

Prof. dr hab. inż. Janusz Datta
Politechnika Gdańska
Wydział Chemiczny
Katedra Technologii Polimerów

Gdańsk, 15.05.2023

Recenzja

w postępowaniu habilitacyjnym dr inż. Magdaleny Zdanowicz w oparciu o osiągnięcie naukowe stanowiące podstawę postępowania habilitacyjnego zatytułowanego: „Materiały skrobiowe modyfikowane cieczami głęboko eutektycznymi: otrzymywanie i charakteryzacja”

Pani dr inż. Magdalena Zdanowicz ukończyła studia magisterskie w roku 2011 i uzyskała tytuł zawodowy magistra inżyniera na podstawie obronionej pracy pt. *„Charakterystyka fizykochemiczna anionowych kopolimerów skrobiowych”* na kierunku Ochrona Środowiska w Zachodniopomorskim Uniwersytecie Technologicznym w Szczecinie, na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej, Instytutu Polimerów.

W tym samym roku, na tej Uczelni, rozpoczęła Studia Doktoranckie. W roku 2014 obroniła pracę doktorską pod tytułem: *„Karboksymetyloskrobia: Badania nad otrzymywaniem, właściwościami oraz materiałami z jej udziałem”*. Promotorem pracy był prof. dr hab. inż. Tadeusz Szychaj. Wyniki z pracy doktorskiej dr inż. M. Zdanowicz opublikowała w pięciu publikacjach czasopism należących do listy JCR oraz zaprezentowała na kilku konferencjach polskich i zagranicznych. Już podczas studiów doktoranckich, rozpoczęła badania: 1) semihydrofilowych soli amoniowych jako środków organofilizujących glinokrzemiany, 2) cieczy jonowych oraz 3) mieszanin głęboko eutektycznych, jako potencjalnych plastyfikatorów skrobi. W marcu 2015 r. rozpoczęła pracę zawodową obejmując stanowisko samodzielnego referenta technicznego w Zakładzie Materiałów Polimerowych Wydziału Technologii

i Inżynierii Chemicznej, gdzie między innymi kontynuowała, rozpoczęte podczas doktoratu, badania nad mieszaninami eutektycznymi.

We wrześniu 2015 wyjechała na półroczne stypendium naukowe do Uniwersytetu w Karlstad (Szwecja), podczas którego realizowała własny projekt badawczy pod opieką Dr Caisy Johansson, dotyczący otrzymywania i charakterystyki filmów skrobiowych otrzymywanych metodą wylewania i plastyfikowanych mieszaninami głęboko eutektycznymi. Efektem wykonanych prac były dwie publikacje wydrukowane w dobrym i bardzo dobrym czasopiśmie: *Starch (IF ok 2.7)* i *Carbohydrate polymers (IF>10)*. Po powrocie ze stażu, w okresie od lutego 2016 do czerwca 2019, była zatrudniona na stanowisku adiunkta naukowego i w tym czasie kierowała projektem NCN pt. „Mieszaniny głęboko eutektyczne jako nowe "zielone" plastyfikatory i rozpuszczalniki skrobi” (SONATA 9). Badania realizowała w Instytucie Polimerów na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej ZUT w Szczecinie. Wyniki z prac powstałych w projekcie, Kandydatka opublikowała w ośmiu publikacjach oraz zaprezentowała na dwóch konferencjach międzynarodowych oraz jednej krajowej. W maju 2019 rozpoczęła pracę jako asystent w Centrum Bioimmobilizacji i Innowacyjnych Materiałów Opakowaniowych (CBIMO) na Wydziale Nauk o Żywności i Rybactwa ZUT w Szczecinie, a w kwietniu 2021 awansowała na stanowisko adiunkta naukowo-dydaktycznego, na którym pracuje do dnia dzisiejszego. W swojej pracy zajmuje się badaniami przetwórstwa tworzyw sztucznych i materiałów kompozytowych technikami wytłaczania, wytłaczania z wylewaniem typu CAST, wytłaczania z rozdmuchiwaniami oraz termoformowania próżniowego oraz charakterystyką wytworzonych materiałów polimerowych. Prace te realizuje w ramach prac własnych jak i zleczanych przez przemysł. W autoreferacie wskazano 12 takich prac. Obecnie kieruje projektem badawczym uzyskanym w ramach konkursu TANGO V (NCBR), a także jest wykonawcą w projekcie GREEN-MAP (Horyzont 2020).

Ocena cyklu prac będących podstawą postępowania habilitacyjnego opublikowanych w latach 2016-2022.

Kandydatka wskazała, że w skład dorobku będącego przedmiotem postępowania habilitacyjnego wchodzi 11 artykułów naukowych oznaczonych w autoreferacie od A1 do A11 oraz dwóch projektów badawczych D1-1. „Mieszaniny głęboko eutektyczne jako nowe "zielone"

plastyfikatory i rozpuszczalniki skrobi” (SONATA 9, NCN, nr grantu: UMO-2015/17/D/ST8/01290 nr ZUT: 506-10-012-6361/6) (luty 2016 – czerwiec 2019) oraz D1-2. „Biodegradable starch-based films modified with novel plasticizers”, Stypendium The Swedish Institute Visby Scholarship Programme typu PostDoc odbyte na Uniwersytecie w Karlstad w Szwecji (wrzesień 2015 – luty 2016).

Jej udział w publikacjach naukowych wskazany w autoreferacie wynosi od 35 do 70%.

Celem podjętych przez Kandydatkę prac naukowych było zbadanie procesu modyfikacji skrobi przy użyciu mieszanin głęboko eutektycznych (DES) wcześniej nie stosowanych w takich pracach. DES to tanie, proste w przygotowaniu i nietoksyczne mieszaniny chemiczne utworzone z chlorku choliny i związków pochodzenia naturalnego, takich jak poliole, cukry lub kwasy karboksylowe. W swoich badaniach Kandydatka opracowała wielofunkcyjne DES: z chlorku choliny:mocznika, chlorku choliny:glicerolu oraz chlorku choliny:sorbitolu z przeznaczeniem na plastyfikatory i środki sieciujące materiały skrobiowe. W założeniu pracy, DES powinny podwyższać właściwości mechaniczne produktów, a dodatkowo posiadać potencjał do wykorzystania w praktyce przemysłowej np. do produkcji folii pochłaniających płyny, a także jako układy jadalne, lub pęczniejące w wodzie różne skrobie termoplastyczne (TPS). Według Kandydatki materiały tego typu mogłyby w przyszłości zostać wykorzystane w rolnictwie jako nośniki nawozów. Ale to tylko hipoteza Kandydatki, ponieważ w pracy nie wykazała jednoznacznie wykonanych prób potwierdzających taki pogląd. Dr inż. M. Zdanowicz zauważa, że DES mogą działać nie tylko jako plastyfikatory, ale także jako środki poprawiające adhezję wypełniacza dodanego do skrobi (powinno być napisane napelniacza) - w postaci włókna drzewnego do osnowy biopolimerowej.

Badane w pracy filmy skrobiowe można otrzymać metodą wylewania, która wymaga wcześniejszego rozklejenia ziaren skrobiowych, jak również metodą termoformowania przedmieszki skrobia:plastyfikator, a także jako wytłoczyna z wyciarki. Podczas wyjazdu zagranicznego do Uniwersytetu w Karlstad Kandydatka badała dwu- i trójkomponentowe DES i zastosowała je jako plastyfikatory natywnej skrobi ziemniaczanej oraz rozpuszczalnej na zimno pochodnej w postaci hydroksypropylowanej skrobi utlenionej (HOPS). Filmy skrobiowe otrzymane zostały poprzez wylewanie z kleiku lub wytworzono je roztworu. Przeprowadzone badania wykazały, że najwyższą stabilnością termiczną odznaczał się materiał polimerowy

wytworzony z użyciem DES (chlorek choliny:sorbitol (1:2)), który posiadał początkową temperaturę rozkładu ok. 222°C, a najniższą temperaturę rozkładu ok. 115°C zarejestrowano dla materiału do otrzymania którego użyto DES w postaci: cytrynianu choliny:mocznika (1:2). W pracy [A10] stwierdzono, że spośród badanych mieszanin tylko układy na bazie mocznika i soli choliny posiadały endotermiczny pik topnienia, a pozostałe próbki w których użyto DES wykazywały temperaturę zeszklenia (T_g) poniżej -40°C. Niestety nie podjęto tutaj głębokiej dyskusji i nie wytłumaczono w sposób jednoznaczny, dlaczego taka sytuacja zaistniała? Czyli, nie wyjaśniono jak działały składniki będące akceptorem lub donorem wiązania wodorowego w mieszaninach. Szkoda, że tego nie uczyniono, bo odbiór wyników badań byłby zdecydowanie korzystniejszy niż to przedstawiono. Generalnie mechanizm działania plastyfikatora polega na wnikananiu jego cząsteczek pomiędzy łańcuchy polimeru, co powoduje obniżenie sił międzycząsteczkowych, zwiększenie mobilności oraz zmniejszenie krystaliczności łańcuchów polimerowych. Nie wiadomo czy to potwierdzono w badaniach? Trudno jest się zorientować, gdyż nie ma takich informacji w autoreferacie. W kolejnej pracy Kandydatka zajęła się porównaniem wybranych właściwości dwóch typów skrobi TPS z HOPS, które zostały zmiękczone przy użyciu układów eutektycznych wzbogaconych w mocznik. To rozwiązanie miało na celu zapobiec krystalizacji mocznika i przyczynić się do osiągnięcia dobrych właściwości mechanicznych i barierowych materiałów skrobiowych. Badano także wpływ sposobu wprowadzania plastyfikatora na właściwości materiałów skrobiowych w których: (1) mieszaninę eutektyczną dodawano do układów przed rozklejeniem polisacharydu (2) każdy komponent DES był wprowadzany osobno, (3) DES wprowadzono po rozklejeniu polisacharydu. Najlepsze właściwości mechaniczne i barierowe posiadały filmy skrobiowe w których komponenty DES wprowadzono osobno. To jest jedynie stwierdzenie.

W pracy [A9] opisano nie badane wcześniej TPS modyfikowane DES z wypełniaczem jakim był: glinokrzemian warstwowy (montmorylonit sodu i wapnia), celuloza mikrokrystaliczna (20 μm) oraz tanina. Próby wykonano także z HOPS. Zarówno skrobia termoplastyczna jak i skrobia hydroksypropylowana poddawane były plastyfikacji przy pomocy mieszanin eutektycznych o różnym składzie. Wypełniacze najczęściej wprowadzano w ilości 5 cz.w. na 100 cz.wag. skrobi. Uważam, że Kandydatka w sposób nie uprawniony użyła sformułowania „wypełniacz” gdyż składnik ten nim nie był, ponieważ zastosowano go w niewielkich ilościach. Tutaj można mówić jedynie o modyfikatorze. Wypełniaczy używa się kilka lub nawet kilkadziesiąt razy więcej.

Wyniki pokazały, że uzyskano pewną poprawę wytrzymałości na rozciąganie (a nie jak napisano - wytrzymałości na zerwanie – bo to jest niepoprawny zapis). W pracy [A11] przygotowano DES na bazie imidazolu (IM) z chlorkiem choliny, glicerolem lub kwasami karboksylowymi (cytrynowym -CA, jabłkowym - MA). Właściwości termiczne DES zbadano za pomocą DSC. Właściwości plastyfikujące i rozpuszczające otrzymanych DES zbadano dla skrobi ziemniaczanej i wysokoamylozowej skrobi Hylon VII (zaw. amylozy ok. 70%). Kandydatka w autoreferacie stwierdza, że przejście w formę żelową skrobi ziemniaczanej może świadczyć o rozpuszczeniu się skrobi w DES, jednak aby to potwierdzić, wykluczając jednocześnie żelowanie polisacharydu, wykonała analizę DSC oraz skaningową mikroskopię laserową - LSM. Analiza wyników, w mojej ocenie, jest nieprzekonywująca i moim zdaniem pojawienie się żelu wskazuje raczej na podsieciowanie materiału. Badania porównujące aktywność DES, molekularnych cieczy jonowych oraz konwencjonalnego plastyfikatora – glicerolu (G) przedstawiono w pracy [A3]. Badania wykazały, że mieszaniny DES, zwłaszcza zawierające mocznik wykazują porównywalne działanie na skrobię jak molekularne ciecze jonowe (jako rozpuszczalniki i plastyfikatory), jednocześnie nie wywierając negatywnego wpływu na stabilność termiczną skrobi. W pracach [A4, A5 i A8] Kandydatka przedstawiła wyniki badań materiałów dla których stwierdzono efekt plastyfikacji skrobi. Próbkę formowano przy użyciu prasy ciśnieniowej, a następnie wybrane materiały przetwarzano na wyłaczarce dwuślimakowej. W pracy [A5] Kandydatka scharakteryzowała materiały: skrobia/cukier: glukoza, które poddała przetwarzaniu dwiema technikami. Jako plastyfikator zastosowała DES na bazie cukrów: glukozy, fruktozy lub sacharozy z glicerolem, sporządzonych w różnych stosunkach molowych. W kolejnych pracach Kandydatka postanowiła sprawdzić możliwość otrzymania „materiałów kompozytowych TPS/DES/wypełniacz i zbadanie wzajemnej interakcji między osnową, plastyfikatorem. Wyniki badań układów z wybranym napełniaczem organicznym i nieorganicznym przedstawiono w dwóch pracach dotyczących układów TPS/DES/włókno drzewne (WD) [A6] oraz PS/DES/montmorylonit [A8].

Według Autorki pracy dokonana analiza wytrzymałościowa, analiza DMTA oraz mikroskopowa wskazują na polepszoną adhezję włókna do osnowy wywołaną modyfikacją powierzchni włókna, „w efekcie czego tworzy się interfejs na zasadzie „zahaczania/zakotwienia” włókna o osnowę”. Dla mnie nie jest to wniosek zaskakujący w opisie. Wg mnie nie jest to dowód

bezpośredni. Potrzebna jest wiedza dotycząca sił adhezji. Co prawda przeprowadzono pomiary konta zwilżania, co było tutaj zasadne i to oceniam na plus.

Komentarz

Autoreferat czyta się bardzo trudno. Odnosi się przekonanie, że Kandydatka wykonywała poszczególne prace, bo ją ciekawiły, a nie wynikały z modelowania, a także planowania eksperymentów. Nie można z pracy odczytać ułożonego wcześniej, systematycznego planu działania z którego wynikałaby konsekwencja i logika postępowania. Miałem problem z tym, aby zrozumieć do czego te prace zmierzały. Były bowiem bardzo podobne. Osobną sprawą są zaprezentowane analizy wyników. Moim zdaniem najczęściej są zbyt pobieżne i raczej wyglądają na komentarze, a nie są głęboką analizą naukową, czego by się od takiej pracy oczekiwało. Wg. mnie przedstawiono zbyt dużo informacji dotyczących podstawowej preparatyki, a za mało wyprowadzonych wniosków i wytłumaczeń naukowych. Praktycznie nie zamieszczono żadnych sposobów wyboru eksperymentów. Są opisane próby i charakterystyki materiałów, które otrzymano. Odczuwa się więc pewien niedosyt np. pomiary reologiczne – w jakim celu je przeprowadzono i komu będą te wyniki służyły? Kandydatka ma zwyczaj posługiwania się niepoprawną terminologią (niektóre opisy zawarłem w opinii).

Autorka pracy wskazuje, że do najważniejszych Jej osiągnięć naukowych należy aż piętnaście zagadnień. Ja wskazałbym na dwa:

1. Otrzymanie i scharakteryzowanie mieszanin głęboko eutektycznych (DES), w tym mieszanin dotychczas nie opisanych w literaturze oraz po raz pierwszy zastosowanych jako modyfikatory skrobi.
2. Otrzymanie kompozytów biodegradowalnych skrobia/włókno drzewne, w którym DES pełnił jednocześnie funkcję plastyfikatora - modyfikatora włókna (delignifikacja, fibrylacja powierzchni włókna) oraz substancji zwiększającej adhezję napelnacza do osnowy skrobiowej.

Ocena całości dorobku naukowego Pani dr inż. Magdaleny Zdanowicz

Pani dr inż. Magdalena Zdanowicz jest autorką trzech i współautorką 25 publikacji naukowych, w czasopiśmie z tzw. listy filadelfijskiej (wg. SCOPUS). Są to prace opublikowane w różnych

czasopismach. Sumaryczna wartość *Impact Faktora*, podana w *autoreferacie*, wynosi ponad 101. Ilość cytowań bez autocytowań 812, a indeks Hirscha 16 (Po włączeniu trybu wszystkich cytowań parametry są wyższe o ok. 12-13% i odpowiednio wynoszą 909, 18). Najbardziej cytowana praca posiada 210 cytowań i została opublikowana w 2018r. w czasopiśmie *Carbohydrate Polymers*. Dane zostały pozyskane ze strony SCOPUS w dniu 05.04.2023 i w mojej ocenie, **są to bardzo dobre parametry naukometryczne** dla osoby ubiegającej się o stopień naukowy doktora habilitowanego. Pierwsza Jej publikacja ukazała się w 2010r. w czasopiśmie *Polish Journal of Chemical Technology*. Widoczna jest aktywność recenzencka - posiada kilkadziesiąt wykonanych recenzji, co wskazuje na Jej rozpoznawalność w świecie. Nie ma natomiast doświadczenia w pracy jakto członek zespołu oceniającego wnioski o finansowanie badań (ani w polskich, ani w zagranicznych zespołach). Kandydatka zadeklarowała w *autoreferacie*, że brała udział w konferencjach polskich i zagranicznych, na których trzykrotnie wygłosiła prezentacje, a 21-krotnie zaprezentowała wyniki badań na sesjach posterowych. Aktywność konferencyjna oceniam pozytywnie, chociaż ilość wygłoszonych komunikatów mogłaby być większa. Kandydatka ma w swoim dorobku patenty i zgłoszenia patentowe - jest współtwórczynią w sześciu patentach polskich i w trzech zgłoszeniach - to ważne osiągnięcie, które podwyższa jej ocenę osiągnięć. Nie posiada jednak żadnego zgłoszenia patentowego międzynarodowego np. EPO. Nie ma także w swoim dorobku wdrożenia know-how do przemysłu, czy sprzedaży licencji patentowej firmie. Ocena całości dorobku naukowego jest pozytywna.

Ocena działalności dydaktycznej i organizacyjnej

Pani dr inż. Magdalena Zdanowicz z racji zatrudnienia na etacie naukowo-dydaktycznym w Zachodniopomorskim Uniwersytecie Technologicznym realizuje swoje obowiązki dydaktyczne. Prowadzi jednak **tylko zajęcia laboratoryjne** dla studentów jednego kierunku Technologii Żywności i Żywnienie Człowieka. Tylko jeden raz była promotorką pracy inżynierskiej i trzy razy wykonywała recenzje prac dyplomowych. Jak dotychczas **nie kierowała** pracami magisterskimi i **nie pełniła funkcji promotora pomocniczego** w pracach doktorskich. Angażowała się w działania promujące uczelnię ZUT oraz popularyzujące naukę poprzez udział w Noccy Naukowców (w r. 2013); współorganizację warsztatów dla dzieci „DUTEK - Dziecięcý

Uniwersytet Techniczny w 2010 i 2011 r. Przed uzyskaniem stopnia doktora była członkiem komitetu organizacyjnego krajowych konferencji naukowych pt. „Materiały Polimerowe – Pomerania Plast” (2010, 2013, 2016 i 2019 r.) oraz członkiem komitetu organizacyjnego Seminarium Naukowego „Aktualne trendy w rozwoju technologii materiałów polimerowych” w 2011 r. Szkoda jednak, że ta aktywność konferencyjna zakończyła się. Nie jest autorką /współautorką skryptu dydaktycznego, czy (e-skryptu) i nie ma w dorobku monografii, czy chociażby rozdziału w książce.

Jeśli chodzi o nagrody to dwukrotnie otrzymała Nagrodę Rektora ZUT (2019, 2022r.), a w roku 2020 uzyskała stypendium Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego. Kandydatka nie brała udziału w Targach naukowych czy przemysłowych.

Działalność dydaktyczna i organizacyjna została przez Kandydatkę spełniona w stopniu zadawalającym. Ocena pozytywna.

Podsumowanie recenzji

Na podstawie oceny sylwetki i osiągnięć dr inż. Magdaleny Zdanowicz stwierdzam, że Jej dorobek naukowy – publikacyjny, projektowy, patentowy oraz parametry naukometyczne są na bardzo dobrym poziomie, natomiast forma autoreferatu i przedstawione w nim opisy odbiegają od przyjętej jakości w takich pracach. Autoreferat jest nieprofesjonalny i zawiera liczne błędy i wiele potocznych, a nie naukowych określeń np. „ujednoczeniu” układu, pik endotermiczny „pogłębiał się” czy wypacanie się plastyfikatora itd.

Wg ustawy Art. 219.1 Kandydat do stopnia naukowego doktora habilitowanego powinien wykazać się „istotną aktywnością naukową albo artystyczną realizowaną w więcej niż jednej uczelni, instytucji naukowej lub instytucji kultury, w szczególności zagranicznej”. **Stwierdzam, że dr inż. Magdalena Zdanowicz spełnia wymagania**, gdyż współpracuje z krajowymi instytucjami naukowymi i ma w swoim dorobku udział w jednym zagranicznym stażu.

Biorąc pod uwagę całościowy dorobek Kandydatki, i dostrzegając osiągnięcia publikacyjne, kierowanie projektami, pomimo moich pewnych wątpliwości związanych z jakością niektórych osiągnięć naukowych, **ogólna ocena jest pozytywna** i wnoszę do Komisji Habilitacyjnej o dopuszczenie dr inż. Magdaleny Zdanowicz do dalszych etapów postępowania habilitacyjnego.

