



Zachodniopomorski  
Uniwersytet  
Technologiczny  
w Szczecinie



Katedra  
Inżynierii Polimerów  
i Biomateriałów

---

Al. Piastów 45, 71-311 Szczecin

**prof. dr hab. inż. Mirosława El Fray**

tel: (+48) 91 499 48 28

fax: (+48) 91 499 40 98

Email: mirfray@zut.edu.pl

Ocena pracy doktorskiej Pani **mgr inż. Katarzyny Wal**

pt.: „**Materiały hybrydowe na bazie naturalnych minerałów warstwowych jako wysokowydajne, bakteriobójcze adsorbenty do filtrów powietrza**”

zrealizowanej pod kierunkiem promotora:  
dra hab. inż. Piotra Rutkowskiego, prof. PWr  
oraz opiekuna pomocniczego:  
dr hab. Joanny Cybińskiej, prof. UWr

Recenzja została opracowana na podstawie uchwały Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Chemiczna Politechniki Wrocławskiej z dnia 15 października 2025 r.

Przedstawiona do recenzji praca doktorska została napisana w formie tradycyjnej, jako rozprawa licząca 174 strony, z podziałem na część literaturową (rozdział 1), część eksperymentalną (rozdział 2), wyniki i dyskusję (rozdział 3) oraz podsumowanie i wnioski (rozdział 4). W pracy zawarto również streszczenia w językach polskim i angielskim, wykaz skrótów, spis rysunków i tabel oraz bibliografię, na którą składa się 255 pozycji literaturowych. Pracę zamyka wykaz publikacji i wystąpień konferencyjnych Doktorantki. Praca została zrealizowana w ramach Programu „Doktorat Wdrożeniowy”.

W niniejszej recenzji przedstawiono ocenę merytoryczną i naukową problemu, który Doktorantka postanowiła rozwiązać oraz ocenę umiejętności formułowania problemów badawczych, stawiania hipotez, dobierania i stosowania właściwej metodologii oraz analizowania wyników prowadzonych badań.

## Problematyka badawcza i aktualność tematu pracy

Materiały porowate o dużej powierzchni właściwej i dużej objętości porów oraz zdolności do regeneracji i możliwości ponownego wykorzystania w wielu cyklach adsorpcji stanowią idealne układy do oczyszczania powietrza z różnych zanieczyszczeń, w tym z lotnych związków organicznych (*ang. volatile organic compounds, VOC*). Węgle aktywne należą do najbardziej popularnych i stosowanych w praktyce przemysłowej materiałów, które są powszechnie stosowanymi adsorbentami w systemach filtracyjnych do oczyszczania powietrza. Zaletą tych materiałów jest możliwość aktywacji (fizycznej i chemicznej) w celu wprowadzenia na powierzchnię określonych grup chemicznych zdolnych do selektywnego wychwytywania określonych lotnych związków organicznych. Biorąc pod uwagę dostępność różnych materiałów o dużej powierzchni właściwej i dobrych właściwościach adsorpcyjnych, najnowsze badania zwracają uwagę na takie materiały jak aktywowane włókna węglowe, biowęgiel, nanorurki węglowe, grafen, porowate materiały polimerowe czy materiały ilaste. Te ostatnie stanowią bardzo obszerną grupę związków glinu (Al), magnezu (Mg) i krzemu (Si), które są materiałami warstwowymi z różnymi kationami międzywarstwowymi, a różnorodność strukturalna powołała na wyodrębnienie kilku podgrup, w tym kaolinity, serpentyty, smektywy, miki, wermikulyty i inne. Szczegółowy przegląd i charakterystykę minerałów ilastych oraz ich pochodnych pod kątem wykorzystania w procesach adsorpcji z fazy gazowej Doktorantka zawarła w obszernym artykule przeglądowym (*Applied Clay Science, 2021*), zwracając m.in. uwagę na wermikulit. Możliwość modyfikacji jego struktury poprzez podstawienie jonów  $\text{Si}^{4+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$  odpowiednio w warstwach tetraedrycznych i oktaedrycznych innymi kationami oraz tworzenie struktur hybrydowych z solami (np.  $\text{BaCl}_2$ ) skutkuje dobrymi właściwościami adsorpcyjnymi, np. w wychwytywaniu amoniaku.

Ważnym zagadnieniem z punktu widzenia konstruowania systemów filtracyjnych jest nie tylko zagwarantowanie odpowiedniej zdolności filtracyjnej, ale również zapewnienie bezpieczeństwa mikrobiologicznego ze względu na gromadzenie się drobnoustrojów (bakterii, grzybów, pleśni) w systemach klimatyzacyjnych. Obecne rozwiązania sprowadzają się do regularnej wymiany filtrów, stosowania powłok o właściwościach antybakteryjnych lub wykorzystywania lamp UV.

Doktorantka, na podstawie dokonanego przeglądu literatury, postawiła sobie za cel opracowanie adsorbentów do usuwania lotnych związków organicznych z fazy gazowej i o właściwościach przeciwdrobnoustrojowych. Materiały te miałyby docelowo znaleźć zastosowanie w systemach filtracyjnych. Jako materiał wyjściowy Doktorantka wybrała wermikulit, który poddała modyfikacji chitozanem oraz azotanem srebra lub cynku. Program badawczy oparła na udowodnieniu czterech postawionych tez badawczych, które zakładały (i) zwiększenie porowatości wermikulitu po modyfikacji chemicznej, co powinno przełożyć się na poprawę właściwości adsorpcyjnych; (ii) skuteczne usuwanie wybranych VOC przez zmodyfikowane glinokrzemiany; (iii) wykazanie efektu regeneracji termicznej przez wytworzone materiały; (iv) nadanie materiałom właściwości przeciwdrobnoustrojowych poprzez wprowadzenie do układu jonów cynku lub srebra. Doktorantka poprawnie i klarownie przedstawiła cel pracy, a sformułowane hipotezy badawcze są poprawne.

## **Analiza doboru technik eksperymentalnych i metodyk badawczych**

Kluczowym elementem prac badawczych zrealizowanych przez Doktorantkę było przeprowadzenie modyfikacji chemicznej wermikulitu w celu zwiększenia porowatości materiału i tym samym uzyskania wysokiej skuteczności w usuwaniu lotnych związków organicznych. Modyfikacja kwasowa obejmowała zastosowanie kwasów HCl i HNO<sub>3</sub> oraz ich mieszaninę uzyskując trzy rodzaje minerałów ilastych: modyfikowany wermikulit (seria S, traktowany tylko kwasami), podwójne warstwowe wodorotlenki (seria L, próbki traktowane kwasami i alkalizowane po odwirowaniu) oraz hybrydy na bazie modyfikowanego wermikulitu i podwójnych warstwowych wodorotlenków (seria LS). Ponadto, Doktorantka wytworzyła materiały hybrydowe zawierające chitozan z dodatkiem jonów cynku lub srebra. W celu wykazania utylitarnego charakteru realizowanej pracy doktorskiej, Doktorantka przeprowadziła próby wytwarzania finalnej formy adsorbentu w postaci pregranulatu z materiałów hybrydowych jako złoża filtracyjnego. W programie eksperymentalnym Doktoranta wykorzystano dedykowaną aparaturę badawczą, umożliwiającą przeprowadzenie badań adsorpcji-desorpcji azotu w 77K, oznaczenie składu pierwiastkowego metodą ICP-OES i XRF, analizę budowy chemicznej metodą spektroskopii w podczerwieni, analizę morfologii i struktury technikami transmisyjnej i skaningowej mikroskopii elektronowej (TEM, SEM), strukturę krystaliczną metodą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD), analizę termogravimetryczną (TGA) oraz ocenę aktywności przeciwegrybicznej i przeciwdrobnoustrojowej. W celu określenia zdolności adsorpcyjnych otrzymanych materiałów, Doktorantka przeprowadziła badania adsorpcji względem par izopropanolu i benzenu jako przedstawicieli VOC. Dodatkowo, zbadała adsorpcję wytworzonych materiałów względem dwutlenku węgla.

Podsumowując stwierdzam, że zastosowane przez Doktorantkę techniki eksperymentalne i metody badawcze zostały dobrane w sposób adekwatny do celu i zakresu prac badawczych.

## **Analiza wyników przeprowadzonych badań i elementy nowości w pracy**

Wyniki badań zrealizowanych w ramach pracy doktorskiej zostały zawarte w rozprawie doktorskiej, zgłoszeniu patentowym i przedstawione w postaci posterów na sześciu konferencjach. Jediną publikacją związaną z doktoratem jest praca przeglądowa opublikowana w *Applied Clay Science* (2021), w której Doktorantka jest pierwszą autorką.

Pierwszym etapem badań było przeprowadzenie modyfikacji kwasowej wermikulitu i ocena właściwości adsorpcyjnych trzech serii materiałów (S, L i LS). Na podstawie analizy danych dotyczących powierzchni właściwej i pojemności adsorpcyjnej, do dalszych badań wytypowano materiały z serii S, które charakteryzowały się obecnością mikroporów i rozwarstwowaną strukturą z nowymi centrami adsorpcji oraz amorficzną krzemionką wytworzoną na powierzchni materiału.

Kolejny etap modyfikacji wermikulitów zakładał utworzenie materiałów hybrydowych, z wykorzystaniem chitozanu i ZnO. Wytworzone materiały charakteryzowały się strukturą mezoporowatą i obecnością porów szczelinowych, a ich

powierzchnia właściwa była mniejsza od powierzchni właściwej materiału wyjściowego. Jednocześnie, Doktorantka zaobserwowała wzrost pojemności sorpcyjnej względem par izopropanolu. Obecność charakterystycznych pasm pochodzących od chitozanu została potwierdzona metodą spektroskopii w podczerwieni, a obecność ZnO w strukturze modyfikowanego wermikulitu została potwierdzona techniką transmisyjnej mikroskopii elektronowej.

Wprowadzenie chitozanu i  $\text{AgNO}_3$  do struktury wermikulitu skutkowało podobnymi zmianami w strukturze, prowadząc do wytworzenia struktury mezoporowatej, co Doktorantka stwierdziła na podstawie kształtu izoterm adsorpcji-desorpcji. Analiza parametrów teksturalnych wykazała również, że ze wzrostem ilości mezoporów zmniejszyła się ilość mikroporów dla materiałów modyfikowanych azotanem srebra. Wraz ze wzrostem stężenia  $\text{AgNO}_3$  zaobserwowano zwiększający się udział mikroporów w całkowitej wielkości powierzchni właściwej materiałów. Analiza fizykochemiczna zmodyfikowanych materiałów potwierdziła skuteczne wytworzenie materiałów hybrydowych, w których wytworzony kompleks chitozan-srebro został przyłączony do wermikulitu.

Kolejnym etapem badawczym, którego podjęła się Doktorantka, było określenie właściwości adsorpcyjnych materiałów hybrydowych wobec par izopropanolu i benzenu. Analizując izotermy adsorpcji par izopropanolu dla materiałów hybrydowych zawierających chitozan i cynk, Doktorantka stwierdziła zachodzenie adsorpcji na hydrofobowych mikroporach w zakresie niskich ciśnień, a następnie, wraz ze wzrostem ciśnienia, proces zachodzi na hydrofilowych mezoporach. Uzyskane dane eksperymentalne zostały poddane próbie dopasowania do modeli adsorpcji Langmuira, Freundlicha i Sipsa. Przeprowadzone analizy wykazały najlepsze dopasowanie do modelu Sipsa w przypadku adsorpcji par izopropanolu, zaś dla eksperymentów z parami benzenu, najbardziej zbliżony do danych eksperymentalnych był model Sipsa i Freundlicha.

W przypadku badania właściwości adsorpcyjnych materiałów zawierających chitozan i srebro, izotermy adsorpcji par izopropanolu wykazały kształt sigmoidalny, który może wskazywać na sorpcję kooperatywną, w której już zaadsorbowane cząsteczki ułatwiają przyłączenie kolejnych. Obserwowane przy wyższych ciśnieniach gwałtowne wypełnianie porów Doktorantka wytłumaczyła adsorpcją w hydrofobowych mikroporach i hydrofilowych mezoporach. Wyniki pozwoliły na wysnucie wniosków, że synteza materiałów hybrydowych pozwoliła na znaczącą poprawę właściwości adsorpcyjnych wermikulitu. Podobnie jak w przypadku minerałów modyfikowanych chitozanem i cynkiem, przeprowadzone analizy wykazały najlepsze dopasowanie do modelu Sipsa w przypadku adsorpcji par izopropanolu oraz do modelu Sipsa i Freundlicha w przypadku analiz adsorpcji par benzenu. Co istotne, w obydwu przypadkach (modyfikacji Zn i Ag), wyższe pojemności adsorpcyjne obserwowano dla polarnego izopropanolu w porównaniu do niepolarnego benzenu, a zachowanie to Doktorantka wytłumaczyła zupełnie różnymi mechanizmami adsorpcji.

Nowej wiedzy na temat modyfikowanych wermikulitów dostarczyły testy biologiczne, których celem było wykazanie właściwości przeciwdrobnoustrojowych, istotnych z punktu widzenia wykorzystania materiałów w systemach filtracji powietrza. Doktorantka wykazała, że materiały ilaste z dodatkiem srebra wykazały wysoką aktywność wobec szczepów bakterii *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* i *Bacillus*

*subtilis*. Natomiast właściwości przeciwgrzybicze przeciw grzybom *Candida albicans* wykazały materiały zawierające cynk.

Potwierdzeniem utylitarne go charakteru przeprowadzonych prac badawczych była próba wykonania złoża filtracyjnego w postaci granulatu, tj. w formie najczęściej spotykanej we wkładach filtracyjnych. Wytworzony materiał miał jednak formę nieregularnych fragmentów powstałych po skruszeniu sprasowanego materiału (nazwanego pregranulatem) lub wyciętych cylindrów (a nie kulek, jak je nazywa Doktorantka). Testy adsorpcji par benzenu przeprowadzono dla materiałów w postaci proszku, pregranulatu i cylindrów, typując pregranulat zawierający cynk lub srebro do badań pojemności adsorpcyjnej par benzenu. Opracowane rozwiązanie zostało zgłoszone do ochrony patentowej, a Doktorantka jest pierwszym współautorem tego zgłoszenia patentowego.

Podsumowując, należy stwierdzić, że Doktorantka przeprowadziła badania, które pozwoliły Jej na opracowanie nowych materiałów. Wykazała się umiejętnością analizy wyników z przeprowadzonych badań, a wyciągnięte wnioski są prawidłowe.

### Uwagi dyskusyjne

Doktorantka podjęła się opracowania chemicznej modyfikacji wermikulitu, minerału ilastego, o dobrych właściwościach adsorpcyjnych i przeciwdrobnoustrojowych, które można byłoby wykorzystać w systemach filtracji i oczyszczania powietrza, zwłaszcza z lotnych związków organicznych. Szata graficzna opracowania, w którym zawarto 70 rysunków i 28 tabel jest przejrzysta, a wykresy i tabele zostały przedstawione w staranny sposób.

Doktorantka nie ustrzegła się jednak różnych błędów o charakterze edytorskim, a część uwag zawartych w niniejszej recenzji ma charakter polemiczny.

str. 11 – błędne rozwinięcie skrótu XRF,

Str. 48 – powinno być „adherującymi” a nie „adhezującymi”,

Str. 52 – Doktorantka operuje skrótami opisującymi skład próbek, który wyjaśnia dopiero na str. 54,

Str. 60 – nieprawidłowe rozwinięcie skrótu XRF (powinno być: rentgenowska spektrometria fluorescencyjna),

Str. 62 – jaką masę miała próbka wykorzystywana podczas pomiarów izoterm adsorpcji i desorpcji par benzenu? Jak duże fragmenty pregranulatu poddawano pomiarom?

Str. 75 – trzecia linijka od góry: „intensywność zmniejszała się wraz ze stężeniem kwasu” – pytanie: rosnącym czy malejącym stężeniem?

Str. 97 – omawiane dyfraktogramy wykazują charakterystyczne „refleksy” a nie „piki”,

Str. 137 – drugi wyróżniony akapit: powinno być „doprowadziła do rozwinięcia porowatości”, a nie do „rozwoju porowatości”.

Z ciekawości recenzenta proszę o ustosunkowanie się podczas obrony do następującego zagadnienia:

Str. 26 – proszę o wyjaśnienie o jakich „mechanizmach podziału” mowa w zdaniu dotyczącym mechanizmów adsorpcji VOCs na zmielonych biowęglach?

Str. 35 – na czym polegał drugi etap sieciowania polimerów mikro-mezoporowatych opisanych w poz. [161]?

Str. 55 – czy zastosowana dosyć wysoka temperatura suszenia materiałów hybrydowych zawierających chitozan (200 °C) mogła mieć wpływ na budowę chemiczną i właściwości tego biopolimeru?

Str. 50 – Doktorantka nie przedstawiła charakterystyki wykorzystanego w pracy chitozanu (masa molowa, stopień deacetylacji) – proszę o doprecyzowanie tych informacji,

Str. 91 – Doktorantka wyjaśnia zmiany stabilności termicznej materiałów hybrydowych, a konkretnie pierwszy ubytek masy na krzywej TGA, jako „utrata wody” (w zakresie 25 – 150 °C) oraz „utrata zaadsorbowanej wody” (w zakresie 25 – 200 °C). Czy procesy te są tożsame?

Str. 99 – Doktorantka zauważa wzrost intensywności pasma zlokalizowanego przy ok. 1060 cm<sup>-1</sup>. Względem jakiego pasma referencyjnego zostały oszacowane te zmiany?

Str. 127 – na Rys. 63 brakuje wyników dla próbki nr. 2. Jakie problemy aparaturowe spowodowały, że nie udało się powtórzyć pomiarów, aby uzyskać wynik? To samo dotyczy Rys. 64?

Str. 130 – Doktoranta szczegółowo omawia wyniki badań biologicznych cytowanej pracy (w cytowanym artykule [230] zastosowano inny materiał ilasty – sepiolit i uzyskano bardzo dobre właściwości antybakteryjne dla *S. Aureus* i *E. coli*) i wskazuje, że analogiczny mechanizm przeciwdrobnoustrojowy jest wysoce prawdopodobny dla Jej układów wobec *Bacillus subtilis*, który wykazał najwyższą aktywność przeciwdrobnoustrojową (materiały na bazie wermikulitu wykazały niską aktywność antybakteryjną wobec *S. Aureus* i *E. coli*). Czy i ewentualnie jaką rolę odegrała budowa i właściwości użytego przez Doktorantkę innego materiału ilastego w braku aktywności przeciwdrobnoustrojowej wobec *S. Aureus* i *E. coli* kompozytów: wermikulit, chitozan i ZnO czy decydującą rolę odegrały inne czynniki/składniki?

Podsumowując stwierdzam, że nie wnoszę zasadniczych uwag do interpretacji wyników i sposobu przeprowadzenia badań, a drobne błędy nie umniejszają dobrej jakości prezentowanej dysertacji.

## **Wnioski końcowe**

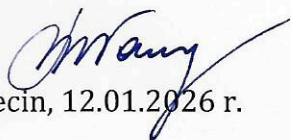
Przedstawiona do recenzji praca doktorska Pani mgr inż. Katarzyny Wal zawiera interesujące wyniki badań o znamionach nowości naukowej i posiada aspekt aplikacyjny ze względu na realizację rozprawy w ramach programu „Doktorat Wdrożeniowy”. Praca wnosi wkład w aspekty poznawcze dotyczące zagadnień z zakresu modyfikacji chemicznej materiału ilastego – wermikulitu i badań procesów adsorpcji. Doktorantka wykazała, że dzięki zastosowaniu modyfikacji kwasowej, a następnie wykorzystaniu chitozanu oraz związków cynku i srebra, wytworzone materiały hybrydowe skutecznie usuwają lotne związki organiczne, takie jak pary izopropanolu i benzenu. Doktorantka

wniosła również nową wiedzę na temat możliwości regeneracji takich materiałów bez znaczącej utraty pojemności adsorpcyjnej oraz masy. Ponadto, wykazała, że wytworzone materiały mogą skutecznie hamować rozwój niektórych szczepów bakterii i grzybów.

Kandydatka do stopnia doktora jest współautorką jednego artykułu związanego z pracą doktorską (oraz czterech innych prac niezwiązanych z doktoratem) oraz jednego zgłoszenia patentowego. Jest również współautorką 6 doniesień konferencyjnych w postaci prac posterowych. Doktorantka zatem spełnia wymagania ustawowe stawiane kandydatom do stopnia doktora.

Biorąc pod uwagę osiągnięte wyniki, stwierdzam iż przedłożona do recenzji praca doktorska mgr inż. Katarzyny Wal spełnia warunki przewidziane ustawą z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (art. 192 ust. 2, Dz.U. poz. 1668, z późn. zm.) oraz art. 180 ustawy z dnia 3 lipca 2018 r. Przepisy wprowadzające ustawę – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. poz. 1669, z późn. zm.).

Dlatego wnoszę o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie Pani mgr inż. Katarzyny Wal do dalszych etapów przewodu doktorskiego oraz publicznej obrony.



Szczecin, 12.01.2026 r.