



# Politechnika Łódzka

Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska

Łódź, 22 lipca 2024 r.

## Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr inż. Mariusza Nowaka  
pt. „Modyfikacja materiałów polimerowych przy użyciu wysokociśnieniowego ditlenku węgla  
w celu uzyskania właściwości antybakteryjnych i antybiofilmowych”

### Podstawa opracowania

Podstawą opracowania recenzji jest pismo Pani prof. dr hab. inż. Grażyny Gryglewicz – Przewodniczącej Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Chemiczna na Politechnice Wrocławskiej z dnia 27 maja 2024 r. w sprawie powołania mnie na recenzenta rozprawy doktorskiej mgr inż. Mariusza Nowaka.

Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska pt. „Modyfikacja materiałów polimerowych przy użyciu wysokociśnieniowego ditlenku węgla w celu uzyskania właściwości antybakteryjnych i antybiofilmowych”, której autorem jest mgr inż. Mariusz Nowak została wykonana w Katedrze Inżynierii Bioprocessowej, Mikro i Nanoinżynierii na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej, pod kierunkiem prof. dr hab. Ireny Žižović jako promotora.

### Informacje o Doktorancie

Według baz danych bibliograficznych dorobek publikacyjny Doktoranta obejmuje 6 publikacji (współautorskich) w renomowanych czasopismach naukowych – w trzech z nich jest on pierwszym Autorem. Wszystkie prace zostały opublikowane w czasopismach o szerokim międzynarodowym obiegu i wysokiej renomie naukowej. W bazach danych odnotowane jest również jedno wystąpienie Doktoranta na międzynarodowej konferencji naukowej.

### Tematyka pracy i zawartość

Tematyka przedłożonej pracy doktorskiej związana jest z zagadnieniem modyfikacji polimerów za pomocą impregnacji bądź szczepienia w nadkrytycznym ditlenku węgla. W wyniku modyfikacji substancją o właściwościach biobójczych uzyskuje się polimer o zwiększonej odporności na bakteryjną kolonizację powierzchniową.

Celem pracy był rozwój procesów impregnacji i szczepienia w fazie nadkrytycznego ditlenku węgla. W pracy sformułowano dwie hipotezy dotyczące możliwości modyfikacji komercyjnych membran mikrofiltracyjnych za pomocą impregnacji karwakraolem w nadkrytycznym CO<sub>2</sub>, oraz możliwości modyfikacji polimerów czwartorzędowymi związkami amoniowymi w celu uzyskania nowych materiałów o właściwościach antybiofilmowych

W świetle prowadzonych na świecie badań oraz znacznej i rosnącej popularności procesów membranowych oraz znaczenia zapobiegania kolonizacji powierzchni polimerów przez bakterie, zwłaszcza w zastosowaniach medycznych, wybór tematyki badawczej jest w pełni uzasadniony i aktualny.

Procesy prowadzone w nadkrytycznym ditlenku węgla wykorzystywanym jako rozpuszczalnik bądź środowisko reakcji przebiegają stosunkowo szybko, oraz pozwalają na redukcję lub wręcz eliminację strumieni odpadowych i ścieków. Na znaczną skalę technika płynów nadkrytycznych jest wykorzystywane w wielu gałęziach przemysłu spożywczego i farmaceutycznego. Również przemysł petrochemiczny i tekstylny stosują z powodzeniem płyny nadkrytyczne. Wykorzystywane są takie

93-005 Łódź, ul. Wólczarska 213  
tel. (+48 42) 631-37-00, (+48 42) 631-37-41, fax: (+48 42) 631-39-83  
e-mail: w9w9d@adm.p.lodz.pl, [www.p.lodz.pl](http://www.p.lodz.pl)  
Adres do korespondencji:  
90-924 Łódź, ul. Zeromskiego 116



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

cechy płynów nadkrytycznych jak wysoka dyfuzyjność, niska lepkość, możliwość bezpośredniego wpływu na gęstość płynu nadkrytycznego, łatwe i niemal bezodpadowe rozdzielnie rozpuszczalnika i substancji w nim rozpuszczonych. Płyny nadkrytyczne są ciekawym środowiskiem do prowadzenia reakcji chemicznych. Nadkrytyczny ditlenek węgla pozwala na prowadzenie reakcji z substratami organicznymi i rozdzielanie produktów praktycznie bez tworzenia strumieni odpadowych. Zazwyczaj też czas konieczny do przereagowania substratów jest krótszy niż dla procesów prowadzonych w innych warunkach.

W celu realizacji przedstawionego celu badań, w pracy badano zastosowanie nadkrytycznego ditlenku węgla do impregnacji i szczepienia wybranych polimerów dla ograniczenia kolonizacji tychże polimerów przez szczepy bakterii.

Zakres przeprowadzonych prac obejmował:

- impregnacje karwakralem komercyjnych membran z octanu celulozy i poliamidów,
- badania modyfikowanych membran w procesie filtracji krzyżowej
- analizę wyników i dopasowanie ich do czterech wyselekcjonowanych modeli blokowania przepływu przez membranę przez zatrzymywane na powierzchni bakterie,
- budowę stanowiska do badania uwalniania karwakraolu z zaimpregnowanej membrany do strumienia gazowego ditlenku węgla,
- badania uwalniania karwakraolu z membrany i jego działanie ochronne w symulowanym zastosowaniu chirurgicznym,
- syntezę czwartorzędowych związków amoniowych,
- przygotowanie nieporowatych membran z octanu celulozy i mieszaniny skrobi i chitozanu,
- wykonanie dwuetapowego szczepienia wytworzonych membran w fazie nadkrytycznego ditlenku węgla,
- analizę uzyskanych materiałów za pomocą analizy FTIR, SEM-FIB, DSC. Badano również odporność szczepionego materiału na odkształcenia i kąć zwilżania.
- analizę mikrobiologiczną szczepionego materiału.

Przeprowadzone badania i wnioski z nich płynące umożliwiły Doktorantowi pozytywną weryfikację hipotez badawczych sformułowanych następująco:

- możliwa jest modyfikacja komercyjnych membran mikrofiltracyjnych z poliamidu i octanu celulozy za pomocą karwakraolu z użyciem metody impregnacji nadkrytycznej (SSI) z nadkrytycznym ditlenkiem węgla,
- możliwe jest modyfikowanie wybranych polimerów i kompozytów polimerowych zawierających grupy hydroksylowe czwartorzędowymi związkami amoniowymi poprzez szczepienie w nadkrytycznym ditlenku węgla w celu uzyskania nowych materiałów o właściwościach antybiofilmowych.

Podjęcie przez Doktoranta teoretyczno-doświadczalnych badań modyfikacji powierzchni polimerów w celu ograniczenia możliwości tworzenia biofilmu i nadania materiałom właściwości antybakteryjnych należy uznać za w pełni uzasadnione, tym bardziej, że wyniki tych badań jednoznacznie wskazują skuteczność zaproponowanych metod modyfikacji powierzchni. Sprawia to, że oceniana praca doktorska oprócz walorów naukowych posiada również ważne znaczenie użytkowe.

Praca doktorska mgr inż. Mariusza Nowaka liczy 141 stron i ma klasyczny układ - podzielono ją na trzy główne części: Część Literaturową, Część Doświadczalną oraz Część Rezultaty i Wnioski. Pracę kończy Podsumowanie. Na każdą z wymienionych części składa się kilka numerowanych sekwencyjnie rozdziałów. W sumie na zasadniczą część pracy składają się 3 Rozdziały podzielone na 14 podrozdziałów, oraz Streszczenie w języku polskim i angielskim, Spis literatury liczący 190 pozycji, Spis rysunków, tabel oraz Załącznik, który zawiera dokumentację uzupełniającą przeprowadzonych badań doświadczalnych.

W części literaturowej zamieszczono przegląd literatury dotyczący zagadnień związanych z powstawaniem biofilmu, materiałami tworzącymi membrany i technikami nadkrytycznymi. Część ta zawiera sześć podrozdziałów (Rozdz. 1.1 – 1.6). W rozdziałach poświęconych podstawom teoretycznym zagadnień poruszanych w rozprawie oraz omówieniu aktualnego stanu wiedzy, Doktorant skoncentrował się na omówieniu zagadnień wykorzystywanych w badaniach: znaczeniu biofilmu powstającego na powierzchniach polimerów, foulingu na powierzchniach membran, modelach blokowania membran w procesie filtracji, budowie i właściwościach czterech podstawowych substratów wykorzystywanych w badaniach (octan celulozy, poliamid, chitozan i skrobia), przedstawieniu procesów nadkrytycznych, impregnacji polimerów i szczepieniu polimerów jako metodzie ich modyfikacji.

Przeprowadzone studia literaturowe stanowiły podstawę do sformułowania celu pracy koncentrującego się na rozwoju procesów nadkrytycznej impregnacji i szczepienia do wytwarzania materiałów o właściwościach antybakteryjnych. Cel badań Doktorant przedstawił w Rozdz. 1.7.

W Rozdziale 2 Doktorant przedstawił część eksperymentalną badań. W 5 podrozdziałach omówione są kolejno wykorzystywane materiały, aparatura wykorzystywana w badaniach, metoda impregnacji nadkrytycznej, technika szczepienia w fazie nadkrytycznej oraz metody charakteryzacji modyfikowanych materiałów.

W Rozdziale 3 Doktorant zawarł wyniki wykonanych badań, analiz chemicznych, fizycznych i modelowania mechanizmu blokowania membran przez kolonizujące powierzchnię bakterie przeprowadzając interesujące analizy, dyskusję i porównania z wynikami innych badaczy.

Następny, krótki Rozdział 4 stanowi podsumowanie wykonanych prac i najważniejszych wyników.

Sam układ rozprawy jest prawidłowy i oceniam go pozytywnie.

Zakres przeprowadzonych przez Doktoranta badań jest obszerny. Warto podkreślić fakt, że do realizacji celu pracy i potwierdzenia postawionych tez wykorzystał on szereg różnych metod i narzędzi badawczych, począwszy od filtracji krzyżowej, badań uwalniania substancji aktywnej z membrany do gazowego diltenu węgla, badań mikrobiologicznych w symulowanym stanowisku operacji chirurgicznej, syntezy związków amoniowych, modyfikacji polimerów przez szczepienie nadkrytyczne, technikę analizy FTIR, cyfrową kalorymetrię skaningową (DSC), mikroskopię SEM-FIB, pomiar kąta zwilżania.

Głównym osiągnięciem Pana mgr inż. Mariusza Nowaka jest w mojej opinii wykazanie, że modyfikacja komercyjnych membran mikrofiltracyjnych za pomocą karwakuolu ogranicza fouling bakteryjny powierzchni membran, a szczepienie czwartorzędowych związków amoniowych do octanu celulozy i kompozytów zwiększa ich hydrofobowość i nadaje im właściwości antybiofilmowe względem badanych szczepów bakterii.

Uzyskane przez Doktoranta wyniki mają bez wątpienia nie tylko charakter poznawczy, ale też użyteczny i mogą się przyczynić do rozwoju technologii zabezpieczania polimerów przed kolonizacją przez szczepy bakterii chorobotwórczych. Dodatkowo, prowadzenie procesu szczepienia w nadkrytycznym diltenu węgla praktycznie eliminuje powstawanie strumieni odpadów.

W mojej opinii przedstawiony w rozprawie materiał świadczy o znacznych kompetencjach naukowo-badawczych Doktoranta. Dodatkowym potwierdzeniem tych kompetencji jest dorobek naukowy Pana mgr inż. Mariusza Nowaka, na który składa się 6 artykułów naukowych opublikowanych w czasopiśmie z bazy JCR.

#### Uwagi merytoryczne i dyskusyjne

Wszystkie moje uwagi krytyczne zgłaszam z obowiązku recenzenta z nadzieją, że będą pomocne dla Doktoranta i zostaną wykorzystane w dalszych pracach badawczych.

Moje uwagi, pytania czy komentarze przedstawiłem w podziale na dwie grupy: jako uwagi merytoryczne oraz edytorskie.

#### Uwagi merytoryczne

Najpoważniejszym niedostatkiem pracy jest nadmierne swobodne użycie języka w rozprawie. Liczne terminy z żargonu laboratoryjnego, chropawe zapożyczenia z języka angielskiego, losowe stosowanie czasu

przeszłego, teraźniejszego i przyszłego w odniesieniu do wydarzeń, które miały miejsce w czasie badań, błędy gramatyczne i brak precyzji sformułowań utrudniały lekturę.

1. str. 20 „Pierwsza metoda polega na reakcji funkcjonalizowanych końców cząsteczek polimerów z odpowiednimi grupami funkcyjnymi na powierzchni polimeru. ... Metoda „szczepienia z” polega na inicjacji polimeryzacji z powierzchni polimeru skutkującej przyłączeniem grup inicjujących zwykle poprzez wiązania kowalencyjne” Dramatycznie niezrozumiałe.
2. str. 34 Doktorant stwierdza: „Uwalnianie karwakrołu monitorowano grawimetrycznie.” Czy to oznacza, że membrana była demontowana? Jaki był błąd pomiaru masy membrany?
3. Na stronie 45 zamieszczono stwierdzenie „... wpuszczono do wnętrza CO<sub>2</sub> aż do wyrównania ciśnienia z ciśnieniem w butli CO<sub>2</sub>. Reaktor termostatowano do ...temperatury 70°C.” Proszę o wyjaśnienie czy do naczynia ciśnieniowego wprowadzono CO<sub>2</sub> gazowy czy ciekły, jakie było ciśnienie w naczyniu po osiągnięciu 70°C? Jakie przesłanki stały za wyborem tej czy innej metody napełniania reaktora?
4. Str. 50 Stwierdzenia: „Maksymalne możliwe załadowanie karwakrolem wyniosło 54% przy dłuższym czasie i 20 MPa...” . Proszę o wyjaśnienie po jakim czasie uzyskano 54%? Czy eksperyment był powtarzany. Czy faza nadkrytycznego CO<sub>2</sub> była nasycona karwakrolem w czasie całego procesu impregnacji?
5. Na str. 52 i 53 zamieszczono stwierdzenie „Ułamek molowy karwakrołu w nkCO<sub>2</sub> wzrósł z 0,014 do 0,034 i 0,051 gdy ciśnienie wzrosło kolejno do 10, 15 i 20 MPa”. Następny akapit zaczyna się od stwierdzenia, że faza nadkrytyczna jest nasycona. Proszę o wyjaśnienie w jaki sposób ustalono ułamek molowy karwakrołu w płynie nadkrytycznym oraz jak stwierdzano nasycenie tego płynu karwakrolem.
6. Na stronie 51 przytaczana jest praca Milanowic [81] którzy w 50°C przy 21 MPa po dwóch godzinach impregnacji octanu celulozy karwakrolem uzyskali załadunek 19,7%, w innej pracy Ci sami autorzy podali, że w analogicznych warunkach uzyskali załadunek 31,4%. Z Rys 3.2 można odczytać wynik badań Doktoranta, gdzie po 2 godz. impregnacji w 40°C i 20MPa załadunek wyniósł nieco poniżej 30%. Proszę o komentarz do tych wyników, co mogło być przyczyną różnic?
7. Na str. 68 Doktorant podaje wielkość średniej średnicy porów dla membran z octanu celulozy z różnym załadunkiem karwakrołu. Czy mierzono również odpowiadająca tym wielkością porowatość membran?
8. Na str. 71 znajduje się stwierdzenie „...lepkość wody w porach membrany jest wyższa niż wody destylowanej. Wartość lepkości może również zmieniać się wraz ze zmianą zawartością karwakrołu (bardziej zorientowane na wodę substancja w porównaniu z wolnymi cząsteczkami wody)” Proszę o komentarz ułatwiający zrozumienie myśli autora.

#### *Uwagi edytorskie*

Mam nadzieję, że przedstawione tu uwagi mogą okazać się pomocne podczas pisania publikacji lub innych opracowań.

- str.1 „...blendów skrobiowo- chitozanowych...” czy nie lepiej użyć terminu „...mieszanka skrobiowo- chitozanowa...” lub „...skrobiowo- chitozanowy kompozyt...”
- str.10 „...polimery z grupy poliamidów, które mogą różnić się właściwościami takimi jak na przykładzie PA-610 względem PA-66 zmniejszenie absorpcji wilgoci i zwiększenie stabilności wymiarowej przy zmniejszeniu temperatury topnienia i rozciągliwości materiału.” Zrozumiałem, że wymienione membrany różnią się podanymi właściwościami, ale która ma wyższą temperaturę topnienia, rozciągliwość bądź większą skłonność do absorpcji wilgoci już nie.
- str. 14 „Płyny nadkrytyczne odznaczają się wyższą przewodnością cieplną, więc były rozważane ....”. Warto podać wyższą niż co.

- str. 15 „...wiąże się z niższą dyfuzyjnością...” Nie jest powiedziane niższą niż co.
- str. 16 „...sprężenie do wartości wysokociśnieniowych ...” tzn. do jakich?
- str. 46 „Wybór szczepów był podyktowany ich znaczeniowością dla wyzwań współczesnej medycyny, jak i również przemysłu spożywczego i wodnego.” Sic!
- str. 49 „Przeprowadzono analizę różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) w różnicowym kalorymetrze skaningowym..” Co w istocie analizowano?
- str. 50 „...przeprowadzono charakteryzację otrzymanych materiałów...” Chyba nie charakteryzację miał Doktorant na myśli?
- Na str. 62 zamieszczono informację: „w strumieniu CO<sub>2</sub> za membraną średnie stężenie karwakrolu w CO<sub>2</sub> wynosi 18,3 g/L.” To jest bardzo dużo, czy nie powinna tu być inna jednostka?
- Na str. 72 znajduje się stwierdzenie „...cytometrii przepływowej tak jak opisano w Rozdziale 2.3.5” W istocie cytometrię opisano w Rozdziale 2.3.6

### Ocena formalna rozprawy doktorskiej

Pomimo zgłoszonych uwag i zastrzeżeń pracę oceniam pozytywnie ze względu na wybór ważnej naukowo i mającej perspektywy zastosowania praktycznego tematyki, obszerny zakres przeprowadzonych badań doświadczalnych i modelowych oraz uzyskanie wartościowych wyników.

Uwagę zwraca interesująca metodyka szczepienia pozwalająca na zabezpieczenie powierzchni materiału oznaczonego CA-QAC 2 przed kolonizacją przez groźne szczepy bakterii *S. aureus*, *E. coli*, *S. enteritidis*.

Do ocenianej pracy zgłosiłem wiele zastrzeżeń dotyczących jakości i precyzji języka pracy, jednak niedostatek ten nie wpłynął na jakość i wartość uzyskanych wyników.

Pomimo zgłaszanych uwag dotyczących języka pracy dość pozytywnie oceniam stronę edytorską pracy. Cechuje się ona staranną edycją i szatą graficzną – układ tekstu, rysunki, wykresy oraz tabele są przeważnie zadawalająco czytelne i przejrzyste.

### Wniosek końcowy

Stwierdzam, że przedstawiona do oceny rozprawa doktorska mgr inż. Mariusza Nowaka pt. „Modyfikacja materiałów polimerowych przy użyciu wysokociśnieniowego ditlenku węgla w celu uzyskania właściwości antybakteryjnych i antybiofilmowych” stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego dotyczącego ochrony polimerów przed powstawaniem biofilmu i kolonizacją powierzchni przez bakterie. Praca zawiera również istotne elementy nowości naukowej. Wynikający z postawionego celu pracy zakres badań został zrealizowany i umożliwił pozytywne zweryfikowanie tej pracy.

W swojej pracy mgr inż. Mariusz Nowak wykazał się umiejętnością samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Doktorant zaprezentował, że posiada ogólną wiedzę teoretyczną w dyscyplinie inżynieria chemiczna, umiejętności badawcze związane z obsługą wykorzystywanej aparatury naukowo-badawczej, zaplanowaniem i realizacją programu badawczego oraz poprawną interpretacją uzyskanych wyników i formułowaniem logicznych wniosków.

stwierdzam, że praca doktorska mgr inż. Mariusza Nowaka spełnia wszystkie warunki określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2023 r., poz. 742 z późn. zm.), z uwzględnieniem, że postępowanie w sprawie nadania stopnia naukowego mgr. inż. Mariuszowi Nowakowi toczy się w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych, w dyscyplinie inżynieria chemiczna. Wnoszę do Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Chemiczna na Politechnice Wrocławskiej o dopuszczenie mgr inż. Mariusza Nowaka do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

  
Prof. dr hab. inż. Paweł Wawrzyniak