

Gliwice, 4 stycznia 2026 r.

dr hab. inż. Marek Tańczyk, prof. Instytutu

Instytut Inżynierii Chemicznej
Polskiej Akademii Nauk

ul. Bałtycka 5, 44-100 Gliwice

e-mail: mtanczyk@iich.gliwice.pl

tel. +48 32 234 69 15

Recenzja rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Katarzyny Wal

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

Podstawą wykonania recenzji rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Katarzyny Wal jest pismo RDND05/122/2024-2028 Przewodniczącej Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Chemiczna Politechniki Wrocławskiej Pani prof. dr hab. inż. Izabeli Michalak z dnia 20-10-2025 r.

1. Ogólna charakterystyka rozprawy

Rozprawa doktorska Pani mgr inż. Katarzyny Wal została wykonana pod kierunkiem Pana dr. hab. inż. Piotra Rutkowskiego, prof. PWr, promotora, oraz Pani dr hab. Joanny Cybińskiej, prof. UWwr, opiekuna pomocniczego. Wskazaną dyscypliną dla rozprawy jest inżynieria chemiczna w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych.

Praca ma charakter eksperymentalny i jest poświęcona syntezie oraz charakterystyce hybrydowych adsorbentów na bazie wermikulitu i chitozanu, posiadających właściwości bakteriobójcze, pod kątem ich zastosowania jako wkładów filtracyjnych w procesach usuwania lotnych związków organicznych. Badania przedstawione w rozprawie zostały sfinansowane przez Ministerstwo Edukacji i Nauki w ramach programu „Doktorat wdrożeniowy” nr DWD/3/17/2019 „Materiały hybrydowe na bazie naturalnych minerałów warstwowych jako wysokowydajne, bakteriobójcze adsorbenty do filtrów powietrza”.

Rozprawa w formie monografii obejmuje osiem rozdziałów, wykaz stosowanych skrótów oraz streszczenia w języku polskim i angielskim, przy czym jako osobne rozdziały wyodrębniono spis rysunków, spis tabel oraz część, w której zaprezentowano dorobek naukowy Doktorantki. Całość liczy 174 strony.

Doktorantka jest współautorką jednej publikacji w czasopiśmie o dużym współczynniku wpływu, związanej z tematyką pracy doktorskiej, w której występuje jako autor wiodący, 4 rozdziałów w monografiach. w tym w jednym przypadku jako autor wiodący, a także jednego zgłoszenia patentowego. Wyniki swych badań prezentowała na sześciu konferencjach, w tym czterech międzynarodowych.

2. Ocena merytoryczna rozprawy

Doktorantka podjęła się w swej pracy złożonego zadania syntezy i badania nowych materiałów do zastosowania łączącego ochronę środowiska i zdrowia ludzkiego. Tym zastosowaniem jest adsorpcyjne usuwanie lotnych związków organicznych z powietrza z jednoczesnym zapobieganiem rozwojowi mikroorganizmów we wkładzie filtracyjnym. Realizacja tych dwóch funkcjonalności wymaga zwykle zastosowania dedykowanych układów zintegrowanych w jednym systemie filtracyjnym, który można by w tym przypadku określić mianem hybrydowego. Możliwe jest też połączenie obu tych funkcjonalności w materiale stanowiącym wkład filtracyjny / separacyjny, który z założenia sam wtedy będzie materiałem hybrydowym. Oczekiwanym skutkiem zastosowania takiego materiału hybrydowego powinno być uproszczenie systemu filtracyjnego, zmniejszenie jego gabarytów i obniżenie kosztów eksploatacji. Istnieje oczywiście potrzeba opracowywania takich materiałów, które będą się charakteryzować stosowną dla danego procesu oczyszczania powietrza z lotnych związków organicznych pojemnością sorpcyjną i stabilnymi właściwościami fizykochemicznymi, przy jednoczesnym zapewnieniu wysokiej aktywności antybakteryjnej i przeciwrzybiczej. Moim zdaniem, zatem, podjęcie przez Doktorantkę badań przedstawionych w rozprawie było jak najbardziej zasadne, a tytuł rozprawy dobrze opisuje jej zawartość.

W pracy można wyodrębnić dwie zasadnicze części: literaturową (rozdział 1) i doświadczalną, podzieloną na szczegółowy opis metodyki prowadzenia badań (rozdział 2) oraz omówienie i dyskusję wyników (rozdział 3). W tle tych części jest bogata bibliografia, zamieszczona w rozdziale 7 i obejmująca 255 pozycji literaturowych. Jest ona cytowana tak dla zilustrowania aktualnego stanu wiedzy w obszarze badań przeprowadzonych przez Doktorantkę, jak i podczas dyskusji uzyskanych wyników.

Część literaturowa stanowi niemal jedną czwartą objętości całej pracy. Doktorantce udało się w niej w syntetyczny sposób omówić kwestię sposobów oczyszczania powietrza z zanieczyszczeń lotnych i biologicznych. Scharakteryzowała także materiały, które są i mogą być wykorzystywane w procesach usuwania lotnych związków organicznych. Wśród nich jest także wermikulit, który został wybrany jako materiał bazowy do syntezowanych i badanych w tej rozprawie materiałów hybrydowych. W tej części pracy Doktorantka dokonała także identyfikacji czynników sprzyjających wychytowi lotnych związków organicznych w porowatych adsorbentach, przedstawiła sposoby oceny właściwości antybakteryjnych oraz zaprezentowała cel pracy (rozdział 1.8).

W rozdziale 2 Doktorantka przedstawiła w przejrzysty sposób zakres prowadzonych badań, a następnie omówiła szczegółowo procedury rozwijania struktury porowatej w materiałach bazujących na wermikulicie oraz inkorporowania w nich czynników neutralizujących drobnoustroje (cynk i srebro). W odrębnych podrozdziałach zaprezentowane zostały metody i

narzędzia wykorzystane do przeprowadzenia charakterystyki fizykochemicznej uzyskanych materiałów oraz określenia ich pojemności adsorpcyjnej. Wyniki badań wykonanych dla uzyskanych materiałów zostały szczegółowo przedstawione i przeanalizowane w rozdziale 3 oraz podsumowane w rozdziale 4.

Należy tu podkreślić, że choć zakres badań wykonanych przez Doktorantkę jest obszerny i złożony, ich wyniki zostały zaprezentowane w rozprawie w sposób usystematyzowany i przejrzysty, a jednocześnie zwięzły i w moim odczuciu kompletny. Doktorantka przeprowadziła syntezę i kompleksową charakterystykę fizykochemiczną szeregu materiałów i określiła ich pojemność adsorpcyjną oraz aktywność antybakteryjną i przeciwgrzybiczną. Przeprowadziła także dyskusję uzyskanych wyników w kontekście badań prowadzonych na świecie. W syntetycznym skrócie, w rozprawie zaprezentowano wyniki prac dotyczących:

- syntezy, określenia powierzchni właściwej oraz pojemności adsorpcyjnej względem par izopropanolu łącznie 28 próbek, źródłowego wermikulitu oraz produktów jego modyfikacji kwasowej, zróżnicowanych pod względem metody syntezy oraz rodzaju i stężeń zastosowanych kwasów;
- pełnej analizy właściwości fizykochemicznych i pojemności adsorpcyjnej względem par izopropanolu łącznie 12 próbek, z grupy określonej jako zmodyfikowany wermikulit, oraz wyselekcjonowania próbki bazowej do inkorporacji czynników przeciwdrobnoustrojowych (cynku i srebra);
- analizy właściwości fizykochemicznych łącznie 6 próbek materiałów hybrydowych zawierających cynk, zróżnicowanych pod względem kolejności dodawania reagentów i stężenia azotanu cynku;
- analizy właściwości fizykochemicznych łącznie 6 próbek materiałów hybrydowych zawierających srebro, zróżnicowanych pod względem czasu reakcji i stężenia azotanu srebra;
- pojemności adsorpcyjnej względem par izopropanolu i benzenu, odpowiednio 4 i 2 próbek materiałów hybrydowych zawierających cynk, zróżnicowanych pod względem stężenia azotanu cynku;
- pojemności adsorpcyjnej względem par izopropanolu i benzenu, odpowiednio 4 i 2 próbek materiałów hybrydowych zawierających srebro, zróżnicowanych pod względem stężenia azotanu srebra;
- aktywności antybakteryjnej 2 próbek materiałów hybrydowych zawierających cynk i 2 próbek materiałów hybrydowych zawierających srebro względem trzech szczepów bakterii (*Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis* i *Escherichia coli*);
- aktywności przeciwgrzybiczej 2 próbek materiałów hybrydowych zawierających cynk i 2 próbek materiałów hybrydowych zawierających srebro względem dwóch grzybów (*Aspergillus brasiliensis* i *Candida albicans*).

Podsumowując tę część mojej recenzji pragnę pokreślić wysoki poziom merytoryczny tak przeprowadzonych badań, jak i samej rozprawy. Tym niemniej z obowiązku recenzenta muszę zwrócić uwagę na pewne niedociągnięcia, których Doktorantka się nie ustrzegła, jak

też prosić ją o ustosunkowanie się do uwag i pytań, które nasunęły mi się w trakcie lektury pracy.

Rozprawa została opracowana i wydana bardzo starannie, w atrakcyjnej wizualnie formie. W pracy występuje pewna niewielka liczba błędów literowych i interpunkcyjnych. Nie będę ich tu jednak wymieniał. Pozwolę sobie natomiast wymienić tutaj pewne niedoskonałości stylistyczne i redakcyjne, cytując Doktorantkę i proponując ewentualnie użycie innego sformułowania:

- str. 12: Sformułowanie „Zła jakość powietrza prowadzi to do jego zanieczyszczenia ...” jest niefortunne. To raczej zanieczyszczenia obecne w powietrzu powodują, że jego jakość jest zła. Sugeruję przereformułowanie całego zdania, które rozpoczyna się od tego sformułowania.

- str. 13: Zamiast „... z powietrzem zawierającym wysokie poziomy zanieczyszczeń przewyższających normy jakości powietrza...”, może lepiej, np.: „... z powietrzem, w którym ilość zanieczyszczeń znacząco przekracza progi określone w normach jakości powietrza ...”.

- w pracy bardzo często jest używane określenie „właściwości adsorpcyjne” materiałów w sytuacji, gdy mowa jest jedynie o „pojemności adsorpcyjnej” i to w określonych warunkach (ciśnienie i temperatura). Prowadzi to np. do takich sformułowań jak: „polarność adsorbentu ma wpływ na właściwości adsorpcyjne uzyskanych materiałów” (str. 29), czy „co zwiększa jego właściwości adsorpcyjne ...” (str. 30, 40), „słabsze właściwości adsorpcyjne” (str. 39), „spadek właściwości adsorpcyjnych” (str. 45) lub „5-krotną poprawę właściwości adsorpcyjnych” (str. 80). Stwierdzenia te wydają się być zbyt daleko posuniętymi skrótami myślowymi. W pierwszym przypadku należy zauważyć, że właściwość adsorbentu nie ma wpływu na właściwości adsorbentu. Chodzi raczej o to, że od polarności adsorbentu i właściwości powierzchni adsorbentu zależy, ile adsorbentu w danych warunkach (ciśnienie i temperatura) zostanie związane z powierzchnią adsorbentu (czyli jaka będzie pojemność adsorpcyjna tego materiału względem tego adsorbentu). W pozostałych przypadkach użycie sformułowania „pojemność adsorpcyjna” zamiast „właściwości adsorpcyjne” nie sugerowałoby tego, że określenie „właściwości adsorpcyjne” jest policzalną wielkością.

- str. 49: Przy określaniu celu zakończonej pracy stosowne jest używanie raczej czasu przeszłego zamiast teraźniejszego np. „... było opracowanie ...”, „Projekt zakładał ...”, „zostały wprowadzone ...”, „... było rozszerzenie wiedzy ...”.

- str. 94: Stwierdzenie „... analizowane zostały sklasyfikowane jako ...” jest niejasne.

- str. 96: Zdanie zaczynające się od: „Wytworzenie materiałów hybrydowych ...” nie jest zrozumiałe.

- str. 103: Zdanie zaczynające się od: „Niemniej jednak ...” sugeruje, że to „wartość [etapu] była o około 4% mniejsza ...”, a nie, że to ubytek masy był odpowiednio mniejszy niż w materiale bazowym.

- str. 104: Proszę o wyjaśnienie określenia „... atrakcyjne oddziaływania ...”.

- str. 138: Zdanie „Adsorbenty w tej formie wykazują właściwości adsorpcyjne względem par benzenu” jest niejasne.

Uwagi o charakterze merytorycznym zamieściłem poniżej.

- str. 15: Proszę o wyjaśnienie stwierdzenia: „... o temperaturze wrzenia mieszczącej się w przedziale 50-260 °C w temperaturze pokojowej ...”.
- str. 18: W charakterystyce adsorpcji fizycznej (ostatni akapit na tej stronie) jest sugestia, że w porównaniu do adsorpcji chemicznej jest ona tylko wielowarstwowa lub nieselektywna. Proszę o uściślenie, gdyż w adsorpcji fizycznej także mogą się pojawiać monowarstwy, a proces jest moim zdaniem jak najbardziej selektywny.
- str. 25, 29, 30, 31: Przy cytowaniu wartości pojemności adsorpcyjnej podawany jest wymiar powierzchni właściwej $m^2 g^{-1}$.
- str. 32: Stwierdzenie o znamionach ogólności, że „zeolity nie znajdują szerokiego zastosowania w roli adsorbentów” jest niezgodne z rzeczywistością.
- str. 44: Autorka pisze: „Wąskie mikropory stanowią aktywne miejsca adsorpcyjne ...”. Pory i miejsca aktywne w adsorpcji to moim zdaniem dwa różne, nietożsame ze sobą pojęcia.
- str. 44: Pojawia się stwierdzenie: „Proces dyfuzji polega natomiast na adsorpcji benzenu ...”. Proces dyfuzji jest procesem transportu masy nie adsorpcji. W największym skrócie: cząsteczka dyfunduje w porach do powierzchni adsorbentu, gdzie adsorbuje się wskutek działania m.in. sił van der Waalsa.
- str. 92: „W Tabeli 13 ... zawartość cynku ...”. W Tabeli 13 dane dotyczą materiału ze srebrem.
- str. 130 i 132: Tabele 26 i 27. Z tytułów obu tabel ani też z opisów wierszy i kolumn nie wynika bezpośrednio, że wartości tam zamieszczone dotyczą aktywności. Poza tym aktywność wysoka jest chyba wtedy, gdy $A > 3$ a nie $A < 3$, jak sugeruje komentarz na dole obu tabel.
- Przed badaniami właściwości adsorpcyjnych wytworzonych materiałów były stosowane różne temperatury i warunki regeneracji próbek: 250°C i przepływ He w przypadku izopropanolu, 250°C i próżnia w przypadku benzenu, 200 °C i obniżone ciśnienie w przypadku CO₂. Czy w tych warunkach próbki były dostatecznie zregenerowane i na jakiej podstawie to stwierdzano? Czy temperatura regeneracji nie była jednak zbyt wysoka? Z wielu wykresów TGA wynika, że po pierwszym ubytku masy (desorpcja wody) w temperaturze 100-150°C następuje pewna stabilizacja wagi do temperatury 200-250°C, a po jej przekroczeniu obserwuje się systematyczny ubytek masy. Ponadto, zdaniem Doktorantki, pow. 200 °C rozpoczyna się degradacja chitozanu (str 91, 103), czyli dochodzi do zmian jakościowych w próbce. Na Rys. 62 pokazano też, że w drugim cyklu adsorpcji / desorpcji nastąpił gwałtowny wzrost pojemności adsorpcyjnej dla par izopropanolu przy regeneracji w 250°C, podczas gdy próbka regenerowana w temperaturze 100°C (Rys. 61) zachowuje się bardziej stabilnie, a pojemności w cyklu pierwszym są tak naprawdę zbliżone.
- W wnioskach (str. 138) Doktorantka napisała: „W obu przypadkach wyższe pojemności adsorpcyjne zaobserwowano dla polarnego izopropanolu w porównaniu z niepolarnym benzenem”. Wniosek ten został sformułowany na podstawie analizy mechanizmów adsorpcji obu związków i zasadniczo jest poprawny, jeżeli chodzi o identyfikację wpływu oddziaływań

adsorbat – powierzchnia adsorbentu. Pominięty jest tu jednak fakt, że istotnym czynnikiem ograniczającym pojemność adsorpcyjną benzenu w badanych materiałach jest brak dostępności mikroporów dla tego związku z powodu wymiaru jego cząstki. Doktorantka jest tego zresztą świadoma (str. 111), jednak zbyt skupiła się na założeniu, że izopropanol początkowo słabo oddziałuje z powierzchnią. Ten wątek jest rozwinięty w kolejnej uwadze.

- W wnioskach (str. 138) Doktorantka napisała, że „Izopropanol początkowo słabo oddziałuje z powierzchnią ...”. To stwierdzenie, jak i cały wniosek jest oparty na dyskusji przeprowadzonej wcześniej, na podstawie analizy izoterm adsorpcji izopropanolu i benzenu na wytworzonych materiałach. W przypadku zjawisk adsorpcyjnych o słabym oddziaływaniu mówi się, kiedy obserwowana jest liniowa zależność między ciśnieniem w fazie gazowej a stężeniem w fazie zaadsorbowanej. Takich zależności nie obserwuje się na wykresach dotyczących adsorpcji tak izopropanolu, jak i benzenu (Rys.48, 50, 51, 52, 53, 55, 56 i 57). Izotermie izopropanolu nie obejmują ponadto całego zakresu ciśnień względnych. Analizując jednak ich kształt (Rys. 48, 50, 53 i 55) można założyć, że mikropory próbki zostały wypełnione skondensowanym izopropanolem. Oznaczałoby to, że w tym początkowym, niskim obszarze ciśnień względnych proces adsorpcji izopropanolu jest silnie nieliniowy. Należy zwrócić uwagę na fakt, że pierwszy punkt tych izoterm wyznaczony był przy ciśnieniu względnym (p/p_0) wynoszącym ok. 0,13 (Rys.48 i 53) i w tym punkcie, na przykład, dla próbki MH_Ch_VER_ZnO_0.15 stężenie izopropanolu w fazie zaadsorbowanej wynosi już ok. 2 mmol/g (Rys. 50). Ten poziom stężenia w tej samej próbce jest osiągany w przypadku benzenu dopiero przy piątym punkcie ciśnienia (Rys. 52), co odpowiada ciśnieniu względnemu ok. 0,4 (Rys. 51). Podobnie jest w przypadku próbki MH_Ch_Ag_0.015_VER (odpowiednio Rys. 53, 55, 56 i 57).

- Ostatnia uwaga dotyczy próby dopasowania teoretycznych izoterm adsorpcji (Langmuira, Freundlicha i Sipsa) do izoterm doświadczalnych. Doktorantka skupiła się na analizie wartości współczynnika korelacji (R^2) zupełnie pomijając wartości współczynników tych izoterm. W przypadku izoterm Langmuira (Tab. 20 i 23) są one często ujemne, a zatem pozbawione sensu fizycznego. Moim zdaniem nie powinny być one brane pod uwagę w dyskusji dotyczącej, w zamierzeniu Doktorantki, lepszego zrozumienia mechanizmu adsorpcji par izopropanolu i benzenu w wytworzonych materiałach.

Powyższe uwagi są oczywiście zaproszeniem do dyskusji, a uchybienia stwierdzone w tekście nie umniejszają wartości przedstawionej rozprawy doktorskiej, która wnosi wiele elementów nowości naukowej i którą też ogólnie dobrze oceniam.

3. Podsumowanie

Pragnę podkreślić, że Doktorantka wykazała się dużą wiedzą w zakresie problematyki przedstawionej w niniejszej rozprawie, samodzielnością oraz dobrym przygotowaniem do prowadzenia badań i analizy uzyskanych wyników. W szczególności należy zwrócić uwagę na potencjał do zastosowania przedstawionych w niniejszej pracy wyników badań w sferze gospodarczej. Podsumowując zatem niniejszą recenzję stwierdzam, że rozprawa doktorska Pani mgr inż. Katarzyny Wal pt. „Materiały hybrydowe na bazie naturalnych minerałów

warstwowych jako wysokowydajne, bakteriobójcze adsorbenty do filtrów powietrza” spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim, o których mowa w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. 2024 poz. 1571 z późn. zm.). Zwracam się zatem do Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Chemiczna Politechniki Wrocławskiej o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

M. N. G.