



Wrocław, 11 marca 2023 r.

Dr hab. inż. Urszula Bazylińska, prof. uczelni  
Kierownik Laboratorium Nanokoloidów i Układów Dyspersyjnych  
ul. Mariana Smoluchowskiego 23  
30-372 Wrocław  
tel. 71 320 21 83  
e-mail: urszula.bazylińska@pwr.edu.pl

## RECENZJA

**rozprawy doktorskiej Pani mgr Marty Kalbarczyk  
pt. „Otrzymywanie fosforanów wapnia w wykorzystaniem  
odpadów rolniczych”**

*Praca doktorska Pani mgr Marty Kalbarczyk została wykonana w Katedrze Zjawisk Międzyfazowych Instytutu Nauk Chemicznych na Wydziale Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie pod kierunkiem dr hab. Aleksandry Szcześ, prof. UMCS*

Doktorantka postawiła sobie ambitny cel, polegający na konwersji odpadów rolniczych w postaci skorupek jaj ptasich w nowe zrównoważone bioprodukty, tj. biokompatybilne materiały (biomateriały) na bazie fosforanów wapnia o określonych właściwościach fizykochemicznych oraz dużym potencjale poznawczym i aplikacyjnym m.in. w medycynie i farmacji (transport leków i naprawa kości), stomatologii (remineralizacja szkliwa), ochrona środowiska (adsorbenty do oczyszczania wód) czy rolnictwie (biokompatybilne nawozy).

Cel badań został zrealizowany dzięki nowatorskiemu podejściu eksperymentalnemu, opartemu na łączonym zastosowaniu techniki mokrego strącania i promieniowania mikrofalowego, do otrzymywania fosforanów wapnia z surowych nieprażonych skorup ekologicznych jaj ptasich różnych gatunków (kurzych, kaczyc, przepiórczych i gołębic), prowadzonej przy obniżonej temperaturze.



HR EXCELLENCE IN RESEARCH



Politechnika Wroclawska

Wybrzeże Wyspiańskiego 27  
50-370 Wrocław

www.pwr.edu.pl

REGON: 000001614  
NIP: 896-000-58-51

Nr konta:  
37 1090 2402 0000 0006 1000 0434



Aspekt praktycznego zastosowania i potencjału otrzymanych biomateriałów w stomatologii, medycynie, farmacji czy ochronie środowiska został udowodniony dzięki badaniom uwalniania jonów wapnia, testom przeciwdrobnoustrojowym na dwóch szczepach bakteryjnych (*Escherichia coli* i *Staphylococcus aureus*), badaniom *in vitro* na modelowych liniach komórkowych preosteoblastów mysich MC3T3-E1 Subclone 4 oraz badaniom właściwości adsorpcyjnych.

## **Strona redakcyjna**

Oceniana dysertacja przygotowana jest według tradycyjnych zasad przyjętych dla prac doktorskich na stopień naukowy doktora w zakresie nauk eksperymentalnych i ma charakter klasycznej rozprawy doktorskiej z dość płynnym rozróżnieniem części teoretycznej (literaturowej) i badawczej (doświadczalnej). Rozprawa napisana jest w języku polskim, obejmując łącznie 110 stron. Poprzedzają je zarówno spis treści, streszczenia w języku polskim oraz angielskim, jak również użyteczny wykaz najważniejszych skrótów stosowanych w dysertacji.

Pracę doktorską rozpoczyna bardzo pomocny wstęp, który wprowadza w zakres tematyczny pracy i pozwala na przejrzyste zdefiniowanie celu badań już na samym początku dysertacji.

W drugim 15-sto stronicowym rozdziale części teoretycznej, Doktorantka przedstawiła przegląd literaturowy odnośnie charakterystyki form i właściwości fosforanów wapnia (podrozdział 2.1) oraz ich zastosowania (podrozdział 2.2.), a następnie opisała dwufazowe fosforany wapnia (podrozdział 2.3.), metody otrzymywania fosforanów wapnia (podrozdział 2.4) oraz wykorzystanie skorupki jaj ptasich do ich otrzymywania (podrozdział 2.5.).

Kolejny, trzeci 8-stronicowy rozdział dotyczy krótkiej charakterystyki licznych technik analitycznych stosowanych przez Doktorantkę, tj. ICP-OES lub ICP-AES oraz ICP-MS (podrozdział 3.1), ATR-FTIR (podrozdział 3.2), XRD (podrozdział 3.3), SEM (podrozdział 3.4) oraz XPS (podrozdział 3.5).

Następny, Rozdział 4 obejmuje liczący 10 stron opis odczynników i metod badawczych, w którym Doktorantka umieściła bardzo użyteczny ogólny schemat procedury syntezy fosforanów wapnia (Rys. 1).



HR EXCELLENCE IN RESEARCH



Politechnika Wroclawska

Wybrzeże Wyspiańskiego 27  
50-370 Wrocław

www.pwr.edu.pl

REGON: 000001614  
NIP: 896-000-58-51

Nr konta:  
37 1090 2402 0000 0006 1000 0434



Najbardziej obszerny Rozdział 5 zawiera wyniki badań i ich dyskusje z podziałem na wstępną syntezę fosforanów wapnia z wykorzystaniem surowych jaj kurzych jako źródła wapnia (5.1); wpływ działania promieniowania mikrofalowego na skład i morfologię syntetyzowanych fosforanów wapnia (5.2); wpływ pH na właściwości otrzymywanych fosforanów wapnia (5.3); wpływ skorupki jaj pochodzących od różnych gatunków ptaków oraz obecności błon pergaminowych w skorupkach (5.4) i wpływ domieszkowania jonami cynku na właściwości otrzymywanych fosforanów wapnia (5.5.).

Warto podkreślić, że każdy podrozdział wzbogaca bardzo wnikliwa dyskusja otrzymanych wyników i większości przypadków, ich wyczerpująca konfrontacja z literaturą przedmiotu. Na uznanie zasługuje również fakt, iż każdy podrozdział w tej części zamyka bardzo pomocne i dobrze napisane, podsumowanie wyników. Nadaje to pracy wyjątkowej płynności i zachęca czytelnika do zagłębiania się w kolejne rozdziały dysertacji.

Część doświadczalną kończą ważne dla pracy, ponad 3 stronicowe wnioski (Rozdział 6). Dopelnieniem rozprawy jest bibliografia (Rozdział 7) i wykaz dorobku naukowego Doktorantki (Rozdział 8).

### ***Wartość merytoryczna i użytkowa***

Praca badawcza Pani mgr Marty Kalbarczyk wpisuje się w obszar najnowszych trendów badawczych z pogranicza fizykochemii materiałów, ochrony środowiska, rolnictwa i medycyny, realizowanych w renomowanych ośrodkach naukowych w Polsce i na świecie. Przedstawione badania są ukierunkowane na poszukiwanie nowatorskich biodegradowalnych i biozgodnych materiałów przy wykorzystaniu surowców pozyskiwanych ze źródeł odnawialnych oraz zastosowaniu tzw. „zielonych” procedur syntetycznych. Przedmiotem przedłożonej do oceny dysertacji są zagadnienia związane z efektywną konwersją biomasy, stanowiącej skorupki różnych gatunków jaj ptasich w biomateriały na bazie fosforanów wapnia oraz z ich szerokim potencjałem aplikacyjnym. Przedstawione badania to wysoce interdyscyplinarne eksperymenty, które w znaczącym stopniu nawiązują do bardzo istotnych założeń zielonej chemii oraz zasad zrównoważonego rozwoju, wnosząc jednocześnie ważny element nowości naukowej do rozwoju nauk chemicznych i biologicznych.



University Network for Innovation,  
Technology and Engineering



HR EXCELLENCE IN RESEARCH



Politechnika Wroclawska  
Wybrzeże Wyspiańskiego 27  
50-370 Wrocław

[www.pwr.edu.pl](http://www.pwr.edu.pl)

REGON: 000001614  
NIP: 896-000-58-51

Nr konta:  
37 1090 2402 0000 0006 1000 0434



We wprowadzeniu (wstępie) Doktorantka zarysowuje motywację do podjęcia tej interesującej tematyki, formułuje główną hipotezę badawczą wskazującą na istotne znaczenie użytkowe otrzymanych wyników w medycynie, stomatologii (remineralizacja szkliwa), ochronie środowiska i rolnictwie. W bardzo przejrzysty sposób przedstawia główny cel pracy oraz cele szczegółowe. Ten bardzo dobrze napisany fragment zapowiada również ciekawą pracę badawczą o dużym potencjale naukowym i rozwojowym.

Część teoretyczna dysertacji dotycząca fosforanów wapnia, licząca 15 stron jest dosyć krótka jak na standardowe rozprawy doktorskie, aczkolwiek bardzo dobrze wprowadza w obszar podjętej tematyki badawczej odnośnie ogólnej charakterystyki, właściwości oraz zastosowania fosforanów wapnia. *Czytając podrozdział 2.4. Metody otrzymywania fosforanów wapnia, pozostaje jednak pewien niedosyt. Według Recenzentki zabrakło w nim szczegółowego omówienia metod otrzymywania fosforanów wapnia. Tutaj można by oczekiwać szerszego oraz bardziej krytycznego przeglądu literaturowego w tym zakresie i dużej zbiorczej tabeli, która w przejrzysty sposób pokazywałaby wady i zalety metod prezentowanych na Rys. 2.6. (1)* Na jej podstawie Doktorantka mogłaby uzasadnić wybór swojego podejścia syntetycznego i pokazać potencjalne korzyści z jego zastosowania. *W opinii Recenzentki, przeglądowa tabela wzbogaciłaby również podrozdział 2.2, aby w bardziej wyrazisty sposób pokazać ogromny potencjał aplikacyjny tak ważnej tematyki badawczej, podjętej przed Doktorantką. (2)* Jednakże w przypadku tej części pracy, Rysunki 2.3-2.5. znacznie podnoszą jej przekaz i wartość merytoryczną.

Część doświadczalną rozpoczyna krótki Rozdział 3 zatytułowany „Krótka charakterystyka stosowanych technik analitycznych”, gdzie Doktorantka w obszerny sposób opisuje najważniejsze metody stosowane do analizy otrzymanych biomateriałów. *Zastrzeżeniem Recenzentki do tej części pracy, jest dość niska rozdzielczość użytych rysunków i w większości przypadków brak polskiego tłumaczenia zapożyczonych schematów. Dysertacja jest napisana w języku polskim i uważam, że w całej pracy powinna zostać zachowana pewna „konsekwencja językowa”. Co więcej w przypadku Rys. 3.2. brakuje odnośnika literaturowego. (3)* W opinii Recenzentki w tym rozdziale powinna znaleźć się chociażby krótka charakterystyka transmisyjnej mikroskopii elektronowej (uwzględniając jej tryb skaningowy, STEM), którą Doktorantka stosuje do obrazowania morfologii materiałów niedomieszkownych i domieszkowanych jonami cynku, przedstawionej na Rys. 5.30. (4)



HR EXCELLENCE IN RESEARCH







Kolejny rozdział dotyczy opisu stosowanych odczynników, metod badawczych i aparatury. Warto podkreślić, że Doktorantka zadbała o określenie czystości chemicznej i nazw firm, w których zakupiono stosowane do badań odczynniki. Metody badawcze zostały przedstawione w sposób przejrzysty i wyczerpujący. *Drobnym zastrzeżeniem jest użyty symbol potencjału dzeta, który w podrozdziale 4.4.5 omyłkowo został oznaczony grecką literą ksi ( $\xi$ ) zamiast dzeta ( $\zeta$ ). (5) Dodatkowo, w opinii Recenzentki w podrozdziale 4.4.3. brakuje informacji odnośnie sposobu przygotowywania próbek do obrazowania za pomocą TEM. (6) W Rozdziale 4.3. Doktorantka opisuje procedurę opartą na metodzie mokrego strącania do otrzymywania fosforanów wapnia, przedstawioną za pomocą bardzo ważnego schematu na Rys. 4.1. *Z opisu stosowanej metody wynika, że procedura była wspomagana promieniowaniem mikrofalowym. Czy zatem stosowane podejście eksperymentalne nie powinno być określone jako „proces hybrydowy”, zgodnie z klasyfikacją metod pokazaną w części teoretycznej, na Rys. 2.6? (7)**

Rozdział 5, który obejmuje wyniki i dyskusję badań jest, zgodnie z oczekiwaniami, najbardziej obszerny w całej pracy. W pierwszej części Doktorantka opisuje wstępną syntezę fosforanów wapnia z wykorzystaniem jaj kurzych wspomagając się bardzo użytecznym schematem (Rys. 5.1). *Tutaj zdaniem Recenzentki zabrakło dyskusji wyników odnośnie obrazów otrzymanych za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), pokazanych na Rys. 5.3 i skonfrontowania ich z literaturą przedmiotu. Przyrównania wyników obrazowania SEM (Rys. 5.10 i 5.12) z danymi literaturowymi zabrakło, w ocenie Recenzentki, również w kolejnym podrozdziale 5.2., gdzie Doktorantka opisuje wpływ działania promieniowania mikrofalowego na skład i morfologię syntezowanych fosforanów wapnia, jak również w bardzo interesującym podrozdziale 5.4 dla Rys. 5.23, w którym porównywana jest morfologia biomateriałów otrzymanych ze skorupki jaj ptasich różnych gatunków, z obecną lub nieobecną błoną pergaminową. (8) Pozostała część wyników i ich dyskusja, w powyższych podrozdziałach, oraz podrozdziale 5.3, została w ocenie Recenzentki przedstawiona w sposób wyczerpujący. Kolejne pytania Recenzentki dotyczą wyników badań pokazanych na Rys. 5.30 w podrozdziale 5.5, dotyczącym wpływu domieszkowania jonami cynku na skład i morfologię otrzymanych biomateriałów. Dlaczego do obrazowania morfologii za pomocą TEM wybrano próbkę z 10% zawartością cynku? Co więcej, na Rys. 5.30 a i b pokazano mapowanie składu pierwiastkowego tej próbki za pomocą mikroanalizy EDX. W dyskusji wyników Doktorantka stwierdza, iż „Profil EDX potwierdza równomierne rozmieszczenie atomów*



HR EXCELLENCE IN RESEARCH



Politechnika Wroclawska  
Wybrzeże Wyspiańskiego 27  
50-370 Wrocław

www.pwr.edu.pl

REGON: 000001614  
NIP: 896-000-58-51

Nr konta:  
37 1090 2402 0000 0006 1000 0434



Ca, O i P (Rys. 5.30 c i d), jak również w przypadku domieszkowania jonami cynku, obecność atomów Zn”. Czy w związku z tym zostały wykonane standardowe widma EDX, tj. zależności intensywności sygnału od energii promieniowania dla różnych obszarów próbki analizowanych biomateriałów? Nie do końca jest również jasne, czy obrazy pokazane na Rys. 5.30 zostały wykonane w trybie skaningowym (STEM)? (9) W tym samym rozdziale Doktorantka w sposób wyczerpujący opisuje właściwości antybakteryjne wobec szczepów Gram-ujemnych (*Escherichia coli*) i Gram-dodatnich (*Staphylococcus aureus*) oraz badania cytotoxyczności *in vitro* na modelowych liniach komórkowych MC3T3-E1 Subclone 4, otrzymanych biomateriałów. Powyższe badania są bardzo istotne, ze względu na ocenę potencjału aplikacyjnego otrzymanych układów w stomatologii, medycynie i farmacji. W ocenie Recenzentki dość niejasny jest sposób szacowania przeżywalności komórek w odniesieniu do kontroli negatywnej. Standardowo w badaniach cytotoxyczności, w tym stosowanym przed Doktorantkę kolorymetrycznym teście MTT, otrzymane wyniki podaje się jako % przeżywalności komórek inkubowanych z danym czynnikiem (materiałem/lekiem), w stosunku do kontroli, czyli komórek nietraktowanych żadnym z badanych układów, których żywotność przyjmuje się jako 100%. Natomiast, z danych, pokazanych w Tabeli 5.3. wynika, że kontrolę negatywną stanowiło medium hodowlane inkubowane bez próbek. Z kolei, w części eksperymentalnej odnośnie badań *in vitro*, kontrola negatywna jest określona jako podłoże hodowlane inkubowane bez materiałów z fosforanu wapnia. W związku z powyższym, czy w przytoczonym podłożu/medium hodowlanym były zawieszane komórki? (10) Ten ostatni rozdział obejmujący dyskusję wyników, wieńczy bardzo dobrze opisana i zaprezentowana ocena właściwości adsorpcyjnych otrzymanych układów względem kationów metali ciężkich i ich potencjał w procesach oczyszczania ścieków.

Przedłożoną dysertację kończą bardzo przejrzyste i dobrze napisane wnioski.

## **Dodatkowe uwagi**

W mojej ocenie założone cele zostały osiągnięte i po wnikliwej analizie całości dysertacji stwierdzam, że przedłożona do oceny rozprawa doktorska prezentuje wysoki poziom merytoryczny, wartościowe wyniki badań o dużym potencjale badawczym i wnosi element nowości naukowej. Co więcej praca jest napisana w sposób spójny i świadczy o opanowaniu przed Doktorantkę wielu trudnych metod analitycznych a nieliczne błędy i uchybienia nie mają wpływu na jej pozytywny odbiór. Pani mgr Kalbarczyk postawiła sobie ambitne cele naukowe w wyjątkowo interdyscyplinarnej tematyce badawczej a przedstawione wyniki są dowodem na ich pomyślną realizację.



University Network for Innovation,  
Technology and Engineering



HR EXCELLENCE IN RESEARCH



Politechnika Wroclawska

Wybrzeże Wyspiańskiego 27  
50-370 Wrocław

www.pwr.edu.pl

REGON: 000001614  
NIP: 896-000-58-51

Nr konta:  
37 1090 2402 0000 0006 1000 0434



Na podkreślenie zasługuje fakt, że przedstawione wyniki zostały częściowo opublikowane, w renomowanych czasopismach z listy filadelfijskiej (*Physical Problems of Mineral Processing, Environmental Science and Pollution Research, Ceramics International, Materials*), w których Doktorantka jest pierwszą autorką. Pani mgr Marta Kalbarczyk jest również współautorką jeszcze jednego artykułu w wysoko punktowanym czasopiśmie *Molecules*. Sumaryczny współczynnik oddziaływania (*Impact Factor*) wszystkich prac Doktorantki, zgodnie z rokiem publikowania wynosi  $IF = 24,358$ .

Ponadto Pani mgr Marta Kalbarczyk posiada spory dorobek konferencyjny obejmujący wystąpienia podczas 14 zjazdów naukowych, w tym 4 prezentacje ustne. Za bardzo ważny element dorobku uważam realizację długoterminowego (w sumie ponad 6-miesięcznego), stażu naukowego w *Institute of Materials and Environmental Chemistry, Research Center for Natural Science* (Budapeszt, Węgry). Doktorantka aktywnie uczestniczyła też w działalności organizacyjnej na macierzystej uczelni i poza nią.

## **Podsumowanie**

Biorąc pod uwagę powyższe uważam, że rozprawa doktorska Pani mgr Marty Kalbarczyk spełnia warunki określone w art. 13 ust 1 ustawy o stopniach i tytułach naukowych z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (tj. Dz. U. z 2017 r. poz. 1789) w związku z art. 179 ust. 1 i ust. 2 ustawy z dnia 3 lipca 2018r. Przepisy wprowadzające ustawę – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 30 sierpnia 2018 r. poz. 1669 z późn. zm.), dlatego wnoszę do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne UMCS o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie jej do publicznej obrony.

Jednocześnie, biorąc pod uwagę wysoką wartość merytoryczną pracy, fakt opublikowania znacznej części zawartych w niej wyników w uznanych specjalistycznych czasopismach naukowych, wnoszę o jej wyróżnienie.

Z wyrazami szacunku,

Urszula Bazylńska



HR EXCELLENCE IN RESEARCH



Politechnika Wroclawska  
Wybrzeże Wyspiańskiego 27  
50-370 Wrocław  
www.pwr.edu.pl

REGON: 000001614  
NIP: 896-000-58-51  
Nr konta:  
37 1090 2402 0000 0006 1000 0434