

Recenzja

dorobku naukowego, dydaktycznego i organizacyjnego **dr inż. Magdaleny Zdanowicz** ze szczególnym uwzględnieniem osiągnięcia
pt. **„Materiały skrobiowe modyfikowane cieczami głęboko eutektycznymi: otrzymywanie i charakteryzacja”**,
w związku z postępowaniem o nadanie stopnia doktora habilitowanego nauk inżynieryjno-technicznych w dyscyplinie inżynieria materiałowa

Recenzja została opracowana zgodnie z decyzją Senatu Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie z dnia 13 marca 2023. Recenzja obejmuje ocenę osiągnięć naukowych, zgodnie z dyspozycją art. 221 ust. 8 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 roku – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce.

1. Charakterystyka ogólna

Pani dr inż. Magdalena Zdanowicz uzyskała stopień magistra inżyniera, specjalność technologia polimerów w Zachodniopomorskim Uniwersytecie Technologicznym w Szczecinie w 2011 roku, broniąc pracę pt. „*Charakterystyka fizykochemiczna anionowych kopolimerów skrobiowych*”. Studia doktoranckie realizowała również na tej samej uczelni, uzyskując w 2014 roku stopień doktora w dyscyplinie technologia chemiczna, broniąc pracy pt. „*Karboksymetyloskrobia: Badania nad otrzymywaniem, właściwościami oraz materiałami z jej udziałem*”, której promotorem był prof. dr hab. inż. Tadeusz Szychaj.

Od marca 2015 do lipca 2015 zatrudniona była w Zachodniopomorskim Uniwersytecie Technologicznym w Szczecinie, na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej w Instytucie Polimerów na stanowisku samodzielnego referenta technicznego, a od lutego 2016 do czerwca 2019 roku na stanowisku adiunkta naukowego. Od maja 2019 do dnia dzisiejszego pracuje na Wydziale Nauk o Żywności i Rybactwa w Centrum Bioimmobilizacji i Innowacyjnych Materiałów Opakowaniowych - ZUT, początkowo na stanowisku asystenta, a obecnie adiunkta naukowo-dydaktycznego.

Od września 2015 do lutego 2016 roku przebywała na stypendium typu PostDoc The Swedish Institute Visby Scholarship Programme na Uniwersytecie w Karlstad w Szwecji, realizując projekt „*Biodegradable starch-based films modified with novel plasticizers*”.

2. Ocena jednotematycznego cyklu publikacji

Podstawą do ubiegania się o stopień naukowy doktora habilitowanego w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych w dyscyplinie inżynieria materiałowa, Pani dr inż. Magdaleny Zdanowicz było przedstawione, zgodnie z art. 219 ust. 1 pkt 2, obowiązującej ustawy z dnia 20

lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce, osiągnięcie naukowe będące cyklem 11 powiązanych tematycznie publikacji, oznaczonych jako [A1, A2, A3, A4, A5, A6, A7, A8, A9, A10, A11]. Wszystkie opublikowane artykuły w ostatecznej formie, były ujęte w wykazie sporządzonym zgodnie z przepisami wydanymi na podstawie art. 267 *kryteria ewaluacji jakości działalności naukowej* ust. 2 pkt 2 lit. B, przedstawionych pod wspólnym tytułem „*Materiały skrobiowe modyfikowane cieczami głęboko eutektycznymi: otrzymywanie i charakteryzacja*”. Zbiór publikacji przedstawionych do oceny jest wynikiem realizacji prowadzonych przez Habilitantkę dwóch projektów własnych, a mianowicie:

- Projektu Narodowego Centrum Nauki - SONATA 9, realizowanego w latach 2016-2019, o numerze UMO-2015/17/D/ST8/01290 i tytule „*Mieszanki głęboko eutektyczne jako nowe "zielone" plastyfikatory i rozpuszczalniki skrobi*”
- Projektu stypendialnego - The Swedish Institute Visby Scholarship Programme typu PostDoc, który realizowano na Uniwersytecie w Karlstad w Szwecji w okresie wrzesień 2015 do lutego 2016 pt. „*Biodegradable starch-based films modified with novel plasticizers*”.

Artykuły zostały opublikowane w latach 2016-2022 i nie są związane tematycznie z pracą doktorską. Wszystkie czasopisma, w których zostały opublikowane prace naukowe, znajdują się na liście Journal Citation Reports (JCR), a wśród nich można wyszczególnić: *ACS Sustainable Chemistry and Engineering, International Journal of Biological Macromolecules, Carbohydrate Polymers, Polymers, Starch, Composites Part A, Industrial Crops and Products i ACS Sustainable Chemistry and Engineering*. Wyszczególnione czasopisma mieszczą się w kategorii tematycznej inżynieria materiałowa. Sumaryczny Impact Factor cyklu publikacji wchodzącego w skład rozprawy habilitacyjnej wg. JCR wynosi 60,518, z kolei suma punktów Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego jest równa 935. Udział procentowy Pani dr inż. Magdaleny Zdanowicz w prezentowanych publikacjach wynosi od 35% do 100%. W dziewięciu, spośród jedenastu artykułów jest pierwszym autorem, a w ośmiu również autorem korespondującym. Dziewięć artykułów przedstawionych przez Habilitantkę jest wieloautorskich, natomiast dwa jednoautorskie. Zdaniem recenzenta dwie wspomniane prace jednoautorskie [A2 i A3] są kluczowe dla ocenianego osiągnięcia i stanowią mocne punkty dorobku Habilitantki w podejmowanej tematyce cieczy głęboko eutektycznych i ich zastosowaniu w obróbce skrobi. Wszystkie artykuły powstały głównie w jednostce w której pracuje Habilitantka (7 artykułów) oraz cztery artykuły zrealizowane we współpracy z naukowcami z innych ośrodków krajowych i zagranicznych. Podkreślenia wymaga również liczba cytowań (bez autocytowań) poszczególnych publikacji w stosunku do daty ich opublikowania np. pozycja [A11] – 52 cytowania, [A10] -50 cytowań, [A8] – 17 cytowań, [A7] -16 cytowań, [A6] – 22 cytowania, [A3] – 18 cytowań czy [A2] – 10 cytowań.

We wszystkich publikacjach Habilitantka brała udział w tworzeniu koncepcji badań, otrzymywaniu materiałów, opracowaniu metodyki badawczej, opracowaniu i dyskusji wyników, a także przygotowaniu i redakcji manuskryptów. Wykonywała głównie badania mechaniczne próbek, analizę DSC, FTIR, UV-Vis, DMTA czy TGA, testy rozpuszczalności i pęcznienia, pomiary rezystywności, pomiar kąta zwilżania oraz uczestniczyła w interpretacji wyników badań strukturalnych XRD i pomiaru lepkości.

Liczba publikacji, a przede wszystkim ich wartość merytoryczna, potwierdzona znacznym udziałem Habilitantki w powstawaniu tych pozycji literaturowych są zdecydowanie wystarczające do ubiegania się o stopień naukowy doktora habilitowanego. Dodatkowo posiadanie jeszcze w swoim dorobku publikacyjnym dwóch prac jednoautorskich jest mocnym argumentem potwierdzającym gotowość samodzielnego prowadzenia i planowania badań przez Habilitantkę.

Integralną częścią osiągnięcia naukowego stanowiącego cykl powiązanych tematycznie publikacji, tworzy przedstawiony przez Habilitantkę autoreferat. O ile wartość merytoryczna

cyklu publikacji nie budzi zastrzeżeń, to jednak pewne krytyczne uwagi odnoszą się do przygotowanego autoreferatu. Zadaniem recenzenta przygotowany jest on dość ogólnikowo. Cel naukowy prac jest sformułowany mało profesjonalnie czy wręcz lakonicznie. Właściwie pod rozdziałem Cel naukowy (str.9) znajduje się 15 stronicowy opis zagadnień wchodzących w skład osiągnięcia, jednakże jest on dość chaotyczny, bez podziału na rozdziały czy podrozdziały, które opisywałyby w sposób logiczny najważniejsze osiągnięcia i wyniki badań zamieszczonych w cyklu publikacji. Brak jest również przedstawienia aktualnego stanu wiedzy omawianej tematyki i skonfrontowanie jej z osiągnięciami Habilitantki. Zdaniem recenzenta jest to słaby punkt całej dokumentacji, na który należy zwrócić uwagę pomimo, że cykl 11 publikacji stanowi solidne podstawy do ubiegania się o stopień naukowy doktora habilitowanego.

Analizując przedstawione dokumenty, stwierdzam, że głównym celem jednotematycznego cyklu publikacji, będącego podstawą niniejszego osiągnięcia habilitacyjnego było opracowanie nowych, głęboko eutektycznych mieszanin (DES) dla zastosowań w przetwórstwie skrobi, które bazują na kombinacji składników, z których jeden jest akceptorem (HBA), a drugi donorem wiązania wodorowego (HBD). Nadrzędnym celem przyświecającym opracowywanym DES było uzyskanie ich na bazie prostych i nietoksycznych związków pochodzenia naturalnego, takich jak poliole, cukry lub kwasy karboksylowe, które z powodzeniem mogłyby zastąpić stosowane powszechnie związki do termoplastyfikacji skrobi bazujące na glicerolu, wodzie i moczniku, jak również formamidzie, glikolu lub cieczach jonowych. Każde z wymienionych plastyfikatorów wykazuje pewne wady, związane zarówno z retrogradacją skrobi, prowadząc do kruchości materiału, jak i z ich działaniem toksycznym, czy wysoką ceną. Alternatywą mogą być ciecz głęboko eutektyczne, które dobrać można w taki sposób, aby oprócz braku toksyczności cechowały się występowaniem w fazie ciekłej, w temperaturze pokojowej, dając możliwość modyfikacji skrobi, a tym samym zwiększyć możliwości przetwórcze tych polimerów np. na drodze wyłaczania. Chodzi tutaj głównie o termoplastyfikację skrobi, która w takiej postaci może być bezpośrednio przetwarzana na biodegradowalne i bezpieczne dla środowiska wyroby, takie jak jednorazowe sztuce, opakowania czy agrotworzywa. Ważnym osiągnięciem Habilitantki jest wytworzenie DES jako układów wielofunkcyjnych, działających z jednej strony jako plastyfikatory, ale także jako środki sieciujące podwyższające właściwości mechaniczne wyrobów oraz środki zwiększające adhezję wybranej fazy modyfikującej do osnowy TPS, zwiększając tym samym właściwości mechaniczne otrzymanych na ich bazie kompozytów.

Omówienie najważniejszych wyników przez Habilitantkę zostaje poprzedzone, krótkim wstępem, w którym zwraca uwagę na problem poszukiwania w pełni biodegradowalnych polimerów pochodzenia naturalnego, które mogłyby zastąpić stosowane do tej pory wyroby polimerowe, nie spełniające wymagań dyrektywy SUP z 2019, dotyczącej ograniczenia wpływu niektórych produktów z tworzyw sztucznych na środowisko. W myśl zapisom wyżej wspomianej dyrektywy, w części wprowadzenia Habilitantka podkreśla znaczenie polimeru naturalnego jakim jest skrobia, mogącego stanowić alternatywę dla obecnie stosowanych w tym obszarze poliestrów, pod warunkiem jej odpowiedniego przygotowania. Jak wskazuje Autorka habilitacji to właśnie mieszaniny głęboko eutektyczne mogą stanowić tanie, nietoksyczne i łatwe w przygotowaniu układy pozwalające na przygotowanie skrobi do procesów przetwórczych. Jak podkreśla Habilitantka, pomimo, że do otrzymywania DES zastosować można nietoksyczne i łatwo dostępne komponenty, jednak jak do tej pory w Polsce nie prowadzono szerszych badań nad ich przemysłowym wykorzystaniem, a ich zastosowanie zarówno w inżynierii materiałowej, biotechnologii, elektrochemii czy nanotechnologii wydaje się szerokie.

Analizując poszczególne pozycje literaturowe wchodzące w skład cyklu publikacji powiązanych tematycznie, w pierwszej z opublikowanej w 2016 roku [A10], jako wynik prac

prorowadzonych w ramach projektu stypendialnego Visby Scholarship realizowanego na Uniwersytecie w Karlstad, przygotowano dwu- i trójskładnikowe mieszaniny głęboko eutektycznych (DES) i zbadano ich potencjał jako plastyfikatorów skrobi. Folie skrobiowe/DES przygotowano metodą wylewania z kleiku bądź roztworu. Zmierzono ich właściwości mechaniczne, współczynniki przenikania pary wodnej i tlenu, jak również dodatkowo ką t zwilżania i określono sorpcję wilgoci na foliach. Przeanalizowano 11 DES na bazie komponentów takich jak chlorek choliny (CC), cytrynian choliny (CCit), mocznik (U), glicerol (G) i sorbitol (S) o różnych stosunkach molowych. Mieszaniny eutektyczne poddano analizie DSC oraz ocenie wizualnej. Badaniu poddano zarówno natywną skrobię ziemniaczaną jak i hydroksypropylowaną skrobię utlenioną (HOPS) z popularnymi plastyfikatorami (np. polioli, mocznikiem) i otrzymanymi DES. Ponadto porównano wpływ trzech metod wprowadzania DES i stężenia plastyfikatora na właściwości folii. Folie uzyskane z HOPS przygotowano dwoma metodami: jako próbki nieutwardzone i utwardzone. Niektóre DES zawierające anion cytrynianowy wykazywały zdolność sieciowania matrycy polisacharydowej. Nieutwardzone folie HOPS/DES wykazywały korzystniejsze właściwości mechaniczne i barierowe niż ich utwardzone odpowiedniki. Próbkki przygotowane z niemodyfikowanej skrobi ziemniaczanej charakteryzowały się wyższymi właściwościami mechanicznymi i barierowymi niż folie wykonane z HOPS. Z kole nie rozpuszczalne w wodzie pochodne skrobi, zarówno przez obecność grup hydrofilowych, jak i amorficznej postaci ulegają całkowitej solwatacji. W przypadku TPS najlepszymi właściwościami mechanicznymi i barierowymi charakteryzowały się filmy plastyfikowane mieszaninami na bazie CCit i S. Wpływ CCit na wzrost parametrów mechanicznych może wynikać z częściowego sieciowania polisacharydów za pomocą anionu cytrynianowego. Sorbitol, z kolei dzięki obecności części grup hydroksyloowych tworzy więcej wiązań wodorowych z skrobią. Plastyfikatory DES wprowadzane były do skrobi w różny sposób, ale najlepsze właściwości mechaniczne i barierowe uzyskano dla filmów, gdzie DES były wprowadzane oddzielnie.

Celem kolejnej publikacji [A11] była modyfikacja skrobi ziemniaczanej i skrobi wysokoamylozowanej Hylon VII za pomocą DES na bazie imidazolu (IM) jako ośrodka dobrze rozpuszczającego i uplastyczniającego skrobię. Pomysł na zastosowanie DES na bazie imidazolu, wynikał z faktu znalezienia alternatywny dla imidazolinowych cieczy jonowych, których zastosowanie na skale przemysłową jest nieopłacalne ze względu na cenę. Jak podkreśla Habilitantka otrzymywanie filmów skrobiowych wymaga dużej ilości rozpuszczalnika i nakładów energetycznych związanych z suszeniem, dlatego też dalszym celem prowadzonych prace było przygotowanie skrobi do przetwarzania jej metodami stosowanymi na skale przemysłową tj. termoformowanie, wytłaczanie, wytłaczanie z rozdmuchem czy wytrysk. Oprócz samego IM do przygotowania dwuskładnikowych DES Habilitantka stosowała chlorek choliny (CC), glicerol (G) lub kwasy karboksylowe (cytrynowy lub jabłkowy). Badano wpływ zawartości wody w skrobi na procesy rozpuszczania i uplastyczniania polimerów. Rozpuszczanie i żelowanie skrobi w DES śledzono za pomocą DSC i laserowej mikroskopii skaningowej. Przedmieszki skrobi z CC:IM oraz G:IM poddano badaniom reologicznym, które wykazały, że jej kondycjonowanie wpływa na profil reologiczny. Przedmieszki badane zaraz po przygotowaniu oraz otrzymane z suchej skrobi wykazywały spadek lepkości z minimum przy temperaturze ok. 60°C, natomiast układy skrobi z 15% udziałem wagowym wilgoci, kondycjonowane przez dobę odznaczały się nieznacznymi zmianami lepkości w czasie, co według Habilitantki świadczy o ujednoczeniu układu i wzajemnym oddziaływaniu skrobi z DES i wilgocią. Tym samym Habilitantka udowodniła, że wilgotność w skrobi działa jak koplastyfikator w obecności pozostałych modyfikatorów. Na podstawie analizy XRD Habilitantka wykazała znaczny wzrost stopnia amorfizacji skrobi w obecności DES podczas grzania co świadczy o wysokim potencjale plastyfikującym DES na bazie imidazolu. Podsumowując, Habilitantka udowodniła, że DES na bazie imidazolu mogą

być efektywnymi modyfikatorami do otrzymywania termoplastycznej skrobi metodami bezropuszczalnikowymi jak wytłaczanie.

Celem kolejnej publikacji [A9] było wykazanie, że poprawę właściwości mechanicznych i barierowych można uzyskać nie tylko poprzez dodatek środków sieciujących, ale także wprowadzając wypełniacze organiczne. W tej pracy po raz pierwszy zadbano wpływ napelniacza w postaci glinokrzemianów warstwowych, celulozy mikrokrystalicznej oraz taniny na właściwości TPS oraz HOPS plastyfikowanych DES (CC:G oraz CCit:U:G dla skrobi oraz CCit:U:G dla HOPS). Filmy kompozytowe poddano ocenie właściwości mechanicznych i barierowych, z kolei wzajemne interakcje między matrycą polisacharydową, plastyfikatorem i dodatkiem badano za pomocą spektroskopii FTIR. W przypadku folii TPS/CCit:U:G po wprowadzeniu dodatków uzyskano poprawę właściwości mechanicznych i barierowych, podczas gdy dla TPS/CC:G zaobserwowano jedynie nieznaczny spadek współczynnika przepuszczalności pary wodnej, bez znaczącej poprawy właściwości mechanicznych. Ponadto wyniki badań mechanicznych, widma FTIR oraz wartości współczynnika przepuszczalności tlenu wykazały, że glinokrzemiany oddziaływały ze składnikami plastyfikatorów, utrudniając w ten sposób reakcje sieciowania między plastyfikatorem i skrobią, dlatego przy tym napelniaczu uzyskano niewielki wzrost wytrzymałości na rozciąganie.

Kolejna praca [A2], według recenzenta stanowi jedną z najbardziej kluczowych prac wchodzących w skład dorobku Habilitantki, potwierdzającą jej znaczny wkład w rozwój mieszanin głęboko eutektycznych stosowanych do obróbki skrobi. W pracy tej Habilitantka wykonała kompleksowe badania porównujące aktywność DES na bazie mocznika (U), polioli (glicerol (G) i sorbitol (S)), oraz cukrów prostych (glukoza (Glu), fruktoza (Fru)), jako rozpuszczalnika i plastyfikatora dla obróbki skrobi ziemniaczanej. Spośród badanych DES, mieszaniny mocznik i glicerol wykazują zdolność do rozpuszczania skrobi, co zostało potwierdzone obserwacjami mikroskopowymi i analizą DSC. Habilitantka wykazała również skuteczność uplastyczniania skrobi termoplastycznej z wykorzystaniem wszystkich badanych DES, co potwierdzono za pomocą analizy DMTA, XRD, TGA i FTIR oraz testów mechanicznych próbek TPS otrzymanych metodą termoformowania na gorąco. Choć wszystkie badane DES były w stanie skutecznie plastyfikować skrobię, najbardziej elastyczne folie uzyskane były z zastosowaniem mieszaniny mocznika i glicerolu: największe wydłużenie przy zerwaniu przekraczało 200%. Analiza XRD potwierdziła także wysoką amorfizację skrobi z wykorzystaniem DES na bazie mocznika po termoformowaniu. Ponadto wprowadzenie mocznika w postaci DES zahamowało jego rekrytalizację w matrycy polisacharydowej.

Podobnie jak praca [A2] również jednoautorska publikacja [A3], zdaniem recenzenta jest istotna ze względu na wkład jaki wnosi w rozwój tematyki modyfikacji skrobi za pomocą mieszanin DES. W pracy tej Habilitantka przedstawiła szczegółowe badania porównujące aktywność DES (w tym DES uzyskanych we wcześniejszej pracy [A11]) do konwencjonalnego plastyfikatora w postaci glicerolu oraz molekularnych cieczy jonowych (IL) na zmiany zachodzące w skrobi podczas przetwarzania (rozpuszczanie i uplastycznianie poprzez termoformowanie). W pracy tej Habilitantka również na podstawie przeglądu literaturowego rozróżniła stosowane media na rozpuszczające i nierozpuszczające skrobię. Badania układów z DES rozszerzyła o badanie wpływu anionu soli choliny (chlorkowego, octanowego, mleczanowego) w układzie z mocznikiem oraz porównanie rodzaju związku amoniowego (chlorku choliny i betainy) w układzie z glicerolem. DES na bazie mocznika i IL wykazywały zdolność rozpuszczania skrobi (potwierdzone obserwacjami mikroskopowymi i DSC). Zdolność plastyfikacyjną badano na podstawie charakterystyki reologicznej przedmieszek skrobia/medium oraz testów mechanicznych, jak również analizy DMA, XRD i FTIR skrobi termoplastycznej (TPS). Wyniki reometrii dla przedmieszek skrobia/medium wykazały, że DES i IL tworzyły pasty o niższej lepkości niż te z konwencjonalnym plastyfikatorem. Wartości lepkości wzrastały w kolejności: IL < rozpuszczalny DES < nierozpuszczalny DES < G.

Parametr ten jest istotnym czynnikiem dla dalszego przetwarzania TPS m.in. metodą ekstruzji, gdzie niższa lepkość pasty może ułatwić przetwarzanie skrobi. Habilitantka, wykazała, że mechanizm plastyfikacji z zastosowaniem rozpuszczającego skrobię DES i IL polega na częściowym rozpuszczaniu ziaren skrobi podczas termoformowania, potwierdzonych badaniami mechanicznymi, analizą DMA i XRD. DES rozpuszczające skrobię doprowadziło do powstania materiałów TPS o niższej wytrzymałości na rozciąganie, ale znacznie wyższym wydłużeniu przy zerwaniu i stopniu amorfizacji niż TPS na bazie nierozpuszczalnych DES i G. Habilitantka wykazała, że rozpuszczające skrobię DES ma podobne właściwości jak IL. Wyniki i analizy te doprowadziły Habilitantkę do ciekawych z punktu widzenia przetwórstwa skrobi wniosków, a mianowicie, że DES mogą skutecznie rozpuszczać i/lub uplastyczniać skrobię, a dzięki podobnemu zachowaniu do cieczy jonowych mogą je zastąpić jako tańszą, bardziej przyjazną dla środowiska alternatywę bez obniżania stabilności termicznej TPS, jaką wykazują właśnie cieczy jonowe.

W publikacji [A7] rozszerzono badania nad DES jako plastyfikatorami o badanie ich dodatkowej funkcjonalności, wybierając w tym celu do sporządzenia mieszaniny soli choliny z anionami polikwasów karboksylowych: winianowym lub cytrynianowym z glicerolem w różnych stosunkach molowych (1:12 – 1:2). Tutaj celem było sprawdzenie czy cytrynian choliny, podobnie jak kwas cytrynowy wykazuje zdolność do sieciowania skrobi. Wyniki pokazały, że cytrynian choliny ma zdolność do podsieciowania skrobi przy jednoczesnym zwiększeniu mobilności łańcucha w porównaniu do samego glicerolu, z kolei winian choliny jedynie ma zdolność do plastyfikacji skrobi bez jej sieciowania. Dodatkowo Habilitantka wykazała, że dzięki związaniu się anionu cytrynianowego z TPS znacznie zmniejszyła się higroskopijność materiału i tendencja do wypacania się plastyfikatora z matrycy w warunkach podwyższonej wilgotności w porównaniu z układem chlorek choliny:glicerol.

Kolejne trzy pozycje literaturowe, a mianowicie [A4, A5 i A8] dotyczą próby zaadoptowania wyselekcjonowanych na podstawie wcześniejszych prac, DES o aktywności plastyfikującej skrobię do przetwarzania jej metodą wytłaczania na wytłaczarce dwuślimakowej współbieżnej. W pierwszej z nich Habilitantka przygotowała 9 mieszanin eutektycznych na bazie alkoholi cukrowych i przetestowała je jako plastyfikatory skrobi. Warty podkreślenia jest fakt, że jak do tej pory w zasadzie w literaturze znane są jedynie jako plastyfikatory polialkohole bazujące na glicerolu i sorbitolu, z kolei w pracy Habilitantka podjęła się próby przebadania DES typu polioliol/polioliol, chlorek choliny/polioliol lub betaina/polioliol. W pierwszej kolejności Autorka przygotowała folie na bazie przedmieszek skrobia/DES metodą termoformowania. Na podstawie oceny wizualnej i właściwości mechanicznych otrzymanych filmów TPS wybrała jedną ciecz eutektyczną na bazie CC:S o stosunku komponentów 1:2 do przetwarzania skrobi metodą wytłaczania. Wytłaczanie prowadziło do uzyskania folii o lepszych właściwościach mechanicznych niż te uzyskane metodą termoformowania. Maksymalna wartość wytrzymałości folii ekstrudowanych wynosi ok. 10 MPa, ϵ do 52% oraz moduł Young na poziomie 616 MPa. Wszystkie stosowane w pracy techniki badawcze (testy mechaniczne, XRD, DMA i FTIR) wykazały, że DES oparty na sorbitolu oddziałuje silniej z łańcuchami polimerów niż glicerol, prowadząc do lepszych właściwości mechanicznych i zahamowania tendencji do rekrystalizacji skrobi po roku od wytworzenia. Jak wykazała Habilitantka, zastosowanie DES na bazie polialkoholi pozwala na tworzenie materiałów TPS o lepszych właściwościach mechanicznych i niższej higroskopijności niż TPS plastyfikowany wyłącznie polioliolami. Na tej podstawie, Habilitantka wyciągnęła wniosek, że ze względu na nietoksyczny charakter komponentów DES, materiały te mogą być stosowane w opakowaniach do żywności, czy nawet jako folie jadalne.

W pracy [A5] przedstawiała wpływ kolejnego plastyfikatora tym razem na bazie cukrów tj. glukozy, fruktozy lub sacharozy z glicerolem, które w pracy nazwano mieszaninami o niskotemperaturowej przemianie (LTTM). Jak twierdzi Habilitantka, jest to pierwsze

doniesienie o mieszaninach cukrów i glicerolu sklasyfikowanych jako LTTM, jako plastyfikatorów dla skrobi. LTTM na bazie cukrów wykazywał dobrą aktywność plastyfikującą, prowadząc do uzyskania przezroczystych i elastycznych folii TPS. Habilitantka wykazała, że w przypadku dodania składników plastyfikujących LTTM w postaci ciekłej, produkty końcowe wykazują nie tylko wyższą wytrzymałość na rozciągania oraz moduł Younga, ale także wyższe wydłużenie przy zerwaniu w porównaniu z foliami TPS modyfikowanymi składnikami plastyfikującymi dodanymi oddzielnie lub plastyfikowanymi wyłącznie glicerolem. Wyniki te wskazują, że LTTM mogą być skutecznie stosowane do uplastyczniania skrobi metodami wytłaczania.

Kolejne dwie publikacje [A6] i [A8] dotyczą otrzymywania materiałów kompozytowych, gdzie fazą modyfikującą jest włókno drzewne (WD) [A6] i montmorylonit (MMT) [A8], a z kolei matrycę stanowi skrobia modyfikowana za pomocą DES. Nadrzędnym celem jaki postawiła sobie w tych pracach Habilitantka było określenie wzajemnej interakcji pomiędzy polimerem, plastyfikatorem i fazą modyfikującą (TPS/DES/WD lub PTS/DES/MMT). W pracach tych wykazano, że wybrane DES mają zdolność do delignifikacji włókna drzewnego, przy jednoczesnej zdolności do plastyfikacji skrobi. W tym celu wybrano trzy rodzaje DES na bazie CC:U (1:2), CC:G (1:2) oraz G:IM (1:1), które w temperaturze pokojowej występują w stanie ciekłym. Każdy z wyselekcjonowanych DES spowodowała ekstrakcję ligniny z WD do osnowy podczas procesu termoplastyfikacji. Najbardziej skutecznym DES okazał się G:IM (1:1), dla którego obrazowanie SEM uwidocznilo, że powierzchni włókien jest rozwłókniona i poszarpana, a z kolei analiza FTIR wykazała, że do osnowy prócz skrobi uwalniana jest jeszcze hemiceluloza. Najwyższy udział fazy wzmacniającej w TPS przy zachowaniu wysokiego stopnia plastyfikacji wynosił 41,5% wag. względem skrobi i dla tego kompozytu uzyskano również najwyższe parametry mechaniczne. Ciekawą obserwacją Habilitantki było wykazanie wpływu DEC na modyfikację powierzchni włókien, prowadzącą do wzrostu stopnia adhezji na granicy faz włókno-osnowa, a tym samym na wzrost wytrzymałości uzyskanych biokompozytów. Według Habilitantki elementem nowości jest również przedstawienie po raz pierwszy w literaturze wyników badań zwilżalności kompozytów na bazie skrobi, DES i włókna drzewnego, potwierdzającego hydrofobowy charakter materiału. Podsumowując, w prezentowanej pracy po raz pierwszy zastosowano DES na bazie polialkoholi do uplastycznienia TPS metodami topienia na gorąco. Metodyka przetwarzania biokompozytu TPS obejmuje dwa etapy: wstępne rozdrobnienie składników oraz termoformowanie z jednoczesną modyfikacją powierzchni włókna.

Kolejny artykuł [A8] dotyczy otrzymywania kompozytów TPS uplastycznionej DES na bazie CC:IM (3:7) oraz CC:U (1:2) i montmorylonitem interkalowanym mocznikiem (UM). Jak deklaruje Habilitantka taki układ otrzymywany metodą wytłaczania i termoformowania został w pracy scharakteryzowany po raz pierwszy. Wprowadzenie UM do układu TPS/DES zaowocowało istotnym spadkiem lepkości stopu polimeru w zakresie temperatur przetwórstwa (120–140°C), szczególnie dla kompozytów z CC:IM. Obecność UM w kompozytach TPS spowodowała spadek przewodności cieplnej w porównaniu do TPS bez jego udziału. Z kolei krzywe reologiczne wykazały, że wprowadzenie UM do TPS obniża lepkość stopu w układzie. Głównym wnioskiem wypływającym z przeprowadzonych badań jest to, że opracowane tłoczywa na bazie TPS/montmorylonit mogą służyć jako baza do produkcji biokompozytów za pomocą technik przetwarzania w stanie stopionym w celu uzyskania folii, wyrobów formowanych wtryskowo czy pianek głównie do celów pakowania żywności, ale także do niektórych innych zastosowań technicznych.

W ostatniej z przedstawionych w osiągnięciu publikacji [A1] przygotowano układ bazujący na skrobi, trójskładnikowym DES na bazie mocznika/rezorcyny i chlorku choliny (URCC) w stosunku molowym 2:1:1 oraz ligninie, jako przyjazna dla środowiska alternatywa dla dotychczas stosowanych tworzyw w rolnictwie. Układ taki został po raz pierwszy

przebadanych i opublikowany przez Habilitantkę. Dzięki wprowadzeniu do skrobi ligniny w postaci rozpuszczonej zmieszanej z DES, cały układ łatwo poddawał się obróbce metodą ekstruzji i termoformowania. Co warto podkreślić TPS plastyfikowany trójskładnikową mieszaniną DEC, miał lepsze właściwości mechaniczne niż TPS z jednym z najpopularniejszych dwuskładnikowych DES bazującym na CC/U. Ponadto dodatek rezorcyny nadał układom właściwości barierowe wobec promieniowania UV. Habilitantka wykazała, również, że mimo iż lignina była rozpuszczona przed dodaniem do skrobi, jej obecność wpływała na wzrost parametrów mechanicznych TPS, tj. wytrzymałości na rozciąganie i moduły Younga. Dzięki obecności mocznika w plastyfikatorach, uzyskane materiały TPS mogą być stosowane w rolnictwie oraz ogrodnictwie jako funkcjonalne tworzywa sztuczne przyjazne dla środowiska. Inne analizy wykazały również, że materiały TPS/DES i TPS/DES+L charakteryzują się pewnymi właściwościami ognioodpornymi, co jest istotne tam, gdzie praktykowane jest np. wypalanie traw, co może ograniczyć rozprzestrzenianie się pożarów.

Analizując wszystkie pozycje przedstawionego osiągnięcia naukowego, Habilitantka jawi się jako przede wszystkim specjalistka od otrzymywania mieszanin głęboko eutektycznych i zastosowania ich w modyfikacji właściwości użytkowych skrobi, w kierunku możliwości ich przetwarzania metodami powszechnie stosowanymi w przemyśle materiałów polimerowych, jak wtrysk, wytłaczanie i termoformowanie. Syntezowane przez Habilitantkę dwu i trójskładnikowe DES są bezpieczne dla środowiska, a także mogą działać na modyfikowaną skrobię wielokierunkowo tj. jako plastyfikatory, środki sieciujące, środki modyfikujące fazy lignocelulozowe, a także środki zwiększające rozwinięcie powierzchni fazy wzmacniającej w kompozytach na bazie skrobi, podnosząc adhezję na granicy faz osnowa-wzmocnienie. Do oceny syntezowanych przez siebie DES oraz przedmieszki skrobi z DES Habilitantka stosuje głównie metody spektroskopowe, jak spektroskopię w podczerwieni z transformatą Fouriera (FTIR), badania lepkościowe, czy metody analizy termicznej DSC i TGA. Do oceny przetworzonych materiałów skrobiowych TPS/DES wykorzystuje badania właściwości termicznych DSC, TGA, mechanicznych, termiczno-mechanicznych (DMTA), sorpcyjnych jak pęcznienie w wodzie, podatność na rekrytalizację czy też analizę zmian strukturalnych przy wykorzystaniu XRD, jak również badania zwilżalności metodą siedzącej kropli.

Zatem do najważniejszych osiągnięć Habilitantki, przedstawionych w rozprawie, należy zaliczyć:

- Otrzymywanie i charakterystyka serii dwu i trójskładnikowych głęboko eutektycznych mieszanin (DES), które nie były wcześniej opisane w literaturze, ani stosowane do modyfikacji skrobi.
- Wielofunkcyjność otrzymanych DES, służących zarówno jako rozpuszczalniki, plastyfikatory czy środki sieciujące względem skrobi.
- Wykazanie, że DES na bazie mocznika ma działanie podobne do cieczy jonowych, przy jednoczesnym wykazaniu wyższej stabilności termicznej układów na bazie skrobi i DES.
- Otrzymanie kompozytów biodegradowalnych na bazie skrobi i DES, gdzie ciecz eutektyczne spełniają rolę zarówno plastyfikatora jak i modyfikatora powierzchni włókien pochodzenia lignocelulozowego, pozwalając na zwiększenie adhezji pomiędzy fazami w kompozycie.
- Możliwość wprowadzenia do układów TPS/DES większego udziału włóknistej fazy wzmacniającej, jak i rozpuszczonej ligniny ułatwiającej przetwarzanie TPS.
- Otrzymanie kompozytów TPS/DES i montmorylonit o dobrych właściwościach przetwórczych i uniepalniających.
- Możliwość doboru składowych DES stosowanych do modyfikacji skrobi w taki sposób, że otrzymane na ich bazie materiały mogą być stosowane w różnych gałęziach przemysłu.

- Wykazanie, że niektóre rodzaje DES wpływają na wzrost parametrów mechanicznych w porównaniu do TPS otrzymanych z zastosowaniem konwencjonalnych plastyfikatorów.

Podsumowując stwierdzam, że uzyskane osiągnięcia dr inż. Magdaleny Zdanowicz będące cyklem 11 publikacji powiązanych tematycznie, stanowią znaczny wkład w rozwój dyscypliny naukowej – inżynieria materiałowa, w szczególności, jeśli chodzi o otrzymywanie i duży wachlarz możliwości modyfikacji samych DES, jak również ich szerokie zastosowanie w kierunku modyfikacji polimerów polisacharydowych, a dokładnie skrobi pod kątem przetwórczym, jak i nadającym jej wiele cech użytkowych. Powoduje to, że układy skrobia/DES mogą być stosowane na szeroką skalę w różnych gałęziach przemysłu, w tym spożywczym, opakowaniowym, rolniczym czy ogrodnictwym. Podkreślić należy również, że uzyskane przez Habilitantkę materiały TPS/DES spełniają wymagania zarówno pod względem ochrony środowiska jak i zdrowia człowieka. Biorąc po uwagę powyższe, uznaję, że został spełniony wymóg określony w art. 219 ust. 1 pkt 2, Ustawy Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce.

3. Ocena działalności naukowej, dydaktycznej, organizacyjnej oraz popularyzującej naukę Habilitantki

Pani dr inż. Magdalena Zdanowicz przedstawiła dorobek naukowy, zdecydowanie wystarczający dla dokonania pozytywnej oceny. Na dorobek Habilitantki składa się w sumie 24 publikacje (w tym 17 po uzyskaniu stopnia doktora), wszystkie zamieszczone w czasopismach z listy Journal Citation Reports, sklasyfikowanych według źródła Scopus, głównie do dziedziny inżynieria materiałowa, ale także chemiczna, biomedyczna i nauki chemiczne. W 13 artykułach Habilitantka jest pierwszym autorem. Przedstawiony dorobek ma wysoką wartość merytoryczną i dotyczy głównie badań otrzymywania mieszanin głęboko eutektycznych i modyfikacji za ich pomocą skrobi, pod kątem jej przetwórstwa na wyroby polimerowe i kompozytowe technikami powszechnie stosowanymi w skali przemysłowej. Otrzymane wyroby są bezpieczne dla środowiska i dedykowane dla różnych dziedzin przemysłu. Część publikacji jest efektem współprac z naukowcami z jednostek krajowych oraz dwóch publikacji stworzonych we współpracy z międzynarodowym ośrodkiem naukowym tj. Uniwersytecie w Karlstad w Szwecji.

Dorobek naukowy Kandydatki jest bardzo dobrze cytowany – 667 cytowań wg bazy Scopus (bez autocytowań, na dzień 13.09.2022). Z kolei na dzień 20.04.2023 liczba cytowań bez autocytowań wg bazy Scopus jeszcze znacznie się zwiększyła i wynosi 793. W okresie po doktoracie Kandydatka powiększył swój dorobek naukowy, o czym świadczy liczba publikacji (17 pozycji) jak i pośrednio liczba cytowań. Podobnie indeks Hirscha (h-index) Habilitantki jest imponujący i na dzień 13.09.2022 wynosił 14, z kolei na dzień 20.04.2023 wynosi 18 i od doktoratu wzrósł aż o 12 punktów. Sumaryczny impact factor dla wszystkich publikacji wynosi 101,064. Z kolei suma punktów MEiN jest również bardzo wysoka i wynosi 1775. Nie ma wątpliwości, że wzrost dorobku naukowego Habilitantki po doktoracie w stosunku do dorobku przed doktoratem jest znaczący. W tym miejscu należy podkreślić również współautorstwo Habilitantki w 6 patentach i 3 zgłoszeniach patentowych.

Pani Doktor prezentował wyniki swoich badań na konferencjach o zasięgu międzynarodowym i krajowym, w tym w postaci 20 plakatów i wystąpień ustnych (w autoreferacie wymienia 3 wygłoszone referaty, co na tle pozostałych osiągnięć jest raczej wynikiem średnim).

W ramach działalności naukowej Habilitantka brał udział łącznie w 13 projektach badawczych, o zasięgu krajowym, regionalnym oraz wewnątrzuczelnianym

i 1 realizowanym ramach programu stypendialnego typu PostDock w których była głównie wykonawcą. W trzech z nich, z kolei pełniła funkcję kierownika projektu.

Reasumując cały publikowany dorobek Habilitantki jest merytorycznie istotny, nowatorski, zróżnicowany, był dobrze opublikowany i związku z tym jest często cytowany, co uzasadnia stwierdzenie, że dostatecznie opanowała ona nowoczesny warsztat naukowy, co umożliwi samodzielne prowadzenie badań w dyscyplinie inżynieria materiałowa, a także kierowanie projektami badawczymi.

Aktywność dydaktyczna i organizacyjna Pani dr inż. Magdaleny Zdanowicz obejmuje prowadzenie regularnych zajęć laboratoryjnych na kierunku Technologia Żywności i Żywienia Człowieka z przedmiotów: Opakowania do żywności i systemy pakujące, Nowoczesne opakowania do żywności, Chemia żywności, Enzymologia czy Nowoczesne technologie i techniki produkcji dodatków funkcjonalnych do żywności, jak również wybranych zajęć na kierunku Mikrobiologia i Uprawa Winorośli i Winiarstwo. Jest promotorką jednej pracy magisterskiej i recenzentką 3 prac dyplomowych na rodzimym kierunku. Habilitantka deklaruje również działalność promującą ZUT w Szczecinie, jak udział w Noccy Naukowców, prowadzenie warsztatów dla dzieci oraz udzielenie w sumie 4 wywiadów na temat tworzyw biodegradowalnych.

Habilitantka wykazuje przeprowadzenie prawie 60 recenzji publikacji dla różnych wydawnictw w tym dla Elsevier, Wiley, ACS czy MDPI. Była członkiem komitetu organizacyjnego krajowych konferencji naukowych i seminarium naukowego. Jest również posiadaczką licznych nagród i wyróżnień w tym: dwóch Nagród Rektora ZUT za ponadprzeciętną aktywność naukową, oraz wybitne osiągnięcia naukowe, Stypendium Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego dla młodych naukowców, wyróżnienia w konkursie Eureka za sposób otrzymywania biodegradowalnej folii oraz nagrody czasopisma Biomacromolecules za poster na konferencji w Tokio. Dużym osiągnięciem Naukowca jest również znalezienie się wśród 100 kobiet roku 2020 magazynu Forbes oraz na liście TOP 2% czasopisma Elsevier za 2020 rok.

Habilitantka deklaruje współpracę z krajowymi jednostkami naukowymi takimi jak Politechnika Poznańska, Warszawska, Bydgoska, Instytut Fizyki Molekularnej PAN oraz Akademia Górniczo-Hutniczej w Krakowie. Warto również mocno podkreślić Jej działalność w sektorze gospodarczym, realizując badania dla przemysłu w tym badania mechaniczne, badania przetwórstwa PLA, ocenę właściwości barierowych, badania prób rozdmuch folii z recyklatu, próby wytłaczania skrobi modyfikowanej, analizę polimerów za pomocą spektroskopii w podczerwieni czy regranulację polimerów (PLA, PE) i próby ich wytłaczania.

4. Wnioski końcowe

Recenzja obejmuje ocenę osiągnięć naukowych, zgodnie z dyspozycją art. 221 ust. 8 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 roku - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce.

Prowadzone przez Habilitantkę badania dotyczą innowacyjnych rozwiązań materiałowych i technologicznych z wykorzystaniem nowych rodzajów komponentów funkcjonalnych opartych na DES jako modyfikatorów skrobi w celu opracowaniem technologii jej przetwórstwa. Wiele z zaproponowanych przez Habilitantkę rozwiązań ma charakter poznawczy i aplikacyjny. Mogą stanowić również bazę do wytwarzania nowego asortymentu wyrobów, mających zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu, będących jednocześnie biodegradowalnymi i przyjaznymi dla środowiska.

W konkluzji stwierdzam, że Pani dr inż. Magdalena Zdanowicz po uzyskaniu stopnia naukowego doktora prowadziła aktywną działalność naukowo-badawczą w obszarze inżynierii materiałowej, a Jej osiągnięcia naukowe stanowią znaczący wkład w rozwój tej dyscypliny. Posiada znaczny dorobek naukowy, jak również bardzo dobry dorobek dydaktyczny

i organizacyjny, co sprawia, że jest dojrzałym pracownikiem nauki i specjalistą w swojej dziedzinie. Umiejętności i kompetencje Habilitantki zostały ukształtowane poprzez udział w realizacji projektów naukowo-badawczych i współpracę z przemysłem. W trakcie ich realizacji Habilitantka zdobyła doświadczenie pozwalające na planowanie i określenie programu badań naukowych, umiejętność wykorzystania metod badawczych, analizy uzyskanych wyników czy też umiejętność kierowania zespołem.

Biorąc pod uwagę powyższe, stwierdzam, iż w mojej ocenie spełnione są wymagania określone w Ustawie z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce do nadania stopnia doktora habilitowanego nauk inżynieryjno-technicznych w dyscyplinie inżynieria materiałowa. Stawiam, zatem wniosek do Senatu Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie o dopuszczenie dr inż. Magdaleny Zdanowicz do dalszych etapów procesu habilitacji przewidzianych ustawą.



Aneta Frączek-Szczypta