

Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki

KATEDRA CERAMIKI I MATERIAŁÓW OGNIOTRWAŁYCH

Kraków, dn. 01.08. 2023 r.

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. Joanny Jureczko-Lewickiej pt. *Opracowanie metody wytwarzania nanokompozytów o składzie grafen- Al_2O_3 -Ag o potencjalnych właściwościach antybakteryjnych*

Recenzja została przygotowana w odpowiedzi na pismo prof. dr hab. inż. Janusza Zachary, przewodniczącego Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Warszawskiej, z dnia 7 lipca 2023 roku.

1. Tematyka rozprawy i określenie problematyki badawczej

Rozprawa doktorska poświęcona jest badaniom prowadzącym do opracowania metody wytwarzania nowego materiału nanokompozytowego z układu grafen- Al_2O_3 -Ag, charakterystyce wybranych właściwości mikrostrukturalnych, strukturalnych i biologicznych. Prezentowana w rozprawie tematyka jest aktualna i wysoce aplikacyjna w świetle wykorzystania nanotechnologii i komercjalizacji innowacyjnych materiałów do walki z drobnoustrojami. Wysoka skuteczność bakteriobójcza nowych materiałów wobec opornych i wrażliwych szczepów bakterii Gram-dodatnich i Gram-ujemnych stwarza możliwości ich aplikowania w różnych obszarach przemysłu: od spożywczego, przez transport publiczny, po przemysł medyczny. Rozwój nanomateriałów kompozytowych otwiera bowiem nowe możliwości w światowej gospodarce. Projektując i otrzymując materiały kompozytowe, można uzyskać materiały wielofunkcyjne o określonych właściwościach, w tym właśnie



o działaniu biobójczym w jasno zdefiniowanym kierunku. Sterowanie natomiast zawartością poszczególnych dodatków modyfikujących może zapewnić możliwość kontrolowania właściwości materiałów kompozytowych w czasie ich użytkowania. Reasumując, uważam że tematyka będąca przedmiotem niniejszej dysertacji została bardzo dobrze wybrana.

2. Ocena merytoryczna rozprawy doktorskiej

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska liczy 205 stron i została podzielona na 11 rozdziałów. Rozprawę rozpoczynają streszczenia w języku polskim i angielskim i kolejno rozdziały przedstawiające przegląd literatury, zakończone podsumowaniem stanu wiedzy. Następnie w rozdziale trzecim pracy Doktorantka opisuje cel, zakres i hipotezy badawcze, a w rozdziale czwartym – metody badawcze. Rozdział piąty zawiera wyniki badań własnych Doktorantki. Podsumowanie wyników badań zostało zaś przedstawione w rozdziale szóstym, po którym następuje dyskusja wyników, uwzględniająca spostrzeżenia własne Doktorantki. Dysertacja zakończona jest wnioskami, zawartymi w rozdziale ósmym. Rozprawa zawiera także trzy dodatkowe rozdziały, w których znajdują się: spis rysunków, spis tabel i bibliografia, z której korzystała Doktorantka podczas przygotowania rozprawy.

Tytuł rozprawy doktorskiej mgr inż. Joanny Jureczko-Lewickiej: *Opracowanie metody wytwarzania nanokompozytów o składzie grafen- Al_2O_3 -Ag o potencjalnych właściwościach antybakteryjnych* określa podjętą przez Doktorantkę tematykę badawczą.

Cel naukowy pracy stanowiło opracowanie metody wytwarzania nowego materiału nanokompozytowego z układu grafen- Al_2O_3 -Ag o optymalnym rozmieszczeniu nanocząstek Al_2O_3 oraz Al_2O_3 -Ag na powierzchni grafenu i o odpowiednich właściwościach fizykochemicznych oraz bakteriobójczych, a także określeniu optymalnej zawartości nanocząstek srebra w materiałach kompozytowych, zapewniającej działanie biobójcze. Doktorantka sformułowała cztery hipotezy badawcze, które starała się potwierdzić w wyniku prac eksperymentalnych. W tym miejscu pragnę zwrócić Doktorantce uwagę, że hipotezy badawcze nie są spójne z celem i tytułem pracy, ponieważ Autorka, formułując cel rozprawy, wyraźnie koncentruje się na właściwościach bakteriobójczych nanokompozytów, podczas gdy w hipotezach skupia się na właściwościach antybakteryjnych.

W przeglądzie literatury Doktorantka poruszyła zagadnienia naukowe związane z nanotechnologią, w tym scharakteryzowała grafen i tlenek grafenu, omawiając ich budowę, właściwości fizykochemiczne, biologiczne, strukturalne, rodzaje zdefektowania i sposoby otrzymywania. W części tej opisała również sposoby funkcjonalizacji powierzchni grafenu biocząsteczkami, tlenkami metali przejściowych i tlenkiem glinu. W kolejnych

podrozdziałach tej części pracy Autorka skupiła się na charakterystyce tlenku glinu, uwzględniając jego formę nanometryczną, przedstawiła także sposoby jego otrzymywania, w tym metodę zol-żel, a także omówiła jego właściwości. Ta część dysertacji stanowi właściwie wprowadzenie do realizacji zaplanowanych prac badawczych.

Część eksperymentalną pracy doktorskiej Doktorantka rozpoczęła od opisu metod badawczych takich jak: skaningowa mikroskopia elektronowa wraz ze spektroskopią dyspersji energii (SEM-EDS), spektroskopia fotoelektronów XPS, metoda ilościowej oceny morfologii przy użyciu analizy statystycznej i programu komputerowego MicroMeter, metoda pomiaru powierzchni właściwej (BET) oraz badania bioaktywności nanokompozytów wobec bakterii Gram-dodatnich i Gram-ujemnych. W kolejnym rozdziale pracy Doktorantka dokonała wyboru substratów stosowanych w badaniach poprzez selekcję rozpuszczalników, soli srebra i związków glinoorganicznych, uwzględniając rozpuszczalność soli srebra w temperaturze pokojowej oraz z zastosowaniem ultradźwięków. Kluczowym aspektem tej części pracy było przeprowadzenie przez Doktorantkę szeregu syntez z uwzględnieniem szerokiego spektrum odczynników, z zastosowaniem różnych stężeń poszczególnych rozpuszczalników i soli, jak również różnych temperatur procesu. W tym miejscu należy pochwalić Doktorantkę za szerokie spojrzenie na metodę otrzymywania nanomateriałów techniką zol-żel, które pozwoliło Jej zoptymalizować warunki i parametry procesu syntezy. Takie podejście zaowocowało zgłoszeniem patentowym i udzieleniem patentu przez UPRP w 2018 roku, co z punktu widzenia recenzenta jest ogromnym sukcesem zespołu, w którym badania realizowała Doktorantka. W kolejnych podrozdziałach Doktorantka opisuje przeprowadzone syntezy i przedstawia je w formie graficznej w postaci bardzo czytelnych schematów blokowych. Następnie Autorka wyjaśnia mechanizm reakcji pomiędzy grafenem a związkiem glinoorganicznym, co potwierdza znajomość tematyki, w której Doktorantka się porusza. Dalszą część pracy, którą omówię szerzej, stanowią wyniki badań Doktorantki, podsumowanie i wnioski.

Przechodząc do oceny szczegółowej i oceniając część dotyczącą przeglądu literatury, uważam, że jest ona napisana poprawnie i wprowadza czytającego w przejrzysty sposób w opisywaną tematykę. Nie mogę jednak pominąć kwestii, że Doktorantka nie sprawdziła numeracji cytowanych prac, których pozycje w tekście pracy zupełnie nie zgadzają się z numeracją podaną w spisie literatury. Przykładowo na stronie 56 i 57: odnośnik 238 – Shi i współpracownicy, a w spisie literaturowym Mahmoudi i inni, odnośnik 253 – Low i współpracownicy, a w spisie Lee i inni, odnośnik 255 – Zao i inni, a w spisie Duan i inni; na stronie 70 i 71: odnośnik 300 – Farahmandjou, a w spisie Wikipedia. Cytowania powinny być

wstawione według numeracji rosnącej i odpowiadać faktycznie cytowanym pracom, w przeciwnym razie wkrada się chaos. Nazwiska cytowanych autorów również są przekręcone: przykładowo odnośnik 164 na stronie 37 pracy – Brauner, a w spisie Brauer. Naprawdę trudno się odnaleźć.

Niestety Autorka w tej części również nie ustrzegła się pewnych błędów merytorycznych. Na stronie 63 zamiast określenia „substancja referencyjna” powinno być raczej „materiał referencyjny”, gdyż korund nie jest substancją. Na stronie 64 Autorka pisze o właściwościach magnetycznych Al_2O_3 , a korund nie posiada takich właściwości. Na stronie 66 w zdaniu „Otrzymując różne fazy nano tlenku glinu w zależności od temperatury wypalania” powinno być raczej: „można otrzymać różne fazy nanotlenku glinu w zależności od temperatury przeprowadzenia procesu wygrzewania”. Na stronie 66 Autorka używa nazwy „prekursor organiczny - triizopropoksy glin” zamiast „izopropanolan glinu” lub ewentualnie „triizopropylan glinowy”. Na stronie 71 Doktorantka w odniesieniu do interpretacji widma FTiR pisze: „Duży szeroki pas przy 3464cm^{-1} jest przypisany do grupy OH”. W nomenklaturze opisu badań FTiR występują raczej pasma, a nie pasy. Dodatkowo w pracy często pojawia się określenie „wymiar ziarna”, a powinno być raczej „rozmiar ziarna”.

Autorka kilkakrotnie używa skrótu myślowego, pisząc, że badania okazały się na tyle innowacyjne, że zostały opatentowane. Przedmiotem udzielonych patentów nie są jednak badania, lecz sposoby otrzymywania badanych materiałów, z kolei zamieszczone w opisie ewentualne wyniki badań stanowią jedynie potwierdzenie otrzymywania przedmiotowych materiałów według opisanego w patencie sposobu.

W rozdziale 4. *Metody badań* zdecydowanie brakuje dokładnego opisu zastosowanych technik badawczych. Przykładowo w odniesieniu do badania morfologii materiałów i ich analizy chemicznej technikami SEM-EDS Doktorantka nie podaje, na jakich urządzeniach wykonywane były badania (a były na dwóch różnych), czy obserwacje prowadzone były w warunkach niskiej próżni, czy wysokiej, czy użyty był detektor elektronów wtórnych, czy odbitych, czy zastosowano tryb wysokiej rozdzielczości, przy jakim napięciu przyspieszającym prowadzone były obserwacje, a przy jakim analizie EDS, wreszcie czy analizy EDS były wykonane techniką bezwzorcową. Podanie wszystkich parametrów jest bowiem kluczowe dla interpretacji wyników. W rozdziale 4.3, dotyczącym wyznaczenia powierzchni właściwej materiałów za pomocą metody BET, Doktorantka nie opisała sposobu przygotowania próbek ani warunków pomiarowych takich jak czas odgazowania czy wartość próżni, jaką osiągnięto po odgazowaniu. Tytuł podrozdziału 4.4 *Badania bioaktywności bakterii nanokompozytów RGO/ Al_2O_3 -Ag* został niefortunnie sformułowany, gdyż

Doktorantka badała działanie bioaktywne opracowanych materiałów, a nie bakterii, zatem poprawnie powinno być napisane: *Badania bioaktywności nanokompozytów RGO/Al₂O₃-Ag wobec wybranych szczepów bakterii Gram-dodatnich i Gram-ujemnych*. W podrozdziale 4.4.1 *Przygotowanie preparatów bakteryjnych* brakuje informacji, jaka była początkowa liczba kolonii bakterii (*Colony Forming Unit*) wysianych na podłoże agarowe. Informacja dotycząca pochodzenia bakterii z hodowli własnej Wydziału Instalacji Budowlanych, Hydrotechniki i Inżynierii Środowiska jest również niewystarczająca. Co to znaczy „hodowla własna”? Doktorantka powinna w kilku zdaniach opisać źródło pochodzenia bakterii i scharakteryzować poszczególne szczepy: czy były one wzorcowe, czy kliniczne, wrażliwe czy odporne, a może tworzące biofilm bakteryjny? Takie informacje są niezwykle istotne z punktu widzenia oceny ewentualnej skuteczności biobójczej/bakteriostatycznej. Badania powinny być przeprowadzone na szczepach referencyjnych, jasno zdefiniowanych; dodatkowo można byłoby uzupełnić badania o szczepy kliniczne. Użyta w badaniach zawiesina bakterii powinna mieć określoną gęstość kolonii bakterii (CFU/ml). Nie do końca rozumiem również, co Doktorantka ma na myśli, pisząc, że nanokompozyt JJA_g2 wykazuje najwyższą zjadliwość wobec bakterii *S. aureus* (strona 145). Czy kompozyty wykazują w ogóle zjadliwość? Materiały mogą wykazywać pewne działanie hamujące lub mogą powodować całkowitą eliminację bakterii. W odniesieniu do badań biologicznych mam najwięcej zastrzeżeń i uważam, że powinny być powtórzone lub uzupełnione o badania ilościowe. W obecnej formie są to badania tylko i wyłącznie poglądowe, a brak wyników badań dla próbek kontrolnych wyklucza stwierdzenie, że materiały mają działanie antybakteryjne, choć jestem głęboko przekonana, że tak jest. Doktorantka jednak nie udowodniła takiego działania.

W odniesieniu do wszystkich zdjęć SEM wykonanych przy użyciu mikroskopu Zeiss, zamieszczonych w pracy, Doktorantka błędnie odczytała powiększenie. Przykładowo Mag=5.00 K X nie oznacza powiększenia 500 razy, lecz 5000 razy. Przy opisie zdjęć SEM Doktorantka formułuje przypuszczenia, że na krawędziach płątka grafenu GO pojawiają się grupy hydroksylowe lub karboksylowe. Przypuszczenia te powinny być jednak poparte odwołaniami do literatury, dlatego że w mikroskopii elektronowej często mamy do czynienia z tzw. efektem krawędziowym i zbieraniem się ładunku na odstających krawędziach. Trudno też za pomocą obserwacji przy użyciu elektronowego mikroskopu skaningowego dostrzec pojedyncze atomy, o których mowa w opisie rysunku 60. Może gdyby użyty był mikroskop transmisyjny, to zdanie miałoby sens. Niemniej jednak pomimo opisanych wcześniej błędów należy pochwalić Doktorantkę za wykonanie obszernej dokumentacji zdjęciowej

umożliwiającej dogłębną charakterystykę morfologii badanych materiałów. Dużą wątpliwość budzą zamieszczone wyniki analizy EDS, mianowicie: ze zdjęcia (rysunek 79) wynika, że obserwacje wykonane były przy napięciu przyspieszającym 15 kV; na zdjęciu naniesiony jest krzyżyk oznaczający wykonanie analizy punktowej właśnie przy takim napięciu. Analiza pierwiastków lekkich techniką EDS jest bardzo problematyczna, a analiza pierwiastków lekkich przy napięciu 15 kV jest obciążona ogromnym błędem. Poza tym analiza wykonana w jednym punkcie pomiarowym (bo o większej liczbie punktów Autorka nie wspomina) jest bardzo wątpliwa i niemiarodajna. Doktorantkę należy natomiast pochwalić, że w przypadku kompozytów zawierających nanocząstki srebra, mimo że o tym nie wspomniała, użyła do obserwacji morfologii kompozytów detektora elektronów odbitych, umożliwiającego pokazanie rozmieszczenia nanocząstek srebra w objętości kompozytu. Niestety trudno zgodzić się z Doktorantką, że rozmieszczenie nanosrebra jest równomierne tylko dla próbki zawierającej 1% dodatku srebra, a dla pozostałych udziałów srebra już nie, gdyż na zdjęciach 94-96 widać, że nanosrebro jest rozmieszczone nie do końca równomiernie. Niemniej jednak stopień dyspersji nanocząstek srebra jest wystarczająco dobry, biorąc pod uwagę, że do czynienia mamy z nanomateriałami.

Na stronie 129 Autorka pisze: „Cząstki octanu srebra podchodzą do matrycy grafenowej”; cząstki raczej są przyłączane, a nie podchodzą. Na stronie 130 pojawiają się funkcjonalne grupy hydroksylowe zamiast funkcyjnych. Na stronie 133 Autorka pisze, że równomierne rozproszenie nanometalu w całej objętości nanokompozytu i na całej powierzchni płatka wpływa na właściwości bakteriobójcze nanokompozytu. Tymczasem działanie bakteriobójcze nie zostało wykazane. Na stronie 140 Doktorantka podnosi, że pik od krzemu na widmie EDS pochodzi od stolika. Tymczasem krzem jest zanieczyszczeniem, gdyż stoliki zwyczajowo są aluminiowe. Dodatkowo prezentowana liczba zliczeń na widmie EDS (12 CPS/eV, rysunek 105 i 7 CPS/eV) jest zbyt niska do precyzyjnej analizy ilościowej. W tabelach 14 i 15 w kolumnie numer 2 powinna być „powłoka” zamiast „seria” (str. 115, 141 i 142). Na stronie 142 pojawia się zdanie, które trudno zrozumieć: „Porównując widma obu nanokompozytów można stwierdzić, że sygnały pochodzące od węgla, tlenu i glinu występują w przybliżonych wartościach keV, co potwierdza powtarzalność syntez i sposobów wiązania się molekuł z powierzchnią matrycy”.

Występowanie sygnałów pochodzących od wymienionych pierwiastków w przybliżonej pozycji na widmie EDS związane jest tylko i wyłącznie z dobrą kalibracją spektrometru. Gdyby były przesunięcia, nie udałoby się przeprowadzić dopasowania i dekonwolucji widma, a zatem skład ilościowy byłby źle policzony. W odniesieniu do analizy izoterm sorpcji azotu

(rysunek 100): izotermy adsorpcji i desorpcji przecinają się, co nie powinno mieć miejsca i świadczy o złym odgazowaniu próbek lub zbyt krótkim czasie stabilizacji ciśnienia podczas pomiaru konkretnych punktów.

Podsumowując tę część recenzji, stwierdzam, że pani mgr inż. Joanna Jureczko-Lewicka wykazała się dużą sprawnością w prowadzeniu syntez materiałów nanokompozytowych o składzie grafen- Al_2O_3 -Ag, a uzyskane wyniki badań przy wykorzystaniu dostępnych technik badawczych umożliwiły Jej opracowanie i opatentowanie sposobów otrzymywania tychże materiałów, co stanowi wkład w rozwój dyscypliny naukowej nauki chemiczne oraz dyscyplin pokrewnych. Dyskusyjną kwestią są natomiast badania biologiczne *in vitro*, których wyniki nie stanowią potwierdzenia zakładanego celu, jakim było działanie bakteriobójcze nanokompozytów, ale w kontekście tytułu pracy i hipotez badawczych stwarzają możliwość wnioskowania o potencjalnym działaniu antybakteryjnym.

3. Uwagi szczegółowe dotyczące edytorskiej i językowej strony rozprawy

Przedstawiona do oceny praca doktorska w formie książkowej została ładnie wydana, a układ poszczególnych jej części jest uporządkowany. Autorka nie ustrzegła się jednak sporej liczby błędów literowych, interpunkcyjnych, stylistycznych, ortograficznych i fleksyjnych. Ze względu na ich znaczną liczbę nie zamieszczam ich w recenzji. Znaczącym błędem językowym jest pisanie rodzajów szczepów bakterii Gram-dodatnich i Gram-ujemnych małą literą. Nomenklatura ta wywodzi się bowiem od nazwiska Hansa Christiana Grama i dlatego, stosując powyższe nazewnictwo, używamy dużej litery. Natomiast poszczególne nazwy bakterii, jak *Escherichia coli* czy *Staphylococcus aureus*, jak również termin *in vitro* winny być pisane kursywą, gdyż są to nazwy łacińskie. Doktorantka tymczasem raz używa małych liter, a raz dużych, raz pisze „gram” (małą literą), a raz „gramm” (małą literą z podwójnym „m” na końcu słowa) (strona 149). Na stronie 24 zamiast słowa „dowodzono” powinno znaleźć się słowo „dowiedzono”. Na stronie 27 przymiotnik „śród węzłowe” powinien być napisany łącznie: „śródwęzłowe”. Analogiczny problem występuje ze słowem „elektrokatalityczne” lub „fotokatalitycznej”, które Doktorantka pisze również oddzielnie (strona 54 i 56). Na stronie 28 Autorka pisze: „Nad atomy można także wprowadzić do zdefektowanej struktury”, zdanie to jest niezrozumiałe. Kolejnym przykładem niejasnego tekstu jest zdanie na stronie 38: „Redukowali podgrzewając układ do temperatury [...]”. Na stronie 36 brak odniesienia w tekście do rysunku 17, a na stronie 45 – do rysunku 24. Zdanie na stronie 48: „Otrzymali kompozyt o wyższym module Younga o ok. 72% i wzrost granicy plastyczności o ok. 106% od podstawowych materiałów” jest nieskładne.

Na stronie 63 – błędne odniesienie do rysunku 38 zamiast do rysunku 37. Strona 81 – zamiast „podłoża argonowego” powinno być „podłoże agarowe”. Strona 97 – zamiast „nie pokrytej powierzchni” powinno być „niepokrytej powierzchni”, łącznie. Na stronach 122-124 Autorka niepotrzebnie umieszcza trzykrotnie opisy metod syntezy nanokopozytów w układzie GO-Al₂O₃-Ag. Wystarczyłoby, aby sposób przeprowadzenia syntezy opisany był raz z uwzględnieniem zmieniającego się stężenia octanu srebra dla wszystkich trzech rodzajów otrzymanych kompozytów. Doktorantka używa także pojęć „przystawka EDS” lub „nadstawka EDS”; sugerowałabym zastąpić je na przykład terminem „detektor EDS”.

Jakość niektórych rysunków nie jest najwyższa, w szczególności rysunki: 19, 69, 81, 82, 83, 87. Już samo ich powiększenie zapewniłoby lepszą jakość. Niektóre zdjęcia mikroskopowe SEM wykonane w trybie wysokorozdzielczym (przykładowo rysunki 74-76 i 79) powinny być zdecydowanie rozjaśnione, gdyż niektóre szczegóły opisywane przez Doktorantkę nie są dobrze widoczne na zdjęciach zamieszczonych w pracy doktorskiej, za to doskonale wyglądają w publikacjach Doktorantki. Kolejnym aspektem jest zbyt mały rozmiar czcionki na widmach EDS, utrudnia on bowiem ocenę występowania poszczególnych pierwiastków. Uważam również, że Doktorantka zdecydowanie powinna podać odnośniki literaturowe do swoich własnych publikacji i patentów, z których wykorzystuje nie tylko opis, ale i rysunki, tak jak słusznie zrobiła to w przypadku rysunku 69. Zabieg ten bowiem zabezpiecza Doktorantkę przed autoplgiatem.

4. Uwagi i pytania do Doktorantki

W związku z ocenianą dysertacją nasuwają mi się następujące uwagi i pytania do Doktorantki:

- 1) Dlaczego nie została wykonana analiza EDS dla wszystkich kompozytów o różnej zawartości nanocząstek srebra? Czy Doktorantka nie uważa, że mogłoby to potwierdzić w jakimś, chociażby minimalnym stopniu, czy zawartość nanosrebra w kompozytach odpowiada faktycznie założeniom Doktorantki?
- 2) Dlaczego Doktorantka porównuje wyniki analizy EDS dla próbki GO/Al₂O₃-Ag z 1% wag. Ag do próbki GO/Al₂O₃? Przy czym zdjęcia wykonane są w różnych powiększeniach i analizowany obszar również jest różny. Analizy porównawcze powinny być wykonane przy tych samych powiększeniach i tym samym co do powierzchni rozmiarze „obszaru zredukowanego”.

- 3) Co Doktorantka miała na myśli, pisząc, że analiza EDS wykonana na powierzchni płatków RGO z osadzonymi nanocząstkami Al_2O_3 wykazała silne sygnały pochodzące od C, O i S na dwóch stopniach utlenienia?
- 4) Dlaczego Doktorantka nie potwierdziła występowania nanocząstek Al_2O_3 na krawędziach płatków RGO ani rozmieszczenia i rozmiarów nanocząstek srebra techniką transmisyjnej mikroskopii elektronowej?
- 5) Na jakiej podstawie Doktorantka twierdzi, że optymalną temperaturą kalcynacji kompozytu RGO/ Al_2O_3 jest 280°C ? Czy były wykonywane badania z wykorzystaniem technik analizy termicznej?
- 6) Dlaczego Doktorantka nie wykonała pomiarów z wykorzystaniem techniki XRD, na podstawie których mogłaby faktycznie napisać, z jaką fazą tlenku glinu ma do czynienia?
- 7) Co Autorka rozumie przez stwierdzenie, że dodatek modyfikatora nie poprawia morfologii nanokompozytu (strona 113)?
- 8) Doktorantka w pracy podjęła się bardzo ciekawej, ale i trudnej interpretacji widma XPS wykonanego dla próbki RGO/ Al_2O_3 z 5-procentowym dodatkiem wagowym RGO. Dlaczego badania XPS nie zostały przeprowadzone dla pozostałych zawartości procentowych RGO? Co więcej: dlaczego analiza XPS nie została wykonana dla próbek syntezowanych w 500°C oraz dla próbek ze srebrem? Takie badania mogłyby definitywnie potwierdzić przypuszczenia Doktorantki o pojawieniu się prekursora w badanych kompozytach.
- 9) Dlaczego nie pokazano wykresów dekonwolucji XPS dla pików C1s i O1s? Tylko taka graficzna prezentacja pozwala ocenić poprawność przeprowadzenia dekonwolucji.
- 10) Doktorantka w pracy używa naprzemiennie terminów „materiały o działaniu bakteriobójczym” bądź „materiały o działaniu antybakteryjnym”. Czy materiały, które Autorka otrzymała w wyniku swoich badań, wykazują skuteczność antybakteryjną, czy bakteriobójczą? Czy zastosowana technika oceny oddziaływania nanokompozytów wobec poszczególnych szczepów bakterii poprzez pomiar stref zahamowania w sposób jednoznaczny odpowiada na pytanie, czy materiał jest antybakteryjny (a może bakteriostatyczny?), czy bakteriobójczy?
- 11) Na jakiej podstawie Doktorantka wybrała szczepy bakterii? Czym się kierowała, czy może przyszłym zastosowaniem materiałów w kontakcie właśnie z takimi bakteriami?

Jeśli tak, to prosiłabym uszczegółowić przyszłe zastosowanie opracowanych materiałów i wybór właśnie tych szczepów.

- 12) Czy sposób naniesienia nanomateriałów na podłoże agarowe z wysianymi bakteriami był identyczny? Czy nasypywano jednakową ilość/naważkę proszku? Czy proszki nanoszono przez insert lub inaczej, np. przez zaprasowanie pastylki, czy może jeszcze w inny sposób, jaki? Rysunki 107-124 wskazują, że materiał w postaci proszku był nasypywany przypadkowo. Na jednym zdjęciu widać, że proszek usypany jest w obszarze okręgu (rysunek 108), a na drugim zdecydowanie wychodzi poza obszar okręgu (rysunek 109) lub zajmuje obszar o wydłużonym kształcie (rysunek 108). Czy takie nasypywanie proszku nie prowadzi do błędnych wniosków w stosunku do pomiaru strefy zahamowania? Ile próbek było badanych? Brakuje analizy statystycznej, a także badań umożliwiających ilościową redukcję kolonii bakterii. Jaka była początkowa liczba kolonii bakteryjnych? Czy na jednej szalce można hodować 2 różne szczepy bakterii? Według jakiej normy przeprowadzone były te badania?
- 13) Dlaczego nie przeprowadzono badań wobec próbki referencyjnej, jaką powinna być próbka GO-Al₂O₃ (kontrola ujemna), a także badań dla odpowiednich szczepów bakterii (kontroli dodatniej)? Bez tych wyników trudno oceniać faktyczne działanie antybakteryjne kompozytu GO-Al₂O₃-Ag, zwłaszcza że sama Autorka na stronie 121 pracy pisze: „Celem było uzyskanie materiału, który łączyłby korzystne właściwości bioaktywne zarówno GO, jak i nano-Al₂O₃ i nanoAg”, więc tym samym ma świadomość, że materiały w formie manometrycznej mogą wykazywać działanie bioaktywne, w tym antybakteryjne. Na podstawie przeprowadzonego testu biologicznego wobec wymienionych szczepów bakterii można mówić jedynie o pewnym zachowaniu się materiałów, a nie precyzyjnie określać, że materiał ma działanie antybakteryjne lub bakteriostatyczne bądź bakteriobójcze.
- 14) Czy Doktorantka przeprowadziła próbę określenia minimalnego stężenia hamującego opracowanych materiałów (MIC) i minimalnego stężenia bakteriobójczego (MBC) definiujących siłę działania badanych materiałów pod względem stężenia, które będzie hamować lub całkowicie eliminować/zabijać bakterie?
- 15) Dlaczego Doktorantka twierdzi, że zawartość 1% wagowego nanocząstek srebra działa najlepiej? Wszystkie wyniki dostępne w literaturze świadczą przeciwnie: im wyższa zawartość nanosrebra, tym większa skuteczność bakteriobójcza.

5. Wnioski końcowe

Podsumowując ocenę rozprawy doktorskiej pani mgr inż. Joanny Jureczko-Lewickiej pt. *Opracowanie metody wytwarzania nanokompozytów o składzie grafen- Al_2O_3 -Ag o potencjalnych właściwościach antybakteryjnych*, stwierdzam, że praca zawiera szereg elementów nowości naukowej i stanowi wkład w rozwój dyscypliny nauki chemiczne, w szczególności w zakresie syntez nanokompozytów w układach dwu- i trójskładnikowych. W pracy są fragmenty pozytywne, o których wspomniałam w recenzji, np. dobrze dobrany temat, szerokie spojrzenie na metodę otrzymywania nanomateriałów i częściowo zweryfikowane hipotezy. Mimo zalet istnieje w tejże pracy wiele błędów merytorycznych, braków i kwestii budzących wątpliwości. Do najważniejszych należą: niezgodność celu badawczego z tytułem, brak dokładnego opisu metod badań, błędnie przeprowadzone badania biologiczne *in vitro*, a także niewłaściwy dobór parametrów badań mikrostrukturalnych i strukturalnych, brak porównania własnych osiągnięć badawczych z wynikami dostępnymi w literaturze przedmiotu, potraktowanie wniosków cząstkowych jako wniosków końcowych.

W związku z powyższym stwierdzam, że przedstawiona do recenzji praca doktorska nie spełnia wymogów Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. 2021, poz. 478 z późniejszymi zmianami), i wnioskuję do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Warszawskiej o odesłanie rozprawy doktorskiej mgr inż. Joanny Jureczko-Lewickiej do poprawy według wskazań omówionych szczegółowo w recenzji.

Magdalena Ziobko

