



# Politechnika Łódźka

Instytut Technologii Polimerów i Barwników

Łódź, 02.01.2026

prof. dr hab. inż. Joanna Pietrasik  
Politechnika Łódźka  
Wydział Chemiczny  
Instytut Technologii Polimerów i Barwników

## **Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Katarzyny Bednarczyk pt.**

### **Badanie przemian kwasu taninowego w koloidach**

#### **nanocząstek srebra**

**Promotor: dr hab. Katarzyna Ranoszek-Soliwoda, prof. UL**

Synteza nanocząstek obejmuje różnorodne podejścia chemiczne, fizyczne i biologiczne, przy czym zastosowana metoda w istotny sposób determinuje ich rozmiar, kształt, skład oraz właściwości powierzchniowe. Do głównych wyzwań związanych z ich otrzymywaniem należą precyzyjna kontrola rozmiaru i jednorodności, zapewnienie stabilności koloidalnej oraz zapobieganie agregacji. Istotnym problemem pozostaje również powtarzalność i skalowalność procesów syntezy, a także skuteczna funkcjonalizacja powierzchni i usuwanie pozostałości reagentów. W przypadku zastosowań biomedycznych dodatkowym wyzwaniem jest zapewnienie biokompatybilności oraz przewidywalnych interakcji nanocząstek z układami biologicznymi.

Z tego względu dużą uwagę poświęca się funkcjonalizacji nanocząstek, która umożliwia znaczące rozszerzenie zakresu ich zastosowań, m.in. w nowatorskich technikach i testach bioanalitycznych, zaawansowanej diagnostyce obrazowej oraz w terapiach przeciwnowotworowych. Szczególną uwagę poświęca się nanocząstkom srebra, które ze względu na silne właściwości antybakteryjne znajdują szerokie zastosowanie w biomedycynie. Ich funkcjonalizacja umożliwia poprawę stabilności koloidalnej, ograniczenie cytotoksyczności oraz kontrolę oddziaływań biologicznych, co jest kluczowe dla bezpiecznego i efektywnego wykorzystania w materiałach i systemach medycznych, w tym w terapii przeciwwirusowej.

W tym ostatnim przypadku obiecujące są modyfikacje nanocząstek srebra za pomocą polifenoli, które mogą pełnić funkcję zarówno czynników redukujących, jak i stabilizujących. Szczególną rolę odgrywa tanina — polifenol pochodzenia roślinnego — zdolna do efektywnej stabilizacji nanocząstek srebra poprzez oddziaływania koordynacyjne i wodorowe. Funkcjonalizacja nanocząstek srebra taniną prowadzi do poprawy ich stabilności koloidalnej, ograniczenia cytotoksyczności oraz nadania



dotatkowych właściwości biologicznych, istotnych z punktu widzenia zastosowań biomedycznych.

W związku z powyższym wyniki badań przedstawione w recenzowanej rozprawie doktorskiej pt. „Badanie przemian kwasu taninowego w koloidach nanocząstek srebra”, autorstwa Pani mgr Katarzyny Bednarczyk, wpisują się w aktualne trendy badawcze dotyczące syntezy, modyfikacji i właściwości nanocząstek srebra. Praca została wykonana pod kierunkiem Pani dr hab. Katarzyny Ranoszek-Soliwody, prof.

Celem pracy było zbadanie przemian chemicznych kwasu taninowego w środowisku koloidalnym nanocząstek srebra oraz określenie ich wpływu na właściwości fizykochemiczne i biologiczne układu. Koloidy nanocząstek srebra wytwarzano metodą redukcji chemicznej z wykorzystaniem kompleksu utworzonego z udziałem kwasu taninowego oraz cytrynianu sodu. Kwas taninowy pełnił rolę reduktora jonów srebra  $Ag^+$  do srebra metalicznego  $Ag^0$  natomiast cytrynian sodu odpowiadał za stabilizację powstających nanocząstek. W pracy przeanalizowano morfologię zsyntetyzowanych cząstek, opracowano metodykę analizy przemian kwasu taninowego w obecności nanocząstek zarówno w warunkach syntezy, jak i przechowywania, a także oceniono aktywność biologiczną nanocząstek wobec wirusów HSV-I i HSV-2.

Recenzowana praca liczy 120 stron. Układ dysertacji jest tradycyjny, aczkolwiek Autorka nie zastosowała wyraźnego podziału na część literaturową i doświadczalną, prowadząc narrację w sposób ciągły poprzez kolejne rozdziały. Na początku rozprawy Autorka zamieściła podziękowania, spis treści, wykaz skrótów i symboli oraz streszczenia w języku polskim i angielskim. Następnie przedstawiono trzy rozdziały stanowiące przegląd literatury, zatytułowane odpowiednio: 1. Nanocząstki funkcjonalne; 2. Polifenole jako ligandy funkcyjne nanocząstek metalicznych; 3. Metody charakterystyki nanocząstek funkcjonalnych. W rozdziale czwartym zawarto uzasadnienie podjęcia tematyki badawczej oraz przedstawiono cel, tezę i zakres pracy. Rozdział piąty poświęcono materiałom i metodom badawczym. W rozdziale szóstym Autorka przedstawiła analizę przemian kwasu taninowego z wykorzystaniem technik chromatograficznych. Rozdział siódmy dotyczy optymalizacji metody Folina—Ciocalteu do oznaczania całkowitego stężenia wolnych grup hydroksylowych w koloidzie nanocząstek srebra, natomiast rozdziały ósmy i dziewiąty obejmują odpowiednio badania przemian kwasu taninowego w

koloidzie nanocząstek srebra oraz ocenę aktywności biologicznej nanocząstek srebra. Ostatni rozdział stanowią Podsumowanie i wnioski. Rozprawa zawiera ponadto wykaz dorobku naukowego Autorki oraz sekcję zatytułowaną Literatura.

Stwierdzam, że cele pracy oraz hipotezy badawcze zostały jasno sformułowane, a przeprowadzone badania potwierdzają ich skuteczną realizację.

Przegląd literatury rozprawy, obejmujący trzy główne rozdziały, stanowi spójny i przemyślany fragment pracy. Rozpoczyna się on od wyjaśnienia pojęcia nanocząstek funkcjonalnych, ze szczególnym uwzględnieniem nanocząstek metalicznych oraz metod ich syntezy. W kolejnej części omówiono wpływ ligandów obecnych na powierzchni nanocząstek na ich właściwości biomedyczne, a następnie rozwinięto zagadnienia dotyczące zastosowania nanocząstek w biomedycynie. Na tym etapie wprowadzono również koncepcję wykorzystania tego typu nanomateriałów w terapii przeciwwirusowej oraz ich funkcjonalizacji za pomocą polifenoli.

W dalszej części przedstawiono charakterystykę polifenoli, a następnie omówiono ich zastosowanie w aplikacjach biomedycznych. Ostatnia sekcja tego rozdziału zawiera przykłady koniugatów nanocząstek srebra i polifenoli. Rozdział poświęcony charakterystyce nanocząstek funkcjonalnych omawia najważniejsze techniki badawcze wykorzystywane na różnych etapach realizacji pracy, w szczególności techniki mikroskopowe, spektroskopowe, chromatograficzne oraz kolorymetryczne.

Uważam, iż przegląd literatury został opracowany bardzo starannie, a dobór poruszonych zagadnień należy uznać za w pełni uzasadniony. Pani mgr Katarzyna Bednarczyk w sposób rzeczowy i przejrzysty wprowadza czytelnika w problematykę realizowanych badań, wskazując najistotniejsze aspekty omawianej tematyki. Ta część pracy zawiera 122 odnośniki literaturowe, w całej rozprawie jest ich 134.

Kolejny rozdział rozprawy, poświęcony uzasadnieniu podjętej tematyki badawczej, jednoznacznie wskazuje na istniejącą lukę w aktualnym stanie wiedzy, którą Autorka postanowiła wypełnić w ramach prowadzonych badań. Cel pracy został jasno zdefiniowany, a przedstawiona teza oraz zakres badań nie budzą wątpliwości co do zasadności i celowości przeprowadzonych badań.

Kolejna część rozprawy, zatytułowana Materiały i metody, zawiera listę stosowanych odczynników oraz szczegółowy opis procedur syntezy

nanocząstek, a także warunków i metod badawczych wykorzystanych do charakterystyki otrzymanych materiałów. Przedstawione informacje są wystarczająco szczegółowe, aby umożliwić odtworzenie warunków poszczególnych pomiarów.

Otrzymane wyniki zostały uporządkowane w cztery spójne rozdziały. W pierwszym z nich mgr Katarzyna Bednarczyk przedstawiła dobór warunków chromatograficznych do analizy przemian kwasu taninowego (TA). Przetestowano różne rodzaje płytek chromatograficznych i faz ruchomych, określono zestaw próbek odniesienia oraz dobrano technikę detekcji.

Do tej części rozprawy nasuwają się następujące pytania:

1. Czy rozważano możliwość wykorzystania innego kwasu aniżeli kwas mrówkowy jako składnika o odczynie kwaśnym? Skąd taki wybór?
2. W pracy podano, iż próbką testową był koloid nanocząstek srebra otrzymany w obecności kwasu taninowego i cytrynianu sodu. Jaka była średnica hydrodynamiczna cząstek (przypuszczam, iż DIF35 nm, Rysunek 54)?

Kolejny rozdział zawiera wyniki badań odnoszących się do optymalizacji metody Folina—Ciocalteu (FC) do oznaczania całkowitego stężenia wolnych grup hydroksylowych w koloidzie nanocząstek srebra. Sporządzono krzywe kalibracyjne dla kwasu galusowego, kwasu galusowego z cytrynianem sodu, nanocząstek srebra stabilizowanych cytrynianem sodu, oraz wykazano, iż metoda FC może być z sukcesem stosowana do monitorowania stężenia TA w badanych układach koloidalnych zawierających nanocząstki metali.

Pytanie do tej części rozprawy: Na ile rozrzut wartości średnicy hydrodynamicznej cząstek (polidispersyjność) będzie istotny dla krzywych kalibracyjnych? Rozumiem, iż krzywe powinny być sporządzane dla danej partii nanocząstek.

Obszerny rozdział rozprawy dotyczy badania przemian kwasu taninowego w koloidzie nanocząstek srebra. Ze względu na złożoność struktury kwasu taninowego w pierwszym etapie przedstawiono jego spektralną charakterystykę (FTIR) z uwzględnieniem czasu kondycjonowania w środowisku wodnym, po czym te same pomiary wykonano dla kompleksu kwasu z cytrynianem sodu. Uzyskane wyniki uzupełniono analizą kololymetyczną Folina-Ciocalteu, chromatografią

cienkowarstwową oraz spektroskopią mas. W przypadku kompleksu zbadano również wydzielające się kłystality. Analogiczne pomiary wykonano dla układu koloidalnego nanocząstek srebra, przy czym nanocząstki scharakteryzowano również za pomocą innych metod, takich jak DLS i potencjał zeta, czy STEM.

Pytania:

1. Czy byłoby zasadne wykorzystanie analizy  $^1\text{H}$  NMR w przypadku samego kwasu oraz kompleksu kwasu z cytrynianem sodu?
2. Na ile proces tworzenia krystalitów jest zależny od stężenia obecnego w układzie srebra, a na ile od powierzchni właściwej cząstek? Innymi słowy czy ważne jest całkowite stężenie czy też zawsze powinno być one rozpatływane w kontekście średnicy cząstek?
3. Czy procesy zachodzące w układzie w obecności nanocząstek srebra mogłyby być spowolnione w środowisku wolnym od tlenu? Czy tlen odgrywa tu jakąkolwiek rolę?
4. Czy produkty przemian kwasu taninowego są bezpieczne dla układów biologicznych; tzn czy wykonano testy cytotoksyczności?
5. Zasadne wydaje się pytanie czy opracowana metodyka może być stosowana do innych polifenoli immobilizowanych na powierzchni nanocząstek srebra?

Ostatni rozdział omawianej części rozprawy dotyczy biologicznie funkcjonalnych nanocząstek srebra. Aktywność wirusobójcza tych materiałów okazała się skorelowana z ich stabilnością, a dokładniej — ze strukturą i morfologią pochodnych kwasu taninowego.

Rozprawę kończy rozdział przedstawiający podsumowanie prowadzonych badań oraz wnioski.

Podsumowując stwierdzam, iż tekst rozprawy został opracowany wyjątkowo starannie i nie budzi zastrzeżeń pod względem edytorskim.

Pani mgr Katarzyna Bednarczyk jest autorką czterech publikacji w recenzowanych czasopismach naukowych. Wyniki swoich badań prezentowała na trzynastu konferencjach naukowych. W trakcie edukacji odbyła dwa staże naukowe za granicą — w Grecji oraz Słowenii. Należy podkreślić, że otrzymała kilka nagród za

prezentacje wyników swoich badań. Niewątpliwie, na obecnym etapie kariery zawodowej stanowi to bardzo dobry dorobek naukowy. Ponadto wykazywała się dużą aktywnością w zakresie działalności organizacyjnej oraz samorządowej.

Na podstawie powyższej dyskusji uznaję zatem, iż przedstawiona praca w pełni spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim w Ustawie z dnia **20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (art. 187, Dz. U. 2023 r. poz. 742)** i wnoszę do **Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu Łódzkiego o dopuszczenie Pani mgr Katarzyny Bednarczyk do dalszych etapów postępowania w sprawie nadania stopnia doktora.**

A handwritten signature in blue ink, appearing to read "Paweł Kępczyński".