Olsztyn 14.03.2025

dr hab. inż. Robert Wójcik, prof. UWM
Wydział Geoinżynierii
Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie
10-724 Olsztyn ul. Heweliusza 4

RECENZJA
rozprawy doktorskiej mgr. inż. Małgorzaty Katarzyny Szafraniec
pt. „Właściwości betonu modyfikowanego związkami krzemoorganicznymi oraz nanocelulozą”

1. **Podstawa formalna opracowania recenzji**

Niniejszą recenzję pracy doktorskiej Pani mgr. inż. Małgorzaty Katarzyny Szafraniec opracowano na podstawie umowy o dzieło nr RDNILGIT-2025/01/02 wynikającej z uchwały Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Lądowa, Geodezja i Transport Politechniki Lubelskiej nr 2024/XII/05 z dnia 18.12.2024 roku.

2. Tematyka rozprawy

Przedmiotem recenzji jest rozprawa doktorska pt.: „Właściwości betonu modyfikowanego związkami krzemoorganicznymi oraz nanocelulozą” przygotowana przez mgr. inż. Małgorzatę Katarzynę Szafraniec pod kierunkiem dr hab. inż. Danuty Barnat-Hunek, prof. Uczelni oraz promotora pomocniczego dr inż. Jacka Górę.

Temat pracy jest interesujący zarówno w aspekcie naukowym jak i praktycznym. Modyfikacja składu betonu w celu poprawy jego trwałości jest zagadnieniem bardzo aktualnym. Straty ekonomiczne powodowane korozją betonu są ogromne i obejmują koszty napraw, konserwacji oraz wymiany konstrukcji betonowych, takich jak: mosty, budynki, tunele czy elektrownie. Według szacunków różnych organizacji zajmujących się trwałością, globalne straty wynikające z korozji wszystkich elementów żelbetowych wynoszą około 2,5 - 4% światowego PKB rocznie, co oznacza, że koszty te mogą sięgać nawet 4 bilionów dolarów rocznie. Korozja betonu jest jednym z głównych powodów degradacji infrastruktury, która przynosi również skutki pośrednie w postaci generowania kosztów przestojów z powodu np. zamknięcia mostów, dróg czy budynków. Bardzo jest istotne również zagrożenie dla bezpieczeństwa publicznego powstaniem

katastrof budowlanych czy wzrost kosztów eksploatacyjnych budynków i obiektów przemysłowych. Rozwiązaniem mogą być nowoczesne technologie ochrony betonu w tym szczególnie powłoki hydrofobowe oraz dodatki hydrofobizująco-uszczelniające. Tematyka rozprawy jest zatem bardzo interesująca zarówno pod względem poznawczym, aplikacyjnym i ekonomicznym.

Na podstawie obszernego uzasadnienia obejmującego omówienie różnych aspektów korozji betonu Doktorantka postawiła sobie jednoznacznie zdefiniowane cele szczegółowe. Podjęła się rozwiązania problemu naukowego polegającego na zbadaniu wpływu związków krzemoorganicznych oraz mieszaniny związków krzemoorganicznych i roztworu wodnego nanocelulozy krystalicznej, jak również samego roztworu wodnego nanocelulozy płytkowej o kształcie prostokątnym na właściwości fizyczne, mechaniczne i chemiczne betonu.

Sformułowanie tez badawczych poprzedzono obszernym wprowadzeniem oraz przeglądem literatury. Omówiono problematykę korozji betonu, modyfikacji hydrofobowej kompozytów betonowych z charakterystyką związków krzemoorganicznych. Cele i problemy naukowe rozprawy jednoznacznie zdefiniowano. Tytuł rozprawy precyzyjnie odzwierciedla zakres przeprowadzonych przez Doktorantkę badań.

3. Przedmiot i zawartość rozprawy

Praca ma charakter eksperymentalny. Składa się z 8 rozdziałów oraz spisu literatury. Na wstępie pracy w części studialnej przedstawiono aktualny stan wiedzy o strukturze betonu i jej wpływie na trwałość. Przeanalizowano korozję chlorkową, siarczanową, biologiczną oraz mrozoodporność. Zaprezentowano dotychczas stosowane środki ochrony betonu ze szczególnym uwzględnieniem mechanizmu hydrofobowej modyfikacji kompozytów cementowych metodą opartą na hydrofobizacji wgłębnej, powierzchniowej oraz domieszkach strukturalnych. Przeanalizowano związki krzemoorganiczne w zakresie ich właściwości, czynników wpływających na skuteczność oraz trwałość modyfikacji. Wskazano również negatywne skutki stosowania hydrofobizacji. Omówiono rodzaje, właściwości oraz metody produkcji nanocelulozy. Zdefiniowano oczekiwany wpływ związków krzemoorganicznych oraz nanocelulozy na właściwości kompozytów cementowych.

Na podstawie przeprowadzonego przeglądu literatury obejmującego 489 pozycji (głównie angielskojęzycznej) oraz 24 norm postawiono *następującą tezę badawczą:*

„*Beton modyfikowany związkami krzemoorganicznymi i nanocelulozą będzie charakteryzował się większą trwałością od betonu bez tego typu modyfikacji*".

W ramach badań własnych założono szczegółowe rozpoznanie możliwości poprawy właściwości betonu poprzez hydrofobizację środkami na bazie związków krzemoorganicznych i nanocelulozy.

Badania eksperymentalne Doktorantka ukierunkowała na analizę porównawczą wyników badań betonu modyfikowanego preparatami krzemoorganicznymi, roztworem wodnym nanocelulozy oraz nowymi kompozycjami środków hydrofobizujących. Zweryfikowano skuteczność i zasadność stosowania preparatów i domieszek do modyfikacji betonu.

Zakres pracy obejmował takie elementy jak:

- opracowanie programu badań własnych,
- charakterystykę wyprodukowanej nanocelulozy,
- charakterystykę zawiesiny wodnej nanocelulozy, nowo wytworzonych preparatów na bazie związków krzemoorganicznych i nanocelulozy oraz preparatów hydrofobizujących,
- opracowanie receptur betonów,
- określenie wybranych właściwości fizycznych mieszanki betonowej referencyjnej oraz mieszanek betonowych poddanych modyfikacji strukturalnej,
- określenie wybranych właściwości fizycznych, mechanicznych i chemicznych betonu referencyjnego oraz betonów modyfikowanych powierzchniowo i strukturalnie.

Wyniki badań i analiz udokumentowano za pomocą 71 tabel, 135 rysunków oraz 4 fotografii. Przeprowadzono analizę statystyczną oraz sformułowano wnioski z badań ze wskazaniem kierunków dalszego rozwoju naukowego.

Materiałami wyjściowym do badań własnych były środki krzemoorganiczne oraz głównie nanoceluloza krystaliczna prostokątna, którą Doktorantka wytworzyła samodzielnie z makulatury. Preparaty krzemoorganiczne oraz nanocelulozę wykorzystano zarówno do modyfikacji powierzchniowej jak i strukturalnej betonu.

Główny cel pracy oraz weryfikację przyjętej tezy realizowano etapowo. Na wstępie wytworzono nanocelulozę prostokątną oraz nowe kompozycje hydrofobizujące z nanocelulozami i zbadano ich właściwości fizyczne. Następnie wykonano beton referencyjny oraz betony modyfikowane strukturalnie i powierzchniowo. W końcowym etapie

określono właściwości fizyczne, mechaniczne i chemiczne wykonanych betonów oraz oceniono skuteczność modyfikacji powierzchniowej i strukturalnej.

W ramach prowadzonych badań wykorzystano wiele nowoczesnych technik pomiarowych, jak np.:

- goniometryczne pomiary kąta zwilżania powierzchni,
- badania profilu powierzchni betonu,
- badania topografii powierzchni betonu (SEM),
- nanotomografię komputerową,
- porozymetrię rtęciową (MIP),
- badania starzeniowe w świetle UV,
- fluorescencyjną analizę rentgenowską,
- dyfrakcję rentgenowską.

W części badawczej obejmującej rozdziały 4, 5 i 6 opisano stosowane procedury oraz przedstawiono wyniki badań ukierunkowane na rozwiązanie obranego problemu naukowego. Przeprowadzono analizę porównawczą wyników badań betonu modyfikowanego preparatami krzemoorganicznymi, roztworem wodnym nanocelulozy oraz nowo wytworzonymi środkami hydrofobizującymi. Scharakteryzowano wytworzoną samodzielnie nanocelulozę prostokątną, w zakresie jej struktury i składu chemicznego. Zbadano również właściwości zawiesin wodnych zawierających różne typy nanoceluloz, preparatów krzemoorganicznych i uzyskanych mieszanin środków hydrofobizujących z nanocelulozami w zakresie lepkości i gęstości. Przeanalizowano ich wpływ na mieszankę betonową w zakresie konsystencji, gęstości i zawartości powietrza. Następnie badano stwardniały beton w zakresie właściwości fizycznych i mechanicznych, takich jak gęstość, porowatość, nasiąkliwość i wytrzymałość. Zgodnie z obranym celem badania były ukierunkowane na ocenę wpływu na trwałość betonu, w tym odporność na cykliczne działanie ujemnych temperatur, odporność na krystalizację soli i odporność na promieniowanie UV.

Stosując zaawansowane zaplecze aparaturowe uzyskano wartościowe wyniki dotyczące:

- technologii wytwarzania nanocelulozy w warunkach laboratoryjnych z makulatury i użycia jej do wytworzenia środków hydrofobizujących,
- uzyskania nowych mieszanin środków hydrofobizujących zawierających w swoim składzie domieszki nanoceluloz,

- zastosowania nowych kompozycji preparatów do modyfikacji powierzchniowej i strukturalnej betonu narażonego na działanie środowisk korozyjnych.

Przykładowe wyniki badań zamieszczono w załączniku na 92 rysunkach.

W rozdziale 7 uzyskane wyniki poddano analizie statystycznej, a następnie porównano je z tematycznie powiązanymi wynikami badań przedstawionymi w literaturze krajowej i zagranicznej. Na tej podstawie w rozdziale 8 sformułowano wnioski końcowe, podsumowano uzyskane osiągnięcia badawcze, jak również wskazano kierunki dalszych badań.

4. Ocena osiągnięć zawartych w rozprawie

Doktorantka jednoznacznie zdefiniowała oryginalny problem naukowy i poprawnie przeprowadziła badania prowadzące do jego rozwiązania.

Konkretny problem naukowy jakim jest ograniczenie absorpcji wody, przy zachowaniu zadowalającej wytrzymałości, mrozoodporności oraz odporność na krystalizację soli, poprzez stosowanie domieszki dwuskładnikowej należy uznać za zrealizowany w stopniu umożliwiającym rozpoczęcie etapu wdrożenia przemysłowego. Opracowane rozwiązanie zabezpiecza przed nadmiernym wnikaniem wody, a struktura zaczynu cementowego jest doszczelniona, co redukuje porowatość kapilarną. Zwrócono uwagę, że produkcja nanocelulozy prostokątnej ma istotny aspekt ekologiczny, ponieważ przyczynia się do redukcji odpadów makulaturowych. Przynosi również korzyści ekonomiczne w postaci obniżenia kosztów produkcji betonu. Oczywiście opracowane rozwiązanie wymaga jeszcze pełnej weryfikacji w warunkach produkcyjnych oraz przeprowadzenia oceny efektywności finansowej działań ochronnych prowadzonych przy zastosowaniu opracowanej metody. Preparaty hydrofobowe są stosunkowo drogie i wyniki analizy ekonomicznej będą miały istotny wpływ na dalszy rozwój opracowanej technologii.

Należy uznać, uzyskane przez Doktorantkę wyniki potwierdzają tezę postawioną na początku rozprawy doktorskiej, zgodnie z którą beton modyfikowany związkami krzemoorganicznymi i nanocelulozą charakteryzuje się większą trwałością niż beton bez tego typu modyfikacji.

Należy uznać, że Doktorantka opracowała innowacje technologiczne zgodnie z przyjętymi założeniami w zakresie:

- wytworzenia w warunkach laboratoryjnych nanocelulozy z makulatury i użycie jej

do wytworzenia kompozycji hydrofobizujących, jak i do modyfikacji właściwości betonu wraz z opracowaniem charakterystyki właściwości wytworzonej nanocelulozy krystalicznej,

- uzyskania nowych mieszanin hydrofobizujących z domieszkami nanocelulozy do modyfikacji powierzchniowej i strukturalnej betonu narażonego na działanie środowisk korozyjnych.

5. **Uwagi redakcyjne**

Praca napisana jest poprawnie pod względem językowym, zredagowana logicznie z prawidłowym układem tekstu. Poszczególne rozdziały dysertacji zatytułowano zgodnie z ich treścią z podaniem niezbędnych komentarzy wyjaśniających. Układ redakcyjny jest poprawny. Odwołania do aktualnej bibliografii w pełni uzasadnione. Szczególną uwagę zwraca obszerność przywołanej literatury. Zapewne dla uwiarygodnienia wykonanych analiz w załącznikach zamieszczono rozbudowane wykresy zawierające pośrednie wyniki rozkładów średnich oraz dyfraktogramy i wyniki analiz pierwiastkowych, które jednak bez dodatkowego specjalistycznego opisu trudno jest zinterpretować. Zdaniem recenzenta zamieszczanie ich w rozprawie nie było konieczne. Informacje zamieszczone w rozdziale 7 są wystarczająco wiarygodne. Do drobnego uchybienia można zaliczyć pisanie parametrów prostą czcionką, zamiast kursywą, co oczywiście nie wpływa na ogólnie pozytywną opinię wynikającą z solidnych fundamentów merytorycznych i bardzo pozytywnego odbioru końcowego doktoratu jako solidnego raportu z badań naukowych.

6. Uwagi dyskusyjne

Na stronie 41 oraz 100 rozprawy Doktorantka stwierdza, że w wyniku hydrofobizacji woda jest odpychana i nie może wniknąć w strukturę materiału. Czy rzeczywiście hydrofobizacja powoduje odpychanie wody? Czy jest to raczej skrót myślowy lub slogan reklamowy ułatwiający zobrazowanie laikom skutki efektu braku przyciągania wody wynikający z obniżenia sił adhezji w stosunku do sił kohezji wody? Brak przyciągania wody nie można jednak utożsamiać z występowaniem sił odpychających. Proszę Doktorantkę o przedstawienie stanowiska w tej sprawie.

Z wdrożeniowego punktu widzenia istotny jest aspekt dotyczący trwałości emulsji przygotowywanych z nanocelulozy i preparatu krzemoorganicznego. W celu wytworzenia przedmiotowych środków modyfikujących beton Doktorantka stosowała

urządzenie ultradźwiękowe do sonifikacji. Czy w warunkach produkcyjnych również będzie to konieczne? W jakim czasie emulsja zachowuje przydatność do zastosowania po zmieszaniu składników? Jeśli Doktorantka ma jakieś obserwacje w tym względzie to proszę o ewentualne rozwinięcie tego zagadnienia.

Szczególnie interesującym problemem jest podatność modyfikowanego betonu na naprawy powierzchniowe i wgłębne. Czy uzyskany beton jest kompatybilny z dostępnymi na rynku budowlanym systemami naprawczymi w zakresie np. klejenia pęknięć czy powierzchniowej reprofilacji ubytków i jaki jest wpływ przedmiotowej modyfikacji wgłębnej na zbrojenie? Wiadomo, że beton praktycznie zawsze musi być zbrojony – chociażby tylko przeciwskurczowo.

Beton zwykły pełni kluczową i dobrze rozpoznaną rolę w ochronie zbrojenia stalowego przed korozją. Jego właściwości ochronne wynikają z wielu czynników chemicznych i fizycznych. Czy w betonie modyfikowanym nadal będzie zachowana funkcja ochrony zbrojenia wynikająca z wytworzenia się na powierzchni stali warstwy pasywnej zapobiegającej utlenianiu i korozji dzięki obecności wodorotlenku wapnia? Bezspornie bariera fizyczna betonu zmodyfikowanego będzie skuteczniejsza i lepiej będzie izolowała mechanicznie stal od wody, tlenu i substancji agresywnych. Również dobrze zagęszczona, hydrofobowa mieszanka betonu ograniczy dostęp wilgoci i soli (np. chlorków z soli odladzających). Jak zdaniem Doktorantki można prognozować wpływ modyfikacji wgłębnej betonu na zbrojenie – szczególnie w przypadku stosowania w betonie włókien kompozytowych zawierających pręty z włókna szklanego czy włókien rozproszonych? Uzyskana poprawa kompatybilności nanocelulozy z betonem w wyniku silanizacji przy zastosowaniu preparatów krzemoorganicznych została w pracy dobrze rozpoznana – czy jednak należy spodziewać się efektów ubocznych? Silanizacja w przypadku np. szklanej aparatury laboratoryjnej jest stosowana w celu zagwarantowania możliwości separowania substancji kontaktujących się z silanizowanymi powierzchniami. Jakiego efektu należy się spodziewać w przypadku zastosowania zbrojenia zawierającego szklane włókna w kontakcie z hydrofobizowanym betonem?

Zadane pytania nie wynikają z krytyki opracowanej technologii a jedynie z troski o dalszy jej rozwój.

7. Podsumowanie

Praca wnosi istotny wkład w rozwój wiedzy w zakresie ochrony konstrukcji betonowych przed korozją, co jest bardzo cenne i oczekiwane przez branżę budowlaną, Doktorantka zastosowała szerokie spektrum metod badawczych dzięki czemu uzyskane wyniki mają zarówno wartość naukową jak i komercyjną.

Należy podkreślić wartość wdrożeniową pracy, jej walor praktyczny, szczególnie w kontekście działań ochronnych istniejących konstrukcji betonowych. Rozwiązania zaproponowane przez Doktorantkę mogą być poddane formalnej ocenie w postaci uzyskania Krajowej Oceny Technicznej, która otworzy drogę do konkretnych wdrożeń. Praca wnosi zatem znaczący wkład w rozwój wiedzy z zakresu poprawy trwałości konstrukcji betonowych. Jest solidnie osadzona w teorii i jednocześnie ukierunkowana na praktyczne zastosowanie. Opracowanie cechuje wysoka jakość naukowa. Zastosowane metody badawcze oraz szczegółowe dane techniczne zmodyfikowanego betonu uzasadniają praktyczną wartość pracy.

Podsumowując praca prezentuje wysoki poziom techniczny i naukowy. Może stanowić cenne źródło wiedzy zarówno dla naukowców, jak i praktyków z branży budowlanej. Jej potencjał wdrożeniowy zwiększa jej znaczenie w kontekście realnych wyzwań współczesnego budownictwa.

Bardzo pozytywnie oceniam, recenzowaną rozprawę doktorską mgr. inż. Małgorzaty Katarzyny Szafraniec w zastosowaniu w budownictwie. Zarówno przyjęta w pracy metodologia jak i jej zawartość kwalifikuje się jako opracowanie naukowe, stanowiące oryginalne rozwiązanie naukowe.

8. Wniosek końcowy

Wyniki zawarte w pracy doktorskiej mgr. inż. Małgorzaty Katarzyny Szafraniec pt.: „Właściwości betonu modyfikowanego związkami krzemoorganicznymi oraz nanocelulozą”, należy uznać, że z naukowego i praktycznego punktu widzenia stanowią znaczny wkład w rozwiązanie istotnego problemu naukowego i utylitarnego dotyczącego poprawy trwałości betonu - podstawowego materiału konstrukcyjnego. W zakresie rozpoznania synergicznego oddziaływania na beton preparatów hydrofobowych i nanocelulozy jest to unikalna w skali kraju praca naukowa. Rozpoznanie synergicznego efektu działania preparatów hydrofobowych i nanocelulozy należy uznać za rozwiązanie oryginalne, **dlatego wnoszę o wyróżnienie rozprawy**. Uzyskane wyniki

badań są bardzo ważne dla nauki i przydatne z technicznego punktu widzenia. Pani mgr. inż. Małgorzata Katarzyna Szafraniec wykazała, że modyfikacja hydrofobizująca beton z dodatkiem nanocelulozy to skuteczny sposób na zwiększenie trwałości konstrukcji, ochronę przed wilgocią i poprawę estetyki powierzchni. Inwestując w ten proces, można zaoszczędzić na przyszłych kosztach napraw i konserwacji, jednocześnie zwiększając odporność budynków i konstrukcji na szkodliwe czynniki atmosferyczne.

Recenzowana rozprawa doktorska potwierdza posiadanie wiedzy i umiejętności do samodzielnego prowadzenia przez Doktorantkę badań naukowych na wysokim poziomie, stąd też spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim w Ustawie o Stopniach i Tytule Naukowym oraz Stopniach i Tytule Naukowym w Zakresie Sztuki z dnia 14 marca 2023 roku (Dz.U. nr 65. Poz. 5950 z późniejszymi zmianami. Dlatego wnoszę o przyjęcie rozprawy doktorskiej pt.: „Właściwości betonu modyfikowanego związkami krzemoorganicznymi oraz nanocelulozą” oraz dopuszczenie do publicznej obrony.



Olsztyn 14.03.2025 rok dr hab. inż. Robert Wójcik, prof. UWM