



**Wydział
Chemiczny**
POLITECHNIKA WARSZAWSKA

Warszawa, 02.12.2021

Dr hab. inż. Paulina Wicińska, prof. Uczelni
Katedra Technologii Chemicznej
Wydział Chemiczny
Politechnika Warszawska
ul. Noakowskiego 3
00-664 Warszawa
e-mail: paulina.wiecinska@pw.edu.pl
tel: 22 234 74 13

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Elwiry Sury pt. „Porowate biomateriały ZrO_2 - apatyty wytwarzane metodą żelowania ceramicznych mas lejnych oraz drukowania bezpośredniego”.

Recenzję sporządzono na podstawie pisma Przewodniczącej Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Rzeszowskiej prof. dr hab. inż. Doroty Antos z dnia 30 września 2021 r.

1. Tematyka rozprawy i określenie problematyki badawczej

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska dotyczy opracowania warunków wytwarzania biomateriałów ceramicznych z tlenku cyrkonu z aktywnymi biologicznie powłokami apatytowymi oraz charakteryzacji otrzymanych materiałów. Biomateriały ceramiczne stanowią niezwykle ważną grupę materiałów znajdujących zastosowanie w wielu obszarach medycyny, m.in. w: ortopedii, stomatologii, chirurgii twarzowo-szczękowej, laryngologii i okulistyce. Ważnym aspektem badawczym jest zarówno określenie właściwości fizyko-chemicznych biomateriałów, w tym ich aktywności biologicznej, czyli reakcji zachodzących w kontakcie z płynami ustrojowymi, jak i opracowanie technologii wytwarzania biomateriałów, gdyż ma to kluczowe znaczenie w

kontekście aplikacyjnym. Doktoranta podjęła się prac z zakresu obu tych zagadnień, co, zadaniem Recenzenta, należy szczególnie podkreślić, gdyż tego typu badania stanowią cenny wkład w rozwój nowych technologii.

Wybór metod otrzymywania porowatych struktur ceramicznych, stanowiących szkielet biomateriałów z udziałem apatytów, jest w pełni zrozumiały i ma swoje uzasadnienie w najnowszej literaturze naukowej przedmiotu. Zarówno metoda żelowania spienionej zawiesiny, jak i druku 3D, posiadają liczne zalety w porównaniu z innymi technikami otrzymywania tworzyw porowatych, takimi jak odwzorowanie podłoża polimerowego, czy wypalanie dodatków porotwórczych. Warto wymienić chociażby możliwość kształtowania mikrostruktury tworzyw poprzez sterowanie parametrami procesu oraz uzyskiwanie wysoce zagęszczonego szkieletu ceramicznego. Zwłaszcza technologie druku 3D materiałów ceramicznych są w ostatnich latach intensywnie rozwijane przez naukowców na całym świecie, czego potwierdzeniem jest między innymi utworzenie w 2014 roku czasopisma „Additive Manufacturing” prezentującego badania naukowe z obszaru przyrostowych technik formowania, dla którego tegoroczny współczynnik IF wynosi 10,9. Zatem, temat opiniowanej rozprawy doktorskiej jest w pełni aktualny i ważny dla szerokiego grona naukowców, zajmujących się nie tylko biomateriałami ceramicznymi, ale także otrzymywaniem tworzyw porowatych dla różnych zastosowań. Należy przy tym podkreślić, że brak jest obecnie doniesień literaturowych dotyczących otrzymywania materiałów typu ZrO_2 – powłoka apatytowa wspomnianymi technikami wytwarzania struktur porowatych. Z powyższych względów wybór tematyki rozprawy jest nowatorski w skali światowej. Oryginalne rozwiązanie problemu naukowego stanowi opracowanie metod otrzymywania biomateriałów na bazie ceramiki cyrkonowej z bioaktywną powłoką apatytową, z wykorzystaniem zaawansowanych procesów formowania.

2. Ocena merytoryczna rozprawy

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska liczy łącznie 206 stron. W pracy znajduje się łącznie 89 rysunków oraz 26 tabel, numerowanych oddzielnie dla każdego rozdziału. Rozprawa została tradycyjnie podzielona na część literaturową oraz część eksperymentalną. Udział części eksperymentalnej stanowi około 74% rozprawy. Tytuł rozprawy „Porowate biomateriały ZrO_2 - apatyt wytwarzane metodą żelowania ceramicznych mas lejnych oraz drukowania bezpośredniego” precyzyjnie określa podjęty przez Doktorantkę temat badawczy. Rozprawę rozpoczyna krótkie wprowadzenie, po czym Doktorantka przedstawia studium literaturowe, a następnie stawia cel, tezę i omawia

zakres pracy. W kolejnych rozdziałach opisane są materiały stosowane w badaniach, metodyka badawcza oraz wyniki i dyskusja przeprowadzonych eksperymentów. Praca zakończona jest podsumowaniem, listą siedmiu szczegółowych wniosków wynikających z badań Doktorantki, spisem 206 pozycji literaturowych, spisem rysunków i tabel oraz streszczeniem w języku polskim i angielskim. Zdecydowaną większość w spisie literatury stanowią anglojęzyczne pozycje z ostatnich kilkunastu lat związane z przedmiotem rozprawy, co podkreśla aktualność podjętej przez Doktorantkę tematyki badawczej.

Studium literaturowe rozprawy w klarowny sposób przedstawia aktualny stan wiedzy z obszaru biomateriałów ceramicznych oraz metod ich wytwarzania. Doktorantka szczegółowo omówiła właściwości tlenku cyrkonu oraz hydroksyapatytu jako przedstawicieli ceramicznych materiałów biokompatybilnych. Przedstawiła także możliwości i ograniczenia metod wytwarzania ceramiki porowatej, kładąc główny nacisk na metodę żelowania spienionej zawiesiny (ang. *gelcasting of foams*) oraz drukowania bezpośredniego (ang. *Direct Ink Writing, DIW*). Kolejne rozdziały części literaturowej dobrze wprowadzają czytelnika w tematykę pracy i stanowią rzetelne uzasadnienie postawionego celu badań.

Po podsumowaniu studium literatury Doktorantka zawarła rozdział, w którym sformułowany został cel pracy, tezy badawcze oraz zakres wykonanych prac eksperymentalnych. Cel pracy opiera się nie tylko na aspekcie naukowo-poznawczym, ale także technologicznym, co, jak już podkreślałam, stanowi szczególną wartość przeprowadzonych przez Doktorantkę prac. Cel naukowy badań stanowił określenie wpływu właściwości reologicznych zawiesin na bazie tlenku cyrkonu, oraz warunków prowadzenia procesów spieniania i drukowania na wybrane właściwości otrzymanych struktur porowatych, w tym porowatość otwartą, rozkład wielkości porów i mikrostrukturę ceramiki cyrkonowej po procesie spiekania. Cel technologiczny dotyczył opracowania podstaw projektowania i wytwarzania materiałów piankowych oraz uporządkowanych struktur przestrzennych z ZrO_2 , a także warunków nanoszenia powłok apatytowych na wysokoporowatą ceramikę cyrkonową. Postawiona w rozprawie teza pracy jest właściwie sformułowana i słusznie zakłada, że właściwości reologiczne mas ceramicznych są ważnym czynnikiem kształtującym mikrostrukturę otrzymywanych tworzyw. Właściwy dobór poszczególnych komponentów mas ceramicznych, zwłaszcza dodatków organicznych, które mają istotny wpływ na charakterystykę reologiczną zawiesin i past, stanowi podstawę w projektowaniu procesów technologicznych dotyczących otrzymywania materiałów ceramicznych i kompozytowych.

Część eksperymentalna rozprawy rozpoczyna się od precyzyjnego zdefiniowania użytych w pracy materiałów, na które składają się: wysokiej czystości nanoproszek ceramiczny ZrO_2 o symbolu TZ-3YS-E japońskiej firmy Tosoh Corporation, związki wapnia (hydroksyapatyt, fosforan wapnia, fluorek wapnia) organiczne związki upłynniające (polielektrolity), substancje spieniające, spoiwa polimerowe, szereg odczynników chemicznych służących do przygotowania roztworu symulującego płyny ustrojowe oraz substancje pomocnicze. Następnie, Doktorantka szczegółowo opisała zastosowaną metodykę badawczą oraz wykorzystane narzędzia analityczne.

Kluczową część rozprawy stanowią rozdziały przedstawiające wyniki przeprowadzonych badań i ich dyskusję. Doktorantka bardzo skrupulatnie omówiła obszerne wyniki badań własnych, wielokrotnie porównując je z danymi literaturowymi, co dowodzi, iż Pani mgr inż. Elwira Sura podchodzi krytycznie i rozważnie do uzyskanych wyników. Pierwszym etapem prac była charakterystyka reologiczna zawiesin ceramicznych opracowanych na potrzeby procesu spieniania. Badania wykonane zostały dla zawiesin o różnym udziale agarozy jako substancji żelującej pod wpływem zmian temperatury. Następnie, Doktorantka otrzymała pięć serii pianek ceramicznych, różniących się porowatością całkowitą w zakresie ok. 66-90%. Parametr ten został skorelowany z efektywnością spieniania, która wynikała z zastosowanych parametrów procesu i składu zawiesin. Doktorantka dokonała dokładnej charakterystyki kształtek wytworzonych metodą żelowania spienionej zawiesiny i spiekania swobodnego, analizując m.in. rozkład wielkości porów, wytrzymałość mechaniczną na ściskanie, moduły Younga i Kirchoffa oraz mikrostrukturę. Ważny element tego etapu prac stanowią badania przepuszczalności gazów, które zostały wnikliwie przeanalizowane, z uwzględnieniem przepływu laminarnego i turbulentnego. Ponadto, opracowany przez Doktorantkę Rys. 6.24, który przedstawia wyniki badań własnych na tle innych tworzyw porowatych, należy uznać za szczególnie wartościowy.

W kolejnym etapie prac Doktorantka ponownie wykonała dobrze zaplanowane badania reologiczne (m.in. testy oscylacyjne oraz odzysku lepkości), które tym razem stanowiły podstawę do opracowania składu past przeznaczonych do drukowania przestrzennego (DIW). Wydrukowane struktury przestrzenne z ZrO_2 różniły się porowatością całkowitą (60, 70 i 80%), wynikającą z odległości pomiędzy belkami szkieletu.

Trzeci etap badań dotyczył naniesienia na porowatą ceramikę cyrkonową powłok apatytowych. Aby zapobiec zachodzącej podczas spiekania reakcji pomiędzy tlenkiem cyrkonu a hydroksyapatytem, Doktorantka słusznie wytworzyła pośrednią warstwę fluoroapatytową, co udokumentowała wykonując analizy XRD oraz FTiR. Materiały z

naniesionymi powłokami zostały scharakteryzowane pod względem mikrostruktury, zmiany porowatości oraz składu pierwiastkowego. Ostatnie dwa rozdziały części doświadczalnej zawierają interesujące i istotne z aplikacyjnego punktu widzenia wyniki badań bioaktywności wytworzonych materiałów oraz rozpuszczalności w NaCl. Dzięki tego typu badaniom można oszacować reakcję materiału po wszczepieniu do ciała ludzkiego, czyli w kontakcie z płynami ustrojowymi. Doktorantka przygotowała roztwór symulujący płyny ustrojowe, w którym umieszczała próbki w kontrolowanej temperaturze na czas 28 dni. Badania zmiany przewodnictwa jonowego roztworów, zmiany pH oraz morfologii tworzyw pozwoliły potwierdzić, że wytworzone w pracy materiały są bioaktywne. W rozdziale stanowiącym podsumowanie prac eksperymentalnych Doktorantka słusznie podkreśliła, że dalsze kierunki badań powinny być ukierunkowane na ocenę biologiczną otrzymanych materiałów.

Oceniając część eksperymentalną należy stwierdzić, że Doktorantka wykazała się dużą umiejętnością właściwego doboru i wykorzystania narzędzi analitycznych oraz planowania prac badawczych, co umożliwiło realizację postawionego celu, potwierdzenie założonej tezy oraz wyciągnięcie dobrze udokumentowanych wniosków. Interpretacja uzyskanych wyników badań jest prawidłowa, w żadnym miejscu nie budzi wątpliwości Recenzenta. Uzyskane przez Doktorantkę w toku realizacji prac eksperymentalnych wyniki stanowią nowatorski wkład zarówno w dyscyplinę „inżynieria chemiczna”, jak i dyscypliny pokrewne, m.in. „inżynieria materiałowa” oraz „inżynieria biomedyczna”.

Do głównych osiągnięć recenzowanej rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Elwiry Sury należy zaliczyć:

- 1) opracowanie warunków prowadzenia procesów żelowania spienionej zawiesiny oraz drukowania przestrzennego (DIW) porowatych struktur z nanoproszku tlenku cyrkonu, w tym określenie rodzaju i stężenia dodatków organicznych wspomagających procesy formowania;
- 2) opracowanie warunków nanoszenia bioaktywnej powłoki hydroksyapatytowej na porowatą ceramikę cyrkonową, z udziałem pośredniej warstwy fluoroapatytu zapobiegającej niepożądanym reakcjom w procesie spiekania materiału;
- 3) określenie właściwości mechanicznych i fizyko-chemicznych porowatych materiałów z ZrO_2 w zależności do zastosowanych warunków procesowych;
- 4) określenie bioaktywności wytworzonych materiałów;
- 5) aplikacyjny charakter pracy.

3. Ocena redakcji rozprawy

Rozprawa doktorska napisana jest w sposób uporządkowany i przejrzysty, z minimalną liczbą błędów interpunkcyjnych i tzw. literówek. Praca jest starannie przygotowana zarówno pod względem edycyjnym, jak i językowym, szczególnie klarownie przygotowany został materiał ilustracyjny. Wielce cieszy mnie fakt, iż rozprawa napisana jest bardzo ładną polszczyzną, poprawną stylistycznie, co, niestety, przestaje być oczywistą normą w przypadku coraz większej liczby opracowań naukowych i nie tylko.

4. Uwagi i pytania do Doktorantki

Autorka rozprawy nie ustrzegła się, jednak, kilku drobnych uchybień, wymienionych poniżej, co z powodu znacznej obszerności pracy, ma prawo się zdarzyć.

- 1) Niefortunne sformułowania, np. s.18 – „po zastygnięciu fazy ciekłej”, s.78 „ZrO₂...należący do gatunku...”, s.124 „cząsteczek materiału”, s.85 „masę lejną suszono, a następnie spiekano”.
- 2) Brak stosowania indeksów dolnych przy %_{wag} oraz %_{mol}.
- 3) Brak wartości liczbowych przy omawianiu prędkości obrotowej miksera.
- 4) Krzywe naprężenia ścinającego to zwyczajowo krzywe płynięcia (s.80). Przy czym, Doktorantka prawidłowo zastosowała nazwę „krzywe lepkości”.
- 5) Wnioski 1, 4, 5 powinny być nieco inaczej sformułowane. Zamiast stwierdzeń, że opracowano warunki danego procesu (to raczej podsumowanie prac, a nie wniosek), nacisk powinien być położony na konkretny materiał lub metodę, np. „Zastosowanie agarozy w ilości do 4%_{wag} umożliwia otrzymanie struktur porowatych....”.
- 6) Czy autorzy publikacji wymienionej pod numerem [63] faktycznie otrzymali pianki ZrO₂ (w rozumieniu - monofazowe), jak to jest opisane przez Doktorantkę na s. 27?
- 7) Czy adhezja pomiędzy polikrystaliczną ceramiką ZrO₂ (która według zdjęć z SEM charakteryzuje się bardzo dobrym zagęszczeniem i jednorodną mikrostrukturą) a fluoroapatytem jest satysfakcjonująca w kontekście przyszłych zastosowań medycznych? C

Proszę o ustosunkowanie się do pytań 6 i 7 podczas dyskusji w czasie obrony rozprawy doktorskiej. Pragnę szczególnie podkreślić, iż powyższe uwagi w żadnym stopniu nie obniżają wysokiej wartości merytorycznej rozprawy, a postawione przez Recenzenta pytania, mają jedynie charakter polemiczny.

5. Wnioski końcowe

Podsumowując ocenę rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Elwiry Sury pt. „Porowate biomateriały ZrO₂ – apatyt wytwarzane metodą żelowania ceramicznych mas lejnych oraz drukowania bezpośredniego” stwierdzam, że przedstawia ona cenne wyniki badań z obszaru biomateriałów ceramicznych i ich otrzymywania metodą żelowania i druku 3D, a tym samym spełnia wymogi stawiane przez Art. 13 ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14.03.2003 (wraz z późniejszymi zmianami). Wnoszę, zatem, do Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Rzeszowskiej o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie Pani mgr inż. Elwiry Sury do dalszych etapów postępowania o nadanie stopnia doktora.

Ponadto, biorąc pod uwagę wzorowy warsztat badawczy Pani mgr. inż. Elwiry Sury, istotne naukowo rezultaty Jej badań, które mają dodatkowo duży potencjał aplikacyjny oraz umiejętność prowadzenia pogłębionej dyskusji otrzymanych wyników prac eksperymentalnych, wnioskuję o wyróżnienie Jej rozprawy doktorskiej.

Paulina Wicińska