

Recenzent:

dr hab. inż. Małgorzata Franus, prof. uczelni
Wydział Budownictwa i Architektury
Politechnika Lubelska
Nadbystrzycka 40 B
20-618 Lublin
e-mail: m.franus@pollub.pl

Lublin, 17.08.2026 r.

Adresat recenzji:

Rada Dyscypliny Naukowej Inżynieria Chemiczna
Politechnika Wrocławska
ul. Wybrzeże Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

mgr. inż. Dawida Jakuba Kramskiego

pt. „**Funkcjonalizacja materiałów drukowanych 3D z PLA do usuwania metali ciężkich**”

1. Podstawa formalna

Podstawę formalną do wykonania niniejszej recenzji stanowią:

- Uchwała Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Chemiczna Politechniki Wrocławskiej z dnia 29.06.2026 roku,
- Pismo Przewodniczącej Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Chemiczna, prof. dr hab. inż. Izabeli Michalak z dnia 02.07.2026 roku.

2. Przedmiot i opis ogólny rozprawy

Przedmiotem recenzji jest rozprawa doktorska mgr. inż. Dawida Kramskiego pt. „*Funkcjonalizacja materiałów drukowanych 3D z PLA do usuwania metali ciężkich*”, przygotowana pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Jolanty Warchoń. Rozprawa została przedłożona w formie zwięzłego, dwustronnie drukowanego opracowania w twardej oprawie i liczy 144 strony.

Praca została napisana w języku polskim. Zawiera wykaz skrótów i oznaczeń, 1 schemat, 28 tabel oraz 39 rysunków. Jej zasadniczą część stanowi osiem rozdziałów, uzupełnionych bibliografią obejmującą 186 pozycji, spisem tabel i rysunków, streszczeniem w języku polskim oraz abstraktem w języku angielskim. Tytuł rozprawy właściwie odzwierciedla jej zakres tematyczny i odpowiada przedstawionym w niej treściom. Układ pracy jest logiczny i przejrzysty, zgodny ze strukturą rozpraw naukowych o charakterze eksperymentalnym. Rozprawa jest czytelna pod względem edytorskim, wymaga jednak korekty językowej i redakcyjnej, której zakres przedstawiono w dalszej części recenzji.

3. Charakterystyka rozprawy

3.1. Przedmiot, cel i zakres rozprawy

Przedmiotem rozprawy doktorskiej mgr. inż. Dawida Jakuba Kramskiego pt. „Funkcjonalizacja materiałów drukowanych 3D z PLA do usuwania metali ciężkich” jest opracowanie metod chemicznej modyfikacji powierzchni struktur wytwarzanych metodą druku 3D z polimeru kwasu mlekowego (PLA) w celu nadania im właściwości sorpcyjnych względem kationowych oraz anionowych form wybranych pierwiastków występujących w wodach i ściekach.

Podjęta problematyka ma charakter interdyscyplinarny i łączy zagadnienia z zakresu inżynierii chemicznej, technologii polimerów, technologii druku 3D, chemii powierzchni, procesów sorpcyjnych oraz technologii oczyszczania wody i ścieków. Wybór tematu należy uznać za aktualny i uzasadniony zarówno z naukowego, jak i praktycznego punktu widzenia. Z jednej strony obecność toksycznych pierwiastków w środowisku wodnym stanowi istotny problem ekologiczny i technologiczny, z drugiej natomiast rozwój metod druku 3D stwarza możliwość projektowania materiałów i modułów separacyjnych o kontrolowanej geometrii, porowatości oraz właściwościach powierzchniowych.

Doktorant prawidłowo wskazał, że niemodyfikowany PLA, mimo korzystnych właściwości użytkowych i łatwości przetwarzania metodą FDM, charakteryzuje się ograniczoną liczbą aktywnych grup funkcyjnych, a tym samym niewielkim powinowactwem do jonów obecnych w roztworach wodnych. Zasadniczym problemem naukowym rozprawy było zatem określenie, czy poprzez odpowiednio zaprojektowaną modyfikację chemiczną powierzchni wydruku można uzyskać materiał zdolny do skutecznego wiązania zarówno kationów metali, jak i anionowych lub obojętnych form arsenu.

W części literaturowej Autor wskazał na ograniczoną liczbę badań dotyczących wieloczynnikowej optymalizacji chemicznej modyfikacji wydrukowanych materiałów polimerowych, ich selektywności i stabilności w roztworach o złożonym składzie, a także modelowania równowagi i kinetyki sorpcji na powierzchni struktur drukowanych 3D. Wskazane braki w stanie wiedzy stanowią właściwe uzasadnienie podjęcia badań własnych.

Jako główny cel naukowy rozprawy przyjęto opracowanie sposobu modyfikacji wydruków 3D z polimeru kwasu mlekowego (PLA) przeznaczonych do usuwania kationowych i anionowych form metali ciężkich z roztworów wodnych. Cel użytkowy obejmował natomiast uzyskanie efektywnego materiału sorpcyjnego, który mógłby w przyszłości zostać wykorzystany do produkcji filtrów o precyzyjnie zaprojektowanej strukturze i odpowiednich właściwościach mechanicznych.

Dla realizacji celu sformułowano dwie tezy badawcze. Pierwsza zakładała możliwość otrzymania materiału przeznaczonego do sorpcji kationów metali w wyniku dwuetapowej modyfikacji powierzchni PLA z wykorzystaniem reagentów zasadowych. Druga dotyczyła nadania wydrukowi zdolności do wiązania anionowych form pierwiastków poprzez zakotwiczenie na ich powierzchni fazy zawierającej tlenek żelaza(III).

Zakres badań obejmował opracowanie i optymalizację dwóch odmiennych sposobów modyfikacji: dwuetapowej hydrolizy zasadowej z zastosowaniem NaOH i roztworu amoniaku oraz hydrolizy kwasowej z osadzaniem fazy żelazowej na powierzchni PLA. Przeprowadzono również charakterystykę materiałów, badania równowagi i kinetyki sorpcji Cr(III), Cu(II),

Fe(III), As(III) i As(V), badania wpływu pH, regeneracji oraz zastosowania materiałów do oczyszczania rzeczywistych próbek ścieków i odcieku arsenowego.

Cel i zakres rozprawy zostały sformułowane jasno i poprawnie. Postawione tezy są możliwe do zweryfikowania na drodze eksperymentalnej, a ich treść pozostaje zgodna z przyjętą metodyką badań oraz sformułowanymi wnioskami. Pozytywnie należy ocenić także uwzględnienie praktycznego znaczenia opracowanych materiałów. Badania przeprowadzone na płaskich próbkach PLA w warunkach statycznych stanowią uzasadniony etap oceny skuteczności modyfikacji oraz właściwości sorpcyjnych materiału. Uzyskane wyniki mogą być podstawą dalszych prac obejmujących projektowanie struktur przestrzennych oraz ich badania w układach przepływowych, co pozwoli w przyszłości ocenić możliwość zastosowania opracowanych materiałów w filtrach sorpcyjnych.

3.2. Charakterystyka struktury i treści rozprawy

We „Wprowadzeniu” Autor przedstawia problem obecności metali ciężkich w środowisku wodnym oraz omawia podstawowe metody ich usuwania. Następnie charakteryzuje możliwości wykorzystania technologii druku 3D do projektowania materiałów i modułów separacyjnych o kontrolowanej geometrii, porowatości i właściwościach fizykochemicznych. Uzasadnia również wybór polilaktydu jako materiału przeznaczonego do dalszej modyfikacji powierzchniowej. W końcowej części wprowadzenia zaprezentowano główne kierunki badań, obejmujące hydrolizę zasadową PLA oraz hydrolizę kwasową połączoną z osadzaniem fazy żelazowej.

Pierwszy rozdział części literaturowej, zatytułowany „*Wybrane metale ciężkie w środowisku naturalnym*”, zawiera charakterystykę chromu, arsenu, żelaza i miedzi. Autor omawia ich występowanie w środowisku, właściwości chemiczne, formy obecne w roztworach wodnych oraz znaczenie środowiskowe. Przedstawione informacje stanowią podstawę do dalszej analizy procesów sorpcji badanych pierwiastków.

W rozdziale drugim omówiono technologie druku 3D, materiały wykorzystywane do wytwarzania wydruków oraz sposoby modyfikacji ich powierzchni. Przedstawiono technologie Binder Jetting, Material Extrusion, Material Jetting, Powder Bed Fusion, Sheet Lamination, Vat Photopolymerization i Directed Energy Deposition. Scharakteryzowano również metale, polimery, materiały kompozytowe, ceramiczne, ilaste, węgle aktywne i materiały specjalne. W dalszej części omówiono metody trawienia powierzchni, depozycji, szczepienia polimerów oraz zastosowanie struktur drukowanych 3D w procesach oczyszczania wody.

Rozdział trzeci stanowi podsumowanie części literaturowej. Autor przedstawia w nim najważniejsze możliwości wykorzystania technologii druku 3D w procesach oczyszczania wody i ścieków, a także wskazuje znaczenie funkcjonalizacji powierzchni wydrukowanych struktur. Rozdział porządkuje informacje przedstawione we wcześniejszych częściach i prowadzi do określenia obszaru badań własnych.

W rozdziale czwartym, „*Cel i zakres pracy*”, przedstawiono cel naukowy i cel użytkowy rozprawy, sformułowano dwie tezy badawcze oraz opisano kolejne etapy realizacji pracy.

Rozdział piąty, „*Metodyka badań*”, zawiera opis stosowanych odczynników, aparatury oraz materiału wykorzystanego do badań. Przedstawiono sposób przygotowania próbek PLA metodą druku 3D, procedury modyfikacji powierzchni metodą hydrolizy zasadowej i kwasowej, a także zastosowane analizy chemiczne i instrumentalne. Omówiono warunki

badan równowagi i kinetyki sorpcji, procedurę regeneracji materiału oraz sposób prowadzenia doświadczeń z wykorzystaniem rzeczywistych ścieków i próbek środowiskowych. W rozdziale przedstawiono również modele równowagi i kinetyki sorpcji, sposób estymacji ich parametrów oraz schemat całego programu badawczego.

Najobszerniejszą część rozprawy stanowi rozdział szósty, „*Wyniki i dyskusja*”. W pierwszej części przedstawiono wyniki badań dotyczących optymalizacji modyfikacji PLA metodą dwuetapowej hydrolizy zasadowej. Omówiono dobór warunków procesu, opracowanie modeli matematycznych, optymalizację parametrów oraz charakterystykę zmodyfikowanego materiału metodą ATR-FTIR.

W kolejnej części rozdziału zaprezentowano wyniki badań sorpcji Cr(III), Cu(II), Fe(III) i As(V) na PLA po hydrolizie zasadowej. Przedstawiono wpływ rodzaju jonu i odczynu pH, przebieg równowagi i kinetyki sorpcji, wyniki regeneracji materiału oraz jego zastosowanie do oczyszczania rzeczywistych ścieków przemysłowych i próbki środowiskowej. Następnie omówiono optymalizację modyfikacji PLA metodą hydrolizy kwasowej połączonej z osadzaniem fazy żelazowej. Przedstawiono wpływ czasu hydrolizy, stężenia kwasu solnego, liczby cykli osadzania i temperatury suszenia. Wyniki optymalizacji uzupełniono analizą składu powierzchni materiału metodą ED-XRF.

Ostatnia część rozdziału szóstego dotyczy wykorzystania PLA po hydrolizie kwasowej i osadzeniu fazy żelazowej do sorpcji As(III) i As(V). Przedstawiono wyniki badań równowagowych i kinetycznych, modelowanie procesu, porównanie z innymi materiałami sorpcyjnymi oraz zastosowanie opracowanego materiału do oczyszczania rzeczywistych próbek.

Rozdział siódmy zawiera wnioski wynikające z przeprowadzonych badań. Odnoszą się one do skuteczności zastosowanych metod modyfikacji, wpływu warunków procesu na właściwości materiałów, selektywności sorpcji, regeneracji oraz możliwości wykorzystania otrzymanych materiałów do usuwania badanych pierwiastków z roztworów wodnych.

W rozdziale ósmym „*Propozycja dalszych badań*”, Autor przedstawia możliwe kierunki kontynuacji prac. Obejmują one wprowadzanie nowych grup funkcyjnych, zastosowanie dodatkowych faz aktywnych, ocenę wpływu parametrów druku na właściwości materiału, projektowanie bardziej złożonych struktur przestrzennych oraz prowadzenie badań w układach przepływowych. Uwzględniono także skalowanie procesu, ocenę trwałości materiału i jego oddziaływania na środowisko.

Poszczególne rozdziały tworzą spójną całość, a ich układ odpowiada przyjętej koncepcji badawczej. Część literaturowa stanowi podstawę do sformułowania celu i zakresu pracy, natomiast część eksperymentalna przedstawia kolejne etapy opracowania, charakterystyki i oceny właściwości sorpcyjnych modyfikowanych materiałów PLA.

4. Ocena rozprawy i uwagi

4.1. Ocena struktury rozprawy

Rozprawa została podzielona na część literaturową i badawczą, które uzupełniono wprowadzeniem, wnioskami, propozycją dalszych badań oraz bibliografią. Przyjęty układ jest właściwy dla pracy doktorskiej o charakterze eksperymentalnym. Poszczególne części uporządkowano zgodnie z logiką postępowania naukowego: od przedstawienia podstaw

teoretycznych i określenia problemu badawczego, poprzez sformułowanie celu i tez, opis metodyki, prezentację wyników badań i ich interpretację, aż do sformułowania wniosków.

Proporcje między częścią literaturową a badawczą należy uznać za odpowiednie. Część literaturowa stanowi zwięzłe wprowadzenie do podjętej problematyki, natomiast główną część pracy zajmują opis metodyki, prezentacja wyników badań własnych oraz ich dyskusja. Pozytywnie należy ocenić zaprezentowanie wyników badań wraz z ich bezpośrednią interpretacją, co pozwala w sposób przejrzysty przedstawić zależności między warunkami modyfikacji polimeru kwasu mlekowego (PLA), właściwościami otrzymanych materiałów a ich zdolnościami sorpcyjnymi.

Część badawcza została uporządkowana według dwóch zastosowanych sposobów funkcjonalizacji powierzchni PLA. W obu przypadkach zachowano zbliżony schemat opisu obejmujący opracowanie i optymalizację warunków modyfikacji, charakterystykę materiału oraz ocenę jego właściwości sorpcyjnych. Taka konstrukcja zapewnia przejrzystość prezentowanych treści i umożliwia porównanie rezultatów uzyskanych dla obu metod.

Pozytywnie należy ocenić wyodrębnienie części poświęconej dalszym kierunkom badań. Pozwala to oddzielić wnioski wynikające bezpośrednio z przeprowadzonych doświadczeń od zagadnień, które wymagają dalszego rozpoznania. W rozprawie prawidłowo zachowano także następstwo: cel pracy – metodyka – wyniki – wnioski.

Za wartościowy element pracy należy uznać również zamieszczony w podrozdziale 5.5.4 schemat badań zrealizowanych w ramach pracy doktorskiej, ponieważ w sposób przejrzysty porządkuje poszczególne etapy postępowania badawczego i ułatwia czytelnikowi śledzenie toku prowadzonych badań.

Doprecyzowania wymaga natomiast sposób uporządkowania pracy. Podrozdział „Materiał wykorzystany do badań” nie został oznaczony numerem, mimo że stanowi równorzędny element struktury rozdziału pt. „Metodyka badań”. Bibliografię oznaczono jako „część III”, choć właściwsze byłoby zamieszczenie jej jako odrębnego elementu końcowego rozprawy, bez nadawania jej numeru, ponieważ nie stanowi ona osobnej części merytorycznej rozprawy.

Warto również rozważyć doprecyzowanie tytułów niektórych podrozdziałów. Podrozdział 6.3.4 zatytułowano „Podsumowanie modyfikacji PLA metodą hydrolizy zasadowej”, podczas gdy powinien on nosić tytuł „Podsumowanie modyfikacji PLA metodą hydrolizy kwasowej”, ponieważ dotyczy hydrolizy kwasowej połączonej z osadzaniem fazy żelazowej. Tytuł rozdziału 6.4 wydaje się z kolei nadmiernie rozbudowany i zawiera powtórzenie określenia „PLA”.

W kilku miejscach występują ponadto odrębne podrozdziały podsumowujące wyniki bezpośrednio po ich omówieniu, a następnie te same zagadnienia pojawiają się ponownie we wnioskach końcowych. Ograniczenie takich powtórzeń poprawiłoby zwartość rozprawy i zwiększyło przejrzystość wyводу.

Ostatecznie układ pracy oceniam pozytywnie. Konstrukcja rozprawy jest logiczna, a sposób uporządkowania części badawczej umożliwia prześledzenie kolejnych etapów realizacji badań. Wskazane uchybienia dotyczą przede wszystkim numeracji, nazewnictwa i hierarchii nagłówków oraz powtórzeń w partiach podsumowujących. Mają one charakter redakcyjny i nie wpływają na spójność merytoryczną rozprawy.

4.2. Ocena redakcyjna

Rozprawa została przygotowana w sposób zasadniczo przejrzysty. Zastosowano podział na rozdziały i podrozdziały, ciągłą numerację stron, wykaz skrótów i oznaczeń oraz spisy tabel i rysunków. Materiał ilustracyjny i tabelaryczny jest obszerny i został rozmieszczony w częściach pracy, do których bezpośrednio się odnosi. Układ graficzny umożliwia śledzenie kolejnych etapów badań oraz analizę przedstawionych wyników.

Praca wymaga jednak starannej korekty językowej i redakcyjnej. W tekście występują liczne błędy składniowe, fleksyjne, interpunkcyjne i literowe, a także zdania o nieprawidłowej lub niepełnej budowie. Przykładami są sformułowania: „XX wieki” zamiast „XX wieku”, „Bioabsorpcja Cr(III) [...] jest ograniczono” zamiast „jest ograniczona”, „w wodach powierzchniowy” zamiast „w wodach powierzchniowych”, „Miedź występuje w środowisku wodny” zamiast „w środowisku wodnym” oraz „Zaletami tej techniki jest” zamiast „Zaletami tej techniki są”. W pracy występują również literówki, m.in. „wydrzyków” zamiast „wydruków”, „szło bioaktywne” zamiast „szkło bioaktywne” i „materaiłu” zamiast „materiału”, a także błędnie zapisane angielskie nazwy technologii, takie jak „Laminated Object Manufactourin”, „Ultrasound Additive Manufactouring” oraz „Laser Enineered Net Shaping”. Zauważono ponadto niepełne zdania, np. „Próbki o stężeniu metali powyżej mg/dm³ uprzednio rozcieńczano...”, w którym pominięto wartość liczbową, oraz nieprawidłowe sformułowania zamieszczone w streszczeniu, takie jak „heterogeniczni charakter powierzchni” i „dopasowanie do modeli matematyczny”. Wskazane przykłady potwierdzają konieczność przeprowadzenia kompleksowej korekty językowej, stylistycznej i redakcyjnej całego tekstu.

W tekście występują także rozbieżności pomiędzy odwołaniami a rzeczywistą numeracją tabel i rysunków. Przykładowo w opisie oznaczeń ICP-OES Autor odsyła do tabel 4 i 5, podczas gdy zestawienie linii analitycznych zamieszczono jako tabelę 1.

Ujednolicenia wymaga sposób zapisu jednostek, symboli i wzorów chemicznych. W pracy stosowane są między innymi zapisy „mg/dm³”, „cm⁻¹” i „Fe₂O₃” bez indeksów górnych lub dolnych.

Niejednolity jest także zapis nazw związków chemicznych, oznaczeń metod badawczych, skrótów oraz wartości pH. Wskazane byłoby przyjęcie jednego sposobu zapisu zgodnego z zasadami stosowanymi w opracowaniach naukowych.

Korekty wymagają również podpisy tabel i rysunków oraz ich spisy. Występują w nich błędy literowe, gramatyczne i terminologiczne, np. „materaiłu”, „Freudnlicha” oraz „na powierzchnia materiału”.

W pracy stosowane są określenia „centralny plan kompozytowy” oraz „centralny plan kompozycyjny”. Dla zachowania spójności terminologicznej warto ujednolicić nazewnictwo i konsekwentnie stosować określenie „centralny plan kompozycyjny” (ang. *Central Composite Design*, CCD).

Bibliografia jest obszerna i dobrze związana z tematyką rozprawy. Wymaga jedynie ujednolicenia zapisu poszczególnych pozycji oraz uzupełnienia brakujących danych bibliograficznych.

Pod względem redakcyjnym rozprawa jest czytelna, wymaga jednak starannej korekty językowej, stylistycznej, terminologicznej i technicznej. Należy podkreślić, że wskazane uchybienia nie umniejszają zasadniczej wartości naukowej pracy mgr. inż. Dawida Kramskiego, która stanowi wartościowy wkład w rozwój dyscypliny inżynieria chemiczna. Ich

usunięcie pozwoli natomiast w pełni wyeksponować walory rozprawy, dlatego przed jej opublikowaniem zalecam przeprowadzenie dokładnej korekty redakcyjnej całego tekstu.

4.3. Ocena merytoryczna

Moim zdaniem tematyka podjęta przez Doktoranta łączy zagadnienia z zakresu inżynierii chemicznej, chemii powierzchni, technologii polimerów, druku 3D oraz procesów oczyszczania wody i ścieków. Praca ma charakter zarówno poznawczy, jak i aplikacyjny, a jej zakres odpowiada problematyce właściwej dla dyscypliny inżynieria chemiczna.

Podjęta w rozprawie problematyka jest ważna i aktualna ze względu na potrzebę opracowywania nowych materiałów umożliwiających skuteczne usuwanie pierwiastków potencjalnie toksycznych z wód i ścieków. Istotnym aspektem pracy jest połączenie tego zagadnienia z możliwościami technologii druku 3D, pozwalającej na projektowanie struktur o kontrolowanej geometrii i właściwościach fizykochemicznych oraz na ich dalszą funkcjonalizację w celu nadania określonych właściwości sorpcyjnych. Podjęty problem badawczy należy zatem uznać za uzasadniony zarówno z naukowego, jak i praktycznego punktu widzenia.

Na pozytywną ocenę zasługuje właściwe rozpoznanie luki badawczej. Autor wskazuje na ograniczoną liczbę badań dotyczących chemicznej funkcjonalizacji polimerowych wydruków 3D w kierunku sorpcji zarówno kationowych, jak i anionowych form pierwiastków, a także optymalizacji wieloczynnikowych procesów modyfikacji oraz modelowania procesów sorpcji zachodzących na tego rodzaju materiałach. Przyjęty kierunek badań stanowi logiczną odpowiedź na wskazane ograniczenia aktualnego stanu wiedzy.

Do najważniejszych osiągnięć rozprawy zaliczam opracowanie dwóch odmiennych sposobów funkcjonalizacji powierzchni PLA. Pierwsza strategia opierała się na dwuetapowej hydrolizie zasadowej i była ukierunkowana na uzyskanie materiału wykazującego powinowactwo do kationów Cr(III), Cu(II) i Fe(III). Druga obejmowała hydrolizę kwasową oraz osadzanie na powierzchni PLA fazy zawierającej żelazo, określanej przez Autora jako tlenek żelaza(III), w celu zwiększenia powinowactwa materiału do As(III) i As(V). Tak zaplanowany program pozostaje zgodny z zasadniczym celem pracy i przyjętymi тезami.

Za szczególnie wartościowy należy uznać sposób, w jaki Autor powiązał obie strategie modyfikacji powierzchni PLA. Wyniki uzyskane dla PLA po hydrolizie zasadowej wykazały skuteczne wiązanie badanych kationów, przy jednocześnie niewielkiej zdolności do sorpcji anionowej formy As(V). Wynik ten został wykorzystany jako przesłanka do opracowania drugiego sposobu funkcjonalizacji powierzchni, ukierunkowanego na sorpcję arsenu poprzez wprowadzenie fazy żelazowej. Takie podejście świadczy o konsekwentnym prowadzeniu badań i właściwym wykorzystywaniu uzyskanych wyników do projektowania kolejnych etapów eksperymentalnych.

Istotnym walorem rozprawy jest zastosowanie statystycznego planowania doświadczeń i modelowania matematycznego do optymalizacji procesów modyfikacji PLA. Pozwoliło to na ocenę wpływu poszczególnych parametrów procesowych oraz ich wzajemnych oddziaływań, a następnie na wyznaczenie warunków korzystnych z punktu widzenia oczekiwanych właściwości materiału. Szczególnie wartościowe było zastosowanie w przypadku hydrolizy zasadowej optymalizacji wielokryterialnej, obejmującej jednoczesną maksymalizację zawartości grup karboksylowych i minimalizację ubytku masy materiału. Warunki wyznaczone

na podstawie modeli poddano następnie weryfikacji doświadczalnej. Zastosowanie metod statystycznych stanowi mocną stronę pracy i potwierdza umiejętność Doktoranta w zakresie racjonalnego planowania i optymalizacji eksperymentów.

Wartościowym elementem pracy jest również właściwy dobór metod zastosowanych do charakterystyki materiałów oraz oceny przebiegu procesów sorpcji. W pracy wykorzystano m.in. ATR-FTIR, ED-XRF, spektrofotometrię UV-Vis z zastosowaniem błękitu toluidynowego, pomiary pH oraz ICP-OES, co umożliwiło ocenę zmian właściwości powierzchni PLA, skuteczności jego funkcjonalizacji i efektywności usuwania badanych pierwiastków. Zastosowane metody pozwoliły uzyskać komplementarny zestaw informacji niezbędnych do realizacji zasadniczego celu pracy. Pewnym ograniczeniem pozostaje natomiast identyfikacja chemiczna i fazowa warstwy zawierającej żelazo, co wymagałoby zastosowania dodatkowych metod badawczych i stanowi jedno z zagadnień wskazanych przeze mnie do dalszej dyskusji.

Wysoko oceniam kompleksowość badań właściwości sorpcyjnych otrzymanych materiałów. Obejmowały one badania równowagi i kinetyki sorpcji, ocenę wpływu pH oraz modelowanie matematyczne. Szczególnie istotne było uwzględnienie odczynu roztworu jako parametru wpływającego zarówno na stan powierzchni sorbentu, jak i specjację badanych pierwiastków. Zastosowanie kilku modeli równowagowych i kinetycznych umożliwiło porównawczą ocenę ich przydatności do opisu badanych układów. Wartością pracy jest również odniesienie wyników własnych do danych literaturowych dotyczących innych materiałów sorpcyjnych, co pozwala właściwie ocenić potencjał aplikacyjny opracowanych materiałów.

Za ważny element rozprawy należy uznać badania regeneracji i możliwości wielokrotnego wykorzystania materiału po hydrolizie zasadowej. Po 50 cyklach sorpcji i desorpcji materiał zachował 87,2% początkowej pojemności sorpcyjnej względem Cr(III), 88,5% względem Cu(II) oraz 91,2% względem Fe(III). W przypadku As(V) spadek zdolności sorpcyjnej był większy i po 50 cyklach materiał zachowywał 71,3% wartości początkowej. Wyniki te dostarczają istotnych informacji o trwałości funkcjonalnej materiału w warunkach przeprowadzonych doświadczeń i są ważne z punktu widzenia możliwości jego ponownego wykorzystania.

Istotnym osiągnięciem rozprawy jest uzyskanie materiału o wyraźnie zwiększonym powinowactwie do arsenu. Dla PLA po hydrolizie kwasowej i osadzeniu fazy zawierającej żelazo maksymalne pojemności sorpcyjne wyznaczone na podstawie modelu Sipsa wyniosły 12,56 mg/g dla As(III) oraz 11,55 mg/g dla As(V). Uzyskane wyniki wskazują, że zastosowana modyfikacja skutecznie zmieniła charakter powierzchni PLA i nadała materiałowi właściwości umożliwiające sorpcję obu badanych form arsenu.

Na szczególne podkreślenie zasługuje przeprowadzenie badań nie tylko w roztworach modelowych, ale również z wykorzystaniem rzeczywistych ścieków przemysłowych i próbki środowiskowej. Pozwoliło to na wstępną ocenę działania materiałów w roztworach o złożonym składzie i w obecności jonów konkurencyjnych. Szczególnie obiecujące wyniki uzyskano dla usuwania arsenu z odcieku arsenowego przy zastosowaniu materiału zawierającego fazę żelazową. Badania te stanowią ważne uzupełnienie doświadczeń prowadzonych w układach modelowych i zwiększają aplikacyjne znaczenie rozprawy.

Za mocną stroną pracy należy uznać także połączenie badań materiałowych z analizą procesową. Autor nie ograniczył się do wykazania zmian chemicznych na powierzchni PLA, lecz podjął próbę powiązania funkcjonalizacji materiału z jego zachowaniem sorpcyjnym, wpływem warunków prowadzenia procesu, możliwością regeneracji oraz efektywnością działania w bardziej złożonych matrycach. Dzięki temu praca nie ma charakteru wyłącznie materiałowego, ale wyraźnie wpisuje się w problematykę inżynierii procesów separacyjnych.

W kontekście potencjalnego zastosowania praktycznego warto podkreślić, że przedstawione wyniki stanowią ważny etap w rozwoju opracowanego materiału sorpcyjnego. Badania przeprowadzono z wykorzystaniem płytek PLA o zwartej strukturze i 100% wypełnieniu, a doświadczenia sorpcyjne realizowano w układach nieprzepływowych. Naturalnym kierunkiem dalszych prac byłoby zatem rozszerzenie badań o ocenę działania rzeczywistego modułu filtracyjnego, charakterystykę warunków przepływu oraz analizę wpływu modyfikacji i wielokrotnej regeneracji na właściwości mechaniczne wydruków. Uzyskane wyniki stanowią dobrą podstawę do dalszego projektowania i optymalizacji struktur filtracyjnych. Autor dostrzega te możliwości, wskazując w propozycji dalszych badań potrzebę prowadzenia eksperymentów przepływowych, optymalizacji geometrii oraz skalowania procesu.

Przedstawione wyniki pozwalają stwierdzić, że zasadniczy cel naukowy pracy został osiągnięty, a przyjęte tezy znalazły potwierdzenie w uzyskanych wynikach. Doktorant wykazał, że odpowiednio prowadzona modyfikacja chemiczna powierzchni drukowanego PLA umożliwia istotną zmianę jego właściwości sorpcyjnych i dostosowanie charakteru powierzchni do usuwania określonych form badanych pierwiastków. Do oryginalnych elementów rozprawy należy zaliczyć przede wszystkim opracowanie dwóch odmiennych i wzajemnie uzupełniających się strategii funkcjonalizacji PLA, ich optymalizację z wykorzystaniem statystycznego planowania doświadczeń i modelowania matematycznego, doświadczalną weryfikację wyznaczonych warunków oraz kompleksową ocenę właściwości sorpcyjnych otrzymanych materiałów.

Całość rozprawy oceniam pozytywnie pod względem merytorycznym. Praca świadczy o umiejętności Doktoranta w zakresie formułowania i rozwiązywania problemów badawczych, właściwego planowania eksperymentów, doboru i stosowania metod analitycznych, wykorzystania modelowania matematycznego i metod statystycznych oraz krytycznej interpretacji uzyskanych wyników. Uzyskane rezultaty stanowią wartościowy i oryginalny wkład w rozwój badań nad funkcjonalizacją materiałów polimerowych wytwarzanych technikami druku 3D oraz ich potencjalnym wykorzystaniem w procesach sorpcyjnego usuwania zanieczyszczeń z wód i ścieków.

4.4. Uwagi szczegółowe i pytania do Doktoranta

Po analizie treści przedstawionej do recenzji rozprawy pod względem merytorycznym nasuwa mi się kilka uwag, do których proszę Doktoranta o odniesienie się podczas publicznej obrony. Kwestie te traktuję jednak jako naturalne ograniczenia przeprowadzonych badań oraz podstawę do dalszej dyskusji naukowej, a nie jako zastrzeżenia podważające zasadniczą wartość rozprawy:

1. Na s. 106 Autor stwierdza, że obecność charakterystycznych linii $\text{FeK}\alpha$ i $\text{FeK}\beta$ w widmach ED-XRF jednoznacznie potwierdza obecność Fe_2O_3 oraz jego trwałe zakotwiczenie na

powierzchni PLA. Wydaje się jednak, że sformułowanie to wymaga pewnego doprecyzowania, ponieważ metoda ED-XRF pozwala potwierdzić obecność żelaza, natomiast nie umożliwia jednoznacznej identyfikacji jego formy fazowej jako Fe_2O_3 . Na jakiej podstawie przyjęto, że faza zawierająca żelazo osadzona na powierzchni PLA występuje właśnie w postaci Fe_2O_3 ? Czy rozważano zastosowanie dodatkowej metody badawczej, która pozwoliłaby jednoznacznie potwierdzić jej skład fazowy?

2. Na stronie 117 dysertacji Autor zwraca uwagę na możliwość wymywania żelaza z powierzchni modyfikowanego PLA podczas kontaktu z rzeczywistymi ściekami przemysłowymi, co znajduje odzwierciedlenie we wzroście stężenia Fe w roztworze po procesie sorpcji (Tab. 28). Zjawisko to Autor wiąże z wysokim stopniem mineralizacji badanej matrycy. Proszę o szersze wyjaśnienie, co Autor rozumie pod pojęciem wysokiego stopnia mineralizacji badanej matrycy oraz w jaki sposób jej skład może wpływać na stabilność warstwy zawierającej żelazo? Jak Doktorant interpretuje obserwowany wzrost stężenia Fe w roztworze po kontakcie z modyfikowanym PLA, zwłaszcza w kontekście wcześniejszego stwierdzenia o trwałym zakotwiczeniu fazy zawierającej żelazo na powierzchni materiału?
3. W opisie wyników dotyczących odcieku arsenowego zauważalna jest rozbieżność pomiędzy danymi przedstawionymi w tabeli 17 a ich interpretacją w tekście. Zmiana stężenia As z 2,871 do 2,325 mg/dm^3 odpowiada usunięciu około 19%, co również podano w tabeli. Tymczasem w dalszej części tekstu, w opisie wyników na str. 92 wskazano efektywność usuwania arsenu wynoszącą 80,66% i 80,98%. Proszę Doktoranta o wyjaśnienie tej rozbieżności i wskazanie prawidłowej wartości efektywności usuwania As.
4. Czy analizowano koszty wytworzenia i funkcjonalizacji materiału PLA oraz jego konkurencyjność ekonomiczną w porównaniu z innymi sorbentami?
5. Izotermy sorpcji wyznaczono dla stężeń początkowych w zakresie 0,5–500 mg/dm^3 , co umożliwiło określenie pełnego przebiegu izoterm oraz maksymalnej pojemności sorpcyjnej materiału. Jednocześnie w analizowanych rzeczywistych ściekach stężenia niektórych pierwiastków, np. Cr i Cu, były niższe od dolnej granicy tego zakresu. W jakim stopniu, zdaniem Doktoranta, uzyskane modele mogą być wykorzystane do przewidywania skuteczności materiału przy niskich stężeniach zanieczyszczeń, typowych dla rzeczywistych wód i części ścieków?
6. Jakie dodatkowe badania, według Doktoranta, należałoby przeprowadzić przed zastosowaniem opracowanego materiału w rzeczywistym filtrze sorpcyjnym? W szczególności, w jaki sposób należałoby zweryfikować jego skuteczność w układzie przepływowym, trwałość chemiczną i mechaniczną podczas długotrwałej pracy oraz skuteczność wielokrotnej regeneracji w warunkach przepływowych, a w przypadku materiału zawierającego fazę żelazową również stabilność tej fazy podczas kolejnych cykli użytkowania?
7. Regenerację materiału prowadzono z wykorzystaniem roztworu HCl, do którego podczas desorpcji przechodziły wcześniej związane pierwiastki. Badania obejmowały 50 kolejnych cykli sorpcji i desorpcji. Jak, zdaniem Doktoranta, należałoby zagospodarować powstający kwaśny roztwór poregeneracyjny zawierający zatężone zanieczyszczenia? Czy w ocenie efektywności środowiskowej całego procesu należy uwzględnić fakt, że regeneracja,

ograniczając zużycie sorbentu prowadzi jednocześnie do powstania zateżonego strumienia ciekłego wymagającego dalszego oczyszczania lub odzysku zawartych w nim pierwiastków?

8. W pracy zastosowano stałe parametry druku: temperaturę dyszy 210°C, temperaturę stołu 60°C, prędkość 40 mm/s i wysokość warstwy 0,08 mm. Czy, zdaniem Doktoranta, zmiana tych parametrów druku mogłaby wpływać na podatność powierzchni PLA na zastosowaną modyfikację chemiczną, a w konsekwencji na jego właściwości sorpcyjne?
9. Czy w przypadku materiałów sorpcyjnych wytwarzanych metodą druku 3D zasadne byłoby, obok pojemności sorpcyjnej wyrażonej w mg/g, odnoszenie ilości zaadsorbowanej substancji również do dostępnej powierzchni wydruku? W jaki sposób zmiana geometrii materiału mogłaby wpływać na interpretację jego właściwości sorpcyjnych?

5. Wnioski

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr. inż. Dawida Jakuba Kramskiego pt. **„Funkcjonalizacja materiałów drukowanych 3D z PLA do usuwania metali ciężkich”**, przygotowana pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Jolanty Warchoń, stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego dotyczącego chemicznej funkcyjnalizacji powierzchni materiałów polimerowych wytwarzanych metodą druku 3D.

Doktorant wykazał się odpowiednią wiedzą teoretyczną z zakresu inżynierii chemicznej, procesów sorpcyjnych, technologii polimerów oraz druku 3D. Właściwie określił problem badawczy, zaplanował i przeprowadził obszerny program badań eksperymentalnych, a także zastosował metody planowania doświadczeń i modelowania matematycznego. Opracował dwie uzupełniające się metody funkcyjnalizacji powierzchni polimeru kwasu mlekowego (PLA), umożliwiające uzyskanie materiałów przeznaczonych do usuwania wybranych kationów metali oraz arsenu. Zakres badań obejmował również ocenę możliwości regeneracji materiałów i ich zastosowania do oczyszczania rzeczywistych próbek środowiskowych.

Za najważniejsze osiągnięcie rozprawy uznaję opracowanie i optymalizację dwóch odmiennych sposobów modyfikacji powierzchni wydrukowanych elementów PLA, pozwalających na dostosowanie ich właściwości sorpcyjnych do charakteru usuwanych zanieczyszczeń. Przedstawione wyniki poszerzają stan wiedzy dotyczący funkcyjnalizacji materiałów drukowanych 3D oraz stanowią podstawę do dalszych badań nad przestrzennymi modułami sorpcyjnymi pracującymi w warunkach przepływowych.

Sposób zaplanowania i przeprowadzenia badań, analiza uzyskanych wyników oraz sformułowane wnioski świadczą o dojrzałości naukowej Doktoranta, jego znajomości metod badawczych właściwych dla dyscypliny inżynieria chemiczna oraz przygotowaniu do samodzielnego prowadzenia działalności naukowej.

6. Konkluzja recenzji

W mojej ocenie rozprawa doktorska mgr. inż. Dawida Jakuba Kramskiego pt. **„Funkcjonalizacja materiałów drukowanych 3D z PLA do usuwania metali ciężkich”** spełnia wymagania określone w art. 187 ust. 1 i 2 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce. Rozprawa prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną Doktoranta w dyscyplinie inżynieria chemiczna, potwierdza jego umiejętność samodzielnego prowadzenia

pracy naukowej, a jej przedmiot stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego. W związku z powyższym wnoszę o dopuszczenie mgr. inż. Dawida Jakuba Kramskiego do publicznej obrony rozprawy doktorskiej w dyscyplinie inżynieria chemiczna.

Z poważaniem

The icon depicts a document with a folded top-right corner and a stylized signature in the center.

PODPIS ZAUFANY
MAŁGORZATA
FRANUS
17.08.2026 22:37:56 GMT+0200
Dokument podpisany elektronicznie
podpisem zaufanym