

Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki

KATEDRA CERAMIKI I MATERIAŁÓW OGNIOTRWAŁYCH

Kraków, dn. 31.10.2024r.

dr hab. inż. Magdalena Ziąbka, prof. AGH
Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie
Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki
Katedra Ceramiki i Materiałów Ogniotrwałych

RECENZJA

rozprawy doktorskiej **mgr inż. Dominika Borkowskiego** pt. *Zaprojektowanie oraz wytworzenie kaskadowego systemu filtrów o selektywnej sorpcji jonów fosforanowych i amonowych, a także metali ciężkich.*

Recenzja została przygotowana w odpowiedzi na pismo pana prof. dr hab. inż. Łukasza Kaczmarka, przewodniczącego Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Łódzkiej z dnia 14 października 2024 roku.

1. Tematyka rozprawy i określenie problematyki badawczej

Rozprawa doktorska poświęcona jest badaniom dotyczącym otrzymania kaskadowego systemu filtrów na bazie materiałów włóknistych wytworzonych z polimerów degradowalnych i dodatków modyfikujących wykazujących selektywną sorpcję jonów fosforanowych, amonowych oraz metali ciężkich, a także działanie antybakteryjne.

Biorąc pod uwagę problemy współczesnej gospodarki, a zwłaszcza zanieczyszczenie środowiska tworzywami sztucznymi i metalami ciężkimi, zastosowanie polimerów degradowalnych oraz materiałów ekologicznych takich jak słoma i węgiel aktywny jako materiałów wspomagających proces filtracji i adsorpcji metali ciężkich jest niewątpliwie trafionym i wartym kontynuacji kierunkiem badań.

2. Ocena merytoryczna rozprawy doktorskiej

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska liczy 277 stron i została napisana w układzie standardowym. Rozpoczyna ją spis treści, wykaz skrótów, streszczenie w języku polskim i angielskim, a następnie przegląd literatury, hipoteza, cel i zakres pracy, część doświadczalna, badania własne, zestawienie wyników, wnioski i podsumowanie. Na końcu pracy zestawiono spis literatury, rysunków i tabel. W pracy znajduje się łącznie 337 rysunków i 40 tabel, numerowanych oddzielnie dla każdego rozdziału pracy.

Przegląd literatury składa się z sześciu rozdziałów (46 stron) i napisany jest syntetycznie z uwzględnieniem bardzo dużej liczby odnośników do literatury (251 pozycji). W dwóch pierwszych rozdziałach Doktorant opisał podstawowe problemy dotyczące występowania zanieczyszczeń w wodach powierzchniowych i gruntowych oraz omówił sposoby ich oczyszczania z uwzględnieniem metod chemicznych, fizycznych i biologicznych. Następnie w rozdziale trzecim przedstawił podział polimerów i omówił właściwości fizykochemiczne wybranych polimerów biodegradowalnych. Rozdział czwarty odnosi się do metod przetwórstwa polimerów z uwzględnieniem metod otrzymywania włókien i włóknin stanowiąc tym samym bardzo dobre wprowadzenie do tematyki rozprawy doktorskiej. W rozdziałach piątym i szóstym opisane zostały metody modyfikacji materiałów włóknistych oraz stosowane modyfikatory i ich wpływ na poszczególne właściwości.

Hipoteza postawiona przez Doktoranta w trzeciej części pracy jest bardzo rozbudowana i bezpośrednio związana z ambitnymi celami pracy. Bardzo podoba mi się wielowątkowe podejście Doktoranta do opracowania wielofunkcyjnych materiałów filtracyjnych, a w szczególności precyzyjny opis zadań badawczych składający się z sześciu etapów.

Część czwartą pracy stanowi część doświadczalna, w której Doktorant zamieszcza pełną charakterystykę polilaktydu i poli(bursztynianu butylenu) użytych do wytworzenia materiałów filtracyjnych. W tej części należy podkreślić precyzyjne podejście Doktoranta do opisanie metod technologicznych otrzymanych materiałów włóknistych, w tym włókniny igłowanej i „spod filiiery”. Widać, jak ogromną pracę i zaangażowanie Doktorant włożył podczas opracowywania materiałów. Otrzymane włókniny zostały następnie zbadane pod kątem właściwości termicznych i mechanicznych, wyznaczono wskaźnik szybkości płynięcia stopów, przeprowadzono analizę wpływu temperatur przetwarzania polimerów na zmianę masy cząsteczkowej i stopnia krystalizacji włóknin. Wyznaczono podstawowe parametry mechaniczne włóknin takie jak: siła zrywająca i naprężenie zrywające. Przeprowadzono badanie wpływu hydrolizy na właściwości strukturalne włóknin wykorzystując w tym celu badania spektroskopii w podczerwieni. Zmierzono maksymalne wydzielanie się dwutlenku

węgla oraz wyznaczono stopień krystalizacji podczas procesu czteromiesięcznej degradacji. Przeprowadzono ocenę mikrostrukturalną włókien techniką skaningowej mikroskopii elektronowej. Zbadano pH oraz przewodność wodnych ekstraktów po procesie hydrolizy, a także przeprowadzono obserwacje mikroskopowe ekstraktów pod kątem obecności wolnych włókien świadczących o zachodzącym procesie degradacji hydrolitycznej. W części pracy poświęconej badaniom włókien „spod filiiery” Doktorant dodatkowo podjął próbę wyznaczenia porowatości włókien wykorzystując w tym celu obserwacje mikroskopowe i oprogramowanie ImageJ oraz wyznaczył skuteczność filtracyjną.

W kolejnym etapie pracy Doktorant przeprowadza modyfikacje włókien igłowanych wykonanych z PLA i PBS kwasem akrylowym, a także środkiem fotoinicjującym i sieciującym proces polimeryzacji, mających na celu z jednej strony zmianę charakteru właściwości powierzchniowych włókien a z drugiej wpływ na przyłączenie modyfikatorów odpowiedzialnych za sorpcje jonów fosforanowych (węglanu wapnia i środka „Polonite”). Założenia tego etapu Doktorant umiejętnie weryfikuje poprzez sprawdzenie zdolności adsorpcyjnej włókien po 24godzinnym kontakcie z roztworem Na_2HPO_4 przy użyciu metod spektroskopowych UV-VIS, FTIR, mikroskopowych SEM+EDS oraz atomowej spektroskopii emisyjnej (ICP-OES) i jednoczesnej kontroli pH oraz przewodności roztworów. Autor, dowodzi przy tym, że wraz ze wzrostem zawartości modyfikatorów (węglanu wapnia i „Polonite”) wzrasta zawartość fosforu w włókninach. Analogicznie Doktorant postępuje w przypadku modyfikowania włókien dodatkami odpowiedzialnymi za sorpcję jonów amonowych (tlenku glinu i bentonitu) weryfikując zdolność adsorpcyjną po 24godzinnym kontakcie z wodnym roztworem amoniaku. W tym przypadku Doktorant typuje włókninę PLA + 5% Al_2O_3 jako włókninę o najlepszych właściwościach adsorpcyjnych jonów amonowych.

W następnym kroku Autor projektuje i wykonuje filtry napełnione adsorbentami metali ciężkich stosując w tym celu opracowane włókniny oraz słomę konopną i owsianą, a także węgiel aktywny. Otrzymane filtry bada w kontakcie z roztworem wodnym zawierającym jony ołowiu, określając między innymi ich zawartość w poszczególnych włókninach i roztworach wodnych.

W ostatnim etapie badań p. mgr inż. Dominik Borkowski modyfikuje opracowane włókniny stosując dodatki o potencjalnym działaniu antybakteryjnym i weryfikuje ich skuteczność wobec szczepów bakterii Gram-dodatnich i Gram-ujemnych. W tej części pracy omówione zostały także wyniki badań potwierdzające obecność i rozmieszczenie modyfikatorów w włókninach. Dopełnienie wszystkich badań, które Autor omówił w pracy

stanowią eksperymenty mające na celu wykazanie trwałości działania poszczególnych modyfikatorów, co świadczy o komplementarnym podejściu Doktoranta do opracowania finalnego produktu spełniającego określone założenia.

Do nieco słabszych stron pracy zaliczam brak dyskusji i odniesienia wyników przedstawionych w dysertacji do wyników dostępnych w literaturze światowej. Niemniej jednak pracę doktorską pana mgr inż. Dominika Borkowskiego oceniam bardzo pozytywnie. Ilość przeprowadzonych eksperymentów i badań jest imponująca i powinna stanowić wzór do naśladowania.

Dysertacja zakończona jest podsumowaniem z przeprowadzenia badań i wnioskami, które niewątpliwie sprecyzowane są trafnie i stanowią jednoznaczne potwierdzenie postawionej hipotezy badawczej. Na końcu pracy umieszczono spis literatury naukowej (282 pozycje), spis rysunków i tabel.

3. Uwagi szczegółowe dotyczące edytorskiej i językowej strony rozprawy

Przedstawiona do oceny praca doktorska edycyjnie przygotowana jest bardzo starannie, rysunki są czytelne, a układ poszczególnych jej części jest uporządkowany. W tytule pracy Autor niestety nie zauważył uciętego słowa i zamiast „wytworze” powinno być napisane „wytworzenie”. Moją dużą wątpliwość budzi numeracja poszczególnych rysunków, która nie jest ciągła dla całej pracy tylko rozpoczyna się od początku dla każdego z rozdziałów, co wprowadza zamieszanie i niezgodność w numeracji, jak na stronach: 103-106 oraz 110, 111, 113, 115, 122, 126, 130. Rysunki są cytowane w pracy wybiórczo.

Przykładowo brakuje odniesienia w tekście do rysunków (1.1, 1.2., 1.3, 3.3, 3.4, 3.5, 3.6, 4.1, 4.2, 4.3, 4.4, 4.5, 4.6), dalej rysunki 4.7 i 5.1 są zacytowane, podczas gdy brak jest cytowania dla rysunku 5.2, a rysunek 5.3 jest zacytowany. Brak cytowania dla rysunków 5.4 i 5.5, 5.6, 5.7 i tabeli 5.1. W dalszej części pracy pojawia się odniesienie do rysunku 6.1, ale brakuje odniesienia do rysunku 6.2, natomiast rysunek 6.3 jest cytowany w tekście pracy, podobnie jak rysunki 6.4 i 6.5, a rysunki 6.6, 6.7 i 6.8 już nie. W przypadku rysunku 6.9 Autor robi odwołanie do rysunku 6.90.

W odniesieniu do numeracji literatury cytowanej w pracy, brakuje w tekście odniesienia do pozycji nr 16.

W pracy pojawiają się też błędy związane z niepoprawną odmianą, błędy stylistyczne i interpunkcyjne. Ich ilość jest na tyle znacząca, że utrudniała skupienie się na śledzeniu oraz analizie niewątpliwie obszernej i ciekawej treści pracy. Definitywnie zabrakło Doktorantowi

czasu na przeczytanie pracy przed wydrukowaniem i usunięcie błędów literowych oraz niefortunnych sformułowań jak np.:

- na stronie 20: „zwierząt wodnym”,
- na stronie 25: „W stężeniu ok. 13 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ wykazuje w swoje działanie bakteriobójcze”,
- na stronie 26: „drobne cząstki, które je trudno jest usunąć za pomocą filtracji lub sedymentacji”,
- na stronie 28: „W przypadku fitoremediacji wyróżniamy różne mechanizmy różne mechanizmy, które w zależności od potrzeby mogą zostać użyte”,
- na stronie 60: „Nierozpuszczalność w wodzie”,
- na stronie 81: „Obserwując powyższą tabelę można zauważyć”
- na stronie 210: „...przeprowadzono skanowanie ich powierzchni za pomocą mikroskopu w trybie podstawowym za pomocą, którego została zbadana struktura morfologiczna próbek oraz w trybie topograficznym, dzięki któremu zostały precyzyjnie oznaczone pierwiastki”,
- na stronie 226: „Prócz wspomnianych pasm, na powyższym widmie porównawczym (Rys..) zaobserwować można fale o długościach”, itd.

Zwracam uwagę również na aspekty, które Doktorant powinien uwzględnić w przyszłości:

- rodzaj szczepów bakterii (Gram-dodatnich, Gram-ujemnych) powinien być pisany dużą literą (str. 22, tabela 1.2, str. 31),
- w badaniach w podczerwieni na widmach opisujemy pasma a nie piki (str. 86, 89, 115, itd.),
- struktura krystaliczna nie wzrasta, raczej obserwuje się wzrost stopnia krystaliczności (str. 88),
- na widmach nie obserwujemy fal (str. 226),
- srebro (metal) nie jest widoczne w badaniach w podczerwieni FTIR (str. 234),
- analizie trwałości Doktorant poddawał związki a nie właściwości (str. 235),
- badania przy użyciu skaningowej mikroskopii elektronowej umożliwiają obserwacje mikrostruktury włókien lub ewentualnie morfologii włókien a nie „struktury morfologicznej”, jak wielokrotnie Autor używa w pracy (str. 95, 126, 210).

Wszystkie powyższe uwagi nie wpływają na wartość naukową recenzowanej pracy, jednakże obniżają jej całkowitą ocenę.

4. Uwagi i pytania do Doktoranta

Recenzując rozprawę doktorską mgr inż. Dominika Borkowskiego stwierdzam, że praca została zrealizowana poprawnie. Autor nie ustrzegł się jednak kilku błędów merytorycznych

związanych głównie z nomenklaturą naukową i metodyką badawczą. Dlatego też celowym byłoby zwrócenie uwagi na następujące kwestie:

- 1) Na stronie 59 Doktorant napisał: „ *Nanomateriały to klasa materiałów, które dzięki swojej strukturze wykazują zdolność biobójczą lub hamowania wzrostu bakterii (właściwości bakteriostatyczne).*” Proszę zatem o podanie poprawnej definicji nanomateriału i udzielenie odpowiedzi na pytanie, czy każdy nanomateriał wykazuje działanie biobójcze?
- 2) W tabeli 2.6 Doktorant przedstawił siłę zrywającą i naprężenie zrywające wyznaczone w trakcie badań mechanicznych. W związku z faktem, że Doktorant nie pokazuje przebiegu krzywej naprężenie-odkształcenie proszę o informację czy naprężenie zrywające będzie tożsame z wytrzymałością na zerwanie badanych włókien?
- 3) Na stronie 126 w tytule rozdziału 2.2.3.5. „*Analiza morfologii struktury powierzchniowej otrzymanych włókien igłowanych – skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM)*” powinno być napisane „włókien spunbond”.
- 4) W pracy na stronach 141-142 Doktorant zamieścił wyniki badań dotyczące pomiarów kąta zwilżania. W opisie badań brakuje informacji na ilu próbkach został przeprowadzony pomiar. Autor nie podaje również odchylenia standardowego. Czy zatem pomiar był wykonany tylko raz a wyniki są miarodajne?
- 5) Rozdział 7 pracy zatytułowany został: „*Analiza właściwości bakteriobójczych włókien filtracyjnych zawierających aktywne nanocząstki ZnS, TiO₂ oraz nano-Ag*”, tymczasem w dalszej części pracy Doktorant skupia się już wyłącznie na właściwościach antybakteryjnych. Proszę o wyjaśnienie różnicy między stwierdzeniem „właściwości antybakteryjne” a „właściwości bakteriobójcze” i tym samym proszę o doprecyzowanie jakie właściwości wykazywały badane materiały?
- 6) Na stronie 204 Doktorant napisał: „*Celem przeprowadzonych badań było potwierdzenie nadania właściwości antybakteryjnych otrzymanym włókniom filtracyjnym zawierającym nanocząstki ZnS, TiO₂ oraz nano-Ag*”, tymczasem jak sam Autor opisuje użyty siarczek cynku ma rozmiar cząstek poniżej 10 um. Zatem czy na pewno badany był wpływ nanocząstek siarczku cynku czy jednak może mikrocząstek siarczku cynku?
- 7) Na jakiej podstawie Doktorant dobrał zawartość poszczególnych dodatków modyfikujących odpowiedzialnych za wywołanie efektu antybakteryjnego i czy Autor byłby w stanie określić faktyczny udział wagowy modyfikatorów w włókninach? Jeśli tak to proszę zaproponować sposób.

- 8) W tabeli 7.1 zamieszczonej na stronie 206 Autor podaje wyniki dotyczące procentowej redukcji kolonii bakterii. Z czym może być związana słabsza redukcja bakterii dla włókniny PLA + ZnS 4,5% po jednej godzinie niż dla włókniny PLA + ZnS 3% ? I podobnie słabsza redukcja obserwowana jest dla próbki PLA + TiO₂ 3% w porównaniu do materiału PLA + TiO₂ 1,5%, a także analogiczne zjawisko dla włókien otrzymanych z PBS modyfikowanych 3 i 4,5% TiO₂. Wyższa zawartość dodatku bioaktywnego z założenia powinna wywołać silniejsze działanie.
- 9) Czy Doktorant potrafi wyjaśnić zjawisko wyższej redukcji bakterii Gram-ujemnych w odniesieniu do bakterii Gram-dodatnich dla włókien PLA+Ag i PBS+Ag obserwowanej po 1 godzinie eksperymentu? I dlaczego czysty PLA i PBS redukują bakterie gronkowca złocistego?
- 10) Jaka jest idea przedstawienia działania antybakteryjnego na skali logarytmicznej i procentowej?
- 11) Jaka była początkowa liczba kolonii bakterii (CFU) ?
- 12) Na stronie 210 pracy Autor napisał: „*W celu zaobserwowania zmian struktury włókien igłowanych z PLA i PBS, a także włókien wymienionych polimerów, które zostały poddane modyfikacji, przeprowadzono skanowanie ich powierzchni za pomocą mikroskopu w trybie podstawowym za pomocą, którego została zbadana struktura morfologiczna próbek oraz w trybie topograficznym, dzięki któremu zostały precyzyjnie oznaczone pierwiastki*”. Na czym polega badanie w trybie topograficznym? Autor nie badał topografii i nie wyznaczał żadnych parametrów związanych z topografią a jedynie rozkład pierwiastków. Proszę o stosowne wyjaśnienie.
- 13) Na jakiej podstawie Autor twierdzi, że nanocząstki srebra nie tworzą aglomeratów i są najlepiej rozmieszczone na włóknach? Czy powiększenie mikroskopowe rzędu do 1500x jest wystarczające do takiego stwierdzenia? W odniesieniu do zdjęć zamieszczonych w pracy najbardziej homogeniczne rozmieszczenie cząstek jest widoczne dla TiO₂.
- 14) Czy Autor wykonał pomiary wielkości cząstek oraz przeprowadził obserwacje mikroskopowe dla użytych modyfikatorów (ZnS, TiO₂ i Ag)?

5. Wnioski końcowe

Podsumowując ocenę rozprawy doktorskiej pana mgr inż. Dominika Borkowskiego pt. *Zaprojektowanie oraz wytworzenie kaskadowego systemu filtrów o selektywnej sorpcji jonów fosforanowych i amonowych, a także metali ciężkich* stwierdzam, że Doktorant w toku prowadzonych badań potwierdził hipotezę badawczą i zrealizował postawione w pracy cele naukowe, definiując równocześnie problem badawczy.

Sposób zaplanowania i przeprowadzenia prac eksperymentalnych, ich dokładny opis chronologia badań, analiza uzyskanych wyników, a następnie poprawne sformułowanie wniosków świadczą o prawidłowym podejściu i realizacji niniejszej rozprawy. Ilość przeprowadzonych badań i jakość uzyskanych wyników potwierdza zaangażowanie i pracowitość Doktoranta.

Recenzowana rozprawa doktorska stanowi oryginalną pracę naukowo-badawczą wpisującą się w interdyscyplinarny nurt badań poświęconych opracowaniu nowoczesnych, wielofunkcyjnych materiałów filtracyjnych.

W związku z powyższym stwierdzam, że przedstawiona do recenzji praca doktorska spełnia wymogi Ustawy z dnia 20 lipca 2018r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. 2021, poz. 478 z późniejszymi zmianami) i wnioskuję do Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Łódzkiej o dopuszczenie mgr inż. Dominika Borkowskiego do dalszych etapów postępowania o nadanie stopnia doktora w dziedzinie nauk inżynierijno-technicznych w dyscyplinie inżynieria materiałowa.

Magdalena Ligzko