

# Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej

POLITECHNIKA WARSZAWSKA

dr hab. inż. Paweł Sobieszuk  
profesor uczelni  
Politechnika Warszawska  
Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej

Warszawa, 13 marca 2023 r.

## RECENZJA

**rozprawy doktorskiej magister Marty Kalbarczyk**

**pt. „Otrzymywanie fosforanów wapnia z wykorzystaniem odpadów rolniczych”**

*Promotor: dr hab. Aleksandra Szczeń, prof. UMCS*

Podstawą oceny jest pismo Dyrektora Instytutu Nauk Chemicznych Wydziału Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie prof. dr hab. Małgorzaty Grabarczyk z dnia 08.02.2023 z prośbą o opracowanie recenzji wyżej wymienionej rozprawy doktorskiej.

Głównym celem prowadzonych badań była konwersja odpadów rolniczych w postaci skorupki jaj ptasich w materiały biozgodne zbudowane na bazie fosforanów wapnia. Fosforany wapnia są szeroką grupą związków, które mogą znaleźć zastosowanie w medycynie jako systemy dostarczania leków i rusztowania do naprawy kości, w stomatologii jako składniki past do zębów wspomagające remineralizację szkliwa, jak również w ochronie środowiska w postaci adsorbentów do oczyszczania wód. Są to tylko główne kierunki zastosowań fosforanów wapnia, a ich obecny potencjał jest duży i zapewne będzie wzrastał. Z tych powodów tematyka podjęta w ocenianej rozprawie doktorskiej jest istotna dla rozwoju różnych dziedzin nauki i gospodarki. Należy jednak pamiętać, że badania nad otrzymywaniem fosforanów wapnia są prowadzone od lat. Oczywiście związane jest to z próbami otrzymywania mieszaniny lub czystych form fosforanów wapnia oraz z projektowaniem właściwości otrzymywanych cząstek. Doktorantka natomiast wykorzystała znakomity pomysł użycia skorupki jaj ptasich jako źródła wapnia i zaproponowała technologię, która nie wymaga ich prażenia. Dzięki takiemu rozwiązaniu zastosowanie surowych, nieprażonych skorupki jaj oraz obniżenie temperatury syntezy i suszenia otrzymanego produktu wpisuje się w założenia zielonej chemii i znacznie obniża koszty produkcji. W pracy przedstawiono bardzo szeroki i zróżnicowany program



badawczy, który został w przemyślany sposób w pełni zrealizowany. Sformułowane wnioski stanowią oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, jakim jest wykorzystanie skorupki jaj ptasich jako źródło wapnia w syntezie różnych form fosforanów wapnia. Na podstawie tego stwierdzam, że rozprawa doktorska spełnia warunki określone w §13. Regulaminu przeprowadzania postępowania w sprawie nadania stopnia doktora w UMCS w Lublinie.

Rozprawa doktorska mgr Marty Kalbarczyk pt. „Otrzymywanie fosforanów wapnia z wykorzystaniem odpadów rolniczych” napisana jest w języku polskim i została wykonana pod kierunkiem dr hab. Aleksandry Szcześ, prof. UMCS. Rozprawa doktorska nie jest cyklem publikacji, zatem Uchwała nr 3.3.II/2019 Rady Instytutu Nauk Chemicznych UMCS w Lublinie z dnia 16.12.2019 w tym przypadku nie ma zastosowania. Układ rozprawy doktorskiej jest typowy, zamieszczono streszczenia w języku polskim i angielskim. Na stronach 8-9 przedstawiono Wykaz Stosowanych Skrótów i Symboli (tak brzmi nagłówek), niestety wykazu symboli stosowanych w równaniach nie zamieszczono nigdzie w pracy. W Rozdziale 1 jasno przedstawiono i sformułowano cel i zakres pracy. Rozdział 2 jest charakterystyką fosforanów wapnia, Rozdział 3 zawiera opis stosowanych technik analitycznych. Chcę tu podkreślić, że Rozdział 3 jest bardzo istotny, gdyż Doktorantka stosowała nowoczesne i skomplikowane techniki analityczne. Rozdział 4 zawiera opis metodyki prowadzonych badań. Następnie w Rozdziale 5 strony 48-103 poświęcono na opis wyników przeprowadzonych badań, bardzo trafne jest, że każda opisana seria badań kończy się krótkimi i zwięzłymi wnioskami, które ostatecznie zostały zebrane i przedstawione razem na stronach 104-107. W pracy zacytowano 172 pozycje literaturowe. Ich dobór jest trafny, a dyskusja, jaką przeprowadzono podczas krytycznej analizy uzyskanych wyników, oparta jest w sposób interesujący na danych zawartych w zacytowanych pozycjach. Całość rozprawy kończy opis dorobku naukowego Doktorantki. Wobec powyższego stwierdzam, że forma rozprawy doktorskiej jest poprawna i spełnia warunki określone w §14. Regulaminu przeprowadzania postępowania w sprawie nadania stopnia doktora w UMCS w Lublinie.

Omówienie szczegółowe przedstawionych wyników badań.

W Rozdziale 5 mgr Marta Kalbarczyk przedstawiła wyniki prac badawczych, które zostały podzielone na 5 części.

W Rozdziale 5.1 opisano otrzymywanie fosforanów wapnia poprzez mokrą precypitację. Źródłem fosforu był wodorooortofosforan sodu, źródłem wapnia były roztworzone w kwasie azotowym skorupki jaj kurzych. Okazało się, że otrzymano proszek składający się z hydroksyapatytu (HAP) i  $\beta$ -fosforanu trójwapniowego ( $\beta$ -TCP). Dzięki analizie SEM określono morfologię proszków. Otrzymana mieszanina HAP i  $\beta$ -TCM wykazała właściwości



sorpcyjne jonów miedzi wg kinetyki Langmuira. Wybrano optymalną temperaturę adsorpcji. Doktorantka stwierdziła słusznie, że wyniki te są obiecujące przy zastosowaniu otrzymanych proszków do usuwania metali ciężkich z roztworów wodnych. W następnym kroku (Rozdział 5.2) zamiast mieszania zawiesiny, otrzymany produkt poddano działaniu mikrofal. Spowodowało to, że w produkcie pojawił się bruszyt jako trzecia forma fosforanu wapnia niezależnie od czasu ekspozycji na mikrofales, chociaż zawartość bruszytu malała ze wzrostem tego czasu. Dla czasu ekspozycji na mikrofales wynoszącego 15 minut badano wpływ temperatury i pH mieszaniny reakcyjnej na skład proszków i stwierdzono możliwość kontroli zawartości bruszytu. W tej części pracy zmierzono również wielkość porów i powierzchnię właściwą proszków, które nie zmieniały się znacząco w porównaniu do materiału uzyskanego bez ekspozycji mikrofal. W Rozdziale 5.3 opisano otrzymywanie fosforanów wapnia w zależności od pH początkowego, nie stosowano mikrofal. Zauważono, że wartość pH silnie wpływa na otrzymywanie różnych form fosforanów wapnia oraz kształt otrzymanych cząstek. W moim odczuciu najważniejszym elementem tego rozdziału są badania uwalniania jonów wapniowych w roztworze soli fizjologicznej i w roztworze sztucznej śliny. Na ich podstawie Doktorantka słusznie wskazała na potencjalne wykorzystanie otrzymanych materiałów jako składników past do zębów wspomagających remineralizację szkliwa. Kolejny rozdział (Rozdział 5.4) znakomicie rozszerza tematykę przedstawionych badań o zastosowanie skorupki jaj pochodzących od różnych gatunków ptaków, tj. przepiórek, kaczek, gołębi i oczywiście, jak i opisywanych wcześniej, kur. W badaniach również stosowano skorupki z lub bez błony pergaminowej. W tym przypadku również przeprowadzono bardzo wnikliwą analizę otrzymywanych proszków obejmującą pomiar termogravimetryczny, technikę ICP-OES oraz typowe dla analizy proszków metody FTIR, SEM i XRD. Profile uwalniania jonów wapniowych zostały wyznaczone w roztworze PBS. Wnioski przedstawione w tym rozdziale są ważne, gdyż wyniki nie są zawężone jedynie do stosowania jako źródła wapnia skorupki jak kurzych. Ponadto przedstawienie wyników dla skorupki bez usuniętej błony pergaminowej jest istotne z punktu widzenia projektowania potencjalnej technologii otrzymywania fosforanów wapnia z odpadów rolniczych. W Rozdziale 5.5 przedstawiono jak domieszkowanie jonami cynku wpływa na właściwości otrzymywanych fosforanów wapnia. Stwierdzono znaczący wpływ ilości jonów cynku na właściwości otrzymywanych proszków. Metal ten został wybrany ze względu na właściwości antybakteryjne i w dalszym kroku przedstawiono część biologiczną pracy, w której hodowano dwa szczepy bakteryjne (*Escherichia coli* i *Staphylococcus aureus*) w bezpośrednim kontakcie z otrzymanymi proszkami. Natomiast wykorzystując preosteoblasty MC3T3-E1 wykonano pomiary żywotności. Przedstawione wyniki są bardzo istotne,

zwłaszcza, że zapewne nakładają się tu dwa efekty tzn. cynk posiada właściwości bakteriobójcze, a dodatkowo wprowadzenie jonów cynku do proszków wpływa na strukturę proszku, która też może wywoływać efekt biologiczny.

Ostatecznie cykl badań zamyka część poświęcona właściwościom sorpcyjnym otrzymanych fosforanów wapnia poprzez badanie szybkości adsorpcji jonów miedzi, kadmu i niklu, a także wyznaczenie odpowiednich izoterm adsorpcji. Ponadto określono szybkość desorpcji wyżej wymienionych jonów. Pozwoliło to Doktorantce na poprawne stwierdzenie, że otrzymane proszki mogą mieć zastosowanie w usuwaniu jonów metali ze ścieków, a jednocześnie w rolnictwie jako źródło nie tylko jonów wapnia i fosforu, ale też innych makroelementów.

Jak przedstawiono wyżej w rozprawie doktorskiej uzyskano bardzo wiele niezwykle interesujących, różnorodnych i oryginalnych wyników i obserwacji. Bardzo mocną stroną badań jest użyty bogaty i nowoczesny aparat analityczny, który pozwolił na wyciągnięcie wielu cennych wniosków. Tym bardziej, że bogaty plan badawczy pozwolił na dostarczenie wielu istotnych spostrzeżeń, co jest niezwykle cennym przyczynkiem do projektowania technologii wykorzystania skorupki jaj ptasich. Doktorantka połączyła elementy różnych warunków syntezy z potencjalnym wykorzystaniem otrzymanego produktu, co znakomicie ułatwia dobór warunków procesu w projektowaniu technologii pod kontem konkretnego zastosowania otrzymanych różnych form fosforanów wapnia. Ten praktyczny aspekt rozprawy doktorskiej jest niezwykle istotny. W trakcie lektury zauważono jednak pewną liczbę błędów stylistycznych i nieścisłości, które utrudniały klarowny odbiór rozprawy doktorskiej. Najważniejsze z nich wymieniam poniżej:

- Str. 19 i 21, co oznacza określenie „nanocząsteczkowy, nanocząsteczki”?
- Str. 20, co Doktorantka rozumie jako „wielkość kryształów”?
- Str. 48, jest napisane, że zastosowano 0,3 M kwas azotowy, natomiast we wszystkich schematach syntez (Rys. 5.1; 5.8; 5.13; 5.19; 5.26) jest napisane 1 M HNO<sub>3</sub>.
- Str. 52, co oznacza stwierdzenie „pH równowagowego”?
- Str. 61, pierwsze zdanie rozdziału 5.3 brzmi: „W kolejnym etapie badań postanowiono dodatkowo obniżyć temperaturę mieszania zawiesiny z 60 do 50°C oraz temperaturę starzenia osadu ze 100 do 50°C”. Tymczasem na Rys. 5.13 podano temperaturę mieszania 25°C, natomiast proces starzenia osadu we wcześniejszych badaniach był prowadzony w temperaturze 60°C (Rys. 5.1) lub 50°C (Rys. 5.8). Jest to niespójne.
- Str. 70, pierwsze zdanie wniosków napisane kursywą wymaga przeredagowania.



- Str. 81, Doktorantka napisała: „Materiał o największej zawartości cynku (20% Zn) był bardzo twardy i zbity co uniemożliwiało wykonanie analizy.” Natomiast na Rys. 5.27 jest przedstawione widmo FTIR dla 20% zawartości cynku.
- Tabela 5.4. Czy przedstawiono również wyniki dla dopasowania modelu kinetyki pseudo-pierwszego rzędu, jak to jest w opisie tabeli?
- Str. 99, Doktorantka napisała o parametrze  $K_L$ , który nie występuje w Tabeli 5.5
- Rys. 5.42. Co oznacza symbol  $\epsilon_{r\acute{o}w}$  w tytule osi rzędnych?

Lektura rozprawy doktorskiej nasunęła także kilka uwag, które nie umniejszają wartości ocenianej rozprawy doktorskiej, a mają przyczynek do dyskusji podczas publicznej obrony:

- Na str. 53 podano wartość  $q_e$ . Wielkość ta nie występuje wcześniej.
- Na str. 54 Doktorantka przedstawiła wartości parametrów izotermy Langmuira. Niestety wielkość  $K_L$  nie występuje we wzorze (3).
- Na str. 56 Doktorantka napisała: „Materiał otrzymywany bez stosowania mikrofal zawiera pasma charakterystyczne dla  $\beta$ -TCP”. Czy to oznacza, że w tym przypadku nie było etapu mieszania mieszaniny, a po syntezie od razu rozpoczynano proces starzenia zawiesiny?
- Na Rys. 5.16 początkowe stężenie jonów wapnia nie jest znacząco wyższe w sztucznej ślinie niż w soli fizjologicznej. Doktorantka podaje natomiast na str. 67, że użyta do badań sztuczna ślina zawierała 1,5 mM jonów  $Ca^{2+}$ . Jak to wyjaśnić?
- Dlaczego w przypadku desorpcji innych jonów niż wapń (str 79) tym razem zastosowano bufor PBS?
- W Tabeli 5.2 przedstawiono bardzo dużą wartość objętości mikroporów w proszku zawierającym 5% cynku. Proszę o komentarz.
- W badaniach biologicznych określono różnice statystyczne między próbkami. Jakie testy post-hoc były stosowane?

Przedstawione w recenzji uwagi mają charakter dyskusyjny bądź porządkowy i w żaden sposób nie obniżają wartości poznawczej recenzowanej rozprawy.

#### Wniosek końcowy

Mgr Marta Kalbarczyk w pełni zrealizowała zamierzony cel badawczy, czyli wykonała i przedstawiła badania konwersji odpadów rolniczych w postaci skorupki jaj ptasich w biomateriały na bazie fosforanów wapnia, które mogą znaleźć zastosowanie w medycynie jako

systemy dostarczania leków i rusztowania do naprawy kości, w stomatologii jako składniki past do zębów wspomagające remineralizację szkliwa, w ochronie środowiska adsorbenty do oczyszczania wód oraz rolnictwie jako nawozy o niewielkim wpływie na środowisko. Należy stwierdzić, że Doktorantka wykazała się niezbędną wiedzą i umiejętnościami samodzielnego rozwiązywania postawionych przed Nią problemów badawczych oraz poprawnego formułowania wniosków i krytycznego spojrzenia na uzyskiwane rezultaty.

Recenzowana rozprawa doktorska posiada wiele elementów nowości naukowej i zdecydowanie poszerza wiedzę dotyczącą otrzymywania różnych form fosforanów wapnia. Doktorantka posiada 4 artykuły, które zawierają wyniki przedstawione w rozprawie doktorskiej oraz 1 artykuł w trakcie rewizji. We wszystkich tych artykułach Doktorantka jest pierwszym autorem. Mgr Marta Kalbarczyk jest również współautorką artykułu, którego tematyka nie dotyczy ocenianej rozprawy doktorskiej. Według bazy Scopus (11.03.2023) mgr Marta Kalbarczyk posiada dorobek 4 prac, liczbę cytowań 14 oraz indeks Hirscha  $h=2$ .

Ostatecznie i z pełnym przekonaniem stwierdzam, że oceniana rozprawa doktorska mgr Marty Kalbarczyk pt.: „Otrzymywanie fosforanów wapnia z wykorzystaniem odpadów rolniczych” całkowicie spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim zgodnie z ustawą z dnia 20 lipca 2018 roku - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. poz. 1668 z późn. zm.). Wobec powyższego wnoszę do Rady Instytutu Nauk Chemicznych UMCS w Lublinie o przyjęcie rozprawy doktorskiej i dopuszczenie mgr Marty Kalbarczyk do dalszych etapów postępowania doktorskiego.

