilżenia w opatrunkach. Włókna te są także biokompatybilne i mogą być wykorzystywane w medycynie, szczególnie w aplikacjach związanych z regeneracją tkanek oraz w terapii ran, wspierając naturalne procesy gojenia. Dodatkowo Autorka przedstawiła możliwości modyfikacji włókien przy pomocy białek, enzymów, srebra, złota, grafenu, olejków eterycznych, kwasu hialuronowego oraz chitozanu. Ostatni rozdział części teoretycznej pracy poświęcony jest wytwarzaniu włókien alginianowych metodą z roztworu na mokro, metodą elektroprzędzenia oraz metodą mikroprzepływową. Rozdział zakończony jest krótkim porównaniem tych metod, w którym Doktorantka przedstawia ich zalety i wady. Wybór i aktualność źródeł bibliograficznych świadczą o doskonałej orientacji Doktorantki w literaturze dotyczącej tematu.

Po zapoznaniu się z częścią teoretyczną rozprawy, uważam, że Pani mgr inż. Nina Tarzyńska wykazuje niezbędną wiedzę teoretyczną, zgodną z wymaganiami stawianymi rozprawom

J. Rępe

doktorskim dla osób ubiegających się o nadanie stopnia doktora w dyscyplinie Inżynieria Materiałowa.

Część eksperymentalną pracy poprzedza hipoteza i cel pracy. Doktorantka postawiła sobie za cel „ocenę możliwości wykorzystania alginianu amonu w procesie formowania włókien alginianowych”. Sformułowana hipoteza zakłada, że „wykorzystanie alginianu amonu pozwoli uzyskać wysokostężone roztwory, dzięki czemu możliwe będzie wytworzenie włókien alginianowych z wysoką wydajnością, przy jednocześnie uzyskiwaniu włókien o odpowiednio wysokich właściwościach mechanicznych”.

Zarówno cel, jak i hipoteza pracy zostały przedstawione zwięźle i jasno, jednoznacznie wskazując obszar badań, którego celem jest rozwiązanie opisanego w pracy problemu naukowego.

W części eksperymentalnej pracy Doktorantka przedstawiła wyniki badań dotyczące możliwości zastosowania alginianu amonu w procesie formowania włókien alginianowych. W ramach tych badań opracowała warunki procesu modyfikacji polimeru w celu otrzymania roztworów alginianu amonu oraz oceniła stabilność roztworów w czasie. Dokonała doboru stężenia roztworu przewodniczącego i warunków prowadzenia procesu z roztworu na mokro. Uzyskane włókna Autorka poddała analizie ich właściwości mechanicznych i sorpcyjnych, a także szczegółowym badaniom mikroskopowym. Zaproponowany w pracy zakres badań i ich sumienna realizacja świadczą o dojrzałości naukowej Doktorantki.

Pani mgr inż. Nina Tarzyńska pośrednio wykazała, że alginiany amonu wytworzone w ramach pracy – zarówno metodą syntezy w fazie gaz-ciało stałe, jak i metodą rozpuszczania kwasu alginowego w wodzie amoniakalnej – charakteryzują się mniejszą masą cząsteczkową w porównaniu do komercyjnie dostępnego alginianu amonu. Jednocześnie tworzą stabilne w czasie, jednorodne roztwory o niskiej lepkości dynamicznej pozornej, nawet przy wyższych stężeniach, co umożliwiło wytwarzanie włókien o dobrej jakości. Włókna wytworzone w ramach badań cechowały się jednak niższą wytrzymałością mechaniczną niż włókna z roztworu alginianu sodu. Niemniej jednak wydajność procesu była 2,5-krotnie wyższa, a uzyskane właściwości mechaniczne okazały się wystarczające do zastosowania metod włókienniczych przy produkcji włókien. Rozwiązanie przedstawione w rozprawie doktorskiej jest oryginalne i wnosi znaczący wkład w rozwój metodologii formowania włókien alginianowych, rozwiązując praktyczny problem w inżynierii materiałowej. Dodatkowo, eksperymenty dotyczące opracowania włókien z alginianu miedzi i alginianu cynku zwiększają wartość praktyczną wyników badań. Doktorantka wykazała również, że zastosowanie płynów przewodzących opartych na alginianie amonu umożliwia prowadzenie procesu elektroprzędzenia z wykorzystaniem roztworów o stężeniu przekraczającym stężenie polimeru pomocniczego (PVA), który zazwyczaj stosuje się przy elektroprzędzeniu włókien na bazie alginianu sodu, przy jednoczesnym uzyskaniu jednorodnych włókien. Zmniejszenie odległości dyszy od kolektora pozwoliło dodatkowo na bardziej równomierny rozkład średnic włókien.

Mgr inż. Nina Tarczyńska w swojej rozprawie doktorskiej wykazuje wysoką umiejętność samodzielnego prowadzenia badań naukowych, począwszy od formułowania problemu badawczego, poprzez realizację eksperymentów, aż po analizę wyników i wyciąganie trafnych wniosków.

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

1. Wybrane przez Doktorantkę odstępy czasowe podczas prowadzenia syntezy w fazie gaz-ciało stałe, zwłaszcza pomiędzy 96. a 216. godziną, budzą pytania o przyczyny braku uwzględnienia dodatkowych punktów czasowych w tym przedziale. Wydaje się, że bardziej szczegółowa analiza w tym zakresie mogłaby dostarczyć istotnych informacji na temat przebiegu procesu. Co wpłynęło na decyzję o pominięciu tych punktów? Dodatkowo, chciałabym zapytać o szczegóły dotyczące przeprowadzonych miareczkowań konduktometrycznych w celu określenia stopnia podstawienia kwasu alginowego grupami amonowymi. Ile razy przeprowadzono te pomiary? Jaka była liczba powtórzeń i czy uwzględniono odchylenia standardowe uzyskanych wyników?
2. Przy analizie widm mających na celu potwierdzenie optymalnego czasu modyfikacji (str. 63) Doktorantka napisała, że jako próbki referencyjne przyjęto m. in. widmo kwasu alginowego jednak na rys. 21 go nie przedstawiono, dlaczego? Chciałabym również zwrócić uwagę na niemożność odczytania czcionki użytej w opisach osi na widmach FTIR przedstawionych na rysunkach 19, 21, 22 oraz 25. Należy rozważyć możliwość powiększenia czcionki lub poprawę jej czytelności w celu ułatwienia analizy wyników.
3. Na stronie 58 oraz stronie 74 tytuł podrozdziału *Analiza budowy makroskopowej włókien* jest zdaniem recenzenta nieprecyzyjny. W treści tego podrozdziału opisano badania przeprowadzone za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego. Czy użycie tego tytułu jest właściwe, biorąc pod uwagę, że badania te dotyczą obserwacji w skali mikroskopowej? Czy nie byłoby bardziej adekwatne, aby tytuł odnosił się do analizy mikroskopowej zamiast makroskopowej? Proszę o wyjaśnienie tej rozbieżności.
4. W rozdziale 4.2 części teoretycznej Doktorantka stwierdziła, że morfologia włókien otrzymywanych metodą elektroprzędzenia jest powiązana z właściwościami roztworu (takimi jak lepkość, masa cząsteczkowa, przewodność elektryczna, stężenie roztworu), parametrami procesu (np. przyłożone napięcie, odległość igły od kolektora, szybkość dozowania roztworu), a także z warunkami zewnętrznymi (takimi jak temperatura, wilgotność, ciśnienie). Natomiast w części eksperymentalnej, w rozdziale zatytułowanym Wytwarzanie włókien metodą elektroprzędzenia (str. 53), nie przedstawiono informacji dotyczących warunków, w jakich formowane były włókna (temperatura, wilgotność i inne). Dane o stężeniach zastosowanych

J. Koj

roztworów pojawiają się dopiero na stronie 88, w części poświęconej analizie zdjęć mikroskopowych. Zdaniem recenzenta, w rozdziale na stronie 53 powinna znaleźć się szczegółowa charakterystyka oraz zestawienie opisujące wykorzystane w procesie elektroprzędzenia roztwory. Ponadto, brakuje informacji na temat szybkości dozowania roztworu oraz czasu trwania procesu elektroprzędzenia.

5. W pracy nie zamieszczono również informacji o urządzeniu, na którym wytwarzano włókna. Warto zauważyć, że różne rozwiązania konstrukcyjne aparatury do elektroprzędzenia mogą istotnie wpływać na morfologię otrzymywanych włókien, dlatego uzupełnienie tych danych wydaje się niezbędne.
6. Praca napisana jest starannie, poprawnym językiem polskim. Autorka nie ustrzegła się jednak drobnych błędów edytorskich, które przedstawiono w załączniku 1.

Przedstawiona rozprawa doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie istotnego problemu naukowego. Doktorantka w swojej pracy podejmuje się złożonego i aktualnego zagadnienia badawczego. **Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska świadczy o umiejętności samodzielnego prowadzenia pracy naukowej przez Doktorantkę. Autorka wykazała się umiejętnością formowania włókien metodą z roztworu na mokro oraz elektroprzędzenia, planowania oraz realizacji odpowiednich eksperymentów, a także analizy uzyskanych wyników w sposób zgodny z wymaganiami stawianymi rozprawom doktorskim. Praca odzwierciedla kompetencje Doktorantki w zakresie prowadzenia badań na poziomie wymaganym dla osób ubiegających się o nadanie stopnia doktora.**

Wniosek końcowy

W mojej ocenie przedłożona do recenzji **rozprawa doktorska mgr inż. Niny Tarzyńskiej pt.: „Badania nad otrzymywaniem włókien alginianowych z wykorzystaniem roztworów alginianu amonu”** stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego i w pełni odpowiada wymaganiom stawianym rozprawom doktorskim określonym w art. 187 ustawy z dn. 20 lipca 2018 roku – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (z późn.zm.) dlatego wnoszę o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie Pani mgr inż. Niny Tarzyńskiej do dalszych etapów postępowania o nadanie stopnia doktora w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych w dyscyplinie inżynieria materiałowa.

Załącznik 1. Drobne błędy edytorskie znajdujące się w rozprawie doktorskiej
 Pani mgr inż. Niny Tarzyńskiej

	JEST	POWINNO BYĆ
str. 23 wers 1	...z alginianu)opracowanie	...z alginianu (opracowanie...)
str. 27 Tabela 4	Wysoki <u>koszy</u> sprzętu	Wysokie <u>koszty</u> sprzętu
str. 27 Tabela 4	Wysoki <u>koszy</u> enzymów	Wysokie <u>koszty</u> enzymów
str. 27 wers 4	...uznawana przyjazną dla środowiska	...uznawana <u>za</u> przyjazną dla środowiska
str. 33 wers 16	Infekcji...,która objawia się tworzenie biofilmu	Infekcji...,która objawia się tworzeniem <u>m</u> biofilmu
str. 34 wers 6	In vitro	<i>In vitro</i>
str. 36 wers 15	et al.	i in.
str. 43 wers 1	et al.	i in.
str. 45 wers 15	Z możliwości stosowanie <u>e</u> tylko	Z możliwości stosowania <u>a</u> tylko
str. 48 wers 10	mannuro <u>w</u> nowych	mannuronowych
str. 51 wers 1	W <u>ca</u> lu	W <u>ce</u> lu
str. 55 wers 1	... takiego samego poziom zmian	... takiego samego poziom <u>u</u> zmian
str. 55 wers 23	odbiciu <u>nad</u> granicy	odbiciu <u>na</u> granicy
str. 57 wers 16	dijodomet <u>an</u> u	dijodometanu
str. 59 wers 5	Roztwór <u>te</u>	Roztwór <u>ten</u>
str. 59 wers 6	typowemu <u>strzemieniu</u> jonów	typowemu <u>stężeniu</u> jonów
str. 61 wers 22	została przeprowadzono <u>o</u>	została przeprowadzona <u>a</u>
str. 66 wers 11	Wartości pozwala wnioskować	Wartość pozwala wnioskować
str. 67 wers 8, 13, 20	piki	pasma
str. 68 wers 4	metoda przyspieszonego starzenie <u>e</u>	metoda przyspieszonego starzenia <u>a</u>
str. 69 wers 15	W tabeli <u>19</u> przedstawiono	W tabeli <u>17</u> przedstawiono
str. 70 wers 17	pozwała znaczą <u>ą</u> zwiększyć	pozwała znaczą <u>co</u> zwiększyć
str. 71 wers 19	3% (	3% (Tabela 19)
str. 71 wers 20	Tabela 19)	
str. 81 wers 1	Zależność ... włókna <u>oz</u> alginianu wapnia <u>d</u> parametrów	Zależność... włókna <u>z</u> alginianu wapnia <u>od</u> parametrów
str. 85 wers 1	...przy wyciągu filierowym <u>420</u>	...przy wyciągu filierowym <u>20</u>
str. 86 wers 13	Błąd! Nie można znaleźć odwołania	Odnośnik literaturowy
str. 87 wers 5	Błąd! Nie można znaleźć odwołania	Odnośnik literaturowy
str. 93 wers 21	Druga analizowan <u>ą</u> w pracy metod <u>ą</u> ... polegała...	Druga analizowana <u>a</u> w pracy metoda <u>a</u> ... polegała
str. 95 wers 23	brakiem występowaniu <u>u</u> na powierzchni	brakiem występowania <u>a</u> na powierzchni

orepe