



**POLITECHNIKA
GDAŃSKA**

WYDZIAŁ INŻYNIERII MECHANICZNEJ
I OKRĘTOWNICTWA



dr hab. inż. Beata Świeczko-Żurek, prof. uczelni

Gdańsk, 08.07.2025r.

Wydział Inżynierii Mechanicznej i Okrętownictwa PG

Instytut Technologii Maszyn i Materiałów

Zakład Technologii Biomateriałów

Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr inż. Aleksandry Jędrzejewskiej

**pt.: Synteza heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu i ich
zastosowanie w roli długoterminowego implantu medycznego.**

*Formation of hexagonal titanium dioxide nanotubes and their
application as a long-term medical implant.*

Wykonanej na Uniwersytecie Zielonogórskim

pod kierunkiem promotora: dr hab. inż. Katarzyny Arkusz

oraz promotora pomocniczego: dr inż. Ewy Paradowskiej

Podstawą niniejszej recenzji jest pismo Przewodniczącego Rady Dyscypliny Naukowej
Inżynieria Mechaniczna Uniwersytetu Zielonogórskiego, dr hab. inż. Radosława Marudy z
dnia 21.05.2025r.

1. Ocena aktualności wybranego tematu.

Dysertacja doktorska mgr inż. Aleksandry Jędrzejewskiej poświęcona jest nanorurkom ditlenku tytanu i ich zastosowaniu na implanty długoterminowe.

Tytan i jego stopy to materiały najczęściej stosowane w implantologii, w szczególności w ortopedii i stomatologii. Charakteryzują się dobrą wytrzymałością mechaniczną i odpornością na korozję. Ta ostatnia cecha jest bardzo istotna ze względu na środowisko organizmu ludzkiego, które jest bardzo agresywne.

Aby zabezpieczyć implant przed środowiskiem w jakim się znajduje, stosuje się liczne metody obróbki powierzchniowej. Oceniana praca skupiła się na anodowaniu. Obróbka ta pozwala na adhezję implantu do kości oraz poprawia właściwości mechaniczne. W pracy skupiono się na materiale o heksagonalnej morfologii – heksagonalne nanorurki ditlenku tytanu (hTNTs) o budowie nanoiglastej i strukturze plastra miodu. Nanorurki mają duże znaczenie w implantologii, ponieważ można je modyfikować np. hydroksyapatytem, lekami oraz nanocząstkami.

Istnieje wiele metod wytwarzania nanorurek, o których mowa w części teoretycznej pracy. Natomiast Doktorantka zaproponowała nową, jednostopniową metodę wytwarzania heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu, o heksagonalnej podstawie zewnętrznej i wewnętrznej nanorurki. W metodzie tej Doktorantka zastosowała ultradźwięki i kwas wersenowy podczas anodowania, poza standardowymi parametrami anodowania (czas, napięcie, skład elektrolitu). Jest to metoda prostsza i krótsza, w porównaniu z innymi metodami. Umożliwia modyfikację parametrów procesu wytwarzania, a co za tym idzie wpływa na ich właściwości, takie jak: morfologia, właściwości fizyczne, elektrochemiczne oraz mechaniczne. Nowością jest również to, iż w pracy określono wpływ wyżarzania na właściwości hTNTs, co do tej pory nie było przedstawione w literaturze. Brak danych literaturowych w zakresie wytwarzania i modyfikacji termicznej hTNTs oraz możliwość wykorzystania tego materiału na implanty długo-terminowe stanowiły dla pani mgr inż. Aleksandry Jędrzejewskiej motywację do podjęcia takiego tematu pracy.

Podjęta w pracy tematyka jest niezwykle istotna z punktu widzenia medycznego. Zagadnienie to jest aktualne i istotne ze względów poznawczych i aplikacyjnych. Tym samym stwierdzam, że problematyka jest jak najbardziej aktualna i można zakwalifikować ją do dyscypliny Inżynieria Mechaniczna.

2. Zakres pracy

Recenzowana rozprawa liczy sobie 180 stron, jest przejrzysta i zawiera wyraźny podział na część teoretyczną i eksperymentalną. Składa się z czterech głównych rozdziałów zawierających podrozdziały. Pracę rozpoczyna streszczenie w języku polskim i angielskim, następnie spis treści, wykaz najważniejszych skrótów i oznaczeń, część teoretyczną rozpoczyna wprowadzenie, część eksperymentalną natomiast hipotezy i cele badawcze. Następne rozdziały to dyskusja i wyniki badań. Załączony wykaz cytowanej literatury jest bardzo obszerny (316 pozycji), w większości anglojęzycznej, wpisujący się w tematykę pracy. Całość wieńczy dorobek naukowy Doktorantki: artykuły w czasopismach – 4 za 100 i 140 pkt MNiSW z IF, rozdziały w monografiach – 8 (w 4 przypadkach pierwszy autor), uczestnictwo w konferencjach naukowych – 9 (7 prezentacji ustnych, 2 konferencje międzynarodowe). Pani mgr inż. Aleksandra Jędrzejewska uczestniczyła w projektach badawczych – 3, w których była wykonawcą oraz ma na swoim koncie 3 zgłoszenia patentowe – w tym 1 europejski. Za swoje osiągnięcia naukowe otrzymała również nagrody i wyróżnienia - I miejsce za najlepszą pracę na konferencji w Wiśle 2021 oraz wyróżnienie Polskiego Towarzystwa Inżynierii Biomedycznej w konkursie na najlepszą pracę magisterską 2021.

W części literaturowej Autorka opisuje ogólnie zagadnienia będące przedmiotem rozważań niniejszej pracy. Dokonuje charakterystyki tytanu i jego stopów oraz metod modyfikacji, jakim może ulec powierzchnia tych materiałów. Następnie skupia się na nanorurkach ditlenku tytanu – metodach wytwarzania, właściwościach oraz ich modyfikacji.

Część eksperymentalna rozpoczyna się od planu badań, w oparciu o który realizowano zadania badawcze. Zawiera opis kolejno podjętych zadań prowadzących do realizacji założonych celów. Część badawcza obejmowała wytwarzanie heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu, ich modyfikacji oraz konkretnych na nich badań. Ich wyniki zwieńczone są bogatą, obszerną dyskusją.

Doktorantka potwierdziła swoją hipotezę dotyczącą modyfikacji powierzchni tytanu heksagonalnymi nanorurkami ditlenku tytanu modyfikowanymi termicznie, iż poprawia to właściwości mechaniczne i fizykochemiczne, co umożliwia stosowanie w implantologii, tworząc implant dentystyczny z naniesionymi hTNTs, a następnie wszczepiając go w kość żuchwy zwierzęcej.

Praca zawiera przejrzyste obrazy z mikroskopii skaningowej powierzchni tytanu oraz dokładnie wykonane wykresy. Każdy rozdział dotyczący wyników badań jest szczegółowo opisany i podsumowany. Również tabele z danymi i wynikami badań oraz wykresy są czytelne, co potwierdza dobre przygotowanie Doktorantki do pracy w laboratorium i przekazanie tej wiedzy w zrozumiałej formie.

Poszczególne badania skoncentrowane były na modyfikacji wytworzonego nowego nanomateriału – heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu. Badania te mają istotny wkład w rozwój Inżynierii Mechanicznej. Przyczynią się one do poprawy właściwości, szczególnie istotnych dla zastosowań jako materiały w implantologii, w środowisku tak agresywnym jak organizm ludzki.

Na podstawie treści rozprawy doktorskiej stwierdzam, że jej Autorka wykazała się dobrymi umiejętnościami formułowania problemu badawczego oraz jego rozwiązania z wykorzystaniem adekwatnych metod i technik badawczych.

3. Podstawowe osiągnięcia badawcze

Praca jest interesująca, gdyż dotyka bardzo ważnego problemu jakim jest modyfikacja powierzchni materiału na implanty długotrwałe. Główna hipoteza badawcza brzmi: modyfikacja powierzchni tytanu heksagonalnymi nanorurkami ditlenku tytanu modyfikowanymi termicznie poprawia właściwości mechaniczne oraz fizykochemiczne (odporność na korozję i zwilżalność), co umożliwi zastosowanie takich powłok w implantologii. Hipoteza pracy jest naukowo poprawna i jasno sformułowana. Doktorantka wysnuła również hipotezy szczegółowe, które zostały potwierdzone w eksperymentalnej części pracy. A mianowicie:

1. Heksagonalne nanorurki ditlenku tytanu są odporne na ścieranie w procesie implantacji;
2. Poprawie odporności korozyjnej i wytrzymałości mechanicznej heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu służy modyfikacja termiczna;
3. Wytwarzanie heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu możliwe jest w jednoczesnym procesie roztwarzania ditlenku tytanu poprzez samoorganizację jonów fluorkowych oraz roztwarzania przestrzeni pomiędzy nanorurkami ditlenku tytanu przy użyciu kwasu wersenowego.

Do najważniejszych osiągnięć Pani mgr inż. Aleksandry Jędrzejewskiej należą:

1. Analiza zastosowania hTNTs w implantologii przeprowadziła na podstawie oceny właściwości fizycznych (chropowatość, zwilżalność), mechanicznych (twardość, moduł Younga, odkształcenie plastyczne, siłę adhezji do podłoża), elektrochemiczne (moduł impedancji, część urojona i rzeczywista impedancji, kąt fazowy, rezystancja, admitancja, gęstość prądu korozyjnego, potencjał korozyjny, opór polaryzacji, współczynnik korozji);

2. Określenie morfologii i składu pierwiastkowego materiału, dla próbek wyżarzanych określenie dodatkowo składu fazowego (zawartość anatazu). Używając metod: skaningowej mikroskopii elektronowej, pomiaru potencjału obwodu otwartego, elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej, woltamperometrii cyklicznej polaryzacji potencjodynamicznej, mikroskopii sił atomowych, nanoindentacji, testu zarysowania, dyfrakcji rentgenowskiej, spektroskopii ramanowskiej i rentgenowskiej z dyspersją energii.

Zadania zostały szczegółowo opisane w pracy. Należy przyznać, iż analiza postawionych zadań, jak również dobór materiału oraz wybór metod badawczych, jak i analiza otrzymanych wyników pozwala wysnuć wnioski, iż Pani mgr inż. Aleksandra Jędrzejewska wykazała się dobrym przygotowaniem do samodzielnego rozwiązywania zadań – projektowania eksperymentu.

4. Komentarze, uwagi i pytania

1. Praca zawiera obszerną analizę literaturową połączoną z przeprowadzonymi badaniami. Doktorantka odwołała się do zależności i właściwości zbadanych dla okrągłych nanorurek ditlenku tytanu jako nanostruktur najbardziej zbliżonych kształtem i rodzajem materiału do hTNTs.
2. Doktorantka do nowo powstałego materiału zastosowała anodowanie sonoelektrochemiczne do wytworzenia hTNTs na podłożu tytanowym co umożliwiło kontrolę i modyfikację parametrów morfologicznych nanorurek takich jak średnica, długość i grubość ściany, porowatość, gęstość porów i powierzchnia właściwa.
3. W końcowej fazie badań nowy materiał został zaimplantowany w świńską kość zuchwy. Badania za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej wykazały drobne ślady degradacji struktury hTNTs.
4. Doktorantka określiła co powinny zawierać przyszłe prace i na czym powinny się koncentrować, aby zwiększyć trwałość w warunkach implantacyjnych.

5. Cel badań został zrealizowany, jak również potwierdzono hipotezę główną.
6. Interesujący jest dobór kwasu wersenowego do roztwarzania przestrzeni pomiędzy nanorurkami. Kwas wersenowy ma działanie przeciwzakrzepowe, dobrze rozpuszcza się w wodzie, a z organizmu wydalaný jest z moczem. Co było powodem wyboru tej substancji? Czy pod uwagę była brana również inna substancja?
7. Czy planowane są dalsze badania nad np. zmianą właściwości nanorurek ditlenku tytanu przez ich modyfikację?

5. Wniosek końcowy

Praca pod względem edytorskim wykonana jest poprawnie, starannie i przejrzystie. Zawarte w rozprawie wnioski zostały udokumentowane, natomiast cel i hipotezy w pełni zrealizowane.

Rozprawa dowodzi, iż Autorka w bardzo dobrym stopniu opanowała warsztat badawczy i wykazała się niezbędną wiedzą z zakresu Inżynierii Mechanicznej oraz opisem wyników badań.

Rozprawa Doktorska dotyczy ważnego aspektu, jakim są modyfikacje powierzchni implantów długoterminowych. Powinna być ona biozgodna z otaczającym je środowiskiem organizmu ludzkiego. Autorka bazując na informacjach literaturowych przeprowadziła ich skrupulatną analizę, następnie na tej podstawie opracowała metodykę badań. Praca dobrze zredagowana i świadczy o umiejętności syntetycznego zestawienia wyników uzyskanych przez Doktorantkę.

Efektom było wytworzenie na powierzchni tytanu warstwy heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu o budowie nanoiglastej i strukturze plastra miodu o właściwościach mechanicznych i fizykochemicznych adekwatnych dla materiałów implantacyjnych.

Uważam, że przedstawiona praca doktorska mgr inż. Aleksandry Jędrzejewskiej pt.: „Synteza heksagonalnych nanorurek ditlenku tytanu i ich zastosowanie w roli długoterminowego implantu medycznego” odpowiada wymaganiom stawianym rozprawom doktorskim określonym w obowiązującej ustawie i może stanowić podstawę do nadania Autorce stopnia naukowego doktora nauk technicznych w dyscyplinie Inżynieria Mechaniczna. Wnioskuje o dopuszczenie pracy doktorskiej do publicznej obrony.

