

Dr hab. inż. Marta Kosior-Kazberuk, prof. PB
Wydział Budownictwa i Nauk o Środowisku
Politechnika Białostocka
ul. Wiejska 45E
15-351 Białystok

Białystok,

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

"Wpływ rodzaju tlenku cynku i sposobu jego rozproszenia jako czynniki determinujące właściwości fizykochemiczne i przeciwdrobnoustrojowe kompozytów cementowych"
autorstwa mgr inż. Izabeli Kłapiszewskiej

Podstawę formalną opracowania recenzji stanowi Uchwała Rady Dyscypliny Inżynieria Lądowa, Geodezja i Transport Politechniki Poznańskiej z dnia 29.10.2024 r.

Rozprawa doktorska została przygotowana w Politechnice Poznańskiej. Promotorem rozprawy była Pani dr hab. inż. Agnieszka Śłosarczyk, prof. PP.

1. CHARAKTERYSTYKA ROZPRAWY

Recenzowana rozprawa doktorska dotyczy możliwości modyfikowania kompozytów cementowych domieszką tlenku cynku w celu uzyskania zdefiniowanych właściwości fizycznych, takich jak parametry mechaniczne, a także odporność na oddziaływanie różnych środowisk, w tym na biodegradację. Tematyka rozprawy jest ważna i aktualna w związku z rosnącą rolą kompozytów o zdefiniowanej użyteczności, co oznacza spełnienie przez materiał założonej roli w zdefiniowanych warunkach użytkowania. W przypadku modyfikowania kompozytów cementowych nanodomieszkami i nanododatkami istotny problem stanowi skuteczne ich rozproszenie w matrycy cementowej. Podjęta tematyka badawcza obejmuje zagadnienia związane z budownictwem, a także inżynierią materiałową.

Rozprawa doktorska Pani mgr inż. Izabeli Kłapiszewskiej składa się z cyklu siedmiu publikacji powiązanych tematycznie, zebranych pod wspólnym tytułem *Wpływ rodzaju tlenku cynku i sposobu jego rozproszenia jako czynniki determinujące właściwości fizykochemiczne i przeciwdrobnoustrojowe kompozytów cementowych*. Praca zawiera streszczenie w języku polskim i angielskim, wykaz skrótów i oznaczeń, cztery rozdziały zasadnicze, w ramach których Autorka przedstawiła aktualny stan wiedzy w zakresie specjalnych właściwości tlenku cynku i jego potencjalnego zastosowania w sektorze materiałów budowlanych, wyjaśniła motywację podjętych badań, cel i zakres pracy oraz opis osiągnięć badawczych na podstawie opublikowanych prac. Do zasadniczego tekstu rozprawy dodana jest lista publikacji Autorki oraz literatura tematu. Pozycje bibliograficzne zostały dobrane właściwie.

Do rozprawy dołączono kopie tematycznie powiązanych publikacji współautorskich, które ukazały się w latach 2021-2023 w czasopismach ułożonych w bazie *Journal Citation Reports* (6 artykułów) oraz w recenzowanym opracowaniu *Monografie Technologii Betonu*, nawiązującym do Konferencji Dni Betonu 2023. Publikacje ukazały się w czasopismach o wysokiej randze: 2 – w czasopiśmie *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 2 – w czasopiśmie *Journal of Materials Research and Technology*, 1 – w czasopiśmie *Materials*, 1 – w czasopiśmie *Cement and Concrete Composites*.

Udział mgr inż. I. Kłapiszewskiej w przygotowaniu prac wspólnych został szczegółowo opisany i potwierdzony przez pozostałych autorów. Z treści oświadczeń jasno wynika, jaki był udział Autorki w przygotowaniu poszczególnych publikacji. Rozprawę uzupełniono opisem bogatej aktywności naukowej Autorki.

Rozdział pierwszy zawiera *Wprowadzenie literaturowe*, w którym Autorka opisała sposoby otrzymywania i właściwości tlenku cynku oraz potencjalne obszary jego zastosowania. Scharakteryzowała mechanizm działania tlenku cynku w matrycy cementowej. Oddzielny rozdział poświęciła specjalnym właściwościom tlenku cynku predestynującym go do stosowania w technologii materiałów budowlanych, w celu nadania im unikalnych funkcjonalności. W kontekście wytwarzania kompozytów cementowych z nanomodifikatorami zwróciła uwagę na problemy związane z efektywnym ich rozproszeniem w matrycy i podejmowane dotąd próby ich rozwiązania. Tak rzetelne podejście do analizy stanu wiedzy świadczy nie tylko o bardzo dobrym rozeznaniu tematu, ale również o solidnym przygotowaniu merytorycznym. Niewątpliwie przeprowadzone badania literaturowe przyczyniły się bezpośrednio do sformułowania przedstawionych w rozprawie dwóch tez oraz wyznaczyły kierunek prowadzenia badań w celu ich udowodnienia.

W kolejnych rozdziałach Autorka zwięźle wyjaśniła motywację podjętych badań, którą było poszukiwanie metody otrzymywania kompozytów cementowych odpornych na oddziaływanie drobnoustrojów poprzez zastosowanie domieszki w postaci nanotlenku oraz efektywne jego rozproszenie w strukturze kompozytu. Wskazała nadrzędny cel pracy, którym było wytworzenie kompozytów cementowych domieszkowanych tlenkiem cynku i materiałami z udziałem ZnO, które charakteryzowałyby się zdefiniowanymi właściwościami mechanicznymi i trwałością, w tym odpornością na biodegradację.

W powyższym kontekście sformułowano następujące tezy badawcze:

- Rodzaj zastosowanego tlenku cynku, jego struktura, morfologia oraz układ krystalograficzny wpływają na jego zachowanie w matrycy cementowej.
- Sposób mieszania i wprowadzania domieszki ma decydujący wpływ na jej rozproszenie i finalne właściwości wytworzonych kompozytów cementowych.

Tematyka rozprawy jest istotna i aktualna, ma znaczenie poznawcze, jak również może mieć odniesienie do praktyki inżynierskiej. Zagadnienie badawcze mieści się w zakresie dyscypliny *inżynieria lądowa, geodezja i transport*.

W nawiązaniu do postawionych tez ustalono zakres pracy, w tym założenia do programu badań doświadczalnych, prowadzących do ich wyjaśnienia. Zasadniczą część pracy stanowi rozdział poświęcony badaniom eksperymentalnym i omówieniu najważniejszych

i najbardziej znaczących osiągnięć, na podstawie cyklu tematycznie powiązanych publikacji naukowych.

Prace A1 – A4 poświęcono scharakteryzowaniu właściwości różnych rodzajów tlenku cynku, komercyjnie dostępnych jak również syntezowanych samodzielnie metodą hydrotermalną i mikrofalową. Wybrane do badań tlenki różniły się wielkością cząstek, powierzchnią właściwą BET, średnim wymiarem porów, a także skutecznością w hamowaniu rozwoju mikroorganizmów. Szczegółowo przeanalizowano wpływ ich obecności na wydzielanie ciepła w procesie hydratacji zapraw cementowych, na cechy świeżej mieszanki takie jak początek wiązania i rozptyw, a także na właściwości stwardniałych zapraw takie jak wytrzymałość na ściskanie, wytrzymałość na rozciąganie przy zginaniu, odporność na cykliczne zamrażanie i rozmrażanie oraz odporność na działanie drobnoustrojów. Program badań uzupełniła charakterystyka mikrostruktury modyfikowanych zapraw cementowych metodą SEM, a także za pomocą tomografii komputerowej i porozymetrii rtęciowej. Na podstawie analizy statystycznej otrzymanych wyników wytypowano formę domieszki ZnO pozwalającą uzyskać pożądane właściwości kompozytu cementowego, w sposób uzasadniony ekonomicznie, docelowo w skali przemysłowej.

Wykorzystując tlenek cynku wytypowany w początkowym etapie badań, w pracach A5 – A7 skupiono się na poszukiwaniu skutecznej metody przeciwdziałania agregacji i aglomeracji tej domieszki w kompozycie cementowym. Program badań doświadczalnych, prowadzących do osiągnięcia zamierzonych celów, bazował na oryginalnym planie eksperymentu. Zawartość tlenku cynku w zaprawie wynosiła 0,1% w stosunku do masy cementu. Przeanalizowano następujące metody wprowadzania tlenku cynku do matrycy cementowej: wymieszanie cementu i domieszki na sucho, wytworzenie dyspersji tlenku cynku w wodzie zarobowej przy użyciu mieszadła magnetycznego, wytworzenie dyspersji tlenku cynku w wodzie zarobowej w myjce ultradźwiękowej oraz specjalną kombinację dwóch ostatnich metod. Uwzględniono również wpływ zastosowania superplastyfikatora na rozproszenie nanododatku w matrycy. Następnie, przeprowadzono modyfikację wybranego tlenku cynku tworząc specjalne materiały hybrydowe z udziałem ligniny oraz rozpuszczalników głęboko eutektycznych z wbudowanym tlenkiem cynku. Analiza statystyczna obszernych wyników badań pozwoliła ustalić najbardziej efektywny sposób wprowadzania domieszki, jak i najbardziej korzystną modyfikację tlenku cynku w celu zapobiegania jego agregacji i aglomeracji w matrycy cementowej. Na uznanie zasługują rzetelnie udokumentowane badania eksperymentalne oraz umiejętność posługiwania się statystycznymi metodami analizy wyników i wykorzystywania ich do formułowania wniosków.

Pracę zakończono *Podsumowaniem i wnioskami*, opracowanymi na podstawie analizy wyników badań, dotyczącymi głównie najbardziej efektywnego sposobu rozproszenia tlenku cynku w matrycy cementowej i modyfikacji ZnO w kierunku uzyskania materiału o zdefiniowanej użyteczności.

Swoje rozważania Autorka odniosła do aktualnej literatury przedmiotu dysertacji. Zdecydowana większość cytowanych prac pochodzi z renomowanych anglojęzycznych wydawnictw naukowych i dotyczy szerokiej tematyki stosowania domieszki tlenku cynku do

modyfikacji właściwości fizycznych kompozytów cementowych. Licznie wykorzystane w dysertacji materiały źródłowe potwierdzają, że Pani mgr inż. Izabela Kłapiszewska posiadała zdolność do selektywnej i wnikliwej analizy podjętej tematyki badawczej. Na uwagę zasługują fakt, że w części doświadczalnej dysertacji Autorka odnosi się bezpośrednio do wyników prac opublikowanych we współautorskich artykułach o zasięgu międzynarodowym, indeksowanych w bazie JCR, posiadających tzw. współczynnik wpływu IF, potwierdzając tym samym wysoką wartość merytoryczną uzyskanych wyników badań oraz ich wpływ na reprezentowaną dziedzinę naukową.

Przyjęty układ rozprawy i sposób uporządkowania treści jest logiczny i czytelny, właściwy dla prac o charakterze badawczym. Wszystkie części rozprawy są merytorycznie spójne, a tytuły rozdziałów są adekwatne do ich zawartości.

2. OCENA MERYTORYCZNA ROZPRAWY

Rozprawę doktorską mgr inż. Izabeli Kłapiszewskiej oceniam bardzo wysoko. Własne badania eksperymentalne, ukierunkowane na wyjaśnienie wpływu domieszki tlenku cynku na wybrane właściwości fizykochemiczne, a przede wszystkim przeciwdrobnoustrojowe, kompozytów cementowych, zostały zaprogramowane prawidłowo z uwagi na założony cel i sformułowane tezy. Metodyka badań nie budzi zastrzeżeń. Badania zostały dokładnie opisane, a ich wyniki starannie udokumentowane. Uzyskano wartościowe rezultaty, które zostały przedstawione czytelnie w formie graficznej, w postaci licznych wykresów i zestawień tabelarycznych, zarówno w rozprawie, jak i dołączonych publikacjach. Wnioski wynikające z szerokiego przeglądu literatury zostały wykorzystane przy interpretacji wyników badań własnych.

Autorka właściwie dobrała i uzasadniła koncepcję poszukiwania formy tlenku cynku umożliwiającej osiągnięcie założonych cech użytkowych kompozytu cementowego oraz najbardziej efektywnego sposobu jej wprowadzania do matrycy cementowej prowadzącego do równomiernego rozproszenia domieszki. W mojej opinii Autorka przeprowadziła poprawną interpretację i krytyczną analizę uzyskanych wyników, dowodząc umiejętności posługiwania się metodami naukowymi w rozwiązywaniu problemów badawczych. Wnioski, które jednoznacznie wynikają z przeprowadzonych badań, zostały sformułowane prawidłowo. Cel nadrzędny rozprawy został zrealizowany, a tezy udowodnione.

Do znaczących osiągnięć Autorki należy zaliczyć, między innymi:

1. Opracowanie i zrealizowanie interesującego, obszernego programu badań, w efekcie którego uzyskano szereg wartościowych wyników, które mogą przyczynić się do upowszechnienia stosowania nanodomieszki w formie tlenku cynku do wytwarzania materiałów budowlanych, przede wszystkim kompozytów cementowych, o zdefiniowanej użyteczności.
2. Wyjaśnienie wpływu właściwości fizykochemicznych tlenku cynku na przebieg procesu hydratacji i parametry użytkowe stwardniałych zapraw cementowych, w tym

skuteczność hamowania rozwoju mikroorganizmów. Przeprowadzone analizy wsparto wnikliwymi badaniami zmian w mikrostrukturze kompozytów.

3. Zaproponowanie autorskich metod wprowadzania tlenku cynku do matrycy cementowej w postaci materiałów hybrydowych z udziałem ligniny i rozpuszczalnika głęboko eutektycznego.

Z uwagi na dynamiczny rozwój technologii kompozytów cementowych i ciągłe poszukiwanie możliwości ich modyfikowania w celu wytworzenia materiałów o specjalnych funkcjonalnościach, rozprawa ma, obok poznawczego, również charakter aplikacyjny.

3. UWAGI DOTYCZĄCE PRACY

Uwagi dyskusyjne

1. W podsumowaniu rozprawy zabrakło wskazania potencjalnych konkretnych zastosowań kompozytów domieszkowanych tlenkiem cynku ze względu na działanie przeciwdrobnoustrojowe. Byłabym wdzięczna słysząc opinię Pani mgr inż. Izabeli Kłapiszewskiej na ten temat podczas obrony rozprawy.
2. W opisie założeń do programu badawczego brakuje komentarza wyjaśniającego, na jakiej podstawie przyjęto zawartość domieszki wynoszącą 0,1% masy cementu. Autorka wspomina o tym w dołączonych do rozprawy artykułach naukowych, ale w sposób zdawkowy.
3. W rozprawie przedstawiono wartościowe wyniki obszernych analiz mikrostruktury kompozytów z domieszką tlenku cynku, wykonanych różnymi metodami. W moim odczuciu nie w pełni je wykorzystano, ponieważ nie doprecyzowano celu tych badań.
4. W podsumowaniu można było rozwinąć opis kierunków dalszych badań, które prowadziłyby do opracowania praktycznych wskazówek stosowania domieszek proszkowych o wymiarach nanometrycznych do modyfikowania właściwości kompozytów cementowych.

Uwagi natury formalnej

Rozprawa, napisana poprawną polszczyzną, została zilustrowana dużą liczbą rysunków, zdjęć SEM i tabel. Pozycje wymienione w spisie literatury zostały zacytowane. Praca została przygotowana starannie, mam jednak kilka drobnych uwag natury edycyjnej:

- Część rysunków, w szczególności przedstawiających wyniki badania właściwości antybakteryjnych zapraw, jest niewyraźna. Trudno dokonać ich oceny wizualnej.
- W treści pracy znalazły się niezręczne sformułowania, takie jak: „*wykorzystano metodę odpowiedzi powierzchni...*” (str. 40, powinno być „*powierzchni odpowiedzi*”), „*...wyniki/wartości początków czasów wiązania...*” (str. 38, str. 49, str. 52), „*...najwyższa czystość mikrobiologiczna...*” (str. 56), „*...obraz mikrostruktury... dla próbek kompozytów...*” (str. 39), „*wyniki dla wybranych próbek...*” (str. 42, str. 51,

niepotrzebne „dla”), „...multikryterialna analiza wariantów (ANOVA)...” (str. 50, powinno być „analiza wariancji” itp.

- Autorka niewłaściwie używa określeń "niższy" i "wyższy", np. zamiast "najwyższa skuteczność" (str. 36) powinno być "największa skuteczność" itp.

Wymienione przeze mnie uwagi nie umniejszają oryginalności i wartości merytorycznej prezentowanej pracy.

4. WNIOSEK KOŃCOWY

W ocenie ogólnej rozprawy stwierdzam, że postawiony nadrzędny cel naukowy został osiągnięty, a tezy zostały udowodnione. Sposób rozwiązania postawionych w rozprawie problemów naukowych wskazuje na bardzo dobre opanowanie i zrozumienie zagadnienia oraz umiejętności do samodzielnego prowadzenia badań naukowych.

Biorąc pod uwagę zakres pracy, wysoki poziom merytoryczny oraz jej interdyscyplinarny charakter, recenzowaną pracę oceniam jako **wyraźnie wykraczającą poza przeciętny poziom** (spełniającą wymagania z wyraźnym nadmiarem). Uważam, że recenzowana dysertacja jest znaczącym, autorskim opracowaniem Doktorantki, która w zakresie dyscypliny naukowej *inżynieria lądowa, geodezja i transport* zawiera zarówno szereg istotnych aspektów badawczych, jak i aplikacyjnych.

W związku z powyższym stwierdzam, że rozprawa doktorska Pani mgr inż. Izabeli Kłapiszewskiej pt. *Wpływ rodzaju tlenku cynku i sposobu jego rozproszenia jako czynniki determinujące właściwości fizykochemiczne i przeciwdrobnoustrojowe kompozytów cementowych* **spełnia wymagania** stawiane przez ustawę z dnia 20 lipca 2018 r. - *Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce* (Dz. U. z 2024 r. poz. 1571) i wnoszę o jej dopuszczenie do publicznej obrony.

Ponadto, uzyskany dorobek publikacyjny uważam za wyraźnie wyróżniający na tym etapie rozwoju naukowego, stąd wnoszę o **wyróżnienie** niniejszej rozprawy.

U. Jankowski