

Prof. zw. dr hab. Piotr Grzesiak
Instytut Ochrony Roślin – PIB
Zakład Ekologii i Ochrony Środowiska
ul. W. Węgorka 20
60-833 Poznań

Poznań, 04.07.2016 r.

RECENZJA

pracy doktorskiej mgr inż. Mateusza Samoraja pt. *Biosorpcja mikroelementów do biomasy jako metoda utylizacji pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej* wykonana dla Wydziału Chemicznego PW we Wrocławiu pismo nr W3/4020-8/2016 z dnia 28.04.2016

1. Ogólna charakterystyka pracy

Praca doktorska mgr inż. Mateusza Samoraja została wykonana na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej, w Zakładzie Zaawansowanych Technologii Materiałowych, pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Katarzyny Chojnackiej oraz dr hab. inż. Edwarda Roja, prof. nadzw. INS w Puławach.

Praca została zredagowana w sposób klasyczny. Zawiera wstęp, część teoretyczną oraz doświadczalną. Część teoretyczna liczy 29 stron, 6 rysunków, 4 tabele i zawiera przegląd literatury w zakresie objętym pracą. Część ta została podzielona na 4 rozdziały, w których Doktorant omówił rolę składników odżywczych w uprawie roślin, przyczyny niedoboru mikroelementów oraz problemy i skutki z tym związane, biodostępność mikroelementów nawozowych i metody ich oceny oraz warunki i tryb wprowadzania nawozów mikroelementowych do stosowania. Omówił wykorzystanie biomasy, scharakteryzował biosorbenty i mechanizm biosorpcji oraz różne zastosowania tego procesu. Część doświadczalna zawiera cel i zakres badań, metodykę badawczą i analityczną oraz wyniki i dyskusję. Liczy 140 stron, 53 tabele, 47 rysunków i została podzielona na 4 rozdziały, w których Doktorant zamieścił opis materiałów i aparatury, stosowanej metodyki badawczej i analitycznej oraz wyniki i ich dyskusję. Część ta zawiera opracowanie formuły, składu i dawkowania nowych produktów, wstępną analizę ekonomiczną, analizę potencjału komercyjnego oraz badania rejestracyjne produktu. Na końcu części doświadczalnej (rozdział 6 - 6 stron) Doktorant podsumował w sposób syntetyczny wyniki badań w zakresie testów przesiewowych, charakterystyki chemiczno-fizycznej preparatów, badań właściwości użytkowych wytworzonych preparatów na roślinach w warunkach wazonowych i polowych, a także przedstawił wyniki wstępnej analizy ekonomicznej

oraz potencjału komercyjnego i charakterystyki produktu. Na końcu części doświadczalnej Doktorant sformułował wnioski końcowe (rozdział 7 – 2 strony), w których podsumował najważniejsze osiągnięcia uzyskane w pracy doktorskiej.

Na końcu pracy Doktorant zamieścił bibliografię obejmującą 255 pozycje cytowane, spis symboli i skrótów używanych w pracy, spis rysunków i tabel oraz wykaz dorobku publikacyjnego obejmujący 28 publikacji w postaci artykułów i rozdziałów w książkach oraz 6 zgłoszeń patentowych.

2. Ocena formalna pracy

Tytuł pracy doktorskiej odpowiada zakresowi badań, a cel i zakres badań zostały jednoznacznie zdefiniowane. Metodyka została przyjęta bardzo poprawnie z uwzględnieniem wykorzystania najnowszych metod analitycznych i opisana w sposób szczegółowy. Praca została zredagowana bardzo dobrze, z dużą starannością, co potwierdza znajomość zagadnienia. Język użyty w pracy doktorskiej jest logiczny i zrozumiały. Praca została właściwie skonstruowana jeżeli chodzi o proporcje materiału w poszczególnych częściach. Większościowy udział zajmuje część doświadczalna wraz z omówieniem wyników badań. Rysunki, tabele i ich opisy oraz schematy, zdjęcia, widma są bardzo wyraźne, a wykresy zależności zostały przedstawione w sposób pozwalający na dokładną ocenę uzyskanych wyników badań. Wnioski końcowe są logiczną konsekwencją przeprowadzonych badań. Doktorant stosuje w sposób poprawny nazewnictwo i terminologię chemiczną, co potwierdza dużą znajomość zagadnienia.

Należy podkreślić, że praca została wykonana w pełnym cyklu badawczo – rozwojowym. Doktorant przeprowadził badania i opracował technologię wytwarzania komponentów nawozowych na bazie biomasy wzbogaconej w mikroelementy, niezbędne do prawidłowego wzrostu roślin i poprawy struktury gleby – bardzo ważny aspekt praktyczny badań nad zastosowaniem odpadu będącego pozostałością po ekstrakcji nadkrytycznej. Doktorant wykonał analizę ekonomiczną i przeprowadził ocenę możliwości wdrożenia nowego nawozu organiczno – mineralnego BioSORBERE na bazie pestek owoców jagodowych.

Pod względem edytorskim i językowym praca przygotowana została bardzo starannie. Ilość błędów stylistycznych i edytorskich jest znikoma i w żaden sposób nie wpływa na obniżenie bardzo wysokiej oceny pracy. Z obowiązku wskażę zaledwie dwa:

Str. 29, 12 wiersz od dołu, jest „opeacowanie formuły nowego produktu”,... a powinno być „opracowanie formuły nowego produktu”, ...

Str. 54, 5 wiersz od dołu, jest „...szczytości”, a powinno być ...”czystości”.

3. Ocena merytoryczna pracy

Celem pracy doktorskiej mgr inż. Mateusza Samoraja było opracowanie technologii wytwarzania komponentów nawozowych z mikroelementami na bazie biomasy odpadowej pod kątem możliwości wytwarzania żywności fortyfikowanej. Jako nośnik mikroelementów Doktorant wykorzystał biomasę będącą pozostałością z procesu ekstrakcji nadkrytycznej CO₂ w postaci pestek: czarnej porzeczki, malin, truskawek oraz nasion lnu i palmy sabałowej. Na podstawie testów ekstrakcyjnych oraz kiełkowania pieprzycy siewnej na podłożu z biomasą wzbogaconą w jony Zn²⁺ dokonał wyboru najlepszych nośników dla mikroelementów nawozowych, słusznie ograniczając skalę i zakres badań. Przeprowadził testy ekstrakcji wodnej, które wykazały kontrolowany charakter dostępności mikroelementów dla roślin i pozwoliły określić stopień wymywania jonów Zn²⁺ z biomasy – bardzo ważny parametr pozwalający określić właściwości użytkowe i przydatność rolniczą komponentów. Testy kiełkowania pieprzycy siewnej wykazały, że wszystkie parametry jakościowe (ilość, długość kiełków oraz intensywność zielonej barwy) dla badanych materiałów były lepsze lub porównywalne z komercyjnymi preparatami nawozowymi. W zaprojektowanej i wybudowanej do badań specjalnej instalacji wielkolaboratoryjnej Doktorant przeprowadził biosorpcję jonów Zn²⁺, Mn²⁺ i Cu²⁺ w różnych rodzajach biomasy. Wykonał analizę składu pierwiastkowego, charakterystykę powierzchni oraz identyfikację grup funkcyjnych na powierzchni biomasy, a także ocenę zawartości poszczególnych frakcji mikroelementów w badanych materiałach – bardzo istotny parametr określający biodostępność mikroelementów. Na podstawie badań określił następujący typoszereg jonów o najwyższej pojemności biosorpcyjnej: Cu²⁺>Zn²⁺>Mn²⁺. Badania składu pierwiastkowego materiałów wykazały, że ze wzrostem zawartości mikroelementów w biomacie następowało obniżenie zawartości potasu i magnezu oraz w mniejszym stopniu także sodu i wapnia. Wykazał również, że badana biomasa może być także źródłem fosforu, siarki i żelaza. Analiza powierzchni biomasy wykazała korelacje pomiędzy całkowitą zawartością mikroelementów w materiałach, a ich zawartością na powierzchni oraz równomierne rozłożenie związanych mikroelementów na powierzchni preparatów. Na podstawie badań identyfikacji grup funkcyjnych wykazał, że grupami biorącymi udział w wiązaniu jonów mikroelementów do powierzchni biomasy są grupy: karboksylowe i aminowe, w mniejszym natomiast stopniu grupy fosforylowe i hydroksylowe. Oznaczył zawartość dostępnych dla roślin frakcji mikroelementów związanych z biomasą oraz całkowitą zawartość mikroelementów i wykazał, że mikroelementy są prawie całkowicie dostępne dla roślin, przy nieznacznej wymywalności w wodzie – właściwość bardzo korzystna. Potwierdził stopniowy mechanizm wymywania mikroelementów w poszczególnych etapach ekstrakcji sekwencyjnej – różne warunki ich dostępności dla roślin.

Doktorant przeprowadził badania właściwości użytkowych wytworzonych preparatów na pieprzycy siewnej i gorczycy białej celem określenia właściwości użytkowych nowych preparatów. Wykazał, że nawożenie komponentami z mikroelementami doprowadziło do biofortyfikacji pieprzycy siewnej w Zn, Mn i Cu. Ze wzrostem dawki komponentu nawozowego uzyskano wzrost zawartości chlorofilu w liściach oraz zawartości mikroelementów w roślinach. Wykazał, że wzbogacone komponenty były lepsze od produktów bazujących na odpowiednich solach. Na podstawie testów wazonowych potwierdził zdecydowany wzrost zawartości mikroelementów w roślinach (biofortyfikacja), przy czym im wyższa dawka, tym wyższa zawartość mikroelementów. Wykazał, że nowe biokomponenty nawozowe okazały się efektywnym i skutecznym źródłem mikroelementów, przy czym efektywność ich działania może być różna w zależności od rodzaju biomasy.

Bardzo ważnym testem przydatności biokomponentów nawozowych, potwierdzającym ich właściwości użytkowe, były badania przeprowadzone w warunkach polowych na kukurydzy oraz krzewach malin. Do doświadczeń Doktorant wybrał materiały o najwyższej pojemności biosorpcyjnej i najwyższej zawartości biodostępnej frakcji mikroelementów oraz dających najlepsze wyniki w doświadczeniach szalkowych i wazonowych. Doktorant przeprowadził badania na kukurydzy z użyciem komponentu nawozowego na bazie pestek porzeczki, natomiast badania na krzewach malin z użyciem komponentu na bazie pestek malin. Biosorpcji jonów Zn^{2+} , Mn^{2+} i Cu^{2+} dokonał w skali ¼ technicznej. W efekcie tych badań potwierdził możliwość uzyskania biofortyfikowanego ziarna kukurydzy i owoców malin w mikroelementy, przy czym ich zawartość była wyższa średnio o około 10 – 11,5%, niż w przypadku uprawy nawożonej produktem komercyjnym.

Bardzo ważnym elementem pracy było przeprowadzenie wstępnej analizy ekonomicznej oraz potencjału komercyjnego. Analiza wykazała niższy koszt w przypadku wykorzystania komponentów nawozowych z mikroelementami w stosunku do kosztu nawożenia chelatami mikroelementowymi.

Za najważniejsze osiągnięcia opiniowanej pracy doktorskiej mgr inż. Mateusza Samoraja uważam:

- Zbadanie mechanizmu biosorpcji mikroelementów w biomasach pochodzących z procesu nadkrytycznej ekstrakcji CO_2 wraz z identyfikacją grup funkcyjnych biorących w niej udział. Bardzo ważny aspekt w badaniach technologicznych.
- Opracowanie zrównoważonej technologii produkcji nowych, wzbogaconych mikroelementami, biokomponentów nawozowych do produkcji bezpiecznej żywności.

Chciałbym szczególnie podkreślić, że technologia pozwala na produkcję nowych nawozów organiczno – mineralnych zawierających dostępne, niezbędne dla roślin mikroelementy

uwalniane sukcesywnie doglebowo, a jej szczególna atrakcyjność wynika z możliwości modelowania składu komponentów nawozowych dedykowanych pod wymagania różnych gatunków roślin, stwarzających możliwość dawkowania precyzyjnego – niezmiernie ważne w nowoczesnym rolnictwie. W efekcie uzyskuje się wyższe plonowanie, a rośliny są biofortyfikowane w niezbędne mikroelementy. Nowe komponenty nawozowe charakteryzują się łatwym dawkowaniem. Opracowaną technologię należy zaliczyć do innowacyjnej technologii dla środowiska, pozwalającej na przetworzenie i zagospodarowanie przemysłowych surowców odpadowych dla otrzymania produktów przeznaczonych do zastosowania w rolnictwie. Dodatkowym atutem zaproponowanej technologii jest biodegradowalność komponentów, a wytwarzanie preparatów metodą biosorpcji jest przyjazne dla środowiska – obszar zielonej technologii. Należy także podkreślić, że podjęte przez Doktoranta badania są zgodne z obowiązującym ustawodawstwem w zakresie odpadów przemysłowych i ochrony środowiska oraz zasadą zrównoważonego rozwoju, ponieważ prowadzi do zagospodarowania odpadu w produkt o lepszych właściwościach od wytwarzanych z surowców nawozowych dostępnych na rynku. Z przedstawionej analizy ekonomicznej wynika, że nowy produkt jest tańszy od konkurencyjnych chelatów nawozowych – bardzo ważne parametry wdrożeniowe.

Należy także podkreślić, że technologia jest prawnie chroniona 4 zgłoszeniami patentowymi, bezpośrednio związanymi z wytwarzaniem i wykorzystaniem komponentów nawozowych z mikroelementami. Należy także podkreślić, że rozprawa doktorska zawiera Instrukcję Stosowania Produktu oraz Kartę Charakterystyki Produktu z formułą produktu oraz sposobem dawkowania preparatu. Przygotowano plan komercjalizacji i podjęto kroki w kierunku jego realizacji – warto podkreślić.

Analizując całość przedstawionego materiału nasuwają się następujące pytania:

1. Wykonano testy wymywania jonów Zn^{2+} z komponentów nawozowych metodą 5 stopniowej ekstrakcji wodą dejonizowaną. Czym Pan uzasadnia ten wybór (jon/metoda) i dlaczego nie badano wymywalności pozostałych mikroelementów?
2. Proces biosorpcji jest oparty głównie na wymianie jonowej. Czy w związku z tym nie zachodzi obawa utraty części makroelementów zawartych w biomacie. Jeżeli tak, to jak zamierza Pan uzupełnić powstałe straty?
3. O możliwości wdrożenia produktu decyduje koszt – w tym przypadku decydującym jest koszt suszenia biomasy. Sygnalizuje Pan w pracy możliwość zmniejszenia kosztów o około 10% poprzez zmianę sposobu suszenia na suszenie fluidalne lub na wolnym powietrzu. Suszenie fluidalne jest też operacją drogą. Czy rozważał Pan możliwość zastosowania innych rozwiązań pozwalających na jeszcze większe obniżenie kosztów? Jeżeli tak, to jakie?

4. Czy przy analizie ekonomicznej uwzględniono koszty składowania odpadu i zagrożenie ekologiczne z tego wynikające?
5. Na jakiej podstawie stwierdzono nietoksyczność tych preparatów?

4. Podsumowanie i wnioski końcowe

Mgr inż. Mateusz Samoraj posiada umiejętność prowadzenia badań naukowych oraz interpretacji uzyskanych wyników badań. Stwierdzam, że rozprawa doktorska spełnia w pełni wymogi ustawy z dnia 14 marca 2003 roku „O stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach w zakresie sztuki” (Dz. U. nr 65 poz. 595) i **wniosuję do Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej we Wrocławiu o dopuszczenie mgr inż. Mateusza Samoraja do dalszych etapów przewodu doktorskiego.**

Analizując całościowo dorobek Doktoranta, bardzo dużą ilość publikacji naukowych (11 publikacji z listy filadelfijskiej: 3 cytowania; H=1; IF=15,706, 13 publikacji spoza listy filadelfijskiej, 4 rozdziały w książkach oraz 6 zgłoszeń patentowych związanych z realizowaną tematyką badawczą **wniosuję do Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej o wyróżnienie pracy doktorskiej mgr inż. Mateusza Samoraja.**

Bon Gruciel