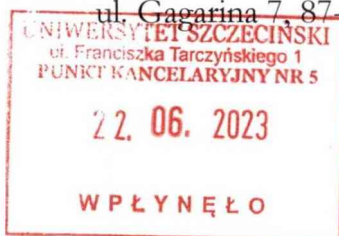


prof. dr hab. Renata Gadzała-Kopciuch  
Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu  
Wydział Chemii  
Katedra Chemii Środowiska i Bioanalitiky  
ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń

UNIWERSYTET SZCZECIŃSKI



RPW/11333/2023  
Data: 2023-06-22



**Recenzja rozprawy doktorskiej  
Pani mgr Weroniki Brzozowskiej**

**zatytułowanej „Outsourcing” okrzemek w syntezie 3D ustrukturyzowanej  
biokrzemionki funkcjonalizowanej nanocząstkami metali (Ti, V, Nd, Ag)**

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr Weroniki Brzozowskiej została przygotowana pod bezpośrednią opieką Pana dra hab. inż. Myroslava Sprynskyy'ego, prof. UMK z Wydziału Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu. Funkcję promotora pomocniczego sprawował Pan dr Przemysław Dąbek z Instytutu Nauk o Morzu i Środowisku Uniwersytetu Szczecińskiego. Badania były głównie prowadzone w Katedrze Chemii Środowiska i Bioanalitiky Wydziału Chemii UMK w Toruniu.

*Ocena wyboru tematyki badawczej*

Obecnie, w dynamicznie rozwijającym się świecie, nowoczesne technologie oparte na mikro- i nanomateriałach odgrywają kluczową rolę w rewolucji technologicznej. Rozwój tych zaawansowanych materiałów otwiera drzwi do niezliczonych innowacji, które mają ogromny wpływ na różne dziedziny, takie jak elektronika, medycyna, energia, materiały konstrukcyjne i wiele innych. Mikro- i nanomateriały oferują nie tylko znacznie lepsze właściwości i wydajność w porównaniu do tradycyjnych materiałów, ale również otwierają nowe możliwości w projektowaniu i produkcji bardziej precyzyjnych i zaawansowanych urządzeń wykorzystywanych między innymi w medycynie, ochronie środowiska czy przemyśle energetycznym. To właśnie takimi materiałami, a w szczególności poszukiwaniem nowych metod otrzymywania 3D materiałów krzemionkowych bazujących na domieszkowaniu wybranymi metalami (tytan, wanad, neodym oraz srebro) biokrzemionki okrzemek hodowanych w warunkach laboratoryjnych, zajęła się Pani mgr Weroniki Brzozowskiej w swojej pracy eksperymentalnej. Poszukiwanie nowych metod otrzymywania takich materiałów jest niezwykle obiecujące, chociażby ze względu na ich zróżnicowane właściwości mechaniczne, termiczne i chemiczne, czy kompatybilność biologiczną oraz specyficzne, funkcjonalne właściwości katalityczne, optyczne, czy antybakteryjne, jakie wykazują nowo uzyskane materiały. Tematyka przedstawionej mi do oceny rozprawy doktorskiej doskonale wpisuje się w ten obszar badawczy. Należy zaznaczyć, iż mimo wielu prac

naukowych związanych z nowymi biokompozytami o zdefiniowanej strukturze 3D, większość z nich nie dotyczy biosyntezy trójwymiarowej biokrzemionki na drodze metabolicznego domieszkania. W tym kontekście badania podjęte przez Doktorantkę, doskonale wpisują się w nurt badań prowadzonych w kraju i za granicą. Są one nie tylko aktualne, ale także posiadają dużą wartość poznawczą.

### *Ocena formalna i merytoryczna rozprawy*

Recenzowana rozprawa doktorska skonstruowana jest według klasycznego schematu, czyli mamy wydzieloną część teoretyczną oraz eksperymentalną bez części metodologicznej. Doktorantka, w niekonwencjonalny sposób, połączyła elementy procedur oraz wykorzystaną aparaturę w trakcie prezentacji uzyskanych wyników i ich omawiania. Przedstawiona do oceny dysertacja stanowi logiczną całość, podporządkowaną podjętej problematyce badawczej. Praca napisana została w języku polskim i zaprezentowana na 210 stronach. Tytuł pracy jest odpowiednio dobrany, odzwierciedlając rezultaty przedstawione w ramach badań. Nie mniej jednak chciałabym prosić o wyjaśnienie i uzasadnienie użycia w tytule angielskiego słowa: „*Outsourcing*”. Cała dysertacja jest poprawna pod względem struktury i nie budzi żadnych zastrzeżeń. Rozpoczyna ją *Wstęp*, w którym Doktorantka uzasadnia podjętą problematykę badawczą oraz wskazuje na jej kontekst badawczy i miejsce na wykazanie innowacyjnych rozwiązań na tle istniejącej literatury. Nakreślone zostały przesłanki podjęcia tematu oraz główne założenia badawcze w postaci precyzyjnie sformułowanego celu głównego oraz czterech hipotez szczegółowych połączonych z zadaniami badawczymi. Praca została podzielona na wstęp, cel pracy (w tym hipotezy i zadania badawcze), część teoretyczną (trzy podrozdziały; łącznie 64 strony), część doświadczalną wraz z wynikami i ich omówieniem (podzielone na 7 podrozdziałów; 67 stron) oraz podsumowanie i wnioski, a także streszczenie w języku polskim i angielskim. Kolejny rozdział w pełni ujmuje dorobek naukowy Doktorantki (spis wszystkich publikacji, wystąpień konferencyjnych i innych osiągnięć), a całość dysertacji zamyka obszerny rozdział *Bibliografia* stanowiąca bardzo bogaty zbiór 424 pozycji literaturowych (imponująca ilość). Praca zilustrowana została 36 rysunkami i 10 tabelami.

We *Wstępie* Doktorantka przedstawiła przestarzeń badawczą, w której zamierza osadzić swoje rozważania oraz zarys pracy badawczej. Treści zawarte w trzech podrozdziałach (2.1-2.3) dość dobrze prezentują logikę rozważań przyjętych w rozprawie. Pierwszy podrozdział poświęcony jest okrzemkom, gdzie Doktorantka bardzo skrupulatnie opisała systematykę okrzemek, rodzaje i warunki życia okrzemek, cykl komórkowy, hodowlę okrzemek oraz zastosowanie okrzemek w przemyśle. W kontekście prowadzonych rozważań należy podkreślić dociekliwość naukową Pani mgr Weroniki Brzozowskiej, bowiem bardzo wnikliwie zostały scharakteryzowane okrzemki oraz warunki ich hodowli. Bardzo cenne i przydatne podczas realizacji części eksperymentalnej stały się dwa kolejne podrozdziały związane z metodami modyfikacji biokrzemionki okrzemkowej (podrozdział 2.2) oraz „*outsourcing*” okrzemek w wytwarzaniu domieszkiwanej metalami biokrzemionki o strukturze 3D (podrozdział 2.3). W tym



ostatnim podrozdziale bardzo szczegółowo Doktorantka scharakteryzowała 10 pierwiastków, które potencjalnie mogą stanowić domieszkę dla okrzemek podając już dostępne literaturowo warunki ich hodowli. Sposób analizy literatury przedmiotu został przeprowadzony prawidłowo i z należytą starannością.

W kolejnym rozdziale pracy Pani mgr Weronika Brzozowska przedstawiła cel oraz plan swoich badań. Przygotowany wstęp literaturowy świetnie uzasadnia potrzebę podjętych przez Doktorantkę prac badawczych. Głównym celem recenzowanej rozprawy było otrzymanie nowych 3D mikro-nanostrukturyzowanych kompozytów krzemionkowych na bazie biokrzemionki okrzemkowej, które łączyłyby w sobie hierarchiczną uporządkowaną trójwymiarową strukturę biokrzemionkowych frustul okrzemek z ich unikalnymi właściwościami optycznymi, mechanicznymi i antybakteryjnymi wynikających z domieszkowanych pierwiastków (Ti, V, Nd, Ag). Aby zrealizować założony cel badawczy Doktorantka zaprojektowała serię nowych materiałów krzemionkowych o trójwymiarowej strukturze na bazie biokrzemionki okrzemkowej funkcjonalizowanej nanocząstkami wybranych metali, które przebadala pod kątem ich unikatowych właściwości. Doktorantka wskazała szczególnie cele oraz hipotezy swojej pracy wraz z zadaniami badawczymi pozwalające na ich realizację.

Kolejny rozdział, który stanowi *Część eksperymentalna* jest bardzo dobrze przygotowany. Doktorantka opisała bardzo szczegółowo proces hodowli wybranego gatunku okrzemek *Pseudostaurosira trainorii* bez dodatku do medium hodowlanego pierwiastków modyfikujących. W trakcie tych badań konieczne było zaplanowanie badań kinetyki wzrostu biomasy komórek okrzemek oraz pobierania (absorpcji) przez komórki okrzemek składników odżywczych (pierwiastków tj.: krzem, azot, fosfor) i zmiany wartości pH w medium hodowanym. Cały proces hodowli był systematycznie kontrolowany przez Doktorantkę.

Otrzymana biokrzemionka posłużyła Pani mgr Weronice Brzozowskiej do otrzymania trzech rodzajów nowych materiałów krzemionkowych: **1)** mikro-nanokompozytów biomasy okrzemek i biokrzemionki domieszkowanych nanocząstkami tytanu (Ti/DB i Ti/DBioSiO<sub>2</sub>); **2)** kompozytów pirolizowanej biomasy okrzemek domieszkowanej nanocząstkami dwutlenku tytanu i nanocząstkami metalicznego srebra (AgNPs/TiO<sub>2</sub>/DBP) oraz **3)** kompozytów pirolizowanej biomasy okrzemek domieszkowanej nanocząstkami wanadanu neodymu (NdVO<sub>4</sub>/DBP). Doktorantka dokonała wnikliwej charakterystyki fizykochemicznej otrzymanych biokompozytów z wykorzystaniem szeregu metod instrumentalnych tj.: skaningowa mikroskopia elektronowa, transmisyjna mikroskopia elektronowa, spektroskopia fotoluminescencyjna UV/Vis, spektroskopia FTIR, rentgenowska dyfrakcja proszkowa, termogravimetria oraz potencjał zeta. Potwierdzeniem tych badań są różne formy graficzne potwierdzające przeprowadzenie tych analiz, które w bardzo przemyślany i staranny sposób zostały zamieszczone w części eksperymentalnej. Doktorantka rzetelnie opisała sposób prowadzenia tych pomiarów, wykazując bardzo dobrą znajomość warsztatu badawczego.

W celu określenia potencjału przeciwdrobnoustrojowego nowych materiałów Pani mgr Weronika Brzozowska wyznaczyła minimalne stężenie hamujące wobec najczęściej występujących w medycynie mikroorganizmów lekoopornych: gram-dodatnich (*Staphylococcus aureus*) i gram-ujemnych (*Klebsiella pneumoniae*). W wyniku przeprowadzonych badań Doktorantka potwierdziła hipotezę, że otrzymane kompozyty hybrydowe AgNPs/TiO<sub>2</sub>/DBP posiadają wysoką aktywność przeciwdrobnoustrojową.

W dalszych badaniach Pani mgr Weronika Brzozowska zsyntezowała nowe kompozyty NdVO<sub>4</sub>NPs/DBP na drodze metabolicznego domieszkania komórek okrzemkowych neodymem i wanadem oraz pirolizy domieszkiwanej biomasy okrzemkowej. Doktorantka bardzo dobrze zaplanowała poszczególne etapy otrzymywania wyżej opisanych biokompozytów, które doprowadziły do potwierdzenia, że na powierzchni pancerzyków okrzemek znajdują się nanokrystaliny NdVO<sub>4</sub> o wymiarach 30-40 nm tworzące skupiska krystalitów. Gruntowne przeprowadzone badania pozwoliły Doktorantce na otrzymanie kompozytów, które wykazują intensywną anty-Stokesowską emisję fluorescencyjną w różnych obszarach promieniowania elektromagnetycznego.

Należy podkreślić, że otrzymane przez Doktorantkę dane eksperymentalne są starannie opracowane i opatrzone głęboko przesyłanym komentarzem. Na wyróżnienie zasługuje ogram pracy włożony w analizę otrzymanych danych oraz ich skrupulatną dyskusję. Pani mgr Weronika Brzozowska wykazała się dużą umiejętnością w interpretacji otrzymanych danych oraz bardzo dużą biegłością w posługiwaniu się różnymi technikami, co świadczy o Jej dojrzałości naukowej.

Większość wyników umieszczonych w pracy została już poddana wnikliwej ocenie przez specjalistów i jest przedmiotem artykułów naukowych, które ukazały się w czasopiśmie znajdujących się w bazie *Journal Citation Report* między innymi w: *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* (2022, IF = 5,999), *Materials* (2022; IF = 3,748), *Materials* (2020; IF = 3,623), *Energies* (2020, IF = 3,252), *Przemysł Chemiczny* (2021; IF = 0,490) *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* (2019, IF = 4,650) oraz *Algal Research* (2019; IF = 4,008) i były prezentowane na konferencjach krajowych i zagranicznych w postaci prezentacji ustnych (komunikaty) oraz plakatowych.

Ogólnie ujmując, praca jest bardzo staranna od strony edytorskiej, zawiera jedynie nieliczne błędy literowe. Zauważyłam jednak w rozprawie doktorskiej pewne niezręczności językowe np. „manipulując warunkami hodowli” (str. 76), „rure tę poddano próżni” (str. 81), „obfitości grup silanolowych” (str. 110), „przesunięcie punktu izoelektrycznego w rejon pH=3” (str. 111), itp. Należy podkreślić, że niniejsze uwagi, mają charakter marginalny i nie umniejszają zupełnie merytorycznej wartości rozprawy. Z ubolewaniem muszę stwierdzić, że jedynym elementem, którego zabrakło mi w rozprawie doktorskiej jest brak wykazu skrótów.

W trakcie lektury recenzowanej rozprawy doktorskiej nasunęły mi się pewne pytania/zagadnienia do dyskusji:

- Czym kierowała się Doktorantka wybierając do badań potencjału zeta bardzo szeroki zakres pH? (np. Rys. 22, 29)?



- Przy omawianiu potencjału zeta Doktorantka odnosi się do zwartości grup karboksylowych lub grup silanolowych. Czy podejmowano kroki w celu określenia ilości grup na powierzchni frustuli?
- Czy Doktorantka opierając się na zdobytej w trakcie realizacji badań wiedzy i doświadczeniu mogłaby zaproponować kierunki dalszych badań, które mogłyby stanowić kontynuację prac badawczych dotyczących problematyki naukowej rozprawy doktorskiej?

Podsumowując tę część mojej oceny stwierdzam, że Pani mgr Weronika Brzozowska w pełni zrealizowała cel pracy, dobrała właściwe metody badawcze, w przemyślany sposób zinterpretowała uzyskane wyniki, a także poprawnie sformułowała wnioski. Pozwala to stwierdzić, że oceniana rozprawa wnosi elementy nowości i poszerza aktualny stan wiedzy, zwłaszcza w zakresie 3D strukturalizowanej biokrzemionki domieszkowanej nanocząstkami metalami (Ti, V, Nd czy Ag).

### *Wniosek końcowy*

Podsumowując moją recenzję rozprawy doktorskiej Pani mgr Weroniki Brzozowskiej stwierdzam, że została ona przygotowana w sposób staranny zarówno od strony edytorskiej, jak i od strony merytorycznej. Zawiera pełną dokumentację przeprowadzonych badań, ciekawą i rzetelną dyskusję wyników oraz poprawnie sformułowane wnioski. W świetle wymienionych powyżej osiągnięć nie ulega wątpliwości, że wszystkie cele pracy zostały zrealizowane dzięki starannie opracowanym metodykom oraz dogłębnej analizie uzyskanych wyników badań. Przedstawione w rozprawie wyniki nie tylko potwierdzają teoretyczne założenia, ale również otwierają nowe perspektywy w dziedzinie badanego obszaru. Jestem przekonana, że przeprowadzone badania i wyniki uzyskane podczas ich realizacji wnoszą istotny wkład w rozwój nauki chemicznej oraz będą stanowić punkt wyjścia dla dalszych badań w tym obszarze.

Stwierdzam, że przedłożona mi do oceny rozprawa doktorska Pani mgr Weroniki Brzozowskiej pt. „*Outsourcing*” *okręemek w syntezie 3D ustrukturyzowanej biokrzemionki funkcjonalizowanej nanocząstkami metali (Ti, V, Nd, Ag)* stanowi oryginalne rozwiązanie istotnego problemu naukowego oraz spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim w oparciu o art. 187 ust. 1-3 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce. Zatem, stawiam wniosek do Rady Naukowej Instytutu Nauk o Morzu i Środowisku Uniwersytetu Szczecińskiego o dopuszczenie Pani mgr Weroniki Brzozowskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

*Renata Góral-Łopacińska*  
Toruń, dnia 16 czerwca 2023 r.

prof. dr hab. Renata Gadzała-Kopciuch  
Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu  
Wydział Chemii  
Katedra Chemii Środowiska i Bioanalitiky  
ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń

## WNIOSEK O WYRÓŻNIENIE ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Niniejszym zwracam się do Rady Naukowej Instytutu Nauk o Morzu i Środowisku Uniwersytetu Szczecińskiego o wyróżnienie rozprawy doktorskiej Pani mgr Weroniki Brzozowskiej pt. *"Outsourcing" okręmek w syntezie 3D ustrukturyzowanej biokrzemionki funkcjonalizowanej nanocząstkami metali (Ti, V, Nd, Ag)*.

### Uzasadnienie:

Przedstawiona do recenzji praca doktorska wykazuje wysoki poziom merytoryczny przeprowadzonych badań, które potwierdzają kompetencje Doktorantki w zakresie chemii materiałów, wykorzystania technik instrumentalnych do charakterystyki fizykochemicznej otrzymanych materiałów, badań strukturalnych oraz kinetycznych oraz otwartość w kierunku nauk biologicznych (badania z zakresu lekooporności). Atutem rozprawy jest duża wartość aplikacyjna uzyskanych wyników badań.

Na podkreślenie zasługuje fakt przedstawienia wyników badań uzyskanych przez Doktorantkę w siedmiu oryginalnych publikacjach, które ukazały się w bardzo dobrych czasopismach z listy JCR o wysokich współczynnikach oddziaływania, jak już wcześniej zaznaczono. Jest to wyróżniający dorobek publikacyjny na tym etapie kariery naukowej. Nie bez znaczenia jest także Jej aktywny udział w konferencjach naukowych. Biorąc pod uwagę powyższe wnioskuję o wyróżnienie rozprawy doktorskiej Pani mgr Weroniki Brzozowskiej.

*Renata Gadzała-Kopciuch*  
Toruń, dnia 16 czerwca 2023 r.