

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny
Instytut Technologii Chemicznej Nieorganicznej
i Inżynierii Środowiska,
ul. Pułaskiego 10
70-322 Szczecin

Recenzja

pracy doktorskiej pt.

„Biomasa jako nośnik mikroelementów nawozowych”

wykonawca pracy: **mgr inż. Łukasz Tuhy**

promotor pracy : **prof. dr hab. inż. Katarzyna Chojnacka**

1) Uwagi ogólne

Recenzję niniejszą wykonałem dla Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej.

Recenzowana praca posiada 155 stron maszynopisu, wraz z tabelami, rysunkami, spisem literatury oraz załącznikami. 22 strony przeznaczono na opracowanie literaturowe. Koncepcja pracy ustawiona jest według klasycznego układu prac doktorskich: 1) Część literaturowa; 2) Cel pracy; 3) Część doświadczalna z omówieniem wyników; 4) Podsumowanie i wnioski; 5) Cytowana literatura.

W końcowej części zamieszczony jest wykaz dorobku naukowego autora rozprawy. Praca wydrukowana jest bardzo estetycznie i starannie. Przedstawia stan zagadnienia na podstawie krajowych i zagranicznych publikacji, zawiera bardzo duży zakres badań eksperymentalnych i jest obficie zilustrowana wynikami.

2) Aktualność tematu i cel pracy

Intensywna uprawa produktów rolnych spowodowała wyczerpanie się mikroelementów w glebach, które są niezbędne do wzrostu roślin oraz zdrowia konsumentów. W przypadku konsumentów, suplementacja nie rozwiąże problemu, ze

względu na indywidualizację zapotrzebowania u każdego konsumenta i wysokie koszty trwałego monitoringu w płynach ustrojowych człowieka w celu ewentualnej korekty stężeń. Właściwe nawożenie produktów rolnych staje się nakazem ekorozwoju. Idea niniejszej pracy wypływa z wad aktualnie stosowanego wzbogacania nawozów w mikroelementy, Zwykle związki nieorganiczne szybko dysocjują i powodują migrację do środowiska. Natomiast chelatowane mikroelementy charakteryzują się niższą biodostępnością. Pionierskie prace w kraju i świecie prowadzone w zespole Prof. K. Chojnackiej wskazują, że biologiczna sorpcja mikroelementów na biomase (np. algi) prowadzi do otrzymania nowych biologicznych dodatków do pasz. Doktorant czerpał inspiracje z wcześniejszych publikacji i prac doktorskich wykonanych w w/w zespole, w kierunku wykorzystania biomasy jako nośnika mikroelementów nawozowych.

3) Ocena pracy

Praca napisana jest przejrzysto.

W części literaturowej na bazie 247 publikacji omówiono stan wiedzy nt. znaczenia mikroelementów w uprawie roślin, koncentrując się na biofortyfikacji roślin z zastosowaniem nawozów mikroelementowych. Dokonano przeglądu stosowanych nawozów mikroelementowych oraz omówiono ich wady i zalety. Podkreślono zalety nowej koncepcji biosorpcji na biomase, bowiem powierzchnia biomasy łatwo modyfikuje się i wzbogaca w różne grupy funkcyjne, charakteryzujące się powinowactwem do różnych mikroelementów, co może być przydatne do projektowania selektywności. Własną koncepcję porównano z komercyjnymi preparatami mikroelementowymi w przejrzystym zestawieniu tabelarycznym (Tab.1.2.), a chemizm uwalniania mikroelementu po biosorpcji pokazano na Rys.1.1. Podkreślano, że biosorpcja służy też do oczyszczania ścieków z metali a biosorbentem może być biomasa odpadowa, co powoduje obniżenie kosztów wytworzenia tego dodatku do nawozów. Tematyka badawcza związana z biosorpcją i mikroelementowymi dodatkami paszowymi lub nawozowymi na biomase należy do nowych zagadnień badawczych, a dominujący udział w liczbie międzynarodowych publikacji posiada zespół z Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej pod kierunkiem Prof. dr hab. inż. Katarzyny Chojnackiej.

Zwraca uwagę przedstawiony cel pracy jak i zakres pracy. W celu głównym doktorant chciał pokazać, że biomasa może być nośnikiem mikroelementów nawozowych w wyniku procesów biosorpcji, a następnie mikroelementy mogą być transferowane do nawożonych

roślin, który to proces nazwał biofortyfikacją roślin. Do osiągnięcia tego celu zaproponowana została koncepcja technologii wytwarzania nawozowej biomasy wzbogaconej mikroelementami. Do osiągnięcia w/w celu głównego doktorant wyspecyfikował 9 celów szczegółowych. Ponieważ tak przedstawiony cel jest bardzo szerokim zagadnieniem, na potrzeby niniejszej pracy określono 4-etapowy zakres do realizacji: badania przesiewowe, biosorpcja w skali ćwierćtechnicznej, ocena skuteczności nawozów w badaniach polowych, wstępna analiza ekonomiczna wraz z analizą potencjału komercyjnego.

Część doświadczalna, jak podałem wcześniej, zawiera szeroki zakres badań eksperymentalnych.

W sposób zwięzły i jednocześnie detalicznie opisano metody preparatyki jak i metodykę analityczną.

Prace badawcze ukierunkowane na kontrolę procesu i analizę produktów przeprowadzone były przez Doktoranta z zastosowaniem właściwie dobranych technik pomiarowych. Wszystkie pierwiastki analizowano w Laboratorium Chemicznym Analiz Wielopierwiastkowych Politechniki Wrocławskiej akredytowanym przez Laboratory Accreditation Cooperation-Mutual Recognition Arrangement(ILAC-MRA) oraz Polskie Centrum Akredytacji(PCAA, Nr AB 696). Oznaczano Hg z użyciem spektrometru AMA 254 metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej z amalgamacją par rtęci. Azot i węgiel oznaczano metodą termokonduktometryczną (TCD) z użyciem analizatora CN VarioMacroCube. Analizy wielopierwiastkowe wykonywano metodą ICP-OES z użyciem spektrometru Varian Vista-MPX wyposażonego w ultradźwiękowy nebulizer oraz z użyciem analizatora fluorescencji rentgenowskiej XRF Niton XL3t Gold+. Powierzchnię próbek biomasy analizowano z wykorzystaniem metody podczerwieni w spektrometrze 2000 FT-IR (Centralne Laboratorium Analizy Instrumentalnej PWr), a morfologię powierzchni próbek nasyconych złotem określano w skaningowym mikroskopie elektronowy z przystawką EDX (Phenom ProX – Katedra Konstrukcji i Eksploatacji Maszyn PWr).

Badania przesiewowe prowadzono w instalacji laboratoryjnej. Wybrane próbki badano w powiększonej skali ćwierćtechnicznej. Ostateczną weryfikację przydatności komponentów nawozowych z mikroelementami (zawierającymi Zn, Mn i Cu) wykonano w warunkach rzeczywistych – w badaniach polowych określano fitotoksyczność i wigor

kukurydzy. Do oceny właściwości użytkowych stosowano certyfikowane procedury międzynarodowe.

Omówienie badań i ich wyników stanowi najważniejszą część pracy doktorskiej, wartościowo jak i objętościowo (łącznie ponad 80 stron, co stanowi ponad 50 % objętości pracy). Interpretacja wyników badań jest poprawna. Swoje pomiary Doktorant próbuje dyskutować w relacji z danymi literaturowymi, podkreśla uzyskane elementy aplikacyjne.

Przedstawiona praca wskazuje, że z zadania podanego w temacie i celu pracy Doktorant wywiązał się poprawnie, co świadczy o dobrym przygotowaniu do prowadzenia badań stosowanych w technologii chemicznej z wykorzystaniem różnorodnych metod. Godzi się podkreślić, że Doktorant zmuszony był poruszać się w wielu interdyscyplinarnych obszarach badawczych, co nie jest łatwe.

Moim zdaniem najwartościowszymi osiągnięciami o znaczeniu podstawowym i praktycznym w recenzowanej pracy są:

- 1) Wyselekcjonowanie w badaniach przesiewowych właściwej biomasy do sorpcji mikroelementów spośród sześciu rodzajów (kora sosnowa, torf ogrodniczy, podłoże pieczarkowe, glony Bałtyckie, pozostałości po ekstrakcji glonów Bałtyckich nadkrytycznym CO₂ i pozostałości po ekstrakcji mikroalg nadkrytycznym CO₂). W warunkach laboratoryjnych wybrano podłoże pieczarkowe(PP) i pozostałość po ekstrakcji mikroalgi *Spirulina platensis* w nadkrytycznym CO₂ (SP) wzbogacone Zn, Mn i Cu jako odpowiednie dla uprawy Pieprznicy Siewnej (*Lepidium sativum*)
- 2) Ustalenie metody oceny i warunków wymywalności mikroelementów z biomasy i biofortyfikacji roślin.
- 3) Przeprowadzenie biosorpcji Zn, Mn i Cu przez wzbogacanie mikroalgi *Spirulina platensis* w skali ćwiertechnicznej (reaktor ok . 1000 dm³) wraz z charakterystyką otrzymanych preparatów.
- 4) Przeprowadzenie prób polowych w warunkach rzeczywistych wzrostu kukurydzy.
- 5) Wykonanie analizy rynku i określenie potencjału komercyjnego oraz nawiązanie współpracy z Wrocławskim Centrum Transferu Technologii przy Politechnice Wrocławskiej i przedstawienie oferty technologicznej.

Przedstawiona do recenzji praca zawiera kilka miejsc, które są dyskusyjne i wymagają wyjaśnienia przez Doktoranta:

- 1) Zarówno w przeglądzie literaturowym jak i w badaniach nie podkreślano roli powierzchni właściwej biosorbenta podczas procesu biosorpcji. Czy możliwy jest komentarz dla roli powierzchni BET biomasy w całym cyklu, tzn. od biosorpcji poprzez wymywanie mikroelementów, biofortyfikację i końcową utylizację w glebie.
- 2) Rys. 1.1 (str. 22) Dla przypadku nr 3) Biosorpcja, we wzorze biomasy grupę centralną oznaczono jako „X”, a w chemizmie uwalniania oznaczenie to przybrało literę „R”.
- 3) Tabela 4.1, str 53. Można zauważyć, że po wzbogacaniu biomasy w jony Zn^{2+} przy okazji wzrastały zawartości innych pierwiastków, np. Ca dla KORY, Cu dla GPB oraz S dla SP i GB. Jak to wytłumaczyć?
- 4) Tabela 4.11 (str. 70) Jakie są przyczyny wzrostu zawartości Mn, Cu i Fe, skoro testy prowadzono tylko dla cynku metodą szalkową?
- 5) Tabela 4.13(str.73). Potrzebne były wyjaśnienia oznaczeń „R”, „B”i „G”.
- 6) Jeśli podczas wzbogacania biomasy w jonu Zn^{2+} dominuje mechanizm wymiany jonowej, to czy możliwe jest bilansowanie moli jonów?
- 7) Równania empiryczne nr 4.2 (str.59) i równanie nr 4.4 (str. 64) nie posiadają odnośników literaturowych.
- 8) Rys.4.13 i 4.14 (i dalsze w pracy) wymagają wyjaśnienia oznaczeń od „A” do „M”.
- 9) Str. 91-93. Czy możliwe jest wskazanie, które z grup funkcyjnych na widmach IR decydują o trwałym wiązaniu jonów metali podczas biosorpcji, a które sprzyjają ich biodostępności dla roślin?

Powyższe uwagi w niczym nie podważają aspektów merytorycznych pracy, są raczej zaspokojeniem ciekawości recenzenta. Duża część wyników była już publikowana, gdzie doktorant był współautorem:

- 10 publikacji w czasopismach z list filadelfijskiej: „*Applied Biochemistry and Biotechnology* (IF=1.687), 5x, „*Przemysł Chemiczny*”(IF=0.367), „*Journal of Food Science and Technology*”(IF=2.024), *Polish J.Environmental Studies*(IF=0.6, w druku), „*Bioresources*”(IF=1.549, w druku) i

- 6 publikacji w innych czasopismach: 2x, „*Chemik*”, „*The Open Conference Proceedings*”, *Inter. Journal of Agronomy and Plant Production*”, 2x, „*Interdisciplinary J. of Engineering Sciences*”,) oraz

- 5 wielostronicowych publikacji w wydawnictwach uczelnianych (3xWyd. Naukowe UAM, Oficyna Wydawnicza PW, Prace Naukowe Wydz. Chemicznego PWr.) i

- 4 wielostronicowe publikacje w materiałach konferencyjnych (2 krajowe i 2 międzynarodowe),

- 2 rozdziały w książkach międzynarodowych (Fertilizer Technology, 33 strony; Processes, Products and Application, Wiley, 21 stron).

Dodatkowo, doktorant posiada udział, jako współautor, w 5 zgłoszeniach patentowych krajowych.

Wniosek końcowy

Uważam, że Doktorant w pracy doktorskiej wykazał wiedzę w zakresie podstaw technologii chemicznej, potrafił prawidłowo prowadzić stosowane badania laboratoryjne, poprawnie planować eksperymenty, interpretować i analizować wyniki pomiarów z zaawansowanych metod analitycznych. Oprócz posiadania wiedzy teoretycznej i sprawności eksperymentalnej wniósł elementy nowości w poznanie podstaw i rozwój syntezy nowych bio-materiałów, co stanowiło podstawę do opracowania technologii ich produkcji. Zwraca uwagę podjęcie próby łączenia badań technologicznych z wprowadzeniem produktu na rynek.

Przedstawiona do recenzji praca pt. „*Biomasa jako nośnik mikroelementów nawozowych*”, wykonana przez **mgr inż. Łukasza Tuhy**, posiada więc wysoką wartość poznawczą i technologiczną. Stwierdzam, że spełnia warunki stawiane rozprawom doktorskim przez obowiązujące ustawowe przepisy (Art. 13, jednolity tekst ustawy z dnia 14 marca 2003 r, Dz.U.Nr 65, poz. 595 z późn. zm.). Wnoszę o przyjęcie pracy i dopuszczenie do dalszych etapów przewodu doktorskiego w dziedzinie nauk technicznych i dyscyplinie technologia chemiczna.

Jakość pracy doktorskiej o charakterze technologicznym, poparta publikacjami i zgłoszeniami patentowymi, aktywnością badawczą w grantach, upoważnia mnie do przedłożenia wniosku o wyróżnienie niniejszej pracy doktorskiej.

Prof. dr hab. inż. Antoni W. Morawski

