



Prof. dr hab. inż. Marcin Banach

Kraków, dnia 8 marca 2023 roku

RECENZJA

pracy doktorskiej mgr Marty Kalbarczyk

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

Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Zjawisk Międzyfazowych

Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie

Promotor: dr hab. Aleksandra Szczeń, prof. UMCS

Podstawą opracowania recenzji jest pismo Dyrektora Instytutu Nauk Chemicznych Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie z dnia 8 lutego 2023 roku.

Fosforany wapnia są grupą związków o dużym znaczeniu dla nauki i gospodarki. Znalazły zastosowanie w technologii nawozów mineralnych i dodatków paszowych. Szczególne znaczenie mają w otrzymywaniu biomateriałów ceramicznych i zastosowaniu w medycynie oraz stomatologii. Materiały ceramiczne wykonane z fosforanów wapnia cechuje wysoki stopień biogodności, osteokonduktywność i zdolność do tworzenia połączeń z żywymi tkankami. Stosowane są implanty z HAp, materiały dwufazowe BCP, α i β TCP.

Skorupki jaj stanowią źródło wielu mikro i makroskładników. Znalazły zastosowanie jako materiały o właściwościach nawozowych, dodatek do żywności i źródło wapnia w diecie. Znane są również procesy otrzymywania hydroksyapatytu z wykorzystaniem skorupki jaj, jednak bazujące na wcześniejszej ich obróbce wysokotemperaturowej.

Zagospodarowanie produktów ubocznych różnych gałęzi przemysłu, w tym rolno-spożywczego, stało się ideą gospodarki cykularnej, czyli dążenia do zamknięcia obiegów materiałowych, recyklingu i ponownego

wykorzystania materii i energii, w celu osiągnięcia ich maksymalnej wartości przy minimalnym marnotrawstwie. Gospodarka o obiegu zamkniętym ma istotne znaczenie dla zrównoważonego rozwoju. Stanowi otwartą drogę dla wielu możliwych zastosowań nowych materiałów oraz rozwoju nowych technologii, a także umożliwia efektywną gospodarkę aktualnymi zasobami.

Prace badawcze podejmowane we wskazanej tematyce są niezwykle aktualne.

Celem recenzowanej pracy doktorskiej było opracowanie procesu przetwarzania skorupki jaj ptasich, pozwalającego otrzymać fosforany wapnia możliwe do zastosowania jako biomateriały w medycynie (dostarczanie leków, rusztowania tkanek), w stomatologii (składniki past do zębów), w ochronie środowiska (adsorbenty) oraz w rolnictwie (nawozy mineralne).

Celem szczegółowym, którego osiągnięcie stanowi o interdyscyplinarnym charakterze pracy było opracowanie procesu otrzymywania biomateriałów o kontrolowanych właściwościach fizykochemicznych, określenie wpływu parametrów procesu na właściwości fosforanów wapnia, określenie właściwości aplikacyjnych otrzymanych materiałów pod względem uwalniania jonów wapnia, właściwości adsorpcyjnych, właściwości antymikrobiologicznych oraz cytotoksycznych.

Tematyka pracy jest aktualna, a postawiony cel i przyjęty zakres badań jest szczególnie istotny ze względów zarówno naukowych jak i użytecznych.

Praca doktorska liczy 124 strony (55 stron rozdziału prezentującego wyniki), cytuje 170 pozycji literaturowych (170 pozycji obcojęzycznych, 107 pozycji opublikowanych w ostatnim dziesięcioleciu, 28 pozycji po roku 2020, 3 strony www), 61 rysunków (43 w rozdziale prezentującym wyniki) oraz 7 tabel (6 w rozdziale zawierającym wyniki).

Pracę rozpoczyna spis treści, następnie znajduje streszczenie w języku polskim i angielskim, wykaz stosowanych skrótów i symboli, wprowadzenie i cel pracy (Rozdział 1), Rozdział 2 stanowiący część literaturową, Rozdział 3 prezentujący informacje teoretyczne na temat stosowanych technik instrumentalnych, metody badawcze (Rozdział 4), Rozdział 5 stanowiący zasadniczą część pracy prezentujący uzyskane wyniki, wnioski (Rozdział 6), spis literatury oraz zestawienie dorobku naukowego Autorki.

Praca jest w przeważającej części poprawnie zredagowana. W treści znajdują się nieliczne niedociągnięcia językowe dotyczące interpunkcji lub gramatyki. Układ i opracowanie graficzne tekstu również są poprawne. Nietypowy jest podział treści bez wyodrębnienia części literaturowej i doświadczalnej.

Rozdział rozpoczynający pracę stanowi wprowadzenie i prezentuje cel pracy. Doktorantka w tym rozdziale zaprezentowała uzasadnienie podejmowanej tematyki badawczej, wynikające z ciągle aktualnego

problemu konieczności opracowywania zrównoważonych procesów otrzymywania produktów chemicznych, w tym biomateriałów. Autorka nawiązała również do zasad zielonej chemii oraz problemów związanych z zagospodarowaniem skorupki jaj ptasich. Jako jeden ze sposobów rozwiązania problemu, Autorka wskazała możliwość ich wykorzystania jako źródła wapnia w procesach otrzymywania biomateriałów, nawozów i adsorbentów.

W dalszej części pierwszego rozdziału Doktorantka zaprezentowała główny cel pracy oraz cele szczegółowe.

W rozdziale drugim Doktorantka zaprezentowała syntetyczne dane literaturowe dotyczące:

- właściwości fosforanów wapnia,
- zastosowania fosforanów wapnia,
- dwufazowych fosforanów wapnia,
- metod otrzymywania fosforanów wapnia,
- wykorzystania skorupki jaj ptasich do otrzymywania fosforanów wapnia.

W mojej opinii przegląd piśmiennictwa kontynuowany jest w kolejnym rozdziale (Rozdział 3), w którym Autorka zaprezentowała charakterystykę części stosowanych podczas realizacji pracy metod analizy instrumentalnej: ICP-OES, ICP-MS, ATR-FTIR, XRD, SEM, XPS. Doktorantka nie scharakteryzowała takich technik jak ASAP, TA (DSC, TG, DTG), STEM, TEM, z których również korzystała.

Część literaturową pracy oceniam pozytywnie. Doktorantka zawarła w niej zwięzłe informacje prezentujące tematykę związaną z zagadnieniami chemii i technologii fosforanów wapnia oraz zagospodarowania skorupki jaj.

Pewnym zaskoczeniem jest wyodrębnienie rozdziału poświęconego charakterystyce stosowanych metod instrumentalnych. Przedstawione metody należą do powszechnie stosowanych obecnie technik i wiedza na ich temat stanowi element kanonu pracy badawczej. Uważam, że nie ma potrzeby prezentacji w pracy doktorskiej szczegółowych danych teoretycznych na ich temat.

Analizując dotychczas omówioną treść recenzowanej pracy zauważyłem pewne błędy i nieścisłości, które doprowadziły do sformułowania następujących uwag i pytań:

- 1) Na stronie 19 pracy Autorka używa sformułowania „nanocząsteczkowy hydroksyapatyt”. Nie jest ono poprawne, powinno być „nanocząstki hydroksyapatytu” albo „nanocząstkowy hydroksyapatyt”.
- 2) Na stronie 20 Autorka posługuje się terminem „wielkość kryształów”. Chodzi o „rozmiar kryształitów”.
- 3) Wśród metod otrzymywania fosforanów wapnia (s. 24) Autorka wymienia procesy wysokotemperaturowe, takie jak wypalanie i piroliza. Jak w tego typu procesach formowane są fosforany wapnia?

- 4) Na stronie 30 Autorka używa sformułowania „tempo przepływu”. Poprawny jest termin „natężenie przepływu”.

W rozdziale 4. Metody badawcze Autorka zamieściła zestawienie odczynników chemicznych stosowanych w prowadzonych pracach, metodykę przygotowania skorupki jaj ptasich, opis proponowanego procesu syntezy fosforanów wapnia oraz opis prowadzonych badań.

Jako materiał badawczy zastosowano skorupki jaj ptasich pochodzące z fermy drobiu oraz z gospodarstwa domowego. Skorupki stanowiły źródło wapnia w procesie strącania fosforanów wapnia. W pracy zastosowano metodę opartą na roztwarzaniu skorupki w kwasie azotowym (V), alternatywną dla kalcynacji tego materiału odpadowego.

W rozdziale tym Autorka zestawiła również aparaturę stosowaną w pracy eksperymentalnej oraz zaprezentowała metodykę prowadzonych prac badawczych i analiz.

Podrozdział 4.4. stanowi opis eksperymentów, których wyniki zostały zamieszczone w pracy doktorskiej – uwalnianie jonów wapnia z otrzymanych produktów w roztworach soli fizjologicznej i sztucznej ślinie, adsorpcja i desorpcja jonów metali ciężkich, analiza właściwości antymikrobiologicznych oraz cytotoksycznych.

Dla stosowanych surowców oraz otrzymywanych produktów dokonano analizy składu pierwiastkowego metodą ICP-OES i ICP-MS, analizy składu fazowego metodą XRD, analizy ATR-FTIR oraz analizy termicznej (TG, DTG, DSC), analizy morfologii metodą SEM, SEM-EDS, składu metodą XPS, analizy porozymetrycznej oraz właściwości elektrokinetycznych.

Analizując treść tej części pracy (Rozdział 4. Metody badawcze) zauważyłem kilka niefortunnych sformułowań i nasunęło mi się kilka pytań:

- 1) W pracy doktorskiej źródło stosowanego surowca zostało określone jako „ferma drobiu” oraz „gospodarstwo domowe”. W przypadku fermy drobiu celowym byłoby wskazanie o jaki rodzaj fermy chodzi: zarodową, reprodukcyjną, produkcyjną (jaj, mięsa). Jest to o tyle istotne, że w zależności od rodzaju fermy inaczej mogą być klasyfikowane odpady w niej powstające. Dla przykładu skorupki z fermy produkcyjnej jaj mogą być zakwalifikowane do kategorii surowców i produktów nienadających się do spożycia i przetwórstwa i mogą być zagospodarowywane różnymi metodami (np. kompostowanie). W przypadku skorupki z ferm zarodowych i reprodukcyjnych odpady takie, ze względu na możliwość zmieszania z tkankami zwierzęcymi, stanowią materiał wysokiego ryzyka i najkorzystniejszym rozwiązaniem jest ich termiczne przetwarzanie. W przypadku

źródła jakim są gospodarstwa domowe, skorupki jaj klasyfikowane są jako odpady kuchenne ulegające biodegradacji. Ich zagospodarowanie nie jest problematyczne, problematyczne jest rozproszenie źródeł tych odpadów.

- 2) Na rysunku 4.1 na stronie 39 przedstawiono „Ogólny schemat procedury syntezy fosforanów wapnia”. Masę surowca zdefiniowano liczbą z dokładnością do czwartego miejsca po przecinku (1,7585 g). Czy reżim tego procesu jest aż tak wysoki?
- 3) Na stronie 40 pracy Autorka przedstawiła informację o stosunku molowym Ca/P: „We wszystkich procedurach syntezy stosunek molowy Ca/P wynosił 0,6. Wartość ta wynikała z badań wstępnych, które nie zostały zawarte w pracy. Ponadto, taka ilość skorupki ulegała rozpuszczeniu w 1M roztworze kwasu azotowego(V).” Czy skorupki rozpuszczają się w kwasie, czy są roztwarzane? W jaki sposób stosunek Ca/P determinuje ilość skorupki roztwarzanych przez HNO_3 ?
- 4) Czy wybór wartości $\text{pH}=11,40$ w pierwszym etapie prac i $\text{pH}=6$ oraz 12 w kolejnym był czymś podyktowany?
- 5) Na stronie 40 Autorka uzasadniając obniżenie temperatur w etapie starzenia osadu z 60°C na 50°C oraz suszenia osadu ze 100°C na 50°C stwierdza, że „pozwoiliło to obniżyć nakłady energii”. Czas obydwu tych etapów pozostał bez zmian – 24 h. Efekty obydwu tych etapów są zależne od temperatury, czasu i interakcji obydwu tych parametrów. Czy można stwierdzić obniżenie energochłonności procesu, jeżeli wartości jednego parametru (temperatury) zostały uznane za korzystniejsze przy stałej wartości drugiego parametru (czasu), podczas gdy jego wpływ jest zdecydowanie istotny, podobnie jak wpływ interakcji obydwu parametrów? Stosując niższą temperaturę np. suszenia, wymagany jest dłuższy czas na uzyskanie takiej samej zawartości wilgoci w materiale, co w przypadku stosowania wyższej temperatury.

Wstęp do pracy wskazujący na aktualność podejmowanej tematyki badawczej, informacje zaprezentowane w części literaturowej pracy, zaplanowane eksperymenty oraz dobór metod badawczych świadczą o tym, że rozprawa doktorska prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną Doktorantki w dyscyplinie chemia.

Część poświęconą wynikom i ich dyskusji (Rozdział 5) rozpoczyna prezentacja efektów prac wstępnych zmierzających do potwierdzenia adekwatności przyjętej procedury badawczej, a w szczególności metody otrzymywania fosforanów wapnia ze skorupki jaj z zamianą procesu kalcynacji skorupki na roztwarzanie w kwasie azotowym (V).

Na podstawie otrzymanych wyników (XRD, FTIR) Doktorantka stwierdziła, że otrzymany produkt składa się z dwóch form fosforanów wapnia – HA i β -TCP w ilości odpowiednio 74% i 26%. Analizy

mikrostruktury i tekstury materiału (SEM, BET) potwierdziły jego rozwiniętą i porowatą strukturę. Wyniki analizy termicznej produktu ujawniły pozostałości materii organicznej w jego składzie. Analiza właściwości elektrokinetycznych pozwoliła określić, że na powierzchni materiału uprzywilejowana jest adsorpcja dodatnio naładowanych jonów. Przeprowadzona sorpcja jonów miedzi potwierdziła wysoką pojemność sorpcyjną fosforanów wapnia względem jonów metalu (86-112 mg/g), a wykonane obliczenia modelowe (analiza równowagi i kinetyki: model Langmuira, Freundlicha, pseudo-pierwszego i pseudo-drugiego rzędu) wskazały na chemiczny charakter tego procesu.

W dalszej części tego rozdziału Autorka przedstawiła wyniki wpływu promieniowania mikrofalowego na skład i morfologię otrzymywanych produktów. Działaniu promieniowania mikrofalowego poddano mieszaninę reakcyjną. Etap ten zastąpił wcześniej stosowany etap mieszania.

Otrzymane wyniki pozwoliły stwierdzić, że produkt zawiera trzy fazy krystaliczne fosforanów wapnia (HA, DCPD i β -TCP) o mieszanej strukturze krystalitów wpływającej na obniżenie porowatości materiału.

W dalszych badaniach Doktorantka potwierdziła wpływ pH zawiesiny skorupki w kwasie na skład i morfologię otrzymywanych produktów. Przy niskim zakresie pH otrzymano materiały składające się z DCPD i OCP, a przy wysokim materiał z dominującą fazą HA (ok 68%). Materiały poddane inkubacji w sztucznej ślinie uwalniały jony wapnia, co pozwoliło wysnuć wnioski o możliwości stosowania otrzymanych materiałów do remineralizacji szkliwa zębów.

Istotny dla składu otrzymanych materiałów okazał się również gatunek ptaków, od których pochodziły jaja (przepiórki, kury, kaczki, gołębie), jak również obecność błon pergaminowych. Analiza uwalniania jonów wapnia z materiałów inkubowanych w PBS potwierdziła możliwość stosowania ich w procesach biomineralizacji.

Ostatni etap zaprezentowanych w pracy badań dotyczył określenia wpływu jonów cynku na właściwości otrzymywanych fosforanów wapnia. Doktorantka potwierdziła możliwość otrzymania materiałów dotowanych Zn^{2+} , które wykazują aktywność antymikrobiologiczną. Badania mikrobiologiczne wykonano wobec szczepów *E.coli* i *S.aureus*. Otrzymane materiały wykazały właściwości cytotoksyczne.

Część eksperymentalną pracy prezentującą wyniki prowadzonych badań i analiz kończy ocena właściwości adsorpcyjnych materiałów wobec jonów miedzi, niklu i kadmu. Prezentowane w tej części pracy wyniki potwierdziły możliwość zastosowania otrzymywanych produktów do oczyszczania ścieków.

Recenzowaną pracę doktorską kończy Rozdział 6. Wnioski stanowiący połączenie podsumowania i syntetycznych wniosków.

W trakcie studiowania części doświadczalnej przedstawionej mi do recenzji rozprawy również pojawiły się pewne niejasności, o których wyjaśnienie proszę oraz kwestie sporne wymagające dyskusji:

- 1) Dlaczego w trakcie prowadzenia badań, których wyniki zaprezentowane zostały w podrozdziale 5.1, zmieniono stężenie początkowe roztworu jonów miedzi ze 150 na 200 mg/L. Zmiana stężenia początkowego wpłynęła na zmianę pojemności sorpcyjnej. Czy wyniki prezentowane na rys. 5.7 a rzeczywiście dotyczą temperatury 25°C? Czy w przypadku postulowanego wykorzystania materiału do oczyszczania ścieków celowym jest modelowanie procesu dla temperatury 45°C, co sugerują wyniki zamieszczone na rysunku 5.7?
- 2) W podrozdziale 5.2, na stronie 55 Autorka stwierdziła, że „wykorzystano działanie mikrofal zamiast mieszania zawiesiny w 25°C”. Jest to niefortunne stwierdzenie. Zamiana mogłaby dotyczyć operacji jednostkowych, których efekty działania są zbliżone. Mieszanie jest operacją dynamiczną, ma odmienny rodzaj energii i cel działania, niż promieniowanie mikrofalowe.
- 3) Celem prac, których wyniki zaprezentowano w podrozdziale 5.2 było określenie „wpływu działania promieniowania mikrofalowego na skład i morfologię syntetyzowanych fosforanów wapnia”. Określenia „wpływ mikrofal”, „wpływ promieniowania mikrofalowego” są zbyt ogólne. Jak prowadzono te procesy, czy w układzie otwartym, czy zamkniętym? Jaka moc promieniowania mikrofalowego stosowano? Czy układ był jedno- czy wielomodowy? Czy generator mikrofal działał cyklicznie? Gdzie następowało skupienie energii mikrofal? W jaki sposób stabilizowano temperaturę w czasie działania promieniowania mikrofalowego?
- 4) Dlaczego wydłużenie czasu działania promieniowania mikrofalowego na układ reakcyjny powoduje przemianę bruszytu w β -TCP i HA? Jak następuje ta przemiana? Z czego wynika zmiana morfologii materiałów w zależności od czasu działania promieniowania mikrofalowego?
- 5) W kontekście wyników prezentowanych na stronach 58 i 59 i ich interpretacji, proszę o doprecyzowanie jakim przemianom ulegają fosforany wapnia i jaki przebieg mają te procesy.
- 6) Autorka stwierdza, że zmiana składu produktu finalnego może wynikać ze zmiany temperatury suszenia materiału (strona 63). Jak należy to interpretować? Jakie przemiany mogą zachodzić w temperaturach 50°C i 100°C?
Suszenie ma na celu zmniejszenie zawartości wilgoci w produkcie. Jeżeli wpływa na skład fazowy produktu, to czy można uznać, że proces jest stabilny, powtarzalny, odtwarzalny?
- 7) W skorupkach jaj znajdują się też inne niż wapń makroelementy (P, Mg, K, Na) oraz mikroelementy (Fe, Cu, Zn, Ni, Mn, Cr). Jak te składniki wpływają na skład fazowy i właściwości otrzymywanych produktów?

Z czego mogą wynikać różnice w strukturze i morfologii materiałów otrzymanych według procedury zaprezentowanej w podrozdziale 5.4 – z wykorzystaniem skorupek jaj pochodzących od różnych ptaków oraz zawierających, bądź pozbawionych błony pergaminowej?

- 8) Stwierdzenie użyte na stronie 79: „Profile uwalniania są zgodne z danymi XRD, pokazując mniejsze zawartość najbardziej stabilnych HA w materiałach otrzymanych ze skorupki jaj bez błon pergaminowych” (dosłowne cytowanie) nie jest poprawne. Profile uwalniania zamieszczone na rysunku 5.25 prezentują zmiany stężenia jonów wapnia w roztworze PBS, a nie zawartości HA.
- 9) Na stronie 88 Autorka stwierdza, że „otrzymano mono- i dwufazowe materiały”. Które z prowadzonych prac pozwoliły otrzymać monofazowe materiały?
- 10) Czym różnią się materiały, dla których wyniki pojemności adsorpcyjnej podane zostały na stronach 92 i 100? Wyniki prezentują inne uszeregowanie i wartości ze względu na pojemności sorpcyjne wobec sorbowanych jonów niklu, miedzi i kadmu.
- 11) Na stronie 103 Autorka stwierdziła, że „Pomiary adsorpcji wykonano w środowisku lekko kwaśnym mając na uwadze możliwość potencjalnego wykorzystania adsorbentów z jonami np. Cu^{2+} w rolnictwie jako źródło nie tylko jonów wapnia i fosforu, ale również makroelementu w postaci jonów miedzi”.

Należy rozróżnić proces adsorpcji prowadzony w celu usuwania jonów metali z wód albo ścieków (proces oczyszczania) i proces adsorpcji prowadzony w celu wzbogacenia nośnika w jony metalu. W przypadku pierwszego procesu otrzymywany materiał nie może być stosowany jako polepszacz gleb czy nawóz, ze względu na możliwość zawierania wielu innych zanieczyszczeń. Materiał celowo wzbogacany w jony metali może posiadać właściwości nawozowe. W przypadku otrzymywanych w pracy materiałów i możliwości ich zastosowania jako produktów o właściwościach nawozowych należy wcześniej określić te właściwości chociażby poprzez podstawowe analizy zmierzające do określenia uwalniania składników odżywczych, zawartości fosforu rozpuszczalnego w wodzie oraz w kwasie cytrynowym.

- 12) We wnioskach (strona 107) Autorka stwierdza, że „Badania pod kątem aplikacyjnym otrzymanych produktów wykazały możliwość ich potencjalnego zastosowania jako (...) adsorbentów do oczyszczania wód zanieczyszczonych metalami ciężkimi.” Jaki przebieg miałby taki proces oczyszczania? Czy powstający po procesie oczyszczania materiał mógłby być regenerowany albo przekształcany, zagospodarowywany, utylizowany?

Postawiony cel pracy, przyjęty zakres badań oraz dobrane i wykonane badania i analizy potwierdzają, że rozprawa doktorska wykazuje umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej przez mgr Martę Kalbarczyk. Otrzymane wyniki badań, ich opracowanie i interpretacja, a także wyciągnięte wnioski potwierdzają, że rozprawa doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego.

Recenzowana praca doktorska mgr Marty Kalbarczyk jest rozprawą posiadającą wartość naukową i użyteczną. Doktorantka wykazała się umiejętnościami prowadzenia eksperymentów oraz analizowania uzyskanych wyników. Realizując zakres pracy osiągnęła założony cel badań. Recenzowaną pracę oceniam pozytywnie.

Stwierdzam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr. Marty Kalbarczyk pt. „Otrzymywanie fosforanów wapnia z wykorzystaniem odpadów rolniczych” spełnia warunki określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. 2018 poz. 1668 z późn. zm.). Wnoszę o dopuszczenie mgr Marty Kalbarczyk do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



