



Toruń, 22.12.2025

Dr hab. Aleksandra Radtke, prof. UMK
Katedra Chemii Nieorganicznej i Koordynacyjnej
Wydział Chemii
Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu

Recenzja rozprawy doktorskiej Pani mgr Yevhenii Husak, pod tytułem:
*„Bioactive oxide coatings enriched in Ca, P, Si, formed on magnesium
via high-voltage anodization”*

*(„Bioaktywne powłoki tlenkowe wzbogacone w Ca, P, Si wytwarzane na magnezie poprzez
anodowe utlenianie wysokonapięciowe”)*
przygotowanej pod kierunkiem promotorów:

Pana prof. dr. hab. Wojciecha Simki oraz Pana Prof. Maksyma Pogorielov'a

1. Podstawa opracowania

Recenzja została wykonana na zlecenie Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Śląskiej z dnia 15 października 2025 roku

Podstawa prawna art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” (z późn. zm.).

Opinia dotycząca przedmiotowej rozprawy doktorskiej zawiera trzy elementy:

- 1) Ocenę wraz z uzasadnieniem czy rozprawa doktorska prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną Doktoranta w dyscyplinie inżynieria materiałowa;
- 2) Ocenę wraz z uzasadnieniem czy rozprawa doktorska wykazuje umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej przez Doktoranta ubiegającego się o nadanie stopnia doktora;
- 3) Ocenę wraz z uzasadnieniem czy rozprawa doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego.



2. Charakterystyka i opis rozprawy

2.1. Ocena ważności i celowości podjętej tematyki badawczej

Przedłożona do recenzji praca Pani mgr Yevhenii Husak pod tytułem „Bioactive oxide coatings enriched in Ca, P, Si, formed on magnesium via high-voltage anodization”, napisana pod opieką dwóch promotorów: prof. dr. hab. Wojciecha Simki z Wydziału Chemii Politechniki Śląskiej oraz Prof. Maksyma Pogorielov’a z Sumy State University zawiera szereg interesujących wyników dotyczących modyfikacji powierzchniowych magnezu – perspektywicznego biomateriału metalicznego do wytwarzania implantów tymczasowych dla potrzeb ortopedii lub kardiologii. Ze względu na swój biodegradowalny charakter magnez ma potencjał aplikacyjny w nowoczesnej implantologii, jednakże jego wysoka podatność na korozję prowadząca do nadmiernego wzrostu poziomu pH mogącego powodować apoptozę, czyli śmierć komórek, wciąż stanowi przeszkodę w jego szerokim zastosowaniu klinicznym. Jednym z rozwiązań, mających na celu spowolnienie procesu korozji jest domieszkowanie magnezu i tworzenie mieszanek stopowych. Znany jest przykład komercyjnie dostępnych biodegradowalnych stentów kardiologicznych Magmaris firmy Biotronik, wykonanych z opatentowanego stopu magnezowego, którego szybkość korozji jest zdecydowanie mniejsza od szybkości degradacji czystego magnezu. Innym rozwiązaniem jest wytworzenie powłok ceramicznych na powierzchni materiałów magnezowych – celem zapewnienia kontrolowanej szybkości degradacji. To drugie rozwiązanie stanowi myśl przewodnią rozprawy doktorskiej Pani mgr Yevhenii Husak, polegającą na wytworzeniu powłok ceramicznych metodą plazmowego utleniania elektrolitycznego (PEO) z wykorzystaniem elektrolitów wzbogaconych w wapń, fosfor i krzem, uzupełnionych naturalnymi dodatkami, np. proszkiem ze skorupki jaj kurzych. Celem było nie tylko zoptymalizowanie szybkości degradacji podłoża magnezowego, ale także zwiększenie bioaktywności i osteokonduktywności oraz nadanie właściwości przeciwdrobnoustrojowych. O ile implanty długoterminowe wykonane z tytanu lub jego stopów są w niektórych jednostkach chorobowych niezbędne, o tyle zdecydowana większość implantów po spełnieniu swojej roli wymaga usunięcia w kolejnej procedurze chirurgicznej, która stanowi obciążenie dla pacjenta. Tematyka badań nad biodegradowalnymi implantami tymczasowymi jest ważna i potrzebna z racji coraz to większej liczby zabiegów chirurgicznych przeprowadzanych zarówno u ludzi, jak i u zwierząt. Podjęcie prac badawczych przez Panią mgr Yevheniię Husak nad układami biodegradowalnymi uważam za jak najbardziej uzasadnione i celowe. Prace te są interesujące zarówno z punktu widzenia badań podstawowych, jak i badań aplikacyjnych. Stanowią istotny wkład w rozwój procedur wytwarzania warstw ceramicznych o



zdefiniowanej strukturze, morfologii, składzie, podatności na korozję i aktywności biologicznej. Mogę też z pełnym przekonaniem stwierdzić, że opiniowana praca wpisuje się w dyscyplinę naukową – Inżynieria Chemiczna – w której została przedstawiona.

2.2. Ocena układu rozprawy doktorskiej

Rozprawa nie ma typowego dla dysertacji doktorskich układu, ze względu na dość spore różnice w proporcjach pomiędzy częścią literaturową i eksperymentalną, na korzyść tej drugiej. Praca składa się z pięciu rozdziałów, całość liczy 155 stron, w tym 17 stron stanowi przegląd literaturowy, a 110 dotyczy badań własnych – zastosowanych procedur analitycznych, wizualizacji uzyskanych wyników, analizy tych wyników oraz dyskusji nad nimi, zakończonej podsumowaniem i wysuniętymi wnioskami. Pracę rozpoczyna przejrzysty i czytelny spis treści, po nim znajduje się Abstract i Streszczenie w języku polskim – co jest wymogiem ustawowym w pracach pisanych w obcym języku. Po Streszczeniu w pracy pojawia się Lista ważnych skrótów i symboli, zawierająca zdecydowaną większość skrótów użytych w pracy. Rozdział I – *Wprowadzenie* – jest bardzo krótki, trzystronicowy i stanowi połączenie wstępu popularno-naukowego ze zdefiniowanymi celami pracy – stanowiącymi podrozdział. Nie do końca ten układ do mnie jako czytelnika rozpraw przemawia – uważam, że cele pracy, z racji swojej wagi powinny stanowić wyodrębniony rozdział. Jakkolwiek podrozdział zatytułowany *Cele naukowe* napisany jest rzeczowo i konkretnie, informując o pięciu głównych celach naukowych pracy: (1) solidnym przeglądzie literaturowym, celem określenia the state of the art, (2) pracach nad składem elektrolitu wzbogaconego o wapń, fosfor i krzem do procesów plazmowego utleniania elektrolitycznego PEO, (3) optymalizacji parametrów procesu PEO (wartości napięcia i czasu trwania procesu) aby uzyskać jednorodne, zdefiniowane strukturalnie powłoki tlenkowe, (4) charakterystyce strukturalnej i morfologicznej powłok, oraz (5) ocenie aktywności biologicznej otrzymanych powłok, zarówno pod kątem biodegradowalności, jak i właściwości przeciwdrobnoustrojowych. Rozdział II to przegląd literaturowy, obejmujący informacje na temat magnezu jako materiału biodegradowalnego, jego zalet i wad, jego podatności na korozję i metodach modyfikacji powierzchniowej. W tej części znajduje się także charakterystyka procesu plazmowego utleniania elektrolitycznego, ze szczególnym podkreśleniem wpływu różnorodnych parametrów procesu (skład elektrolitu, dodatek nano- i mikrocząstek, dodatek składników pochodzenia naturalnego) na otrzymywane powłoki. Rozdział II czyta się bardzo dobrze, wręcz zbyt szybko się on kończy pozostawiając pewien niedosyt wiedzy. Chociaż należy zauważyć, że Doktorantka zawarła na 17 stronach wszystko to, co jest niezbędne do



UNIWERSYTET MIKOŁAJA KOPERNIKA W TORUNIU Wydział Chemii
ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń, Polska, tel. +48 56 611 43 02, e-mail: wydzial@chem.umk.pl
chem.umk.pl



2.3. Ocena stosowanej metodologii, opisu badań własnych, dyskusji wyników i uwagi o charakterze merytorycznym do dyskusji

Doktorantka w ramach prowadzonych prac badawczych za cel przyjęła syntezę powłok na biodegradowalnym magnezie, przy wykorzystaniu metody plazmowego utleniania elektrolitycznego PEO. Parametrem zmieniającym się podczas procesu był skład elektrolitu (obecność krzemianów, fosforanów, nanocząstek srebra, substancji zawierających jony wapnia), a także stosowany potencjał. Otrzymane powłoki zostały scharakteryzowane pod względem morfologii powierzchni, składu pierwiastkowego, porowatości, szorstkości, zwilżalności, podatności na korozję. Ponadto, w zależności od rodziny powłok, powłoki poddane były badaniom mającym na celu oszacowanie biogodności oraz aktywności przeciwdrobnoustrojowej. To oznacza, że Doktorantka umiejętnie posługuje się szerokim portfolio analiz instrumentalnych. Chciałabym jednak zapytać Doktorantkę, czy wykonała jakiekolwiek analizy, które pozwoliłyby stwierdzić, z jaką dokładnością powłoką mamy do czynienia? To znaczy, czy zostały wykonane analizy strukturalne, np. XRD? Brakuje mi w rozprawie tej dość ważnej informacji. Podczas procesu PEO na magnezie powinniśmy otrzymać tlenek magnezu, krzemian magnezu, fosforan magnezu, w zależności od składu elektrolitu – owszem, podała Pani w rozprawie wyniki badań EDX – stąd znana jest zawartość procentowa pierwiastków – ale nie mamy danych *stricte* strukturalnych. Czy może Pani skomentować powód, dla którego te badania nie były opisane, skomentowane, przeprowadzone?

Jedną z rodzin powłok były te, otrzymywane przy użyciu elektrolitu zawierającego proszek ze skorupki jaj. Pomysł wykorzystania zasobu naturalnego, bogatego w wapń uważam za bardzo słuszny. Zabrakło mi jednak wykonania analiz składu chemicznego proszku powstałego ze zmielenia skorupki jaj. Proszę o komentarz Doktorantkę – czy ów proszek był analizowany? Jaki był jego skład pierwiastkowy? Są oczywiście dostępne w literaturze dane dotyczące składu chemicznego skorupki jaj, jednak nieznacznie mogą się próbki różnić jedna od drugiej. Jak wygląda powtarzalność składu proszku wykorzystywanego w kolejnych syntezach?

Gdy jestem już przy temacie proszku ze skorupki jaj – wiadomym jest, że skorupki jajek zawierają lizozym – czynnik przeciwbakteryjny – czy badała Pani również powłoki pod kątem przeciwdrobnoustrojowym? W pracy tego nie znalazłam – ale może warto byłoby takie badania wykonać? Proszę Panią o komentarz.

Kontynuując z kolei temat aktywności przeciwdrobnoustrojowej – w pracy podała Pani, że analiza aktywności antyadhezyjnej badana była w oparciu o test na *Staphylococcus aureus* B918. Wspomniana bakteria reprezentuje bakterie gram dodatnie



– czy wykonane były również testy z użyciem bakterii należącej do grupy bakterii gram ujemnych, np. *Escherichia coli*?

W ramach badań biologicznych wykonana została analiza biogodności z użyciem testu redukcji resazuryny. Chciałabym poprosić Doktorantkę o komentarz dotyczący wyboru testu, bowiem najczęściej stosowanym i zalecanym, jako referencyjny, przez międzynarodowe organizacje normotwórcze testem do analizy aktywności metabolicznej komórki jest test MTT. Test MTT jest oparty na zdolności enzymu - dehydrogenazy mitochondrialnej do przekształcania pomarańczowej, rozpuszczalnej w wodzie soli tetrazolowej (bromek 3-(4,5-dimetylotiazol-2-yl)-2,5-difenylo-tetrazoliowy) do nierozpuszczalnego formazanu, będącego ciemnoniebieskim produktem powyższej reakcji. Redukcja resazuryny może być używana do oceny działania cytotoksycznego, ale nie jest tak powszechna jak MTT w ocenie aktywności cytotoksycznej. Absolutnie nie neguję wykorzystania tego testu, proszę jednak o skomentowanie powodu jego użycia.

Test do oceny działania cytotoksycznego powłok został wykonany na dwóch liniach komórkowych: UCMSC mezenchymalnych komórkach macierzystych z pępowiny oraz MG63 – czyli linii komórkowej nowotworowej kostniakomięsaka. Chciałabym usłyszeć od Doktorantki, jaki był powód wyboru do analizy potencjalnej cytotoksyczności powłok tych właśnie linii komórkowych. Badania na liniach komórkowych fibroblastów i osteoblastów są kluczowe dla oceny biofunkcyjności biomateriałów na implanty kostne. Te badania pozwalają na ocenę czy biomateriał ma zdolność do prawidłowego spajania kości, pełnienia roli wypełnienia lub zespalania implantu. Badania na liniach komórkowych HASMC (pierwotne komórki mięśni gładkich aorty) i HUVEC (komórki śródbłonna żyły pępowinowej człowieka) oraz fibroblastach są istotne dla badań w dziedzinie biologii naczyń i chorób układu sercowo-naczyniowego oraz pod kątem ewentualnych zastosowań kardiologicznych. Linia komórkowa MG-63 wykazuje właściwości osteoblastyczne, co czyni ją odpowiednią do badania procesów i chorób związanych z kośćmi. Może być również wykorzystywana do badania adhezji, proliferacji i żywotności komórek na powierzchniach tytanowych. MG-63 to jednak linia komórek nowotworowych, która może nie odzwierciedlać w pełni normalnego zachowania i fizjologii komórek, co ogranicza jej zastosowanie w niektórych eksperymentach laboratoryjnych.

Jednym z ważniejszych badań powłok jest badanie właściwości mechanicznych oraz analiza podatności na ścieranie. Prośba o komentarz ze strony Doktorantki, czy tego typu badania były wykonywane.



Powyższa seria pytań do Doktorantki ma na celu tylko i wyłącznie wywołanie konstruktywnej dyskusji z Doktorantką na wspomniane zagadnienia, celem uszczegółowienia i wyjaśnienia niektórych z prowadzonych przez Doktorantkę badań.

2.4. Strona edycyjna pracy oraz poprawność językowa i stylistyczna

Korekta edytorska pracy jest nienaganna. Tekst napisany jest poprawnym językiem, z wykorzystaniem powszechnie przyjętej terminologii. Całość jest czytelna i spójna, co sprzyja płynności lektury. Doktorantka umiejętnie wzbogaciła opisy, dodając interesujące rysunki, wykresy oraz obrazy mikrostruktury, co znacznie zwiększa atrakcyjność pracy. Autorka pracy nie ustrzegła się pewnych niewielkich błędów redakcyjnych (np. ziconate, zamiast zirconate na str. 22, czy też stosowanie, oznaczenia S-P, zamiast Si-P dla powłok krzemianowo-fosforanowych), które nie wpływają jednak na moją końcową pozytywną ocenę pracy. Nie do końca jest dla mnie jasny sposób numeracji rysunków i tabel, bowiem np. Rysunek 4.2 nie należy do podrozdziału 4.2, tylko do podrozdziału 4.1 – w podrozdziale 4.2 mamy rysunki od 4.16 do 4.30. Jeśli nie chcemy skorzystać z numeracji rysunków po kolei – rozpoczynając od Rys. 1 poprzez kolejne – to powinno się zachować zgodność numeracji rysunków z numeracją podrozdziałów – czyli, w podrozdziale 4.2 zamiast nazywać rysunki od 4.16 do 4.30 można było jest nazwać 4.2.1 – 4.2.15. Jest to jednak wyłącznie mój komentarz nie wpływający na pozytywną ocenę końcową pracy.

3. Podsumowanie i wniosek końcowy

Oceniana dysertacja stanowi oryginalne rozwiązanie postawionego problemu, dowodzi ogólnej wiedzy teoretycznej Doktorantki w zakresie inżynierii chemicznej, a także potwierdza umiejętności prowadzenia samodzielnej pracy naukowej. Niewątpliwym osiągnięciem Doktorantki jest przeprowadzenie drobiazgowej analizy wpływu składu elektrolitu stosowanego w procesach PEO na metalicznym magnezie, na właściwości tworzących się powłok. W ramach prac badawczych prowadzonych w tematyce rozprawy doktorskiej powstały trzy publikacje naukowe, a Doktorantka wyniki te prezentowała siedmiokrotnie podczas konferencji. Dodatkowo Doktorantka jest współautorką 14 innych publikacji i 6 wystąpień konferencyjnych, nie związanych z tematyką doktoratu, ale mieszczących się w ramach inżynierii chemicznej i materiałowej. To co zasługuje na wyróżnienie szczególne, to aktywność badawcza w ramach projektów i grantów. Doliczyłam się ich szesnastu, a Doktorantka występuje w nich zarówno jako kierownik, jak i jako wykonawca. Oczywiście moim zadaniem jest przedłożenie opinii o rozprawie



doktorskiej, jakkolwiek uważam za konieczne podkreślenie bardzo bogatego dorobku publikacyjno-projektowego Pani mgr Yevhenii Husak.

W świetle przedstawionej opinii, stwierdzam, że recenzowana rozprawa Pani mgr Yevhenii Husak pt. *Bioactive oxide coatings enriched in Ca, P, Si, formed on magnesium via high-voltage anodization* spełnia wymagania ustawy określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (z późn.zm.) i wnioskuję o jej dopuszczenie do dalszych etapów postępowania o nadanie stopnia doktora w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych w dyscyplinie inżynieria chemiczna.

Podpisano odręcznie przez autora