

AUTOREFERAT

**1. Imię i Nazwisko:**

**Krystyna Wrześniewska-Tosik**

**Wykształcenie**

1984 mgr

Uniwersytet Łódzki

Wydział Mat-Fiz.-Chem.

tytuł pracy: Badania nad modyfikacją lignin

promotor: dr inż. Henryk Struszczyk

1997 dr nauk technicznych, specjalizacja technologia chemiczna

Politechnika Łódzka

Wydział Chemiczny

tytuł pracy: Modyfikacja lignin za pomocą chlorków kwasowych

promotor : prof. dr hab. inż. Henryk Struszczyk, Instytut Biopolimerów i Włókien Chemicznych, Łódź

recenzenci : prof. dr hab. inż. Włodzimierz Surewicz , Politechnika Łódzka  
prof. dr hab. inż. Stefan Boryniec – Instytut Biopolimerów i Włókien Chemicznych w Łodzi.

**Przebieg pracy zawodowej**

2016 (01.03.16) – profesor nadzw. IBWCh, Instytut Biopolimerów i Włókien Chemicznych w Łodzi

1988 – specjalista naukowo-badawczy, adiunkt (1997), Instytut Włókien Chemicznych w Łodzi , obecnie Instytut Biopolimerów i Włókien Chemicznych

1982 – 1988 asystent, Politechnika Łódzka, Instytut Włókien Sztucznych

**Doświadczenia naukowe zdobyte za granicą**

- Finlandia ,The Finnish Pulp and Paper Research Institute, (Espoo, 1989) stypendium, 14 dni
- Słowacja, Chemickotechnologiczna Fakulta SVST, (Bratysława,1992), wymiana naukowa, 10dni
- Norwegia, Pandalus A.S. (Batsfiord, 1992) kontrakt, 40 dni

**Projekty naukowe**

- projekt badawczy KBN: S2 nr 703009101 "Modyfikacja chemiczna lignin", **kierownik**, 1991-92
- projekt badawczy nr MP/INST-92-111 pt. „Nowe kierunki wykorzystania lignin” (II polsko-amerykański program Funduszu Marii Skłodowskiej-Curie), **główny wykonawca, doktorant**, 1992-94
- projekt badawczy KBN 3T09B 0910, „Otrzymywanie fosforyzowanych lignin i określenie ich przydatności”, **kierownik**, 1996-97
- projekt badawczy KBN 3T09B 084 16 „Otrzymywanie włóknistych kompozytów ligninowych”, **kierownik**, 1999-2001
- projekt UE COST 847 "Textile Quality and Biotechnology", **wykonawca**, 2001-2003

- projekt UE COST 628 “ Life cycle assessment (LCA) of textile products, eco-efficiency and definition of best available technology (BAT) of textile processing **wykonawca**, 2002-2004
- projekt badawczy KBN 3T08E 078 27 „Nowoczesne materiały kompozytowe zawierające keratynę”, **kierownik**, 2004-2007
- projekt badawczy NCN nr N N507 395238 „Kompozycje biopolimerowe do ekologicznej ochrony i stymulacji wzrostu roślin” **główny wykonawca**, 2009-2012
- projekt badawczy NCN nr N N507 395238 „Wielofunkcyjne materiały kompozytowe zawierające odpady keratynowe”, **kierownik**, 2010-2013
- „Biodegradowalne wyroby włókniste”, 2008-2013, Nr projektu PO IG.01.03.01-00-007/08, Projekt Kluczowy BIOGRATEX , **wykonawca**
- Nr projektu TANGO1/266514/NCBR/2015 „Spienione poliuretanowe materiały kompozytowe o ograniczonej palności z dodatkiem odpadów keratynowych”, zlec. NCBR i NCN , **kierownik**, 2015-2018,
- Nr 6463/IA/SN/2015. Projekt na inwestycję w zakresie zakupu aparatury stanowiącej dużą infrastrukturę badawczą pn. „Instalacja do przygotowania surowców keratynowych w skali półtechnicznej” . zlec. .MNiSW, **kierownik**, 2015-2016

### Współpraca z polskimi ośrodkami naukowymi

- Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy, Bydgoszcz, (Prof. Jolanta Tomaszewska, dr hab. Stanisław Zajchowski)- współpraca w zakresie kompozytów (materiały kompozytowe PE/włókna keratynowe ,PP/włókna keratynowe, PVC/włókna keratynowe, PE-HD+PVC/włókna keratynowe )
- Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Materiałowej (Prof. Joanna Ryszkowska)- współpraca w zakresie tworzyw poliuretanowych (pianki EPUR modyfikowane włóknami keratynowymi o właściwościach barierowych)
- Instytut Biochemii Technicznej, PŁ (dr inż. Olga Marchut -Mikołajczyk) – w zakresie oceny możliwości biologicznej utylizacji technicznych zanieczyszczeń olejowych osadzonych na piórach stanowiących aktywne wypełnienie mat sorpcyjnych
- Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska PŁ (Prof. dr hab. Jacek Tyczkowski) – w zakresie badania struktury keratyny z piór ( analiza XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy),
- Akademia Sztuk Pięknych , Warszawa (dr Dorota Potocka) – współpraca w zakresie oceny przydatności papieru keratynowego jako podłoża malarskiego
- Instytut Ochrony Środowiska-PIB, Warszawa (Prof. Barbara Gworek) – współpraca w zakresie zagospodarowania piór
- Instytut Włókienniczy Filii Politechniki Łódzkiej w Bielsko-Białej – badania mikrobiologiczne dzianin o różnym składzie ilościowym
- Instytut Ochrony Roślin -Państwowy Instytut Badawczy, Poznań, (Prof. Henryk Pośpieszny) – badanie możliwości wykorzystania lignin do stymulacji wzrostu roślin



- Morski Instytut Rybacki, Gdynia (Prof. Brzeski – badania w zakresie włókien biodegradowalnych.
- Instytut Ekologii PAN , DziekanówLeśny - Wytwarzanie nośnika środków biologicznie czynnych na bazie chityny i chitozanu
- Instytut Nawozów Sztucznych, Puławy - prace dotyczące opracowania składu nawozu mineralno-organicznego o przedłużonym działaniu
- Instytut Warzywnictwa, Skierniewice (Prof. Nowosielski) – współpraca w zakresie nawozów o przedłużonym działaniu na nośniku z węgla brunatnego . Otrzymywanie preparatu do inkrustowania nasion.
- Instytut Przemysłu Organicznego, Warszawa - Badania nad pestycydami o kontrolowanym działaniu na nośnikach polimerowych

### **Współpraca z ośrodkami zagranicznymi**

- Teijin Technology Center Europe, Holandia (Mr Akimoto Uchikawa), - Projekt Keratynowy – prace w skali laboratoryjnej 2004 -2005
- Michigan Institute of Biotechnology, Lansing, MI (Prof. Ramani Narayan) - Modyfikacja Lignin dla otrzymywania nowych materiałów polimerowych w ramach Projektu badawczego nr MP/ NIST-92-111 pt: "Nowe kierunki wykorzystania lignin" (II program Funduszu M. Skłodowskiej-Curie, (1991-1993)
- Virginia State University, Department of Wood Science and Forest Product, Blacksburg, VA ( Prof. W.G. Glasser) - Modyfikacja Lignin dla otrzymywania nowych materiałów polimerowych w ramach Projektu badawczego nr MP/ NIST-92-111 pt: "Nowe kierunki wykorzystania lignin" (II program Funduszu M. Skłodowskiej-Curie, (1992-1993)
- The Finnish pulp and paper research institute , Espoo, Finlandia (prof. Jorma Sundquist) , (1989-1993)

### **Współpraca z przemysłem**

- VIVE Textile Recycling Sp. z.o.o. ,Kielce (Ryszard Pierzak)
- EUROPOLBUDATOM Klaster , Warszawa (Zbigniew Bachman)
- WAG S.A. Polkowice, (Wojciech Sobański)
- INDYKPOL, Olsztyn (Maciej Sośnicki)
- Polychem Systems Sp. z o.o. , Poznań, (mgr Jerzy Rogalski), 2010-2012

- Kimberly-Clark, Corporation , USA - Otrzymywanie włókien keratynowych w oparciu o pióra kurze z zastosowaniem różnych metod przędzenia. Otrzymywanie alkalicznie rozpuszczalnej sproszkowanej keratyny, (1998-1999)
- Firextra Oy , Tampere , Finlandia
  - Zastosowanie mikrokrystalicznego chitozanu do filtrów papierosowych. .(1989)
  - Opracowanie technologii przetwarzania muszli krewetek do produkcji chitozanu, protein i astaksantyny, (1989-1993)
- Kemira Oy Sateri, Valkeakoski, Finlandia - Opracowanie technologii otrzymywania włókien celulozowych z alkalicznych roztworów celulozy w skali laboratoryjnej (1989)
- Novasso Oy - Uruchomienie instalacji pilotowej do wytwarzania metodą ciągłą chitozanu, białka i astaksantyny ze skorupki krewetek, Norwegia, Batsfiord, (1993), produkcja przeniesiona do Vardo
- Novasso Oy, Finlandia - Opracowanie ciągłej metody wytwarzania chitozanu. (1990-1993)
- Ferma niosek, Bałdrzychów - Chropy – Opracowanie technologii wytwarzania nowoczesnych nawozów organiczno-mineralnych z gnojowicy ptasiej, 1993-1996, wdrożenie
- Zakład Produkcji Artykułów Sportowych „ISKIERKA”, Kęty - Uruchomienie produkcji odzieży sportowej o właściwościach grzybo i bakteriostatycznych, wdrożenie w ramach projektu PC 7 T08E 654 2000 C/4777
- Zakłady Włókien Chemicznych „Chemitex-Wistom, Tomaszów Mazowiecki - Opracowanie technologii wytwarzania wiskozy o podwyższonej zawartości  $\alpha$ -celulozy (1987)
- PZZ „Gama”, Poznań - Opracowanie nowych pestycydów o kontrolowanym działaniu w oparciu o nośniki polimerowe, (1983)
- Chodakowskie Zakłady Włókien Chemicznych „Chemitex, Sochaczew -Opracowanie modyfikowanej technologii wytwarzania Tomcelu T. wdrożenie (1989)
- Zakłady Włókien Chemicznych „Celwiskoza”, Jelenia Góra - Opracowanie technologii wytwarzania karbaminianu celulozy (1989)

### Dorobek naukowy

- Publikacje z IF 15
- Pozostałe publikacje 25
- Konferencje krajowe 58
- Konferencje zagraniczne 21



- Patenty krajowe uzyskane 27
- Patenty międzynarodowe uzyskane 3
- Zgłoszenia patentowe krajowe 4
- Zgłoszenia patentowe zagraniczne 2

### **Nagrody indywidualne za działalność naukową**

- Krzyż Kawalerski (2010) Królestwa Belgii Brussels Eureka Innovation Award
- Krzyż Oficerski (2011) Królestwa Belgii Brussels Eureka Innovation Award
- Dyplom i medal Wynalazczyni 2011 w konkursie organizowanym w ramach obchodów Roku Marii Skłodowskiej-Curie Warszawa, 2011
- Krzyż Komandorski (2012) Królestwa Belgii Brussels Eureka Innovation Award
- Europejski Krzyż Kawalerski orderu wynalazczości , European Innovation Award, Bruksela, 2013
- Złoty krzyż zasługi RP za zasługi w działalności na rzecz rozwoju biotechnologii
- Specjalne wyróżnienie EU-Woman Inventor and Innovator Network 2013 (Sztokholm, Szwecja, 2013)
- Srebrny Medal w kategorii Produkt przyjazny środowisku na konferencji EU - Woman Inventor and Innovator Network 2013,(Sztokholm, Szwecja)
- Europejski Krzyż Oficerski orderu wynalazczości , European Innovation Award, Bruksela, 2014
- Puchar „The Best Inventor” przyznany przez World Invention Intellectual Property Associations na Międzynarodowych Targach Wynalazczości INOVA CROATIA za wybitne osiągnięcia i dorobek naukowo- badawczy ( Osijek , Chorwacja, 2014)
- Europejski Krzyż Komandorski orderu wynalazczości , European Innovation Award, Bruksela, 2015

### **Nagrody zespołowe za innowacyjne rozwiązania przedstawiono w załączniku 4**

#### **Zestawienie oceny punktowej**

IF wg daty publikacji **7,109** ;

ICV **153,43**

Punktacja wg wykazu M.N. i Sz. W.`(z 2012 r.) **211**

z publikacji z IF **205**

z pozostałych publikacji **31**

z patentów polskich 775 (31 x 25pkt.)

z patentów zagranicznych 500 (5 x 100pkt.)

wdrożenie 1 (40pkt.)

#### **Cytowania**

Web of Science **44** (24 bez autocytowań)

indeks Hirscha h = **5**

Scopus **57**(42 bez autocytowań),

indeks Hirscha h = **4**;



## **2. Przebieg pracy naukowej i osiągnięcia naukowo - badawcze**

### **2.1 Przebieg pracy naukowej przed uzyskaniem stopnia doktora**

Ukończyłam studia na Wydziale Mat.-Fiz.-Chem. Uniwersytetu Łódzkiego, Kierunek Chemiczny. Pracę zawodową rozpoczęłam w roku 1982 w Instytucie Włókien Sztucznych Politechniki Łódzkiej. Realizowane w tym czasie przeze mnie badania naukowe dotyczą modyfikacji polimerów naturalnych (celulozy, chitozanu, lignin) i ich praktycznego zastosowania, oraz wytwarzania preparatów o kontrolowanym działaniu na nośnikach z polimerów naturalnych ( nawozy, pestycydy).

Wyniki badań prezentowałam na 9 konferencjach [PNI 1-PNI 9, zał.4]. Nowatorska koncepcja i otrzymane wyniki pozwoliły na uzyskanie w tej dziedzinie 5 patentów [PI 1-PI 5, zał.4].

W roku 1988 rozpoczęłam pracę w Instytucie Włókien Chemicznych w Łodzi (obecnie Instytut Biopolimerów i Włókien Chemicznych) gdzie powierzono mi organizację Zespołu Nowych Technologii, którego zostałam kierownikiem.

W trakcie mojej działalności naukowo-badawczej w IBWCh kontynuowałam badania dotyczące modyfikacji polimerów naturalnych i ich praktycznego zastosowania np. do inkrustowania nasion, jako nośniki herbicydów i do wytwarzania nawozów wieloskładnikowych [PI 6, PI 9, PI 10, PI 21, zał.4] . Uczestniczyłam w realizacji wielu prac badawczych m.in. otrzymywanie karbaminianu celulozy [WPI 4, PI , PI 12, PI 14, PI15, zał.3 i 4], enzymatycznej aktywacji celulozy [WPI 5, PI 1 7, PI 1 8, PI 22. PI 23, PI 25,PI 26, zał.3], przetwarzania skorupki krewetek na chitynę i chitozan [PI 1, PI 13,PI 20, PI 24, zał.3], procesów biosyntezy polimerów [ WPI 7,WPI 8, zał.3] oraz cyklu badań związanych z modyfikacją lignin [WPI 1-WPI 3,WPI 6,WPI 9, WPI 12, PI 6, PI 16, PI 19, zał.3 i 4] . Technologia wytwarzania włóknotwórczego karbaminianu celulozy została nagrodzona Złotym medalem na Targach Wynalazczości BRUSSELS EUREKA'92.

W roku 1992 zostałam kierownikiem Zespołu Biotechnologii Polimerów i Włókien. Z moim udziałem jako kierownika prowadzony był cykl badań związany z wykorzystaniem procesów biotechnologicznych do przetwarzania różnego typu mas celulozowych. Jednym z ważniejszych było wykorzystanie enzymów celulolitycznych do utylizacji odpadów celulozowych z przemysłu włókienniczego [WPI10, WPI 11, WPI 14, WPI 15, zał.3]. Celem tych badań było określenie możliwości zastosowania enzymów do wyodrębnienia składnika poliestrowego z mieszanek włókienniczych poliestrowo-celulozowych w wyniku selektywnej degradacji składnika, oraz wtórne wykorzystanie odzyskanego składnika syntetycznego. Innym, równie ciekawym kierunkiem badawczym rozwijanym w Zespole pod moim kierownictwem była biosynteza polimerów naturalnych [WPI 7, WPI 8, zał.3], W tym czasie pojawiło się zainteresowanie alternatywnymi, ekologicznymi sposobami wytwarzania materiałów polimerowych metodami biotechnologicznymi. Dawało to możliwość wytworzenia polimerów o kontrolowanych właściwościach. Prace rozpoznawcze związane z mikrobiologiczną syntezą polimerów były realizowane w ramach działalności statutowej. i należały do pionierskich kierunków badawczych naszego instytutu.

Osiągnięcia związane z prowadzonymi badaniami przedstawione były na konferencjach krajowych i zagranicznych i opublikowane w czasopismach naukowych [załącznik 3]

W 1997 r. obroniłam pracę doktorską „Modyfikacja lignin za pomocą chlorków kwasowych, której promotorem był prof. dr hab. inż. Henryk Struszczyk (IBWCH, Łódź), recenzentami prof. dr hab. inż. Włodzimierz Surewicz , Politechnika Łódzka i prof. dr hab. inż. Stefan Boryniec – Instytut Biopolimerów i Włókien Chemicznych w Łodzi. Przedmiotem pracy doktorskiej były badania modyfikacji lignin za pomocą chlorku tereftaloilu (CT) i izoftaloilu (CI), w celu otrzymania poliestropodobnych produktów. Różnorodność grup



funkcyjnych występujących w cząsteczce ligniny oraz aromatyczny charakter tego polimeru stwarza szerokie możliwości jego modyfikacji, co stało się dla mnie inspiracją do podjęcia tego rodzaju badań. W ramach pracy przeprowadziłam cykl badań dotyczących określenia wpływu warunków procesu modyfikacji ligninosulfonianów sodowych za pomocą CT i CI na właściwości i budowę otrzymanych produktów.

W ramach pracy oceniłam możliwości wykorzystania otrzymanych pochodnych ligninowych do modyfikacji włóknotwórczego poli(tereftalanu etylenu) PET oraz korzyści, jakie daje taka modyfikacja z punktu widzenia właściwości użytkowych włókien. Dodatki tego typu zawierają grupy sulfonowe, dlatego też należało oczekiwać między innymi modyfikacji właściwości sorpcyjnych włókien i poprawy ich wybarwialności. Ważnym elementem badań stało się określenie sposobu wprowadzania dodatku ligninowego do syntezy PET oraz określenie jego wpływu ilościowego i jakościowego na właściwości tworzywa poliestrowego i możliwości formowania włókien. W tym celu wytworzono w skali wielkolaboratoryjnej dwie partie PET modyfikowanego dodatkami ligninowymi (6% wag. w przeliczeniu na DMT), z których wytworzono włókna. Formowanie jedwabiu poliestrowego modyfikowanego dodatkami ligninowymi przebiegało bez zakłóceń. Otrzymane włókna poliestrowe modyfikowane dodatkami ligninowymi charakteryzowały się zwiększoną odpornością na płomień (wzrost LOI z 22 do 24%), lepszą sorpcją wilgoci i wybarwialnością barwnikami zawieszinowymi w porównaniu do jedwabiu standardowego PET. Tego typu badania miały charakter oryginalny i nowatorski z punktu widzenia zagospodarowania ligniny jako produktu ubocznego oraz modyfikacji PET.

Badania prowadzone były w ramach Projektu badawczego nr MP/INST-92-111 pt. „Nowe kierunki wykorzystania lignin” (II polsko-amerykański program Funduszu Marii Skłodowskiej-Curie) , grantu KBN: S2 projekt nr 703009101 ”Modyfikacja chemiczna lignin” którego byłam kierownikiem oraz prac naukowo-badawczych z działalności statutowej finansowanej przez MNiSW, których byłam kierownikiem. Badania te prezentowałam na 16 konferencjach krajowych i zagranicznych, zostały opisane w 6 publikacjach [WPI 1-WPI 3, WPI 6,WPI 9, WPI 12, zał.3] i są chronione 3 patentami [PI 6, PI 16, PI 19, zał.4].

Dorobek naukowy przed uzyskaniem stopnia doktora przedstawiam w załączniku 4

### **2.2 Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych po uzyskaniu stopnia doktora**

Poza jednotematycznym cyklem 13 publikacji, 3 patentów i 4 zgłoszeń patentowych, moje osiągnięcia naukowo-badawcze obejmują 12 publikacji, 2 patenty krajowe i jedno międzynarodowe zgłoszenie patentowe [załącznik 3 i 4]

Po uzyskaniu stopnia doktora zajmowałam się zagadnieniami związanymi z polimerami naturalnymi, utylizacją odpadów oraz technologiami przyjaznymi środowisku. Tkaniny w postaci mieszanek włókienniczych składające się z włókien celulozowych i poliestrowych znalazły szerokie zastosowanie, głównie, dzięki połączeniu zalet naturalnych włókien z zaletami włókna poliestrowego. Problem utylizacji takich odpadów, z uwzględnieniem aspektów ekologicznych w pewnym momencie stał się bardzo ważny. Zaczęto szukać nowych rozwiązań utylizacji z uwzględnieniem odzysku materiałowego. W ramach projektu UE COST 847 (Textile Quality and Biotechnology) zajmowałam się badaniem procesu bioutylizacji odpadów włókienniczych zawierających włókna celulozowe. Za pomocą wyselekcjonowanych enzymów celulozowych prowadzony był proces biodegradacji składnika celulozowego a otrzymany składnik poliestrowy traktowano jako tworzywo wtórne do różnych zastosowań [WP II 9, zał.3] .



W ramach innego projektu badawczego (finansowanego przez KBN 3T09B 0910), którego byłam kierownikiem, prowadziłam badania w celu otrzymania fosforyzowanych lignin i określeniu ich przydatności jako środka zmniejszającego palność tworzyw. Uznałam, że wykorzystanie lignin do tego celu jest jak najbardziej odpowiednie, ponieważ polimer ten daje się doskonale modyfikować. Reakcję fosforylacji prowadziłam w układzie heterofazowym. Otrzymałam zmodyfikowane ligniny o zawartości fosforu do 7% wag. Fosforylowane ligniny mogą być zastosowane jako napełniacz tworzyw PET, PA, PU [WPII 3, WPII 5, zał.3].

W poszukiwaniu nowych kierunków utylizacji lignin podjęłam próby zastosowania ich do otrzymania nowoczesnych materiałów polimerowych. W projekcie badawczym finansowanym przez KBN (3T09B 084 16 „Otrzymywanie włóknistych kompozytów ligninowych”), którego byłam kierownikiem, zaproponowałam wykorzystanie ich jako surowca do otrzymywania żywic ligninowo-aldehydowych w miejsce fenolu i ich zastosowanie do wytwarzania włóknistych kompozytów ligninowych. W wyniku przeprowadzonych badań opracowałam dwa sposoby otrzymywania termoplastycznych żywic ligninowo-glutarowych. Na bazie otrzymanych żywic wytworzyłam kompozyty ligninowe wzmacniane włóknami z polimerów naturalnych. Otrzymane kompozyty charakteryzują się dobrymi parametrami wytrzymałościowymi, są także zdolne do biorozkładu po okresie ich wykorzystania. Przeprowadzenie badań zmierzających do otrzymania tego rodzaju kompozytów, umożliwiło stworzenie oryginalnego kierunku zastosowania lignin jako surowca do otrzymania termoplastycznych żywic o temperaturze topnienia 173 –176 °C, a także wykorzystanie włókien z polimerów naturalnych jako elementu wzmacniającego powstałych kompozytów [WPII 7, WPII 8, zał.3].

### **2.3. Główne osiągnięcia wynikające z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.):**

Wykaz jednotematycznego cyklu publikacji stanowiących osiągnięcie naukowe zgłoszone jako podstawa do przewodu habilitacyjnego obejmuje 13 publikacji, 3 patenty i 4 zgłoszenia patentowe na temat:

#### **Nowoczesne materiały kompozytowe zawierające włókna keratyny**

Osiągnięcia przedstawiono w następujących podrozdziałach:

##### **2.3.1. Włókniste materiały kompozytowe zawierające keratynę**

###### **2.3.1.1. Włókna kompozytowe z udziałem keratyny**

###### **2.3.1.2. Fibrydy kompozytowe z udziałem keratyny**

##### **2.3.2. Materiały kompozytowe na bazie piór**

###### **2.3.2.1. Mata włóknista do usuwania ropopochodnych zanieczyszczeń z wody**

###### **2.3.2.2. Papier keratynowy- kompozyt lintersów bawełnianych i piór**

###### **2.3.2.3. Tworzywa polimerowe o obniżonej palności napełniane włóknami keratynowymi**

###### **2.3.2.3.1. Pianki poliuretanowe EPUR**

###### **2.3.2.3.2. Tworzywo polimerowe o obniżonej palności PP i PE**



**Literatura - cykl publikacji do autoreferatu**

Przy omawianiu wyników powołuję się na nie wg numeracji przyjętej w Załączniku 3 i 4. W Załączniku znajdują się również pozostałe publikacje (27), prezentacje na konferencjach zagranicznych (21), krajowych (58) oraz patenty krajowe (27) i zagraniczne (5). Prace realizowane były najczęściej w ramach grantów, prac statutowych, zleceń z przemysłu we współpracy z krajowymi i zagranicznymi ośrodkami.

**WPII. Publikacje**

WPII 10. **K. Wrześniewska-Tosik, [55%]**, D. Wawro, W. Stęplewski, M. Szadkowski, „Fibrous products with keratin content”, FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe, 15, 2(61), 30-35, 2007.

**Impact Factor 0.402 , Punkty MNISW 15**

mój udział: **55%**

koncepcja , współudział w badaniach, interpretacja wyników, przygotowanie i wykonanie publikacji

WPII 11. **K. Wrześniewska-Tosik, [45%]**, D. Wawro, M. Ratajska, W. Stęplewski, “Novel biocomposites with feather keratin”, FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe, 15, (5-6): 157-162 , 2007.

**Impact Factor 0.402 , Punkty MNISW 15**

mój udział: **45%**

koncepcja , współudział w badaniach, interpretacja wyników, przygotowanie i wykonanie publikacji

WPII 12. **K. Wrześniewska-Tosik, [80%]**, J. Adamiec, „Biocomposites with a Content of Keratin from Chicken Feathers”, FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe, 15, 1(60), 106-112, 2007

**Impact Factor 0.402 , Punkty MNISW 15**

mój udział: **80%**

koncepcja , współudział w badaniach, interpretacja wyników, przygotowanie i wykonanie publikacji

WPII 13. **K. Wrześniewska-Tosik, [70%]**, M. Kucharska, D. Wawro, „Fibrous keratin – containing composite”, FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe, 16, 6(71), 114-116, 2008.

**Impact Factor 0.438 , Punkty MNISW 15**

mój udział: **45%**

koncepcja , współudział w badaniach, interpretacja wyników, przygotowanie i wykonanie publikacji

WPII 14. Wawro D., Stęplewski W., **Wrześniewska-Tosik K. [25%]**, „Preparation of Keratin-Modified Chitosan Fibres”, FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe, 4 (75) / 2009 , p. 37-42

**Impact Factor 0.581, Punkty MNISW 15**

mój udział: **45%**

koncepcja , współudział w badaniach, interpretacja wyników, przygotowanie i wykonanie publikacji

WPII 15. M. Marcinkowska, **K. Wrześniewska-Tosik, [55%]**, M. Szadkowski, „Papier z udziałem piór drobiowych”, Przegląd papierniczy, 2/2009 (79-82) **Punkty MNISW 6**

mój udział: **55%**

koncepcja , współudział w badaniach, interpretacja wyników, współudział w przygotowaniu i wykonaniu publikacji

WPII 16. **K. Wrześniewska-Tosik, [55%]**, M. Marcinkowska, A.Niekraszewicz, D. Potocka T.Mik, M. Pałczyńska , “Fibrous Composites Based on Keratin from Chicken Feathers”**FIBRES & TEXTILES In Eastern Europe. Issue 6 (89)/ 2011, p. 118–123**  
**Impact Factor 0.532 , Punkty MNISW 20**

mój udział: **55%**

koncepcja , współudział w badaniach, interpretacja wyników, przygotowanie i wykonanie publikacji

WPII 18. **K. Wrześniewska-Tosik, [70%]**, M. Marcinkowska, M. Szadkowski, M. Pałczyńska , „Chicken feathers – containing composite non-wovens wiyh barrier properties”, **FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe, 2012, 20, 6B (96);96-101**  
**Impact Factor 0.801 , Punkty MNISW 25**

mój udział: **70%**

koncepcja , współudział w badaniach, interpretacja wyników, przygotowanie i wykonanie publikacji

WPII 19. **K. Wrześniewska-Tosik, [55%]**, O. Marchut-Mikołajczyk, T. Mik,D. Wieczorek, M. Pałczyńska „Mats to remove technical oil contamination” , **FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe, 2012, 20, 6B (96); 101-106**  
**Impact Factor 0.801 , Punkty MNISW 25**

mój udział: **55%**

koncepcja , współudział w badaniach i interpretacji wyników, przygotowanie i wykonanie publikacji

WPII 20. **Wrześniewska-Tosik K, [70%]**, Zajchowski S, Bryśkiewicz A, Ryszkowska J. Feathers as a Flame-Retardant in Elastic Polyurethane Foam. **FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe 2014; 22, 1(103): 119-128.**  
**Impact Factor 0,806, Punkty MNISW 30**

mój udział: **70%**

koncepcja , współudział w badaniach i interpretacji wyników, przygotowanie i wykonanie publikacji



WP II 21. D. Ciechańska, J. Wietecha, M. Kucharska, **K. Wrześniewska-Tosik**, [16%]  
E.Kopania „Biomasa jako Źródło Funkcjonalnych Materiałów Polimerowych”  
Polimery 2014,59, nr 5 ; 383-392

**Impact Factor 0,633 , Punkty MNISW 15**

Mój udział **16%**

koncepcja , współudział w badaniach i interpretacji wyników, przygotowanie i wykonanie publikacji

WP II 24. **K. Wrześniewska-Tosik** [47%], S. Zajchowski, J. Ryszkowska, J. Tomaszewska, J. Mirowski, K. Szofa „Wpływ sposobu przygotowania włókien keratynowych z piór drobiowych na właściwości kompozytów z recyklatów polietylenu dużej gęstości”  
Polimery 2015,60, nr 2 ; 109-117

**Impact Factor 0,633 , Punkty MNISW 15**

Mój udział **47%**

koncepcja , współudział w badaniach i interpretacji wyników, przygotowanie i wykonanie publikacji

WP II 25. **Krystyna Wrześniewska -Tosik**, [100%], „Nowoczesne Materiały Kompozytowe Zawierające Włókna Keratyny” , Wydawnictwo Uczelniane ZUT, Szczecin 2016,  
ISBN 978- 83-7663-210-0

**Punkty MNISW 25**

## **PII. Krajowe patenty i zgłoszenia patentowe**

PII. 1. **PL 193736** (2007), „Sposób wytwarzania włókien, folii, fibryd i form mikrokrystalicznych zawierających keratynę” H. Struszczyk, **K. Wrześniewska-Tosik** (20%), E. Wesołowska , A. Urbanowski, D. Wawro;  
zgłaszający IBWCh

PII. 4. **PL 214356** (2008), „Materiał papieropodobny zawierający pióra drobiowe” **K. Wrześniewska-Tosik** (35%), M. Marcinkowska, D. Wawro, T. Mik, M. Pałczyńska ; zgłaszający IBWCh

PII. 5. **PL. 217553** (2011) „Tworzywo polimerowe o obniżonej palności” **K. Wrześniewska-Tosik** (35%), A. Niekraszewicz , S. Dutkiewicz , T. Mik , D. Ciechańska, M. Pałczyńska , B. Gworek, K. Czarnomski ; zgłaszający IBWCh (60%) i Instytut Ochrony Środowiska (40%)

PII. 6. **P. 398347**,(2012) „ Mata włóknista do usuwania zanieczyszczeń ropopochodnych” **K. Wrześniewska-Tosik** (30%), A. Niekraszewicz, T. Mik , D. Ciechańska, M. Pałczyńska , I. Krucińska; zgłaszający IBWCh

PII. 7. **P. 403003**, (2013) „Tworzywo polimerowe o obniżonej palności i sposób wytwarzania tworzywa polimerowego o obniżonej palności” **K. Wrześniewska-Tosik** (20%), T. Mik , S. Dutkiewicz , D. Ciechańska, M. Pałczyńska, J. Tomaszewska, S.



Zajchowski, K. Szoła ; zgłaszający IBWCh (50%) i UTP (50%)

PII. 8. P. 411744 (2015) „Sposób wytwarzania kompozytowej włókniny K. Wrześniewska-Tosik (20%), T. Mik, K. Sulak, M. Pałczyńska, M. Ziemińska, D. Dębiec: zgłaszający IBWCh

PII. 9. P. 413844 (2015) „Tworzywo kompozytowe o obniżonej palności” K. Wrześniewska-Tosik (25%), T. Mik, M. Pałczyńska, J. Tomaszewska, S. Zajchowski, J. Mirowski: zgłaszający IBWCh, UTP Bydgoszcz

Opisane zagadnienia mają charakter interdyscyplinarny i wymagały współpracy specjalistów z różnych dziedzin, jest to całkowicie moja koncepcja i kierownictwo merytoryczne wykorzystania odpadu w postaci piór drobiowych.

### NOWOCZESNE MATERIAŁY KOMPOZYTOWE ZAWIERAJĄCE WŁÓKNA KERATYNY

W latach 90. XX wieku w Europie, wraz z postępującym rozwojem ekonomicznym, stało się oczywiste, że wzrost ilości odpadów jest sprzeczny z pojęciem zrównoważonego rozwoju, co doprowadziło do powstania dyrektyw europejskich dotyczących odzysku i ponownej możliwości przetwórstwa z naciskiem na recykling odpadów. Odpadowe materiały białkowe od wielu lat wzbudzają zainteresowanie naukowców. Są one atrakcyjne nie tylko dla medycyny, biotechnologii, ale również jako składnik kompozytów o właściwościach barierowych. Jednym z najmniej poznanych i niezagospodarowanych jest odpad w postaci piór drobiowych, niezwykle bogaty w keratynę (ok.95%).

Każdego roku powstają miliony ton tych odpadów na całym świecie, a to oznacza z jednej strony ogromne zanieczyszczenie środowiska trudno biodegradowalnym odpadem organicznym, a z drugiej strony daje niewyczerpywalne źródło tego cennego białka. Keratyna ze względu na łatwą dostępność źródła oraz swoje właściwości zyskuje coraz większą popularność jako składnik do wytwarzania kompozytów z innymi biopolimerami, przez co staje się poszukiwanym składnikiem biomasy do zagospodarowania w różnych niszowych aplikacjach

Celem prowadzonych przeze mnie badań, przedstawionych do oceny było zagospodarowanie odpadowych piór z ubojni drobiu oraz opracowanie nowej generacji wielofunkcyjnych kompozytów polimerowych z keratyną z piór.

W początkowym etapie badań skupiłam się na wytworzeniu keratyny z wybranego przeze mnie odpadu. W następnym etapie wykorzystałam otrzymaną przeze mnie keratynę do tworzenia kompozytowych form włóknistych, zdefiniowanie tych form oraz wskazanie nowych kierunków aplikacyjnych. Wytypowałam trzy włóknotwórcze biopolimery do wytwarzania kompozytów z keratyną: alginian sodowy, biomodyfikowaną celulozę oraz chitozan. Założyłam, że właściwości hydrofilowe keratyny piór, pozwolą na wytworzenie kompozytowych materiałów włóknistych o polepszonych właściwościach sorpcyjnych.

W ramach projektu (3 T08E 078 27, finansowanego przez NCN), którego byłam kierownikiem, opracowałam sposób chemicznej ekstrakcji keratyny z odpadowych piór drobiowych do przygotowania roztworów keratyny na potrzeby formowania kompozytowych materiałów włóknistych oraz brałam udział w opracowaniu modyfikacji systemu wytwarzania włókien z polimerów naturalnych z udziałem keratyny, korzystając z doświadczenia nabytego podczas realizacji pracy zleconej przez amerykańską firmę Kimberly-Clark Corp (1999r.)

Powszechnie wiadomo, iż keratyny obecne w piórach są odporne na działanie rozpuszczalników polarnych z powodu wysokiej zawartości wiązań disiarczkowych i dużej

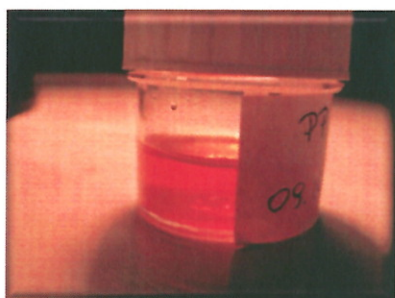


ilości hydrofobowych aminokwasów. Z tego względu stanowią one bardzo trudny obiekt badawczy pod względem analitycznym. W wyniku badań zoptymalizowałam sposób otrzymywania keratyny. Powstały nowoczesne, nieznane do tej pory i nieopisane w literaturze materiały biokompozytowe z keratyną w postaci fibryd i włókien.

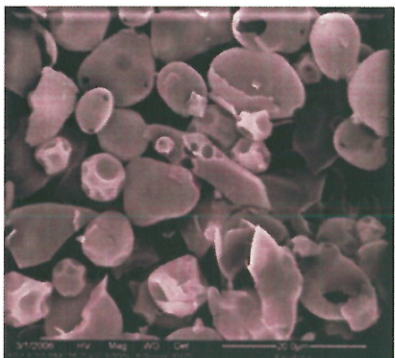
W poszukiwaniu rozpuszczalnej formy keratyny prowadziłam badania nad doбором cieczy jonowych do rozpuszczania keratyny. Do badań wykorzystywałam następujące ciecze jonowe:

- 1-Butyl-3-methylimidazolium chloride (BMIMCl)
- 1-Butyl-2,3-dimethylimidazolium chloride (BDMIMCl)
- 1-Ethyl-3-methylimidazolium acetate.(EMIMAc)

Próby rozpuszczania prowadziłam w temperaturach 85°C i 116 °C w czasie od 1 do 8 godzin. Obserwację postępu rozpuszczania prowadziłam za pomocą mikroskopu optycznego. Zaobserwowałam pewne zmiany wskazujące na rozpoczęcie procesu rozpuszczania. Na zdjęciach można było zauważyć pęcznienie, a nawet pękanie włókien keratyny. Nie uzyskano jednak jednorodnego i klarownego roztworu.



Innym sposobem wyodrębnienia keratyny z piór jest proces ekstrakcji. W procesie ekstrakcji keratyny z piór za pomocą NaOH i Na<sub>2</sub>S otrzymuje się roztwory, z których po dializie wyodrębniana jest keratyna. Keratynę można wytrącać kwasem solnym (pH ≈ 4,5) i liofilizować lub roztwór keratyny po dializie kierować do suszenia rozpyłowego.



Trwałość natywnych struktur keratynowych związana jest głównie z obecnością disiarczkowego wiązania cystyny (-SS-). Ekstrakcja keratyn z piór jest możliwa przez zerwanie wiązań disiarczkowych w cystynie w wyniku czego powstają grupy sulfhydrylowe (-SH) cysteiny. Badania wykazują, iż w przypadku, gdy wszystkie wiązania disiarczkowe uległyby rozerwaniu, to ilość cysteiny wynosiłaby 720µmol/g piór [Peter M. Schrooyen M. et al. „Partially Carboxymethylated Feather Keratins. 1.Properties in Aqueous Systems”, J. Agric. Food Chem. 2000, 48,] W wyniku własnych badań po ekstrakcji białka z piór, otrzymałam roztwór keratyny o zawartości grup sulfhydrylowych równej 360µmol/g, co wskazuje, iż ok. 50% wiązań disiarczkowych uległo rozerwaniu, a tym samym keratyna natywna uległa znacznej modyfikacji strukturalnej. Dla zabezpieczenia reszt cysteinowych przed ponownym tworzeniem intra- i intermolekularnych disiarczkowych wiązań pomiędzy molekułami rozpuszczalnej keratyny, wprowadziłam do roztworu tego białka kwas monochlorooctowy. Biorąc pod uwagę możliwości wykorzystania keratyny jako dodatku do



wyrobów o podwyższonej chłonności wilgoci, przeprowadziłam badania mające na celu ocenę keratyny pod tym względem. W wyniku badań okazało się, że zarówno modyfikacja struktur keratynowych jak i sposób suszenia ma wpływ na właściwości sorpcyjne tego białka. Keratyna suszona metodą rozpyłową osiąga chłonność na poziomie ok. 45% a po procesie desorpcji wiąże 20% wilgoci, w przypadku keratyny liofilizowanej, związanie wilgoci jest na poziomie 15%. Takie właściwości keratyny świadczą o możliwości jej zastosowania jako dodatku polepszającego właściwości higroskopijne różnego rodzaju wyrobów, np. higienicznych.

Keratyna stanowi bardzo trudny obiekt badawczy pod względem analizy chromatograficznej ze względu na jej nierozpuszczalność w typowych rozpuszczalnikach. Standardową metodą określania ciężaru cząsteczkowego białek jest elektroforeza w żelu poliakryloamidowym (PAGE). Znacznie rzadziej stosuje się metodę wysoko sprawnej filtracji żelowej (HPSEC/HPGFC). Główną przyczyną jest tutaj trudność dobrania rozpuszczalnika, który spełniałby wymagania stawiane elucentom w metodzie HPSEC/HPGFC. W wyniku badań nad doбором składu rozpuszczalnika keratyny pod kątem jego przydatności do analizy HPSEC/HPGFC, określono skład eluentu:  $0.05 \text{ mol/dm}^3$  Tris-HCl (pH 8.5) + 0.02%  $\text{NaN}_3$ .

Sposób otrzymania keratyny ma wpływ na jej MWD. Keratyna otrzymana za pomocą siarczku sodowego i suszona techniką rozpyłową jest w większym stopniu zdegradowana ale bardziej molekularnie jednorodna. Współczynnik polidispersji jest na poziomie 2,2 - 2,6. Keratyna modyfikowana kwasem monochlorooctowym ma stosunkowo wysoki ciężar cząsteczkowy, ale jest molekularnie niejednorodna ( $M_w/M_n = 5,8$ ). Keratyna, jak każde białko wrażliwa jest na temperaturę. Próbkę keratyny suszone metodą rozpyłową w temperaturze  $85-147^\circ\text{C}$  charakteryzują się niższym ciężarem cząsteczkowym.

Otrzymałam keratynę w postaci proszku barwy od białej do beżowej, w zależności od użytego czynnika ekstrahującego ( $\text{NaOH}$  czy  $\text{Na}_2\text{S}$ ) i wielkości drobin poniżej  $20 \mu\text{m}$ . Średnie wielkości średnic wahają się od  $6,2$  do  $9,2 \mu\text{m}$  przy maksymalnym odchyleniu standardowym równym  $4,64$ . Charakteryzują się zawartością azotu od  $9,5$  do  $15,2\%$  oraz zawartością siarki w granicach  $1,7- 2,37\%$ . Wydajność procesu rozpuszczania piór waha się między  $30$  a  $40\%$ . Postać mikrokuleczek znacząco ułatwiła wprowadzenie keratyny do roztworów innych polimerów w celu wytwarzania biokompozytów. [WPiI 12, zał. 3]

### 2.3.1. Włókniste materiały kompozytowe zawierające keratynę



Pierwsze doniesienia związane z wykorzystaniem keratyny do produkcji innowacyjnych form włóknistych i włókien mogących konkurować z włóknami celulozowymi, pojawiły się w czasopiśmie: *Textile World*, 1996 r., str. 28 oraz *Chemical Engineering News*, February, 1998. Opisano w nich sposób otrzymywania produktów z keratyny wytwarzanej z piór drobiowych za pomocą obróbki chemicznej, a następnie przetwarzania jej na produkty typu mikrokrystaliczna keratyna lub fibrydy keratynowe o średnicy ok.  $6 \mu\text{m}$ . Produkty te znalazły zastosowanie do produkcji wkładów pieluszek i innych środków higieny osobistej o dużej chłonności wilgoci, do produkcji materiałów filtracyjnych odznaczających się także zdolnością do usuwania jonów metali,

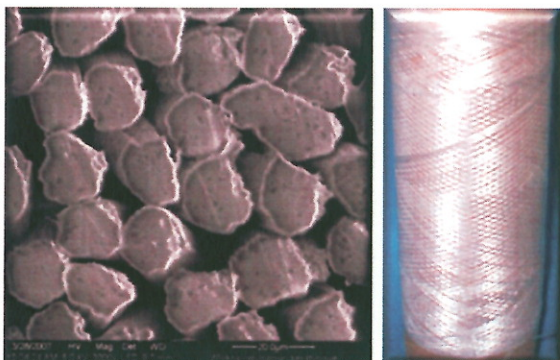


takich jak: chrom, miedź czy żelazo, a także do modyfikacji papieru. Znane sposoby otrzymywania mikrokrystalicznej keratyny i fibryd keratynowych nie dają możliwości stosowania keratyny o kontrolowanej strukturze, zwłaszcza o kontrolowanym średnim ciężarze cząsteczkowym i polidispersyjności, także w produkcie końcowym. Nie znane są sposoby wytwarzania włókien keratynowych, ani też produktów keratynowych z mieszanin keratyny z innymi polimerami włóknotwórczymi.

Opracowany sposób wytwarzania kompozytowych wyrobów z polisacharydów (celulozy, chitozanu, alginianu), modyfikowanych białkiem keratynowym, polega na przygotowaniu roztworu przedziałniczego odpowiedniego polisacharydu z dodatkiem zawiesiny keratyny, a następnie formowaniu włókien, fibryd, czy folii.

Otrzymane materiały kompozytowe charakteryzują się wysoką zdolnością do zatrzymywania wody. W wyniku badań zoptymalizowałam sposób ekstrakcji keratyny. Powstały nowoczesne, nieopisane do tej pory w literaturze materiały biokompozytowe z keratyną w postaci fibryd i włókien. Technologia jest chroniona patentem [P II 1, zał.4].

### 2.3.1.1. Włókna kompozytowe z udziałem keratyny



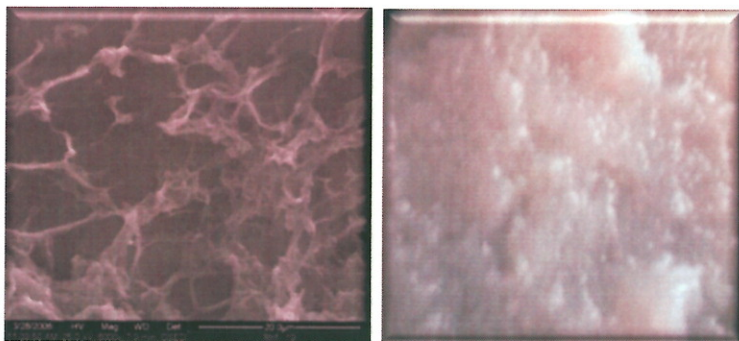
Wykorzystując właściwości hydrofilowe keratyny piór, zdecydowałam w dalszych badaniach o zastosowaniu tego biopolimeru do wytworzenia włókien kompozytowych o polepszonych właściwościach sorpcyjnych.

Otrzymałam włókna kompozytowe z keratyną o nowych właściwościach, charakteryzujące się zawartością azotu na poziomie 2,7%, lepszymi właściwościami sorpcyjnymi: wyższą higroskopijnością i niższą wartością kąta zwilżania [WP II 10, WP II 11, WP II 14, zał.3]. Włókna kompozytowe z keratyną mogą być wykorzystane w takich wyrobach, w których nie wymagane są wysokie wskaźniki wytrzymałościowe. Zaletą włókien kompozytowych z keratyną jest to, że ulegają szybciej procesowi biodegradacji w stosunku do włókien bez udziału keratyny. Zmiany te zależą od ilości dodanej keratyny. Badania biodegradacji prowadzone były w środowisku kompostowym w warunkach tlenowych, zapewniając szerokie spektrum mikroorganizmów i relatywnie wysoką temperaturę biodegradacji. Badania prezentowałam na 7 konferencjach .

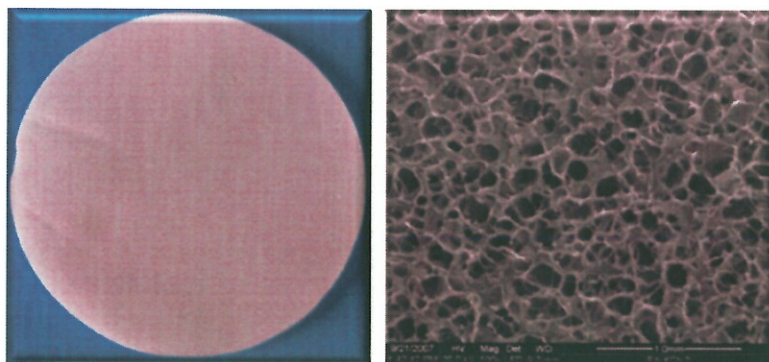
Realizacja tych badań była możliwa dzięki doświadczeniu pracowników Instytutu w technikach formowania mokrego włókien.



### 2.3.1.2. Fibrydy kompozytowe z udziałem keratyny



Doskonalenie i poszukiwanie nowych form użytkowych wszelkiego rodzaju materiałów higienicznych czy opatrunkowych wiąże się z ich praktycznym zapotrzebowaniem. Przykładem nowoczesnego, obiecującego biokompozytu są gąbki chitozanolowo-keratynowe, alginianowo-keratynowe oraz celulozowo-keratynowe. Zarówno chitozan, alginian, celuloza jak i keratyna posiadają wiele cennych właściwości, które po połączeniu mogą dać bardzo ciekawy materiał użytkowy [WP11 13, zał.3].



Kompozyty w postaci gąbki otrzymałam wykorzystując technikę suszenia sublimacyjnego. Suszenie w stanie zamrożonym pozwala na uzyskanie gąbczastej postaci preparatu z silnie porowatą powierzchnią i strukturą wewnętrzną. Do konstrukcji gąbek wykorzystywałam chitozan, alginian sodu, biomodfikowaną celulozę w połączeniu z keratyną oraz plastyfikator. Skład polimerowy był tak dobrany aby możliwa była do zachowania zawartość suchej masy polimerów na poziomie 2,4 –3,0 %wag. Tak przygotowane preparaty poddane były procesowi suszenia sublimacyjnego w temperaturze  $-20^{\circ}\text{C}$  i w czasie 20h. Fibrydy kompozytowe z keratyną w postaci gąbek wykazują lepsze właściwości sorpcyjne niż fibrydy bez udziału keratyny:

- fibrydy alginianowo-keratynowe w postaci gąbki o zawartości azotu od 1,9 do 2,4%; wykazują wyższą o 40 % sorpcję wilgoci w stosunku do fibryd alginianowych,
- fibrydy celulozowo-keratynowe w postaci gąbki o zawartości azotu od 0,9 do 2,4% charakteryzują się wyższą sorpcją wilgoci o 40% w stosunku do fibryd celulozowych
- fibrydy chitozanolowo-keratynowe w postaci gąbek charakteryzują się wyższą sorpcją wilgoci o 90% w stosunku do fibryd chitozanolowych

Od nowoczesnych materiałów higienicznych czy opatrunkowych oprócz podstawowych funkcji ochronnych, wymaga się, aby były one wykonane z materiałów polimerowych biozgodnych, charakteryzujących się specjalnymi właściwościami biologicznymi. Muszą wykazywać brak działania cytotoksycznego, drażniącego i uczulającego. Takie badania zleciłam do Narodowego Instytutu Leków w Warszawie.

Otrzymane kompozyty nie są cytotoksyczne, w badaniach na zwierzętach nie wykazują działania drażniącego i uczulającego, wobec tego ryzyko wystąpienia reakcji uczuleniowych u człowieka, zgodnie z orzeczeniem NIL, należy uznać za praktycznie

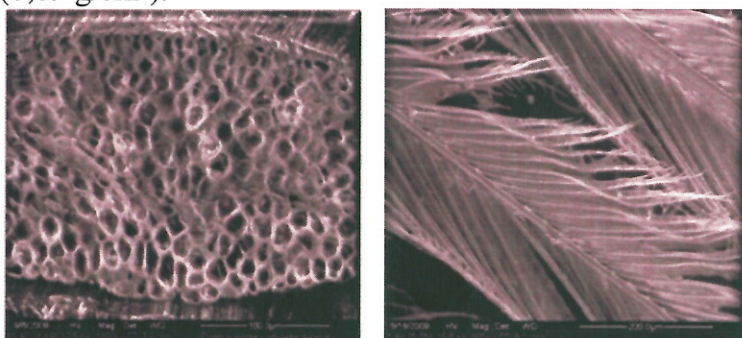


nieistotne. Kompozyty te ulegają znacznie łatwiej biodegradacji, posiadają doskonałe właściwości sorpcyjne dlatego są odpowiednim materiałem do zastosowania jako środki higieniczne i medyczne.

Biokompozyty z udziałem keratyny w postaci włókien i fibryd zostały nagrodzone Złotym medalem na Światowej Wystawie Innowacji, Badań i Nowych Technologii BRUSSELS INNOVA (2009), Nagrodą specjalną Belgijskiego Ministra ds. Klimatu i Energii oraz Złotym Medalem na INST w Taipei (2010)

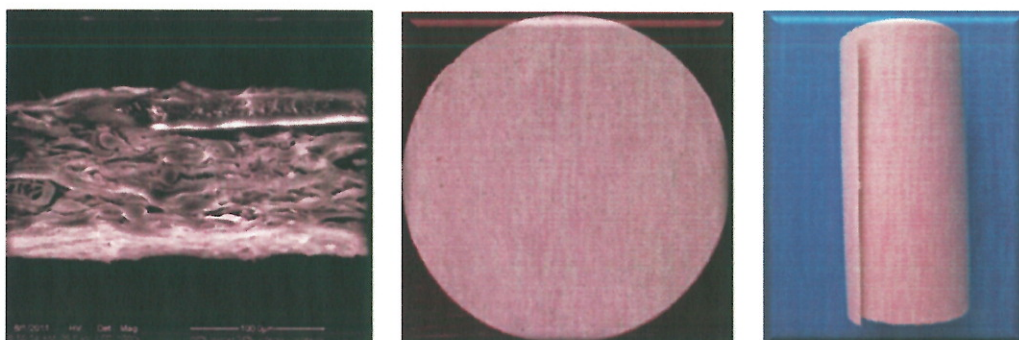
### 2.3.2. Materiały kompozytowe na bazie piór

Ochrona środowiska jest głównym powodem dla którego zwróciłam uwagę na możliwość wykorzystania odpadu w postaci piór drobiowych. Pióra drobiowe wykazują właściwości hydrofobowe, składają się głównie z keratyny, są materiałem tanim oraz dostępnym (ok. 70-80 tys. ton rocznie w Polsce), posiadają wiele zalet, w tym niską gęstość ( $0,89 \text{ g/cm}^3$ ).



W porównaniu do tradycyjnych napełniaczy są doskonałym izolatorem zarówno termicznym (wykazują małą przewodność ciepła), jak i akustycznym. Włókno keratynowe wykazuje wytrzymałość zbliżoną do nylonu, ma jednak średnicę znacznie mniejszą od np. włókna drzewnego. Właściwości te wynikają z porowatej struktury włókien wypełnionych powietrzem. Unikalny kształt włókien (każde ma wiele rozgałęzień) sprawia, że nadają się doskonale do wytwarzania kompozytów metodami, które zapewniają nieuporządkowane rozmieszczenie włókna.

#### 2.3.2.1. Papier keratynowy- kompozyt lintersów bawełnianych i piór



Celem praktycznym zrealizowanym w ramach projektu badawczego ( N N507 395238), którego byłam kierownikiem, było wytwarzanie technikami papierniczymi nowego kompozytowego materiału papieropodobnego zawierającego znaczący udział włókien keratynowych w stosunku do celulozowych włókien papierotwórczych. Technologia wytwarzania tego nietypowego papieru chroniona jest patentem PL 214356 [PII 4, zał.4]. Wytworzono kompozyt w postaci arkuszy i wstęgi. W „papierze keratynowym” pióra zastępują do 50-60% składnik celulozowy w masie papierniczej, a to oznacza właśnie taką oszczędność



celulozy. Technologia wytwarzania tego szczególnego papieru nie wymaga modyfikacji procesu i aparatury do wytwarzania papieru z mas celulozowych.

Mokre włókna keratynowe mają bardzo specyficzny zapach. Ten charakterystyczny zapach mógłby stanowić barierę estetyczną dla potencjalnego odbiorcy papieru. W celu usunięcia zapachu, badany surowiec poddany był procesowi emulgacji w roztworze zasady sodowej, a następnie odmyciu zmydlonego tłuszczu wodą. Próba usunięcia przykrego zapachu poprzez zemulgowanie tłuszczu zawartego w piórach dała pozytywny efekt. Nie stwierdzono organoleptycznie przykrego, dość charakterystycznego zapachu „mokrych piór”, zarówno w trakcie nanoszenia wody na powierzchnię papierów, podczas wysychania jak i po jej odparowaniu z ich struktury. Długotrwałe przechowywanie papierów suchych w pomieszczeniach zamkniętych bez wentylacji daje, delikatne odczucie zapachowe, pozbawione jednak nieprzyjemnej, drażniącej nuty.

Papier keratynowy przetestowano jako podłoże malarskie. Kompozyt ten jest materiałem o szczególnej strukturze, uwidaczniającej się w procesie twórczym, jest doskonałym podłożem dla prac unikatowych, wykonywanych w technikach mieszanych i oryginalnych. Szczegółowy opis przedstawiony został w publikacjach [WPiI 15, WPiI 16, WPiI 17, zał. 3]. Kompozyt ten charakteryzuje się wysoką odpornością na przedarcie, wzrostem wodotrwałości oraz gorszymi właściwościami mechanicznymi w porównaniu do papieru bez dodatku włókien keratynowych. Dodatek piór powoduje spowolnienie procesu biologicznego rozkładu. Papier keratynowy nadaje się do drukowania i kserowania. Materiał papieropodobny ze względu na swoje właściwości może być stosowany do celów technicznych, np. jako warstwa ocieplająca w budownictwie, jako materiał kompozytowy oraz do zastosowań plastycznych.

Kompozyt papieropodobny z udziałem włókien keratynowych w postaci piór został nagrodzony Złotym medalem na Światowej Wystawie Innowacji, Badań i Nowych Technologii BRUSSELS INNOVA (2009), Nagrodą specjalną Belgijskiego Ministra ds. Klimatu i Energii oraz Złotym Medalem na INS w Taipei (2010)

Oferta technologiczna wytwarzania papieru keratynowego jest zatwierdzona w technologicznej bazie BBS sieci Enterprise Europe Network, (BBS 11 PL 61AK 3LZX), gdzie jest ogólnie dostępna pod adresem internetowym: <http://www.technology-market.eu>  
Zainteresowane firmy: ImmunoSYS Ltd. UK; Agra Group Co.z Czech;

### 2.3.2.2. Mata włóknista do usuwania ropopochodnych zanieczyszczeń z wody

Rozlany olej na terenach podmokłych jest trudny do usunięcia. Z patentu DE 10244122 znane są maty wykonane z granulatu z węgla brunatnego umieszczonego w kopertach silikonowych, które są skutecznym materiałem do absorpcji olejów na wodach śródlądowych, morskich i przybrzeżnych nawet przy silnych prądach i wysokich falach.

W patentach: US 6,827,792, US 5,951,784, US 5,723,424, US 7,041,221, US 6,391,120, US 4,670,156, US 5,244,503 i US 6,391,120 opisano usuwanie oleju z powierzchni wody oraz z powierzchni utwardzonych przy użyciu suchej amorficznej krzemionki na obojętnym nośniku tj.: glina, perlit, wermikulit, szkło kruszone, popiół wulkaniczny, piasek, torf, słoma, trociny, kolby kukurydzy, włókna kokosowe. Z patentu US 6,709,623 znane są metody czyszczenia wody ze ścieków olejowych ropopochodnych z wykorzystaniem materiałów na bazie celulozy. Materiały te mają zarówno charakter hydrofilowy jak i oleofilowy i w związku z tym wykazują tendencję do pochłaniania ropy naftowej i wody. To hamuje stopień usuwania ropopochodnych zanieczyszczeń.

W 2011 roku zainteresowałam się badaniami nad nowymi formami materiałów biopolimerowych o właściwościach biomimetycznych. Podpatrując przyrodę, zarówno jej pozytywne działania jak i negatywne zjawiska, podjęłam próby skonstruowania mat do zbierania rozlewisk olejów i substancji ropopochodnych na wodzie.





Negatywne zjawisko trwałego osadzania się oleistych substancji na piórach ptactwa jakie obserwuje się po katastrofach ekologicznych, świadczy o tym, iż nano- porowate włókno keratyny skutecznie wiąże wszelkiego rodzaju oleiste zanieczyszczenia wody. Ten fakt stał się dla mnie inspiracją do opracowania mat chłonnych na bazie piór do oczyszczania akwenów z ropopochodnych zanieczyszczeń [WPII 9, PII 6, zał.3 i 4].

Mata z aktywnym wypełnieniem w postaci piór drobiowych, charakteryzuje się doskonałą sorpcją szerokiej gamy hydrofobowych substancji ropopochodnych, selektywnością oraz niezatapialnością nawet w stanie najwyższego nasycenia maty. Mata może być umieszczana w każdych warunkach pogodowych bezpośrednio na powierzchni wody, a także na innych powierzchniach, np. betonu czy asfaltu,. Mata jest lekka, łatwa w przechowywaniu i stosowaniu oraz tania. Po użyciu matę można poddać procesowi bioremediacji, tak aby nie stwarzać tym odpadem zagrożenia dla środowiska.

Zastosowanie konsorcjum szczepów bakterii *Gordonia alkanivorans S7* i *Pseudomonas sp A34* spowodowało relatywnie szybki (w ciągu 10 dni procesu oczyszczania) ubytek węglowodorów z zanieczyszczonego materiału na poziomie 80 %. Badania prowadzone były w ramach pracy badawczej, której byłam kierownikiem oraz w projekcie kluczowym POIG 01.03.01-00-007/08-02 pt. „Biodegradowalne wyroby włókniste”.

Mata do usuwania ropopochodnych zanieczyszczeń z powierzchni wody została nagrodzona Złotym Medalem na Międzynarodowym Salonie Wynalazczości CONCOURS - LEPINE w Paryżu (2012), Srebrnym Medalem oraz Nagrodą Specjalną Prezydenta Targów Hong, Soung-Mo na Międzynarodowych Targach Wynalazków i Technologii w Taipei (2012), Złotym Medalem i Diamentową Nagrodą Targów BIS (International Invention of the Year) w Londynie (2014), Złotym Medalem i nagrodą specjalną The Best Eco Invention targów Inova Croatia , Osijek, 2014

### 2.3.2.3. Tworzywa polimerowe o obniżonej palności napełniane włóknami keratynowymi

Większość materiałów polimerowych jest nieodporna na działanie ciepła. W przedziale temperatury 150-300<sup>0</sup>C ulegają uplastycznieniu (z wyjątkiem nielicznych termoodpornych), a powyżej 400<sup>0</sup>C ulegają rozkładowi.

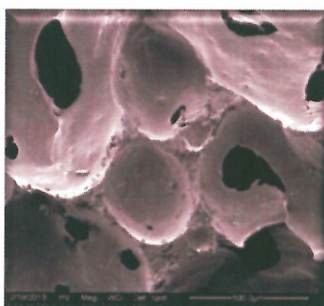
Obecnie dominuje kierunek uniepalniania tworzyw polimerowych na drodze wprowadzania związków addytywnych, tzn. nie łączących się z polimerem. Do tej grupy należą związki fosforu, takie jak: fosforany alkilowe i arylove, czerwony fosfor oraz polifosforan amonowy. Gazowe produkty rozkładu związków zawierających fosfor są uważane za najskuteczniejsze inhibitory spalania w fazie gazowej. Innym sposobem uniepalniania tworzyw jest wykorzystanie do tego celu nanododatków glinokrzemianowych. Dodatek montmorylonitu w ilości 2-6% działa skutecznie jako antypiren. Z publikacji w „Polimerach” nr 49, str. 49 z 2004r. znany jest sposób uniepalniania tworzyw w wyniku ich modyfikacji antypirynami z grupy wodorotlenków, np. Mg(OH)<sub>2</sub>, Al(OH)<sub>3</sub>, działającymi poprzez endotermiczną dehydratację. W J. Appl. Pol. Sci. nr 88, str. 2851 z 2003r. opisano



efekty uniepalniające oraz zmniejszające dymotwórczość z wykorzystaniem antypirenow cynowo – cynkowych. Skuteczność tej metody modyfikacji, głównie za pomocą heksahydroksycynianu (IV) cynku  $Zn[Sn(OH)_6]$ , wykazano w odniesieniu do prawie wszystkich tworzyw. Z opisu międzynarodowego zgłoszenia patentowego WO2010012136 znane jest wytwarzanie trudnopalnej pianki poliuretanowej modyfikowanej niskotopliwymi związkami fosforu.

### 2.3.2.3.1. Pianki poliuretanowe EPUR

Poliuretanowe materiały piankowe są materiałami łatwopalnymi, czemu bardzo sprzyja ich rozwinięta struktura komórkowa. W poszukiwaniu innowacyjnych rozwiązań pozwalających zagospodarować surowce ze źródeł odnawialnych postanowiłam wykorzystać do tego celu sproszkowane włókna keratynowe. We współpracy z IOŚ-PIN (Warszawa) opracowano i opatentowano sposób uniepalniania pianek EPUR za pomocą sproszkowanych włókien keratynowych [PII 5, zał. 4].



Badania prowadzone były pod moim kierownictwem w ramach projektu badawczego (N N507 395238). Opracowałam sposób rozdrabniania piór do wielkości cząstek 2-10  $\mu\text{m}$ . Przeprowadzone badania palności potwierdziły, że wprowadzony do elastycznej pianki EPUR dodatek keratyny w postaci sproszkowanych włókien, zmienił jej właściwości, czyniąc otrzymane tworzywo bardziej bezpiecznym pod względem zagrożenia pożarowego. Obniżenie palności modyfikowanych pianek PUR za pomocą sproszkowanych piór przejawiało się wydłużeniem czasu do trwałego zapłonu, wzrostem wskaźnika tlenowego, niższą maksymalną temperaturą spalania osiągniętą w krótszym czasie niż w przypadku pianki odniesienia. Keratyna jest substancją trudnopalną, a skład jej spalin zbliżony jest do składu spalin paliw zaliczanych do grupy biomasy. Zastosowane w tworzywie proporcje poliuretanu do mączki keratynowej zapewniają nie podtrzymywanie procesu palenia. Obniżenia palności tworzyw polimerowych uzyskuje się więc stosując odpadowe pióra drobiowe, zamiast polichlorowcowych związków organicznych, zaliczanych do substancji szczególnie niebezpiecznych dla człowieka i środowiska. Takie tworzywa, ze względu na obniżoną palność mogą być stosowane do celów technicznych, np. jako warstwa ocieplająca w budownictwie lub jako materiał wypełniający w meblach tapicerowanych czy w tapicerce samochodowej. [WPII 20, zał. 3].

Niezwykle istotnym z punktu widzenia przebiegu spalania pianek poliuretanowych jest brak efektu skapywania kropli produktów degradacji w trakcie ich spalania, co znacząco ogranicza możliwość podtrzymywania palenia i dodatkowego samozapłonu pianek. Wprowadzenie keratyny wpływa na zmniejszenie gęstości EPUR. Skutkiem zmian struktury pianek jest ograniczenie zdolność do pochłaniania dźwięków (o ok. 20 %), ale otrzymane kompozyty są nadal materiałami o bardzo dobrej izolacyjności akustycznej. Kompozyty z keratyną mają podobną izolacyjność cieplną do EPUR.

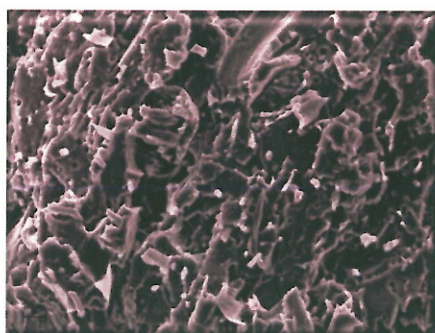
Opisane rozwiązanie otrzymało Złoty Medal na Międzynarodowym Salonie Wynalazczości, "CONCOURS - LEPINE" w Paryżu (2011), Srebrny medal INST w Taipei, (2011), Nagrodę Specjalną prezydenta targów INST, Hsieh Hsin-Ming w Taipei (2011),



Złoty medal na Międzynarodowych Targach Innowacji, Badań Naukowych i Nowych Technologii „MEDINNOVA 2011”, Casablanca , Złoty medal na Światowej Wystawie Innowacji, Badań i Nowych Technologii BRUSSELS INNOVA 2012

### 2.3.2.3.2. Tworzywo polimerowe o obniżonej palności PP i PE

We współpracy z UTP w Bydgoszczy opracowałam sposób modyfikacji PE i PP za pomocą odpowiednio przygotowanych odpadowych piór drobiowych. Rozwiązanie zgłoszone zostało do UP RP w 2013 [PII 7, zał.4].



Otrzymano nowy rodzaj tworzywa polimerowego o obniżonej palności (12-15,5 mm/min), niskiej nasiąkliwości (1,5–7,5%) i przy zachowaniu dobrych właściwości wytrzymałościowych. Tworzywo polimerowe o obniżonej palności jest mieszaniną połączonych w sposób trwały PE lub PP , rozdrobionych piór drobiowych o długości 0,3 – 5mm oraz odpowiednich kompatybilizatorów (PE szczepionego z bezwodnikiem maleinowym lub PP szczepionego z bezwodnikiem maleinowym) ułatwiających połączenie piór z osnową polimerową PP i PE.

Wraz ze zwiększeniem zawartości włókien w badanych kompozytach zaobserwowano znaczne zmniejszenie liniowej szybkości spalania. Użycie 15 %wag. włókien keratynowych skutkuje zmniejszeniem oznaczanej wartości o 40 – 51 % w porównaniu do PE-HD. Wszystkie materiały kompozytowe badane metodą wg normy PN-EN 60695-11-10 można zaliczyć do kategorii HB40 (uszkodzona termicznie długość próbki  $L \geq 100$  i liniowa szybkość palenia  $V \leq 40$  mm/min). Są one zatem materiałami średniopalnymi, dzięki czemu mogą znaleźć zastosowanie jako elementy konstrukcyjne powszechnego użytku o podwyższonej odporności na działanie ognia.

Otrzymane kompozyty można przetwarzać metodą wtryskiwania, wytłaczania lub prasowania na elementy mające zastosowanie np. w budownictwie, meblarstwie. Zastosowane włókna keratynowe spełniają rolę wzmocnienia przyczyniając się do polepszenia sztywności osnowy. Sposób przygotowania włókien nie wywiera znaczącego wpływu na właściwości mechaniczne otrzymanych kompozytów. Ich użycie pozwala na 4-krotne zmniejszenie wartości skurczu liniowego, co jest niezwykle korzystnym zjawiskiem z punktu widzenia przetwórców wytwarzających wyroby z kompozytów na osnowie tworzyw polimerowych. Kompozyty zawierające włókna keratynowe wykazują znikomą nasiąkliwość w porównaniu do materiałów zawierających inne napełniacze naturalne np. drewno i inne napełniacze pochodzenia roślinnego. Wykazano, że odpady piór drobiowych po oczyszczeniu i rozdrobieniu mogą być zastosowane do wytwarzania kompozytów z polimerami pochodzącymi z recyklingu, co może stanowić jedną z metod zagospodarowania tych trudnych do utylizacji materiałów.

Opisane rozwiązanie otrzymało liczne prestiżowe nagrody: Złoty Medal na międzynarodowym Salonie Wynalazczości, "CONCOURS - LEPINE" w Paryżu (2013) Złoty medal z wyróżnieniem na Międzynarodowych Targach Wynalazków i Innowacji TUNIS'INNOV 2014, Hammamet w Tunezji, Złoty medal *EUROINVENT 2014* Iasi-Rumunia, Nagrodę specjalną w kategorii GREEN ENVIRONMENT, *EUROINVENT 2014*,



Iasi-Rumunia oraz Nagrodę specjalną przyznaną przez Universitatea Valahia Targoviste Centrul de Cercetare « Nanomateriale Pentru Microsisteme Mecanice », EUROINVENT 2014, Iasi- Rumunia, Złoty medal na Światowej Wystawie Innowacji, Badań i Nowych Technologii BRUSSELS INNOVA 2014.

Wszystkie uniepalniacze, jakie występują w literaturze patentowej, to chemiczne dodatki, takie jak tlenki metali, wodorotlenki itp. W literaturze patentowej znaleziono jeden dokument (US20080145637), który opisuje wykorzystanie materiałów pochodzenia naturalnego do domieszkowania polimerów. Wśród materiałów wymieniono pierze. W dokumencie tym nie ma jednak mowy o właściwościach uniepalniających, osiągniętych dzięki takiemu dodatkowi, dlatego nie wpływa on na poziom wynalazczy i nowość.

Zainteresowanie wynalazkiem wyraziła firma z Australii. Prowadzone są negocjacje (Sinclair Import / Export Pty Ltd) dotyczące sprzedaży Now-how, dlatego zlecona została wycena technologii . Wycenę sporządzono dwiema metodami dochodowymi: metodą wartości bieżącej netto skorygowanej czynnikami ryzyka (ang. *Risk-adjusted Net Present Value*, NPV) oraz metodą opłat licencyjnych. (informacje objęte klauzulą poufności). Negocjacje trwają.

### **2.3.2.3.3. Hydrofobowe włókniny z udziałem piór drobiowych wytwarzane metodą spun-bonded**

W wyniku wprowadzenia do struktury włókniny różnych dodatków uzyskuje się włókniny kompozytowe o zmodyfikowanych właściwościach fizykochemicznych, takich jak: wytrzymałość, elastyczność, wydłużenie, chłonność wilgoci, itp.

W wyniku najnowszych badań prowadzonych w ramach działalności statutowej wskazałam kolejny sposób zagospodarowania piór . Opracowany został opatentowany sposób wytwarzania kompozytowej włókniny zawierającej stałe dodatki modyfikujące.[ PII. 8, załącznik 4]

Technologia wytwarzania włókniny z włókien ciągłych metodą spun-bonded tzn. bezpośrednio spod filii jest metoda znaną (EP 2479331, EP 1917090, EP 1516082, EP 2813611, US 7998384, US 8206481, PL 206397, EP 2331854, US 2009068419).

Sposób wytwarzania kompozytowej włókniny według wynalazku polega na tym, że podczas wytwarzania włókniny znaną techniką spun-bonded do strefy chłodzenia i rozciągania włókien z polimerów włóknotwórczych wprowadza się z zewnątrz ukierunkowany strumień powietrza zawierający substancje stałe w postaci pyłu, włókien lub płatków z tworzyw sztucznych lub surowców naturalnych, który zasysany jest przez powietrze procesowe. Z uformowanych włókien z wprowadzoną substancją stałą formuje się runo, które zespała się na kalandrze w temperaturze nie wyższej niż 200°C, a następnie wytworzoną włókninę zawierającą pióra drobiowe odbiera się na urządzeniu odbiorczym.

Jako polimery włóknotwórcze według wynalazku, stosuje się poliolefiny, poliestry, poliwęglany, poliamidy, kopolimery o współczynniku płynięcia nie niższym niż 3 g/10min.





Włókninę wykonano z polipropylenu o MFI= 25g/min i piór drobiowych o wymiarach od 20 $\mu$ m do 5mm. Rozciągnięte włókna polipropylenowe wraz z cząstkami rozdrobnionych piór, po przejściu przez kanał formujący, osadzano w postaci runa na sicie transportowym, następnie runo wstępnie zespolone za pomocą rolki zgniatającej, spajano termicznie na kalandrze z wałkami ogrzanyymi do temp. 135°C. Włókninę odbierano na urządzeniu odbiorczym z prędkością 2,85 m/min.

Otrzymano włókninę kompozytową spun-bonded zawierającą 37% cząstek rozdrobnionych piór drobiowych, o gramaturze 67,8g/m<sup>2</sup>, przepuszczalności powietrza 3541 l/m<sup>2</sup>/s, rozciągliwości 26,2%, sile zrywającej 15,1N/15mm i nasiąkliwości wodą 5,1% (nasiąkliwość wodą bazowej włókniny polipropylenowej wynosi 0%). Kompozytowe włókniny, mogą być stosowane jako materiał filtracyjny, w budownictwie, rolnictwie czy w przemyśle motoryzacyjnym.

Opisane rozwiązanie otrzymało Brązowy Medal na międzynarodowym Salonie Wynalazczości "CONCOURS - LEPINE" w Paryżu (2015), Złoty medal z wyróżnieniem na Światowej Wystawie Innowacji, Badań i Nowych Technologii BRUSSELS INNOVA 2015 oraz nagrodę specjalną The National Research Council of Thailand, BRUSSELS INNOVA 2015.

### Podsumowanie:

W prezentowanych badania przedstawionych do oceny pokazałam możliwości zagospodarowania uciążliwego, bardzo trudno biodegradowalnego odpadu z przemysłu spożywczego oraz nowy rodzaj włóknistych kompozytów. Opisany przeze mnie nowy typ materiałów kompozytowych może mieć wszechstronne zastosowanie. Włókna i gąbki kompozytowe z alginianu, celulozy, czy chitozanu połączone z czystą keratyną otrzymaną w drodze ekstrakcji chemicznej z odpadowych piór mogą znaleźć zastosowanie jako materiały higieniczne i opatrunkowe. Papier keratynowy, jako kompozyt włókien celulozowych i włókien keratynowych pochodzących z piór ze względu na swoje unikalne właściwości nadaje się do wielu zastosowań, jako podłoże malarskie, papier artystyczny do dekoracji wnętrz, opakowania hydrofobowe dla cennych woluminów, a także może w wielu przypadkach zastąpić papier czerpany (dyplomy okolicznościowe, zaproszenia, wizytówki). Tworzywa z PUR, PP, PE napełniane sproszkowanymi włóknami keratynowymi, to nowy asortyment kompozytów o właściwościach zmniejszających podatność na palenie. Włókniny kompozytowe wytwarzane metodą spun-bonded, to nowy asortyment włókien hydrofobowych mogących służyć do ochrony wałów przeciwpowodziowych, mogą również sprawdzić się jako materiał filtracyjny.

Opisane techniki wytwarzania nowych materiałów kompozytowych są przyjazne dla środowiska, tanie, proste w wykonaniu, nie wymagają szczególnych zmian w aparaturze technologicznej, co jest ważne z punktu widzenia ekonomii.



Osiągnięcia naukowe przedstawione w przewodzie habilitacyjnym prezentowałam na 20 konferencjach naukowych oraz na międzynarodowych konkursach innowacyjnych technologii

### Konferencje

1. **PN II 14. K. Wrześniewska-Tosik**, D. Wawro, W. Stęplewski, „Biokompozyty z udziałem keratyny”, Konferencja „Modyfikacja polimerów. Stan i perspektywy w roku 2007”, Wrocław, 2007
2. **PN II 16. K. Wrześniewska-Tosik**, D. Wawro, W. Stęplewski, „Nowoczesne biokompozyty zawierające keratynę”, 50 Jubileuszowy Zjazd Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Toruń, 2007
3. **PN II 17.K. Wrześniewska-Tosik**, D. Wawro, W. Stęplewski, „Novel biocomposites with feather keratin”, 6th International Symposium „Materials made from renewable resources”, NAROTECH, Erfurt, Niemcy, 2007
4. **PN II 19. D. Ciechańska, A. Niekraszewicz, M. Kucharska, D. Wawro, K. Wrześniewska-Tosik, G. Strobin**, „Biopolymer-based composite materials research trends of IBWCh”, 7th Global WPC and Natural Fibre Composites Congress, Kassel, Niemcy, 2008
5. **PN II 20. K. Wrześniewska-Tosik** “Polymer biomaterials made of chicken feather’s keratin”,BioForum, Łódź, 2009
6. **PN II 21. K. Wrześniewska-Tosik** , D. Wawro, M. Marcinkowska, T. Mik, A. Nierkraszewicz “Polymer biomaterials made of chicken feather’s keratin”- Poster BioForum, Łódź, Poland, 2009
7. **PN II 22. K. Wrześniewska-Tosik**, M. Marcinkowska, M. Szadkowski “Paper-like composites with chicken feather”- Poster EPNOE 2009 Polysaccharides as a Source of Advanced Materials , Turku/Abo, Finland, 2009
8. **PN II 23. K. Wrześniewska-Tosik**, S. Dutkiewicz, M. Marcinkowska, A. Niekraszewicz, T. Mik, E. Wesołowska, „Polymer biomaterials made of chicken Feather’s keratin”, 2nd International Polysaccharide Conference EPNOE “Polysaccharides as source of advanced and sustainable products”, Wageningen, Holandia, 2011
9. **PN II 24.K. Wrześniewska-Tosik**, D. Wawro, M. Marcinkowska, A. Niekraszewicz, T. Mik, D. Ciechańska, M. Pałczyńska, „Biocomposites containing feather keratin”, International Trade Fair of Environmental Protection (Poleco), Poznań, 2011
10. **PN II 25 K. Wrześniewska-Tosik**, M. Marcinkowska, D. Potocka, A. Niekraszewicz, „Paper-like composites with chicken Feather”, XVII Międzynarodowa Konferencja Papiernicza PROGRESS’11, Łódź, 2011



11. **PN II 26 K. Wrześniewska Tosik**, „Feather Keratin-Based Biocomposite Materials” Międzynarodowe Targi Technologii Ochrony Środowiska Pollutec, Lyon, Francja, 2012
12. **PN II 27 K. Wrześniewska Tosik**, T. Mik, K. Sulak, „Mata włóknista do usuwania zanieczyszczeń ropopochodnych” Międzynarodowe Targi Chemiczne , ORLEN ARENA, Płock, 2012
13. **PN II 28 K. Wrześniewska-Tosik**, D. Ciechańska, J. Wietecha, M. Kucharska „Biomasa jako źródło funkcjonalnych materiałów polimerowych” konferencja Materiały Polimerowe POMERANIA-PLAST, Międzyzdroje, 2013
14. **PN II 29 K. Wrześniewska-Tosik**, T. Mik, D. Ciechańska, M. Pałczyńska, M. Marcinkowska, „Zastosowanie surowca odpadowego z przemysłu drobiarskiego do konstrukcji biokompozytów”, Konferencja „InnovaTex 2013”, Łódź, 2013
15. **PN II 30 K. Wrześniewska-Tosik**, T. Mik, D. Ciechańska, M. Pałczyńska, K. Sulak „Feather Keratin-Based Biocomposite Materials”, Konferencja „Composite Materials”, Warszawa, 2013
16. **PN II 31 K. Wrześniewska-Tosik**, 4th Bi-Annual International EUROPEAN WOMEN INVENTORS & INNOVATORS NETWORK EXHIBITION, CONFERENCE & AWARDS 27 - 2013 The Tekniska Museet, Stockholm, Szwecja, 2013
17. **PN II 32 K. Wrześniewska-Tosik**, S. Dutkiewicz, J. Ryszkowska, S. Zajchowski, „Flame Retardant Materials Prepared by Blending of Various Polymers with Powder of Chicken Feathers”. XIII INTERNATIONAL CONFERENCE. The Latest Trends In the Construction and Applications of Ballistic Armour , Moratex 4, Łódź, 2013
18. **PN II 34 K. Wrześniewska-Tosik**, „Materiały kompozytowe z udziałem piór drobiowych przeznaczonych do usuwania zanieczyszczeń ropopochodnych”, seminarium, IBWCh (17.04.14), Łódź
19. **PN II 36 K. Wrześniewska -Tosik** , D. Wawro, T. Mik, M. Pałczyńska, M. Marcinkowska, „Polysaccharide-keratin composites”, EPNOE 2015, „Polysaccharides and Polysaccharide-Based Advanced Materials: from Science to Industry”, Warszawa, 2015
20. **PN II 37 K. Wrześniewska –Tosik**, ” Nowoczesne materiały kompozytowe zawierające włókna keratyny”, seminarium Instytutu Inżynierii Materiałowej ZUT, (14.04.16), Szczecin

**Nagrody i wyróżnienia**

**Krajowe:**



- **Nagroda Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego** za „Biokompozyty z udziałem keratyny z piór”, 2009
- **Nagroda Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego** za „Biokompozyty z udziałem keratyny z piór”, 2010
- **Nagroda Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego** za „Biokompozyty z udziałem keratyny z piór” Giełda Wynałazków, Giełda Wynałazków, (2011) Warszawa
- **Nagroda Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego** za „Biokompozyty z udziałem keratyny z piór”, Giełda Wynałazków, 2012, Warszawa
- **Nagroda Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego** za „Tworzywa polimerowe modyfikowane mączką keratynową o obniżonej palności”, Giełda Wynałazków, (2013), Warszawa
- **Nagroda Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego** za wynalazek "Mata włóknista do usuwania zanieczyszczeń ropopochodnych", Giełda Wynałazków (2013), Warszawa
- **Nagroda Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego** za „Tworzywo polimerowe o obniżonej palności i sposób wytwarzania tworzywa o obniżonej palności” (2014) Giełda Wynałazków, Warszawa
- **Nagroda Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego** „Mata włóknista do usuwania zanieczyszczeń ropopochodnych” (2015) Giełda Wynałazków, Warszawa
- **Nagroda Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego** za „Sposób wytwarzania kompozytowej włókniny” (2016) Giełda Wynałazków, Warszawa

**Zagraniczne:**

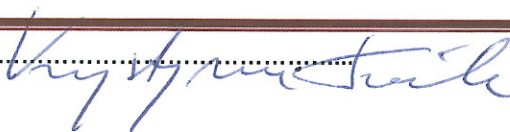
- **Złoty medal** na Światowej Wystawie Innowacji, Badań i Nowych Technologii BRUSSELS INNOVA 2009 - za "Biokompozyty z udziałem keratyny z piór"
- Puchar Belgijskiego Ministra ds. Klimatu i Energii za rozwiązanie pt. „Biokompozyty z udziałem keratyny z piór” 2009
- **Złoty Medal** na INST (International Invention Show & Technomart) 2010 w Taipei, za „Biokompozyty z udziałem keratyny z piór”
- **Braźowy Medal** na Międzynarodowym Salonie Wynałazczości, "CONCOURS - LEPINE" 2010 w Paryżu za „Biokompozyty z udziałem keratyny z piór"
- **Złoty Medal** na Międzynarodowym Salonie Wynałazczości, "CONCOURS - LEPINE", Paryż, 2011 za „Tworzywa polimerowe modyfikowane mączką keratynową o obniżonej palności”
- **Srebrny medal** INST (International Invention Show & Technomart), Taipei, 2011, za "Tworzywa polimerowe modyfikowane mączką keratynową o obniżonej palności"
- **Nagroda Specjalna prezydenta Hsieh Hsin-Ming** „World Invention Intellectual Property Associations” na Międzynarodowych Targach Wynałazków i Technologii w Taipei - INST 2011 za „Tworzywa polimerowe modyfikowane mączką keratynową o obniżonej palności"
- **Złoty medal** na Międzynarodowych Targach Innowacji, Badań Naukowych i Nowych Technologii „MEDINNOVA 2011”, Casablanca „Tworzywa polimerowe modyfikowane mączką keratynową o obniżonej palności"
- **Złoty Medal** na Międzynarodowym Salonie Wynałazczości, "CONCOURS - LEPINE", Paryż, 2012 za wynalazek "Mata włóknista do usuwania zanieczyszczeń ropopochodnych"



- **Srebrny medal** INST 2012 na Międzynarodowych Targach Wynalazków i Technologii w Taipei za wynalazek pt. "Mata włóknista do usuwania zanieczyszczeń ropopochodnych"
- **Nagroda Specjalna prezydenta Hong, Soung-Mo** na Międzynarodowych Targach Wynalazków i Technologii w Taipei - INST 2012 za wynalazek "Mata włóknista do usuwania zanieczyszczeń ropopochodnych"
- **Złoty medal** na Światowej Wystawie Innowacji, Badań i Nowych Technologii BRUSSELS INNOVA 2012 - za " Tworzywa polimerowe modyfikowane mączką keratynową o obniżonej palności "
- **Złoty Medal** na Międzynarodowym Salonie Wynalazczości, "CONCOURS - LEPINE" , Paryż, 2013 za „Tworzywo polimerowe o obniżonej palności i sposób wytwarzania tworzywa polimerowego o obniżonej palności”
- **Srebrny medal** w kategorii „Produkt przyjazny środowisku”. 4th Bi-Annual International EUROPEAN WOMEN INVENTORS & INNOVATORS NETWORK EXHIBITION, CONFERENCE & AWARDS 2013 „, Stockholm, 2013
- **Złoty medal z wyróżnieniem** na Międzynarodowych Targach Wynalazków i Innowacji TUNIS'INNOV 2014, *Hammamet, Tunezja* za "Tworzywo polimerowe o obniżonej palności i sposób wytwarzania tworzywa polimerowego o obniżonej palności"
- **Złoty medal** *EUROINVENT 2014* za „Tworzywo polimerowe o obniżonej palności i sposób wytwarzania tworzywa polimerowego o obniżonej palności", Rumunia, 2014
- **Nagroda specjalna** w kategorii GREEN ENVIRONMENT za «Tworzywo polimerowe o obniżonej palności i sposób wytwarzania tworzywa polimerowego o obniżonej palności" , *EUROINVENT 2014, Rumunia*
- **Nagroda specjalna** za „Tworzywo polimerowe o obniżonej palności i sposób wytwarzania tworzywa polimerowego o obniżonej palności” przyznana przez Universitatea Valahia Targoviste Centrul de Cercetare « Nanomateriale Pentru Microsisteme Mecanice », *EUROINVENT 2014, Iasi- Rumunia*
- **Diamentowa Nagroda Targów BIS** (International Invention of the Year) za wynalazek "Mata włóknista do usuwania zanieczyszczeń ropopochodnych", Londyn, 2014
- **Złoty medal** za wynalazek "Mata włóknista do usuwania zanieczyszczeń ropopochodnych" na Międzynarodowych Targach Wynalazczości BIS , Londyn, 2014
- **Złoty medal** za wynalazek "Mata włóknista do usuwania zanieczyszczeń ropopochodnych" na Międzynarodowych Targach Wynalazczości INOVA CROATIA w Osijek, Chorwacja, 2014
- **Nagroda specjalna „The Best Eco Invention”** targów INOVA w Osijek, Chorwacja, za wynalazek "Mata włóknista do usuwania zanieczyszczeń ropopochodnych" 2014
- **Złoty medal** za „Tworzywo polimerowe o obniżonej palności i sposób wytwarzania tworzywa polimerowego o obniżonej palności", na Światowej Wystawie Innowacji, Badań i Nowych Technologii BRUSSELS INNOVA 2014
- **Brazowy Medal** na Międzynarodowym Salonie Wynalazczości, "CONCOURS - LEPINE" , za wynalazek „Sposób wytwarzania kompozytowej włókniny”, Paryż, 2015
- **Złoty Medal z wyróżnieniem** za wynalazek „Sposób wytwarzania kompozytowej włókniny”, na Światowej Wystawie Innowacji, Badań i Nowych Technologii BRUSSELS INNOVA 2015, Bruksela, 2015



- Nagroda specjalna Krajowej Rady Badawczej (National Research Council) z Tajlandii, za wynalazek „Sposób wytwarzania kompozytowej włókniny”, BRUSSELS INNOVA, Bruksela, 2015





ADDENDUM 2

Personal report

**1. First Name and Name:**

**Krystyna Wrześniewska-Tosik**

**Education**

1984 -Msc

University of Łódź

Dept. of Mathematics-Physics and Chemistry

Title of thesis: Research in the modification of lignin

Patron: dr Henryk Struszczyk

1997 –Dsc, specialization- chemical technology

University of Technology, Łódź

Dept. of Chemistry

Title of doctorate thesis: Modification of lignin by acid chlorides

Patron: prof. dr hab. Henryk Struszczyk, Institute of Biopolymers and Chemical Fibres, Łódź

Reviewers: prof. dr hab. Włodzimierz Surewicz , University of Technology, Łódź

prof. dr hab. Stefan Boryniec – Institute of Biopolymers and Chemical Fibres, Łódź.

**Professional**

2016 (01.03.16) – prof. IBChF, Institute of Biopolymers and Chemical Fibres, Łódź

1988 – R&D specialist, adjunct (1997), Institute of Chemical Fibres, Łódź now named Institute of Biopolymers and Chemical Fibres (IBChF),

1982 – 1988 assistant, University of Technology, Łódź, Institute of Chemical Fibres

**Scientific experience abroad**

- Finland, The Finnish Pulp and Paper Research Institute, (Espoo, 1989) fellowship, 14 days

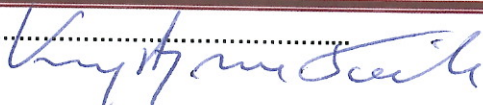
- Slovakia, Chemickotechnologická Fakulta (Faculty of Chemical Technology) SVST, (Bratislava, 1992), scientific exchange, 10 days

- Norway, Pandulus A.S. (Batsfiord, 1992) contract, 40 days

**Scientific projects**

- scientific project KBN (Committee of Scientific Research): S2 No 703009101 "Chemical modification of lignin", **leader**, 1991-92
- scientific project No MP/INST-92-111 „New trends in the application of lignin” (II Polish-American program Maria Skłodowska-Curie), **leading partner, doctorate student**, 1992-94
- scientific project KBN 3T09B 0910, „Preparation of phosphatized lignin and indicating its suitability”, **leader**, 1996-97

---

Podpis habilitanta.....



- scientific project KBN 3T09B 084 16 „Preparation of fibrous lignin composites”, **leader**, 1999-2001
- project UE COST 847 "Textile Quality and Biotechnology", **partner**, 2001-2003
- project UE COST 628 “ Life cycle assessment (LCA) of textile products, eco-efficiency and definition of best available technology (BAT) of textile processing **partner**, 2002-2004
- scientific project KBN 3T08E 078 27 „Advanced composite materials with keratin content”, **leader**, 2004-2007
- scientific project of National Centre of Science NCN No N N507 395238 „Bio-polymeric composite for ecological protection and growth stimulation of plants ” **leading partner**, 2009-2012
- scientific project NCN No. N N507 395238 „Multifunctional composite materials with content of waste keratin” , **leader**, 2010-2013
- „Biodegradable fibrous products”, 2008-2013, No of project PO IG.01.03.01-00-007/08, KEY PROJECT BIOGRATEX , **partner**
- No of project TANGO1/266514/NCBR/2015 „Foamed polyurethane composite materials with reduced flammability containing keratin waste additive”, order by National Centre of Research and Development and National Centre of Science , **leader**, 2015-2018,
- No. 6463/IA/SN/2015. Investment project concerning acquisition of a large research infrastructure titled. „Semi-technical installation for the preparation of keratin raw materials”, order by Ministry of Science and Higher Education MNiSW, **leader**, 2015-2016

#### Cooperation with Polish research centres

- University of Technology and Life Sciences, Bydgoszcz, (Prof. Jolanta Tomaszewska, dr hab. Stanisław Zajchowski)- cooperation in composites (composite materials PE/ keratin fibres, ,PP/keratin fibres, PVC/ keratin fibres, PE-HD+PVC/ keratin fibres)
- University of Technology, Warsaw, Dept. of Material Engineering (Prof. Joanna Ryszkowska)- cooperation in polyurethane resins ( EPUR foams modified by keratin fibres, with barrier properties)
- University of Technology, Łódź, Institute of Technical Biochemistry, (dr Olga Marchut -Mikołajczyk) –cooperation in the assessment of biological utilization of oily impurities deposited on feathers as active fillers in sorption mats.
- University of Technology, Łódź, Dept. of Process Engineering and Environment Protection. (Prof. dr hab. Jacek Tyczkowski) – Cooperation in the examination of structure of keratin derived from feathers (X-ray Photoelectron Spectroscopy),
- Academy of Fine Arts, Warsaw (dr Dorota Potocka) –Cooperation in assessing the suitability of keratin- derived paper as base for painting.
- Institute of Environment Protection-PIB, Warsaw (Prof. Barbara Gworek) – Cooperation in the utilization of feathers.
- University of Technology, Łódź, Branch Affiliate Bielsko-Biała, Textile Institute – Microbiological examination of knitted fabrics of varied composition.



- Institute of Plant Protection -PIB, Poznań, (Prof. Henryk Pośpieszny) Research in the possible use of lignin for plant growth stimulation.
- Institute of Marine Fishery, PIB, Gdynia, Poland (Prof. Brzeski) – Research in biodegradable fibres.
- Polish Academy of Sciences, Institute of Ecology, Dziekanów Leśny, Poland - Preparation of biologically-active carriers grounded on chitin and chitosan.
- Institute of Artificial Fertilizers, Puławy, Poland -Preparation of a slow-release, mineral-organic fertilizer.
- Research Institute of Vegetable Crops, Skierniewice, Poland (Prof. Nowosielski) – Cooperation in slow release fertilizers based on lignite carrier. Preparation of seed incrustation agents.
- Institute of Industrial Organic Chemistry, Warsaw - Research in slow- release pesticides deposited on polymeric carriers.

### Cooperation with research centres abroad

- Teijin Technology Center Europe, The Netherlands (Mr Akimoto Uchikawa), - Keratin project – laboratory scale 2004 -2005
- Michigan Institute of Biotechnology, Lansing, MI (Prof. Ramani Narayan) – Modification of Lignin for uses in novel polymeric materials” in the frame of Research project No. MP/ NIST-92-111: ”New trends in the application of lignin” (II Polish-American program Maria Skłodowska-Curie), , (1991-1993)
- Virginia State University, Department of Wood Science and Forest Products, Blacksburg, VA (Prof. W.G. Glasser) - Modification of Lignin for uses in novel polymeric materials” in the frame of Research project No. MP/ NIST-92-111 pt: ” New trends in the application of lignin” (II Polish-American program Maria Skłodowska-Curie), , (1992-1993)
- The Finnish Pulp and Paper Research Institute , Espoo, Finland (prof. Jorma Sundquist) , (1989-1993)

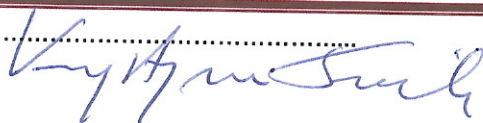
### Cooperation with industry

- VIVE Textile Recycling Sp. z.o.o. ,Kielce (Mr Ryszard Pierzak)
  - EUROPOLBUDATOM Klaster, Warsaw (Mr Zbigniew Bachman)
  - WAG S.A. Polkowice, (Mr Wojciech Sobański)
  - INDYKPOL, Olsztyn (Mr Maciej Sośnicki)
  - Polychem Systems Sp. z o.o. Poznań, (Mr Jerzy Rogalski), 2010-2012
  - Kimberly-Clark, Corporation, USA - Preparation of keratin fibres based on chicken feathers using various spinning techniques. Preparation of powdered keratin soluble in alkalis.(1998-1999)
  - Firextra Oy, Tampere , Finland
- Use of microcrystalline chitosan in cigarette filters. (1989)



- Preparation of a technology to process shrimp shells into chitosan, proteins and astaxanthine. (1989-1993)

- Kemira Oy Sateri, Valkeakoski, Finland - Preparation of a lab-scale technology to make cellulosic fibres from alkaline solutions of cellulose (1989)
- Novasso Oy - Commissioning of a pilot plant for continuous production of chitosan, protein and astaxanthine from shrimp shells. Norway, Batsfiord, (1993). The production was later transferred to Vardo
- Novasso Oy, Finland – Preparation of a continuous process to make chitosan. (1990-1993)
- Laying- hen farm, Bałdrzychów – Chropy, Poland – Preparation of a technology to make modern organic- mineral fertilizers from poultry liquid manure., 1993-1996, reduced to practice
- Producer of sport articles „ISKIERKA”, Kęty, Poland – Production of sport clothing with antifungal and antibacterial properties put on stream in the frame of project PC 7 T08E 654 2000 C/4777
- Chemical fiber producer “Chemitex-Wistom, Tomaszów Mazowiecki, Poland - Preparation of a technology to make viscose with increased content of  $\alpha$ -cellululose (1987)
- PZZ „Gama”, Poznań, Poland - Preparation of new slow-release pesticides based on polymeric carriers, (1983)
- Chemical fiber producer „Chemitex, Sochaczew, Poland – Preparation of a modified technology to make Tomcel T; reduced to practice (1989)
- Chemical fiber producer „Celwiskoza”, Jelenia Góra, Poland - Preparation of a technology to produce cellulose carbamate. (1989)





### Scientific output

- Publications with IF 15
- Other publications 25
- National conferences 58
- International conferences 21
- Polish patents granted 27
- International patents granted 3
- Polish patent applications 4
- International patent applications 2

### Individual awards for scientific activity

- Chevalier Cross (2010) of the Kingdom of Belgium, Brussels Eureka Innovation Award
- Officer Cross (2011) of the Kingdom of Belgium, Brussels Eureka Innovation Award
- Diploma and medal Inventor of 2011 in competition organized within Maria Skłodowska-Curie Year Warsaw, 2011
- Commander Cross (2012) of the Kingdom of Belgium, Brussels Eureka Innovation Award
- European Chevalier Cross of Inventiveness, European Innovation Award, Brussels, 2013
- Golden Cross of Merit, Polish Republic, for contribution in the development of biotechnology
- Special distinction: EU-Woman Inventor and Innovator Network 2013 (Stockholm, Sweden, 2013)
- Silver Medal in the category "Environment-friendly product" of the conference "Woman Inventor and Innovator Network 2013", (Stockholm)
- European Officer Cross of Inventiveness, European Innovation Award, Brussels, 2014
- Cup, "The Best Inventor" bestowed by the World Invention Intellectual Property Associations during International Fair of Inventiveness INOVA CROATIA for outstanding achievements and scientific output ( Osijek, Croatia, 2014)
- European Commander Cross of Inventiveness, European Innovation Award, Brussels, 2015

**Team awards for innovative solutions are compiled in Addendum 4**

### Grading by points

IF according to date of publication **7,109**

ICV **153,43**

Grading as per the check list of the Ministry of Science and Higher Education (Polish abr. MNISW) ( 2012 .) 211

From publications with IF 205

From other publications 31

From Polish patents 775 (31 x 25pkt.)

From patents abroad 500 (5 x 100pkt.)

Implementation 1 (40pt.)



## Citations

Scopus 57(42 without own citations),

Hirsch index  $h = 4$ ;

Web of Science 44 (24 without own citations)

Hirsch index  $h = 5$ ;

## 2. Course of scientific work and output of R&D activity

### 2.1 Prior to doctorate

I completed my studies in chemistry at the Department of Mathematics, Physics and Chemistry of the University of Łódź. 1982. I started my professional career in the Institute of Artificial Fibers of the University of Łódź. In my research, I was that time engaged in the modification of natural polymers like cellulose, chitosan and lignin, and their practical use as well as in the preparation of slow-release agents deposited on natural polymers (fertilizers, pesticides)

Results of the investigation were presented in 9 conferences [PNI 1-PNI 9, Add.4]. Innovative concepts and attained results were the ground of 5 patents in that field. [PI 1-PI 5, Add.4]

1988, I began my work at the Institute of Chemical Fibres in Łódź (now Institute of Biopolymers and Chemical Fibres) (IBChF). I was entrusted with the task of organizing and the function of managing the Team of New Technologies. I continued at IBChF the research in the modification of natural polymers and their practical use in *e.g.* incrusting of seeds, as carriers of herbicides and in the preparation of multicomponent fertilizers [PI 6, PI 9, PI 10, PI 21, Add.4]. I participated in many research works including *i.a.* in the preparation of cellulose carbamate [WPI 4, PI , PI 12, PI 14, PI15, Add.3 and 4], enzymatic activation of cellulose [WPI 5, PI1 7, PI1 8, PI 22. PI 23, PI 25, PI 26, Add.3 and 4], processing of shrimp shells to chitin and chitosan [PI1 1, PI 13, PI 20, PI 24, Add.4], biosynthesis of polymers [ WPI 7, WPI 8, Add.3] and in a cycle of investigations related with the modification of lignin [WPI 1-WPI 3, WPI 6, WPI 9, WPI 12, PI 6, PI 16, PI 19, Add.3 and 4]. The technology of preparing a fibre-grade cellulose carbamate was awarded with a Gold Medal of the Invention Fair BRUSSELS EUREKA'92.

1992, I was nominated a leader of the Team of Biotechnology of Polymers and Fibers. With that function, I participated in in a cycle of investigations in the application of biotechnology processes to the processing of various cellulose pulps. To name one more important research- the use of cellulolytic enzymes in the utilization of cellulosic waste from the textile industry [WPI10, WPI 11, WPI 14, WPI 15, Add.3]. Aim of the research was the possibility of using enzymes in the separation of the polyester component from polyester-cellulosic blends by selective degradation of the cellulose component and recycle of the reused polyester component. One other interesting research fields, developed under my leadership, was biosynthesis of natural polymers [WPI 7, WPI 8, Add. 3]. Much interest emerged that time in alternative, environment-friendly methods of preparing polymeric materials by biotechnology processes. A chance was thereby provided to prepare polymers with tailored properties. The introductory works related with microbiological synthesis of polymers count to pioneering activity of the Institute; the research was financed from statutory funds. Results of the investigations were presented in national and international conferences and published in scientific periodicals (Addendum 4).

1997, I defended my doctorate thesis: "Modification of lignin by acid chlorides" patron of which was Prof. dr hab. Henryk Struszczyk (IBChF, Łódź). Reviews were provided



by Prof. dr hab. Włodzimierz Surewicz from University of Technology, Łódź and Prof. dr hab. Stefan Boryniec from Institute of Biopolymers and Chemical Fibres, Łódź. The thesis was concerned with research in the modification of lignin by tereftaloil- (CT) and isoftaloil chloride (CI) to prepare products resembling polyesters. Variety of the functional groups in the molecule of lignin and its aromatic character open many ways to the modification of the polymer. It inspired me to undertake research in that direction. I carried out a series of experiments to investigate the impact of the conditions under which sodium lignosulfonates are modified by CT and CI upon the properties and structure of the obtained products. I assessed, in the work, the possibility of using the prepared lignin derivatives in the modification of the fibre-grade poly(ethyleneterephtalate) and the convenience which may arise from modifying useful properties of obtained fibres. That kind of additives contains sulfone groups which may *i.a.* modify sorption properties and improve dye affinity of the fibers.

Crucial was the way of introducing the lignin additive to the synthesis of PET and defining its quantitative and qualitative impact upon the property of the polyester resin and its influence on the fibre forming process. Two batches of PET modified with the lignin additive (6wt% on DMT) were prepared to this end in big laboratory scale. Fibers were spun from the material. The spinning process ran undisturbed. The obtained lignin-modified polyester fibres were characterized by increased flame retardation (LOI increased from 22 to 24%), a higher humidity sorption and improved affinity for dispersed dyes in comparison to standard PET. In respect of product utilization and modification of PET, the research was of an original and innovative character; it was carried out in the frame of the Scientific Project No MP/INST-92-111 titled "New trends in the use of lignin" (II Polish-American program from Maria Skłodowska-Curie Fund), and KBN grant: S2 project No 703009101 "Chemical modification of lignin" in which I was a leader, and statutory activity of the Institute financed from national funds (as leader). I presented results of the research in 16 national and international conferences; they are also subject of 6 publications, [WPI 1-WPI 3, WPI 6, WPI 9, WPI 12, Add.3] and are protected with 3 patents [PI 6, PI 16, PI 19, Add.4].

Addendum 4 contains my scientific output prior to the doctorate.

## 2.2 Scientific output after the doctorate.

Apart from the monothematic cycle of 13 publications, 3 patents and 4 patent applications, to my scientific output count also 12 publications, 2 Polish patents and 1 international patent application [Addendum 3 and 4].

I was, after my doctorate, engaged in the thematic of natural polymers, utilization of waste materials, and environment –friendly technologies.

Textile fabrics made of cotton-polyester blends are very popular world-wide thanks to that they combine the advantages of natural and synthetic fibers. Utilization of such post-use fabrics grew to a real problem. New ways to utilize were sought presenting the possibility of material recovery. I was in the frame of the project UE COST 847 (Textile Quality and Biotechnology) engaged in the bio-utilization of cellulose fibers-containing textile waste. The cellulosic component was biodegraded by means of selected cellulolytic enzymes and the remaining polyester part appeared to be a useful material for a variety of applications. [WPII 9, Add.3] .

In another scientific project (financed by the Committee of Scientific Research- KBN No 3T09B 0910), with the role of leader, I was working in the preparation of phosphatized lignin with the goal of using it as flame- retardant agent in resins. I came to the conclusion



that lignin is the right material for the purpose because of its high reactivity permitting easy modification. The phosphatizing reaction was carried out in a hetero-phase system. Modified lignin with phosphorus content of up to 7% was obtained. The phosphatized lignin can be used as additive to resins like PET, PA, PU [WPII 3, WPII 5, Add.3]. In pursuing new possibilities to utilize lignin, I attempted to prepare advanced polymeric materials from it. In the scientific project No 3T09B 08416 titled "Preparation of fibrous lignin composites" financed by KBN with my role as leader, I proposed to use lignin as raw material in the preparation of ligno-aldehyde resins to replace phenol and the use of such resins in manufacture of fibrous lignin composites. I proposed two methods to prepare ligno-glutamine thermoplastic resins. Based on the prepared resins, I prepared lignin composites with natural polymers

The obtained composites reveal good mechanical properties and are susceptible to post-use bio-decomposition. Research in the preparation of that kind of composites opened a new avenue to the use of lignin as raw material in the manufacture of thermoplastic resins with melting point in the range of 173 –176 °C and to the use of fibers made of natural polymers as reinforcing component [WPII 7, WPII 8, Add.3].

**2.3. Main output according to art. 16 p. 2 of the Law dated 14 March, 2003 of scientific degrees and scientific title and on scientific degrees and scientific title in the range of arts (Gazette- Dz. U. No 65, pos. 595 ):**

The list of monothematic cycle of publications making the scientific output declared as a base of the habilitation procedure comprises 13 publications, 3 patents and 4 patent applications concerning the theme of:

**Advanced composite materials with content of keratin fibres**

The research output is presented in following sub-chapters:

**2.3.1. Fibrous composite materials with content of keratin**

**2.3.1.1. Composite fibres with content of keratin**

**2.3.1.2. Composite fibrids with keratin content**

**2.3.2. Composite materials based on feathers**

**2.3.2.1. Fibrous mat for the removal of crude-oil spills from water.**

**2.3.2.2. Keratin paper – composite of cotton linters and feathers**

**2.3.2.3. Polymeric resin with reduced flammability filled with keratin fibres**

**2.3.2.3.1. Polyurethane foams EPUR**

**2.3.2.3.2. Polymeric resin with reduced flammability, PP and PE**

**Literature – publications to the personal report**

When commenting the attained results, I refer to the publications according to the number system adopted in Addendum 3 and 4. In Addendum 3 and 4 contained are also other publications (27), presentations in international conferences (21), domestic conferences (58) Polish patents (27) and international patents (5). Most of the works were carried out in the frame of grants, statutory activity, direct orders from industry and cooperation with national and foreign centres.



**WPII. Publications**

(note: the abbreviation MNISW used below has the meaning of Ministry of Science and Higher Education)

WPII 10. **K. Wrześniewska-Tosik [55%]**, D. Wawro, W. Stęplewski, M. Szadkowski, "Fibrous products with keratin content", FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe, 15, 2(61), 30-35, 2007.

**Impact Factor 0,402, MNISW grading by points W 15**

My part: **55%**

Conception, participation in research, interpretation of results, preparation of the publication

WPII 11. **K. Wrześniewska-Tosik, [45%]**, D. Wawro, M. Ratajska, W. Stęplewski, "Novel biocomposites with feather keratin", FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe, 15, (5-6): 157-162, 2007.

**Impact Factor 0,402, MNISW grading by points 15**

My part: **45%**

Conception, participation in research, interpretation of results, preparation of the publication

WPII 12. **K. Wrześniewska-Tosik, [80%]**, J. Adamiec, „Biocomposites with a Content of Keratin from Chicken Feathers”, FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe, 15, 1(60), 106-112, 2007

**Impact Factor 0,402, MNISW grading by points 15**

My part: **80%**

Conception, participation in research, interpretation of results, preparation of the publication

WPII 13. **K. Wrześniewska-Tosik, [70%]**, M. Kucharska, D. Wawro, „Fibrous keratin – containing composite”, FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe, 16, 6(71), 114-116, 2008.

**Impact Factor 0,438, MNISW grading by points 15**

My part: **45%**

Conception, participation in research, interpretation of results, preparation of the publication

WPII 14. Wawro D., Stęplewski W., **Wrześniewska-Tosik K. [25%]**, „Preparation of Keratin-Modified Chitosan Fibres”, FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe, 4 (75) / 2009, p. 37–42

**Impact Factor 0,581, MNISW grading by points 15**

My part: **45%**

Conception, participation in research, interpretation of results, preparation of the publication

WPII 15. M. Marcinkowska, **K. Wrześniewska-Tosik, [55%]**, M. Szadkowski, „Papier z udziałem piór drobiowych”, (Paper with content of poultry feathers) Przegląd papierniczy, 2/2009 (79-82)

**MNISW grading by points 6**

My part: **55%**



Conception, participation in research, interpretation of results, preparation of the publication

WPII 16. **K. Wrześniewska-Tosik, [55%]**, M. Marcinkowska, A.Niekraszewicz, D. Potocka, T.Mik, M. Pałczyńska, „Fibrous Composites Based on Keratin from Chicken Feathers”, FIBRES & TEXTILES In Eastern Europe. Issue 6 (89)/ 2011, p. 118–123

**Impact Factor 0,532 , MNISW grading by points 20**

My part: **55%**

Conception, participation in research, interpretation of results, preparation of the publication

WPII 18. **K. Wrześniewska-Tosik, [70%]**, M. Marcinkowska, M. Szadkowski, M. Pałczyńska „Chicken feathers – containing composite non-wovens with barrier properties”, FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe, 2012, 20, 6B (96); 96-101

**Impact Factor 0,801 , MNISW grading by points 25**

My part: **70%**

Conception, participation in research, interpretation of results, preparation of the publication

WPII 19. **K. Wrześniewska-Tosik, [55%]**, O. Marchut-Mikołajczyk, T. Mik,D. Wieczorek, M. Pałczyńska „Mats to remove technical oil contamination” , FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe, 2012, 20, 6B (96); 101-106

**Impact Factor 0,801, MNISW grading by points 25**

My part: **55%**

Conception, participation in research, interpretation of results, preparation of the publication

WPII 20. **Wrześniewska-Tosik K, [70%]**, Zajchowski S, Bryśkiewicz A, Ryszkowska „Feathers as a Flame -Retardant in Elastic Polyurethane Foam”. FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe 2014; 22, 1(103): 119-128

**Impact Factor 0,806, MNISW grading by points 30**

My part: **70%**

Conception, participation in research, interpretation of results, preparation of the publication

WP II 21. D. Ciechańska, J. Wietecha, M. Kucharska, **K. Wrześniewska-Tosik[16%]**, E.Kopania „Biomasa jako Źródło Funkcjonalnych Materiałów Polimerowych” (Biomass as source of Functional Polymeric Materials) Polimery 2014,59, nr 5 ; 383-392

**Impact Factor 0,633, MNISW grading by points 15**

My part: **16%**

Conception, participation in research, interpretation of results, preparation of the publication

WP II 24. **K. Wrześniewska-Tosik[47%]**, S. Zajchowski, J. Ryszkowska, J. Tomaszewska, J. Mirowski, K. Szoła „Impact of the method to prepare keratin fibres from poultry feathers upon the properties of composite recycles of high density polyethylene”, Polimery 2015,60, nr 2 ; 109-117



**Impact Factor 0,633 , MNISW grading by points 15**

My part: 47%

Concept, participation in research, interpretation of results, preparation of the publication

WP II 25. **Krystyna Wrześniewska -Tosik**, [100%], „Modern composite materials with keratin content” , Wydawnictwo Uczelniane ZUT, Szczecin 2016, ISBN 978- 83-7663-210-0

**MNISW grading by points 25**

**PII. Polish patents and applications**

Abbreviation below IBChF-means Institute of Biopolymers and Chemical Fibers

- PII. 1. **Polish patent 193736** (2007), „Method to produce fibres, film, fibrids and microcrystalline forms with content of keratin” H. Struszczyk, **K. Wrześniewska-Tosik (20%)**, E. Wesołowska , A. Urbanowski, D. Wawro; applicant IBChF
- PII. 4. **Polish patent 214356** (2013), „Paper-like material with content of poultry feathers” **K. Wrześniewska-Tosik (35%)**, M. Marcinkowska, D. Wawro, T. Mik, M. Pałczyńska ; applicant IBChF
- PII. 5. **Polish patent 217533**, (2014) „Polymer resin with reduced flammability” **K. Wrześniewska-Tosik (35%)**, A. Niekraszewicz , S. Dutkiewicz , T. Mik , D. Ciechańska, M. Pałczyńska , B. Gworek, K. Czarnomski ; applicants: IBCh (60%) and Institute of Environment Protection (40%)
- PII. 6. **Appl. 398347**,(2012) „ Fibrous mat for the removal of crude-oil derived impurities” **K. Wrześniewska-Tosik (30%)**, A. Niekraszewicz, T. Mik , D. Ciechańska, M. Pałczyńska , I. Krucińska; applicant IBChF
- PII. 7. **Appl. 403003**, (2013) „ Resin with reduced flammability and method to produce the resin with reduced flammability” **K. Wrześniewska-Tosik (20%)**, T. Mik , S. Dutkiewicz , D. Ciechańska, M. Pałczyńska, J. Tomaszewska, S. Zajchowski, K. Szofa; applicants IBChF (50%) and UTP (50%)
- PII. 8. **Appl. 411744** (2015) „Method to produce composite nonwoven” **K. Wrześniewska-Tosik (20%)**, T. Mik, K. Sulak, M. Pałczyńska, M. Ziemińska, D. Dębiec: applicant IBChF
- PII.9. **Appl. 413844** (2015) „Multicomponent composite resin with reduced flammability” **K. Wrześniewska-Tosik (25%)**, T. Mik, M. Pałczyńska, J. Tomaszewska, Zajchowski, J. Mirowski: applicant IBChF, UTP Bydgoszcz



## ADVANCED COMPOSITE MATERIALS WITH CONTENT OF KERATIN FIBRES

The research presented below is of interdisciplinary character in which engaged were specialists from different fields. Mine was the conception of and leadership in all presented investigation concerned with the utilization of waste poultry feathers.

In the 90<sup>-ties</sup> along with enormous general growth it was realized that the amount of generated waste stands in contradiction to the conception of consistent progress. This has made EU to issues directives concerning recovery and reuse with focus on waste recycling. Since many years, protein waste has attracted the interest of scientists. It is attractive for uses not only in medicine and biotechnology but also as component in composites having barrier properties.

One of the least experienced and managed is the waste of poultry feathers, rich in keratin (ca 95%). Every year millions of tons of the material are generated world-wide. Being resistant to biodegradation, it on one hand poses a real burden to the environment and, on the other hand, presents itself as an inexhaustible source of protein. Keratin which can be extracted from the feathers gains an ever growing popularity as component in the preparation of composites with other biopolymers thereby growing to an attractive component of the biomass for utilization in a number of niche products.

The aim of my investigation presented for evaluation was the management of waste feathers from poultry slaughterhouses and the preparation of a new generation of polymeric composites with feather keratin as one of the components.

First, I concentrated my investigation on the preparation of keratin from a selected waste, and then used the prepared keratin in the creation of composite fibrous forms, defining the forms, and on indicating new ways of their application. I selected three fibre-forming biopolymers for the preparation of composites with keratin: sodium alginate, biomodified cellulose and chitosan. I assumed that the hydrophilic properties of feather keratin would lead to the preparation of composite fibrous materials with improved sorption properties.

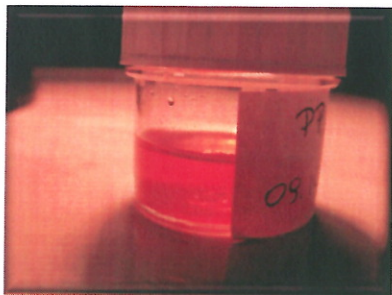
In the frame of the project 3 T08E 078 27 (financed by National Centre of Science) in which I was a leader, prepared was a method of chemical extraction of keratin from waste poultry feathers, and dissolution of the keratin for the forming of composite fibrous materials. I participated in the modification of the system for the forming of fibers from natural polymers with addition of keratin. In that part I profited from experience gained in a scientific task entrusted by the American Company Kimberly-Clark Corp (1999r.).

It is well known that feather keratin is resistant to the action of polar solvents due to the presence of disulfide bonds and high content of hydrophobic amino-acids. It altogether makes that it is quite difficult to analyze. I optimized the method of producing keratin. Advanced biocomposite materials in the form of fibrils and fibres with keratin content were created, which had earlier not been reported in literature. In the search after a dissolved form of keratin, I investigated the selection of suitable ionic solvents for the purpose. Following ionic liquids were used in the work:

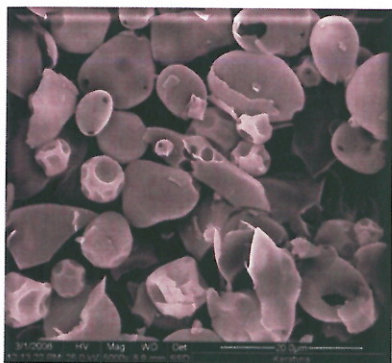
- 1-Butyl-3-methylimidazolium chloride (BMIMCl)
- 1-Butyl-2,3-dimethylimidazolium chloride (BDMIMCl)
- 1-Ethyl-3-methylimidazolium acetate.(EMIMAc)

Dissolving was accomplished at 85°C and 110°C for from 1 to 8 hours. The progress of the dissolution was inspected by optical microscopy. Some changes could have been observed indicating the beginning of dissolution. Swelling and even breaks of the fibres were seen in the pictures, however, a clear and uniform solution did not result.





Extraction is one other way to isolate keratin from the feathers. Extraction of the feathers by means of NaOH and Na<sub>2</sub>S yields a solution, from which keratin is isolated by dialysis. Keratin can be then precipitated with hydrochloride acid (pH ≈ 4.5) and the deposit freeze-dried or, alternatively, keratin solution is spray-dried.



Stability of the native structures of keratin stems primarily from the presence of the disulfide bonds (-SS-) in cystine. The extraction of keratin from the feathers can be accomplished by breaking the disulfide bonds which leads to the formation of sulfhydryl (-SH) bonds in cysteine. It was documented that cysteine content in the feathers would amount to 720 μmol/g in the case all disulfide bonds were broken [Peter M. Schrooyen M. et al. "Partially Carboxymethylated Feather Keratins. 1. Properties in Aqueous Systems", J. Agric. Food Chem. 2000, 48,]. By extracting the protein from feathers, I obtained a keratin solution with sulfhydryl groups' content of 360 μmol/g equal to a 50% disruption of the disulfide bonds, indicating a far-going structural modification of the native keratin. To protect the cysteine radicals against secondary generation of intra- and intermolecular disulfide bonds between the molecules of the dissolved keratin, I added monochloride acid to the solution of the protein. In view of keratin application as additive to products with increased water absorbency, I examined keratin in that respect. It appeared that both the modification of keratin structure and the method of drying display an impact upon keratin sorption properties. Spray-dried keratin shows absorption of about 45% which, after desorption, goes down to 20% of humidity, while the equivalent in the freeze-dried material is about 15%. Such properties of keratin speak for its possible use as hygroscopic additive to various products *e.g.* hygiene materials.

Hard to dissolve in ordinary solvents, keratin poses a problem to chromatographic analysis. Electrophoresis in polyacrylamide gel (PAGE) is a standard method of estimating molecular mass of proteins. Much less popular is the method of high- efficiency gel filtration (HPSEC/HPGFC). Reason of that lays in the difficult selection of the solvent that would satisfy the demands of an eluent in the HPSEC/HPGFC method. In result of investigations concerning the selection of a keratin solvent suitable in the HPSEC/HPGFC analysis, the composition of the eluent was defined:

0.05 mol/dm<sup>3</sup> Tris-HCl (pH 8.5) + 0.02% NaN<sub>3</sub>. The way keratin is prepared displays an impact upon its molecular weight distribution (MWD). Keratin prepared with the use of sodium sulfide and spray-dried is more degraded but more homogeneous in respect of



molecular structure; its polydispersity ( $M_w/M_n$ ) is in the range of 2,2 - 2,6. Keratin modified with the use of monochloroacetic acid has a comparatively high molecular weight but is much less homogeneous ( $M_w/M_n=5.8$ ). Keratin like all proteins is temperature-sensitive. Keratin samples when dried at 85-147<sup>0</sup>C, show a lower molecular mass.

I prepared keratin in white to beige colour depending upon the used extraction agent (NaOH or Na<sub>2</sub>S) with particle size below 20 μm. Mean particle size fall into the range of 6,2 to 9,2μm with maximum standard deviation of 4.64. Content of nitrogen was from 9.5 to 15.2% and of sulfur in the range of 1.7- 2.37%. Output of the process of dissolving the feathers ranges from 30 a 40%. The form of microbeads largely facilitates the addition of keratin to solutions of other polymers with the aim of preparing biocomposites. [WPII 12, Add. 3]

### 2.3.1. Fibrous composite materials with content of keratin



Announcements concerning the use of keratin in the production of innovative fibrous forms and fibers competitive with cellulosic fibers first appeared in the periodicals:

Textile World, 1996 r., p. 28 and Chemical Engineering News, February, 1998.

A description was there presented of a method to make products of keratin prepared from poultry feathers by chemical processing and further transformation to products like microcrystalline keratin or keratin fibrils, ca. 6 μm in diameter. The products have found uses > as inserts in diapers and other personal care products with high moisture absorption, >in filtering materials with capacity to remove metal ions such as chromium, copper, iron and>in the modification of paper.

Known methods of preparing keratin in microcrystalline and fibril form do not present the chance of using keratin with tailored structure, average molecular mass and polydispersity in particular. Unknown are methods to prepare keratin fibres or other keratin products from blends of keratin with other fibre-forming polymers.

The elaborated method of preparing composite products from polysaccharides (cellulose, chitosan, alginate) modified by keratin protein consists in the preparation a spinning solution of an adequate polysaccharide with addition of keratin suspension. Fibers, fibrils or film is next formed from the solution.

The prepared composite materials are characterized by high water imbibition and capacity to absorb metal ions.

I optimized, in the course of the investigations, the method of keratin extraction. Advanced, earlier not published composite materials were prepared from keratin in the form of fibrils and fibres. The technology is protected with a patent [P II 1, Add.4].

#### 2.3.1.1. Composite fibres with keratin content

Exploiting the hydrophilic properties of feather keratin, I decided to use it in further research in the preparation of composite fibers with improved sorption characteristics.

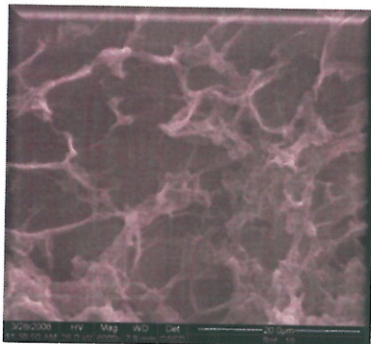




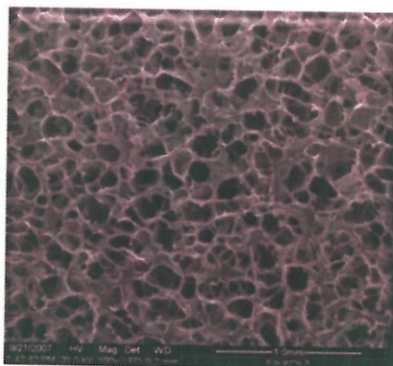
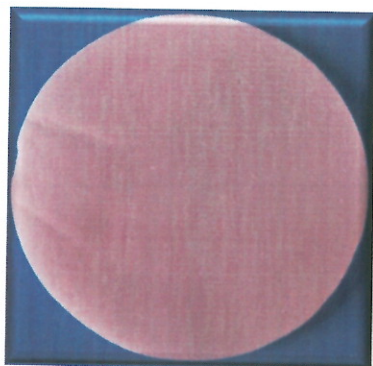
I prepared composite keratin fibres with new properties; they contain about 2.7% of nitrogen, have better sorption properties, higher hygroscopicity and a lower value of the wetting angle [WPII 10, WPII 11, WPII 14, Add.3]. The composite keratin fibers lend themselves to uses which do not place high demands in respect of mechanical strength. In comparison with fibers without keratin content the composite ones holding the polymer are faster to biodegrade. The extent of the difference depends upon the amount of added keratin. The biodegradation was examined in aerobic compost medium with a wide range of microorganisms at relatively high temperature. Results of the research were presented in 7 conferences.

The investigations could have been made thanks to the Institute staff's skills and experience in wet spinning of fibers.

### 2.3.1.2. Composite fibrids with keratin content



Market demand is the driving force for innovation in and search after any hygiene material or medical dressing. Chitosan-keratin, alginate-keratin, cellulose-keratin sponges are all promising bio-composites. Chitosan, alginates cellulose and keratin singly have valuable properties which, when combined, may produce very interesting useful materials [WP11 13, Add.3].



I prepared composites in the form of sponge by applying freeze drying technique. Preparations in sponge form with developed porous outer and inner structure can be made that way. I used chitosan, sodium alginate, biomodified cellulose with keratin and plasticizer in the construction of sponges.



Adopted was concentration of the polymer on the level adequate to dry mass content of 2.4 – 3.0wt. %. The thus prepared blends were freeze-dried at  $-20^{\circ}\text{C}$  for 20h. The keratin-containing fibrils in the form of sponges show superior properties in comparison with those without keratin:

alginate-keratin fibrils in sponge form with nitrogen content of from 1,9 to 2,4% reveal moisture sorption by 40 % higher than alginate fibrils

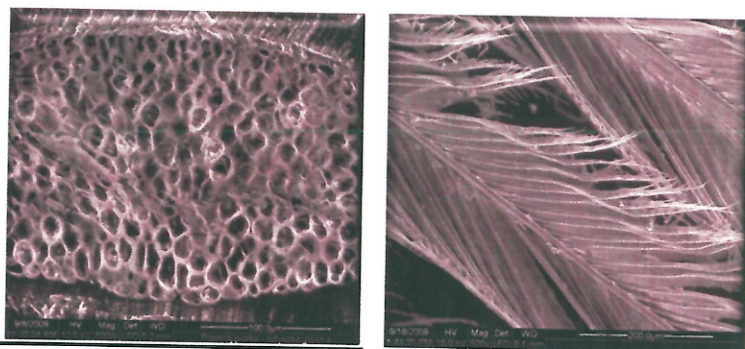
- cellulose-keratin in sponge form with nitrogen content of from 0,9 to 2,4% reveal moisture sorption by 40 % higher than cellulose fibrils
- chitosan-keratin fibrils in sponge form reveal moisture sorption by 90 % higher than chitosan fibrils

Modern hygiene and dressing materials, aside of their protective function, are expected to be made of biocompatible materials with special biological properties. Demanded is absence of cytotoxic, irritating and allergenic action. Proper testing was made at the National Institute of Drugs in Warsaw (Narodowy Instytut Leków NIL). The prepared composites are not cytotoxic neither show irritating or allergenic action in testing made on animals. Pursuant to the sentence of NIL it may be recognized that the risk of allergenic reaction in humans is practically minimal. The composites readily undergo biodegradation, have excellent sorption properties hence lend themselves to application in hygiene and medical products.

The biocomposites with keratin content in the form of fibrils and fibers were awarded with: > Gold Medal of the World Exhibition of Innovation , Science and New Technologie BRUSSELS INNOVA (2009), > Special Award by the Minister of Climate and Energy of Belgium and >Gold Medal of INST, Taipei, Taiwan (2010)

### 2.3.2. Composite materials based on feathers.

Contributing to the protection of environment was an incentive which made me think about the chance of using waste poultry feathers to that end. It is an easy and cheaply available material; 70 -80 thousand ton a year are being generated in Poland.

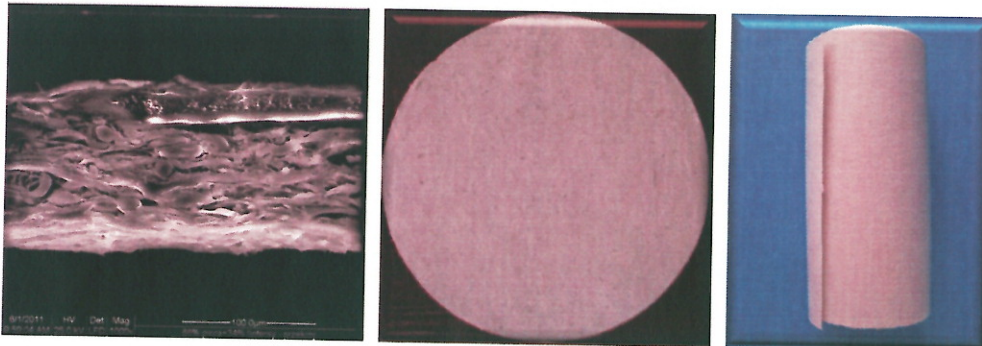


Feathers are built up of mainly keratin; they have valuable features: are light- $0.89\text{ g/cm}^3$ , are hydrophobic, are a good insulator both acoustic and thermal. The properties stem from the air-filled porous structure of the fibers. Tenacity of the feathers is close to that of Nylon: diameter is much lower than *e.g.* in wood fibers. The unique shape of the fibers makes them suitable to the preparation of composites by methods which provide an unorderly disposition of the fibers.

#### 2.3.2.1. Keratin paper- composite of cotton linters and feathers

I was a leader in the research project N N507 395238 which was aimed at the preparation of a new paper-like composite material by paper-making technique.





Essential in the

project was the use of a substantial portion of keratin feathers instead of cellulosic fibers. Technology of making the unusual paper is protected with Polish patent PL 214356 [PII 4, Add.3]. The paper was produced in sheets in which 50 to 60% of cellulosic fibre was replaced by keratin fibers. The percentage indicates the extent to which cellulosic fibers can be saved in the process. The technology does not imply changes in the standard paper-making process and equipment.

Wet keratin fibers emit a specific unpleasant odor which could discourage users of the paper. To get rid of the odor, the feathers were first emulsified in aqueous sodium hydroxide and washed afterwards with water to remove the emulsified fat. The procedure produced a good effect; the characteristic odor was no more perceptible when water was poured upon the paper surface nor during and after the drying of the paper. After a long-lasting storage of the dry paper without ventilation a subtle smell can be felt, however, without the unpleasant irritating scent.

The keratin paper was tested as base for artistic painting. It is a material with specific structure which comes to sight with the painting. It is an excellent base for unique works made in mixed and original techniques. A detailed description is to be found in publications [WP11 15, WP11 16, WP11 17, Add. 3].

It is characterized by higher tearing resistance, increased water fastness and lower mechanical strength in comparison with standard paper. The addition of feathers slows down biological decomposition of the paper. The paper lends itself to printing and xero-copying. It also can be harnessed in technical uses *e.g.* in civil engineering as a thermal insulating layer, as material in composites and in plastic arts.

The paper-like composite with content of keratin fibers was awarded with Gold Medal of the World Exhibition of Innovation, Science and New Technologies BRUSSELS INNOVA (2009), > Special Award by the Minister of Climate and Energy of Belgium and > Gold Medal of INST, Taipei, Taiwan (2010).

A technological offer concerning the manufacture of keratin paper is inserted in the BBS data base of Enterprise Europe Network, (BBS 11 PL 61AK 3LZX), and is available under <http://www.technology-market.eu>

Interested companies: ImmunoSYS Ltd. UK; Agra Group Co, Czech Republic;

### 2.3.2.2. Fibrous mat for the removal of crude oil spills on water.

Pollution of water regions has mostly been caused by oily spills from vessels and pipe lines, from production sites and loading stations.

Oil spilled on soaked grounds is difficult to remove. Known from patent DE 10244122 are mats made from lignite inserted in silicone envelopes which effectively absorb oils on inland-, sea- and coastal waters at even stormy weather and strong currents. In patents: US 6,827,792, US 5,951,784, US 5,723,424, US 7,041,221, US 6,391,120, US 4,670,156, US 5,244,503 i US 6,391,120 the removal is described of oil from water surface and solid surface by means of amorphous silica on a neutral carrier like clay, perlite, vermiculite, crushed glass, volcano ash,



sand, turf, straw, sawdust, corn cob, coco fibre. Patent US 6,709,623 quotes method of purifying water from oils and crude-oil derivatives by the use of cellulose-based materials. All such materials are both oil-phylic and hydrophilic meaning that they absorb both oil and water; the latter restraining the removal of oily substances.



2011, I took interest in research concerning biopolymeric materials with biomimetic properties. Spying nature both its positive and negative phenomena, I attempted to design and construct a mat for the removal of oil and crude derivatives spills on water. I was inspired by the pitiful pictures of birds soaked up with crude oil after ecology catastrophes. It is a proof of that the nano-porous keratin fibers effectively absorb any kind of oily substance from water. It in turn inspired me to prepare absorbing mats based on feathers for cleaning water regions of oily contaminations [WPiI 9, Pii 6, Add. 3 and 4]. Mat with an active insert of poultry feathers reveals an excellent capacity to absorb a broad range of hydrophobic crude oil-derived substances. Moreover it acts selectively and is, even when fully saturated, unsinkable. The mat can be put directly on water regardless of weather conditions, and on other surface like concrete or asphalt. The mat is light, easy to handle and to store, and moreover it is cheap. It can be submitted to bioremediation in order to avoid hazard to the environment with the waste. The use of a consortium of bacteria strains *Gordonia alkanivorans* S7 and *Pseudomonas sp* A34 caused a relatively fast decrease of the amount of hydrocarbons (about 80% in 10 days) from the absorbed mass. The research was carried out within the key project POIG 01.03.01-00-007/08-02 pt. titled "Biodegradable fibrous products".

The mat for the removal of crude oil spills from water surface was awarded with > Gold Medal of International Saloon of Inventiveness CONCOURS - LEPINE in Paris, 2012, > Silver Medal and Special Award of the Fair president Mr Hong, Soung-Mo of the International Fair of Inventions and Technology Taipei, 2012, > Gold Medal and Diamond Award of the BIS Fair (International Invention of the Year) ,London, 2014, > Gold Medal and special award "The Best Eco Invention" of the Inova Fair, Croatia , Osijek, 2014

### 2.3.2.3. Polymer resin with reduced inflammability filled with keratin fibres.

Most of the polymeric materials have poor thermal resistance; they soften in the temperature range of 150-300<sup>0</sup>C, save s few thermostable ones. Virtually, all undergo decomposition at above 400<sup>0</sup>C.

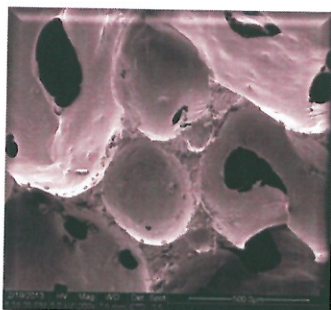
Introduction of compounds which do not react with the polymer dominates today in conferring inflammability upon polymeric resins. Phosphor compounds like alkyl-and aryl phosphates, red phosphorus and ammonium polyphosphate are amongst the additives. The gaseous combustion products of the phosphorus-containing compounds are considered most effective inhibitors of burning in the gas phase. One other way of providing inflammability is the use of aluminosilicate nano-additives. The addition of 2-6% of montmorillonite effectively acts as flame retardant. Known from the publication in "Polimery" No 49, p. 49,



2004 is a method to reduce burning of resins by their modification with flame retardants in the form of hydroxides like  $Mg(OH)_2$ ,  $Al(OH)_3$ , which provide and endothermic dehydration. In J. Appl. Pol. Sci. No. 88, p. 2851, 2003 described is a flame- and smoke damping effect by the use of tin-zinc flame retardants. The method appeared effective in practically all resins, thanks primarily to the use of zinc hexahydrostannate (IV). From the international patent application WO2010012136 known is the preparation of a flame-resistant polyurethane sponge modified by low-melting phosphorus compounds.

### 2.3.2.3.1. Polyurethane sponges EPUR

Polyurethane sponges burn readily; their developed cell structure supports the burning. In the search after solutions that would lead to the utilization of raw materials derived from renewable resources, I decided to use powdered keratin fibers as flame retardant in that type of polymers. In cooperation with Institute of Environment Protection, Warsaw, a method was elaborated and patented to confer inflammability upon EPUR sponges by means of keratin [PII 5, Add. 4]



I was a leader in the research carried out within research project N N507 395238. I prepared a method to crumble fibres to the form of powder with particle size in the range 2-10  $\mu m$ . It was confirmed in burning tests that the addition of keratin powder to elastic EPUR sponge changed its burning characteristic making the material safer in respect of fire hazard. Improved inflammability of the EPUR sponges was manifested by prolonged time to durable ignition, an increase of oxygen index (LOI), a lower maximal burning temperature reached in shorter time in comparison with a reference sponge.

Keratin is a hard-to-burn substance; composition of its combustion gases is close to that of exhausts from the burning of fuels classified as biomass.

The proportion of polyurethane to keratin powder, adopted in the resin, provides an anti-flame effect achieved by the use of waste fibers instead of organic (poly)halogen compounds which count to matter highly hazardous to humans and environment.

For their anti-flame properties, the resins are suited for technical uses in *e.g.* thermal insulation in civil engineering, in furniture as filler and in car upholstery [WPII 20, Add. 3]. Essential in the course of burning of the polyurethane sponges is the absence of falling droplets of degradation products which largely limits the maintenance of the burning and an additional self-ignition of the sponge.

The addition of keratin causes a decrease of the EPUR density. In result of changes in the structure of the sponge, its ability to damp noise is limited by about 20%, still the composites remain a very good acoustic insulator. The composites with keratin reveal thermal insulating properties close to those in pure EPUR.

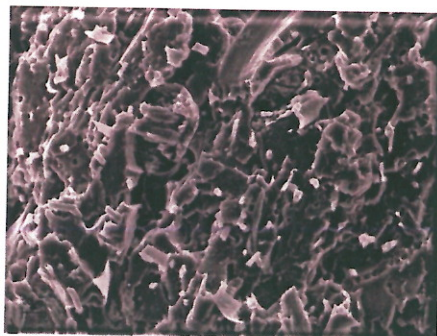
The above described solution was awarded with: >Gold Medal of the International Saloon of Inventiveness "CONCOURS - LEPINE", Paris, 2011, > special award of the president of the fair INST, Mr Hsieh Hsin-Ming, Taipei, Taiwan, 2011, > Gold Medal of the International Fair of Innovation, Research and New Technologies „MEDINNOVA



2011”, Casablanca, >Gold Medal of International Fair of Innovation, Research and New Technologies BRUSSELS INNOVA 2012

### 2.3.2.3.2. PP and PE resins with reduced inflammability.

In cooperation with University of Technology and Life Sciences, Bydgoszcz, I prepared a method of modifying PP and PE resin by preprocessed poultry feathers, applied in 2013 for Polish patent [PII 7, Add.4].



A new kind of resin was obtained with reduced inflammability (12-15.5 mm/min), low water imbibition (1.5–7.5%) and maintained good strength. The resin with reduced inflammability is a durable blend of PP or PE with crumbled poultry feathers (0.3 – 5mm in length) and proper compatibility agents (PE or PP drafted with maleic anhydrite) which facilitate the joining of the feathers with the polymeric matrix PP or PE

Along with increasing content of the feather in the tested composites, a substantial decrease of the linear burning speed was observed. The use of 15wt. % of keratin fibres brings the burning speed down by 40 to 51 % in comparison with pure PE or PP.

All composite materials tested according to standard PN-EN 60695-11-10 are classified to category HB40 (thermal damage of sample length  $L \geq 100$  and linear burning speed  $V \leq 40$ mm/min). It means a medium inflammability which enables the use of the material in basic consumer goods with improved fire resistance.

The prepared composites lend themselves to various processing like injection moulding, extrusion, pressing to make elements for uses e.g. in civil engineering or in furniture.

Keratin fibers act also as reinforcement thereby improving stiffness of the matrix. The way the fibers are preprocessed does not remarkably influence the mechanical properties of the composites. Their uses results in the decrease of the linear shrinkage by four times which is beneficial in the processing of resins. The composites with feather content have a negligible water imbibition in comparison with composites holding fillers like wood or other plant matter.

It was also documented that the waste feathers can, after purification and crumbling, be used in the preparation of composites from recycled polymers thus paving way toward the management of materials difficult in utilization.

The described solution has received prestige awards: > Gold Medal of the International Saloon of Inventiveness "CONCOURS - LEPINE", Paris, 2013, > Gold Medal with mention of International Fair of Inventions and Innovation TUNIS'INNOV 2014, Hammamet, Tunisia, Gold Medal in the category of GREEN ENVIRONMENT of EUROINVENT 2014 Iasi, Roumania, > Special award by Universitatea Valahia Targoviste Central de Cercetare « Nanomateriale Pentru Microsisteme Mecanice », EUROINVENT 2014, Iasi- Rumunia, > Gold Medal of the World Exhibition of Innovation, Science and New Technologies BRUSSELS INNOVA 2014.



The presented invention is a real novelty. In an analysis made it appeared that no other solutions exist based on poultry feathers used as antifiame additive in resins. All antifiame additives reported in literature are chemical substances like oxides of metals, hydroxides and the like. In a patent review only one document was found (US20080145637), describing the use of natural materials inclusive feathers as admixtures to resins. The document, however, does not quote anti-flame properties attained by the use of the additives hence it has no impact on the level of inventiveness and novelty. A company from Australia (Sinclair Import / Export Pty Ltd) expressed their interest in the invention. Negotiations are on, concerning know-how transfer.

### 2.3.2.3.3. Hydrophobic spun-bond non-woven with content of poultry feathers

Composite non-woven is produced by introducing a variety of additives to their structure. The addition causes change in the non-woven properties like tenacity, elasticity, elongation and water imbibition.

I have in my recent research work made within the Institute's statutory activity indicated one other way to manage the waste feathers. A method was prepared to produce a composite non-woven with content of solid additives. The method is protected with a patent. [PII. 8, Add. 3]

Well known is the technology of producing non-woven by spun-bon technique from fibres directly extruded from the spinneret (EP 2479331, EP 1917090, 1516082, EP 2813611, US 7998384, US 8206481, PL 206397, EP 2331854, US 2009068419).

The method according to the invention consists in that during the well-known spun-bond process to the quenching and drawing zone of the fibers, an additional air stream is directed which carries solid substances like powder, fibers or flakes of resins or natural materials. The air stream with the carried matter is sucked in by the process air. From the solidified fibers holding the introduced solid material like *e.g.* feathers a web is formed which is integrated in a calender at temperature no higher than 200°C. The web is then collected on a take-up device.

Polyolefins, polyesters, polycarbonate, polyamides and copolymers with melt flow index of at least 3 g/10min are used in the process as fibre-forming resins.



A non-woven was prepared from polypropylene with MFI=25g/min and milled poultry fibers with dimensions of from 20µm to 5mm. The drawn polypropylene fibres with feather content, having past the forming channel, are deposited as a web on a moving sieve; the web is condensed by a pressing roller and then thermally consolidated in a calender with roller heated up to 135°C. The non-woven is collected on a take-up unit at speed of 2.85 m/min.

A composite spun-bond non-woven was obtained with following properties: content of milled poultry feathers-37%, surface density-67.8g/m<sup>2</sup>, air permeability-3541 l/m<sup>2</sup>/s, extensibility- 3541 l/m<sup>2</sup>/s, breaking force-15.1N/15mm, water absorbability- 5.1% (water



absorbability is 0% in standard polypropylene). The composite non-woven lend themselves to uses in as filter material, in civil engineering, agriculture and automobile industry.

The described solution has received prestige awards: > Bronze Medal of the International Saloon of Inventiveness "CONCOURS - LEPINE", Paris, 2015 > Gold medal with mention of the World Exhibition of Innovation, Research and New Technologies BRUSSELS INNOVA, 2015 > Special Award by National Research Council from Tajland during the World Exhibition of Innovation, Research and New Technologies BRUSSELS INNOVA, 2015.

### Résumé:

I have, in the research submitted here for evaluation, presented ways on which a burdensome, hard to biodegrade waste from food industry is to be managed, and methods of preparing novelty fibrous composites,

The new composites are promising materials for a multitude of applications:

Composite fibers and sponges with alginate, cellulose or chitosan combined with pure keratin prepared by chemical extraction from waste feathers are suitable to uses in hygiene and dressing materials.

Keratin paper, being a composite of cellulose and keratin fibres derived from feathers having unique properties lends itself for many applications: as painting paper base, as artistic paper for the decoration of interior, as hydrophobic packaging for valuables. It may also, in some cases, replace hand paper (diploma, invitations, business cards) PUR, PP, PE resins filled with powdered feathers are a new kind of composites with reduced inflammability.

Composite spun-bond nonwovens are a new assortment of hydrophobic textiles *e.g* for the protection of flood banks. They may also find application in filter materials.

All presented techniques for the manufacture of composite materials are environment-friendly, cheap and simple, and they do not call for substantial changes in existing equipment which is essential in costs involved.

My scientific achievements described in this personal report were presented in 20 scientific conferences and numerous international contests of innovative technologies.

### Conferences

1. **PN II 14. K. Wrześniewska-Tosik**, D. Wawro, W. Stęplewski, „Biocomposites with keratin content”, Conference „Modification of polymers. Present state and outlooks in 2007”, Wrocław, Poland 2007
2. **PN II 16. K. Wrześniewska-Tosik**, D. Wawro, W. Stęplewski, „Advanced biocomposites with keratin content”, 50 Anniversary Congress of the Polish Chemical Society (Zjazd Polskiego Towarzystwa Chemicznego), Toruń, Poland 2007
3. **PN II 17. K. Wrześniewska-Tosik**, D. Wawro, W. Stęplewski, „Novel biocomposites with feather keratin”, 6th International Symposium „Materials made from renewable resources”, NAROTECH, Erfurt, Germany, 2007
4. **PN II 19. D. Ciechańska**, A. Niekraszewicz, M. Kucharska, D. Wawro, **K. Wrześniewska-Tosik**, G. Strobin, „Biopolymer-based composite materials research trends of IBWCh”, 7th Global WPC and Natural Fibre Composites Congress, Kassel, Germany, 2008



5. **PN II 20.K. Wrześniewska-Tosik** "Polymer biomaterials made of chicken feather's keratin", BioForum, Łódź, Poland, 2009
6. **PN II 21. K. Wrześniewska-Tosik**, D. Wawro, M. Marcinkowska, T. Mik, A. Nierkraszewicz "Polymer biomaterials made of chicken feather's keratin"- Poster BioForum, Łódź, Poland, 2009
7. **PN II 22. K. Wrześniewska-Tosik**, M. Marcinkowska, M. Szadkowski "Paper-like composites with chicken feather"- Poster EPNOE 2009 Polysaccharides as a Source of Advanced Materials, Turku/Abo, Finland, 2009
8. **PN II 23. K. Wrześniewska-Tosik**, S. Dutkiewicz, M. Marcinkowska, A. Nierkraszewicz, T. Mik, E. Wesołowska, „Polymer biomaterials made of chicken Feather's keratin”, 2nd International Polysaccharide Conference EPNOE "Polysaccharides as source of advanced and sustainable products", Wageningen, The Netherlands, 2011
9. **PN II 24 K. Wrześniewska-Tosik**, D. Wawro, M. Marcinkowska, A. Nierkraszewicz, T. Mik, D. Ciechańska, M. Pałczyńska, „Biocomposites containing feather keratin”, International Trade Fair of Environmental Protection (Poleco), Poznań, 2011
10. **PN II 25 K. Wrześniewska-Tosik**, M. Marcinkowska, D. Potocka, A. Nierkraszewicz, „Paper-like composites with chicken Feather”, XVIIInd International Paper Conference PROGRESS'11, Łódź, 2011
11. **PN II 26. K. Wrześniewska Tosik**, „Feather Keratin-Based Biocomposite Materials” International Trade Fair of Technology for Environment Protection Pollutec, Lyon, France, 2012
12. **PN II 27. K. Wrześniewska Tosik**, T. Mik, K. Sulak, „Fibrous mat for the removal of crude-oil impurities” International Chemical Fair, ORLEN ARENA, Płock, Poland, 2012
13. **PN II 28. K. Wrześniewska-Tosik**, D. Ciechańska, J. Wietecha, M. Kucharska „Biomass as source of functional polymeric materials” conference Polymeric Materials POMERANIA-PLAST 2013, Międzyzdroje, Poland 2013
14. **PN II 29. K. Wrześniewska-Tosik**, T. Mik, D. Ciechańska, M. Pałczyńska, M. Marcinkowska, „The use of a waste raw material from the poultry industry in the construction of biocomposites”, Conference „InnovaTex 2013”, Łódź, Poland, 2013
15. **PN II 30. K. Wrześniewska-Tosik**, T. Mik, D. Ciechańska, M. Pałczyńska, K. Sulak, „Feather Keratin-Based Biocomposite Materials”, Conference „Composite Materials”, Warszawa, Poland, 2013
16. **PN II 31. K. Wrześniewska-Tosik**, 4th Bi-Annual International EUROPEAN WOMEN INVENTORS & INNOVATORS NETWORK EXHIBITION,



CONFERENCE & AWARDS 27 - 2013 The Tekniska Museet, Stockholm, Sweden , 2013

17. **PN II 32. K. Wrześniewska-Tosik**, S. Dutkiewicz, J. Ryszkowska, S. Zajchowski, „Flame Retardant Materials Prepared by Blending of Various Polymers with Powder of Chicken Feathers”. XIII INTERNATIONAL CONFERENCE. The Latest Trends In the Construction and Applications of Ballistic Armour , Moratex 4 , Łódź, Poland, 2013
18. **PN II 34. K. Wrześniewska-Tosik**, „Composite materials with poultry feathers designed for removal of crude-oil impurities”, seminary IBWCh (17.04.14) Łódź
19. **PN II 36. K. Wrześniewska -Tosik** , D. Wawro, T. Mik, M. Pałczyńska, M. Marcinkowska, „Polysaccharide-keratin composites”, EPNOE 2015, „Polysaccharides and Polysaccharide-Based Advanced Materials: from Science to Industry”, Warszawa, Poland, 2015
20. **PN II 37. K. Wrześniewska –Tosik**, ” Modern composite materials with keratin fibres content”, seminary, Instytut Inżynierii Materiałowej ZUT, (14.04.16), Szczecin, Poland

#### Awards and distinctions

##### In Poland:

- **Award of the Minister of Science and Higher Education** for „Biocomposites with content of feather keratin”, Invention Exchange , (2009) Warsaw
- **Award of the Minister of Science and Higher Education** for „Biocomposites with content of feather keratin”, Invention Exchange , (2010) Warsaw
- **Award of the Minister of Science and Higher Education** for „Biocomposites with content of keratin”, Invention Exchange, (2011) Warsaw
- **Award of the Minister of Science and Higher Education** for „Biocomposites with content of feather keratin”, Invention Exchange, (2012) Warsaw
- **Award of the Minister of Science and Higher Education** za „Polymeric resin with reduced inflammability, modified by keratin powder”, Invention Exchange, (2013) Warsaw
- **Award of the Minister of Science and Higher Education** for the invention "Fibrous mat for the removal of crude-oil impurities", Invention Exchange, (2013) Warsaw
- **Award of the Minister of Science and Higher Education** for „Polymeric resin with reduced inflammability and method to produce the resin with reduced inflammability” Invention Exchange, (2014) Warsaw
- **Award of the Minister of Science and Higher Education** for „ Fibrous mat for the removal of crude-oil impurities”, Invention Exchange, (2015) Warsaw
- **Award of the Minister of Science and Higher Education** for „ Composite fabric production process”, Invention Exchange, (2016) Warsaw

##### Abroad:



- **Gold medal** of the World Exhibition of Innovation, Research and New Technologies BRUSSELS INNOVA 2009 – for "Biocomposites with content of keratin from feathers"
- Cup by the Belgian Minister of Climate and Energy for the solution: "Biocomposites with content of keratin from feathers", 2009
- **Gold medal** of INST (International Invention Show & Technomart) 2010 Taipei, for "Biocomposites with content of keratin from feathers"
- **Bronze Medal** of the International Saloon of Inventiveness, "CONCOURS - LEPINE", Paris 2010 for "Biocomposites with content of keratin from feathers"
- **Gold medal** of the International Saloon of Inventiveness, "CONCOURS - LEPINE", Paris 2011 for "Polymeric resins with reduced inflammability modified by keratin"
- **Silver medal** INST (International Invention Show & Technomart), Taipei, 2011, for "Polymeric resins with reduced inflammability modified by keratin"
- **Special Award by the president Mr Hsieh Hsin-Ming** of the „World Invention Intellectual Property Associations” during International Invention Show & Technomart, Taipei, 2011 for "Polymeric resins with reduced inflammability modified by keratin"
- **Gold medal** of the International Fair of Innovation, Research and New Technologies „MEDINNOVA 2011”, Casablanca "Polymeric resins with reduced inflammability modified by keratin"
- **Gold medal** of the International Saloon of Inventiveness, "CONCOURS - LEPINE", Paris, 2012 for the invention "Fibrous mat for the removal of crude-oil spills"
- **Silver medal** INST 2012 (International Invention Show & Technomart). Taipei for the invention "Fibrous mat for the removal of crude-oil spills"
- **Special Award by the president Mr Hong, Soung-Mo** during International Invention Show & Technomart, Taipei, 2012 for the invention "Fibrous mat for the removal of crude-oil spills"
- **Gold medal** of the World Exhibition of Innovation, Research and New Technologies BRUSSELS INNOVA 2012 for the invention "Polymeric resins with reduced inflammability modified by keratin"
- **Gold medal** of the International Saloon of Inventiveness, "CONCOURS - LEPINE", Paris, 2013 for "Polymeric resins with reduced inflammability and method to produce polymeric resin with reduced inflammability"
- **Silver medal** in the category: „Environment-friendly product” of the 4th Bi-Annual International EUROPEAN WOMEN INVENTORS & INNOVATORS NETWORK EXHIBITION, CONFERENCE & AWARDS 2013 „, Stockholm, 2013
- **Gold medal with mention** of International Fair of Inventions and Innovations TUNIS'INNOV 2014, Hammamet, Tunezja for the invention "Polymeric resins with reduced inflammability and method to produce polymeric resin with reduced inflammability"
- **Gold medal EUROINVENT 2014** for the invention „Polymeric resins with reduced inflammability and method to produce polymeric resin with reduced inflammability", Roumania, 2014
- **Special Award** in the category GREEN ENVIRONMENT for "Polymeric resins with reduced inflammability and method to produce polymeric resin with reduced inflammability", EUROINVENT 2014, Roumania
- **Special Award** for "Polymeric resins with reduced inflammability and method to produce polymeric resin with reduced inflammability" bestowed by Universitatea



- Valahia Targoviste Centrul de Cercetare « Nanomateriale Pentru Microsisteme Mecanice », *EUROINVENT* 2014, Iasi- Roumania
- **Diamond Award of the BIS Fair** (International Invention of the Year) for the invention "Fibrous mat for the removal of crude-oil spills" ,London, 2014
  - **Gold medal of the BIS Fair** for the invention "Fibrous mat for the removal of crude-oil spills" ,London, 2014
  - **Gold medal** for the invention "Fibrous mat for the removal of crude-oil spills" of the International Fair of Inventiveness INOVA CROATIA, Osijek, Croatia, 2014
  - **Special Award „The Best Eco Invention”** of the INOVA Fair, Osijek, Croatia, for the invention "Fibrous mat for the removal of crude-oil spills", 2014
  - **Gold medal** for the invention “Polymeric resins with reduced inflammability and method to produce polymeric resin with reduced inflammability” of the World Exhibition of Innovation, Research and New Technologies BRUSSELS INNOVA 2014
  - **Bronze Medal** of International Saloon of Inventiveness, "CONCOURS - LEPINE" , Paris, 2015 for the invention “A method for producing a composite nonwoven”
  - **Gold medal with mention** of the World Exhibition of Innovation, Research and New Technologies BRUSSELS INNOVA 2015, for the invention “Composite fabric production process”
  - **Special Award by National Research Council from Thailand** during the World Exhibition of Innovation, Research and New Technologies BRUSSELS INNOVA 2015 , for the invention “Composite fabric production process”