

Szczecin 14.01.2020

prof. dr hab. inż. Barbara Grzmił
Katedra Technologii Chemicznej Nieorganicznej
i Inżynierii Środowiska
Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny
w Szczecinie

RECENZJA

pracy doktorskiej mgr inż. Eweliny Klem-Marciniak
„Technologia mikroelementowych chelatów EDDHA i EDDHSA
do celów nawozowych”
wykonanej na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej

Promotor pracy: dr hab. inż. Krystyna Hoffmann, prof. PWr

Promotor pomocniczy: dr hab. inż. Tomasz Olszewski, prof. PWr

Podstawą opracowania recenzji jest uchwała Rady Wydziału Chemicznego PWr z dnia 25 września 2019 r.

Przedstawiona do recenzji praca doktorska została wykonana w Zakładzie Technologii i Procesów Chemicznych WCh PWr, w którym realizowane są badania podstawowe, rozwojowe i wdrożeniowe związane, między innymi z wytwarzaniem różnego typu nawozów mineralnych, czyli w jednostce z doświadczeniem i potencjałem naukowo-badawczym w obszarze tematyki rozprawy.

Aktualność tematu i cel pracy

W krajach o najwyższej kulturze rolnej udział nawozów płynnych jest znacznie wyższy niż w Polsce. Jednak w naszym kraju udział tej formy nawozów wzrasta i konieczne jest rozszerzenia asortymentu dostępnych form nawozów płynnych, w tym zarówno roztworów nawozowych i nawozów zawieszinowych, o zróżnicowanym składzie dedykowanym pod ściśle określone uprawy czy też uniwersalnych. Zaletą tego typu nawozów w porównaniu do nawozów stałych jest, między innymi, prosta technologia i elastyczność w

przygotowaniu odpowiedniego składu roztworu (choć w określonych granicach), równomierne rozprowadzenie składników pokarmowych, łączenie nawożenia z nawadnianiem i ochroną roślin, swobodne stosowanie w każdej fazie rozwoju rośliny, wyższa efektywność pobrania pierwiastków odżywczych, ograniczenie emisji pyłów podczas stosowania.

Dużą rolę w procesach wzrostu i rozwoju roślin odgrywają mikroelementy. Wchodzą one bowiem w skład enzymów lub aktywują ich działanie, biorą udział między innymi w metabolizmie białek, transporcie pierwiastków i substancji. Na ich dostępność jak i przyswajalność przez rośliny mają wpływ przede wszystkim takie czynniki jak: zdolność sorpcyjna gleby, wilgotność, aktywność mikroorganizmów, pH i potencjał redukcyjno-oksydacyjny. Ponadto wprowadzenie do gleby fosforowych nawozów mineralnych obniża pobieranie i przemieszczanie się mikroelementów z korzeni do części naziemnych roślin w wyniku tworzenia się fosforanów charakteryzujących się niską rozpuszczalnością.

Nawozy płynne powinny się charakteryzować, między innymi: odpowiednią zawartością i stosunkiem makro- i mikroelementów właściwym do wymagań pokarmowych i fazy rozwojowej rośliny, zawierać mikroelementy w formie skompleksowanej ligandem ulegającym przemianie metabolicznej lub biodegradacji, możliwie wysoką zawartością składników pokarmowych oraz być trwałe w czasie magazynowania, transportu i aplikacji.

Jako czynniki kompleksujące mikroelementy stosuje się szereg związków pochodzenia naturalnego i syntetycznego takie jak kwasy: cytrynowy, mrówkowy, askorbinowy, propionowy, winowy, bursztynowy, mlekowy, glukonowy, salicylowy, hydroksyetylidendifosfonowy lub ich sole potasowe, sodowe, amonowe, ligninosulfoniany, naturalne i syntetyczne aminokwasy białkowe, EDTA i pochodne oraz polifosforany. Często w nawozach płynnych mikroelementy są kompleksowane równocześnie kilkoma ligandami w celu uniknięcia przedawkowania jednego z nich.

Biodegradowalność ligandów zależy od termodynamicznej trwałości kompleksów i ich struktury. Wysoka trwałość kompleksów, np.: z EDTA jest główną przyczyną powolnej degradacji tego ligandu w środowisku naturalnym. Odpowiednim czynnikiem kompleksującym jest ten w przypadku użycia którego efektywność podstawienia kationu przez inny znajdujący się w glebie jest mała. Trwałość związków kompleksowych zależy nie tylko od pH środowiska lecz także od: siły jonowej roztworu, stężenia i rodzaju sekwestrowanego kationu (ładunek, promień jonowy, liczba koordynacyjna, energia stabilizacji wynikająca z rozszczepienia orbitali), rodzaju i stężenia czynnika kompleksującego. Obok pożądanej reakcji kompleksowania danego jonu centralnego ściśle

określonym ligandem może zachodzić szereg ubocznych, które zależą od pH roztworu. Należą do nich: protonowanie ligandu, tworzenie hydroksokompleksów czy kompleksów protonowanych. Na podstawie obliczonych wartości warunkowych stałych trwałości różnych jonów metalu np.: z EDTA w zależności od pH stwierdzono, że początkowo obserwuje się wzrost wartości tych stałych ze względu na zmniejszające się protonowanie ligandu ze wzrostem pH. Jednak przy wyższym pH wartości warunkowych stałych trwałości obniżają się ze względu na równoczesne tworzenie się hydroksokompleksów.

Celem przedstawionej do recenzji pracy było wykazanie zasadności wytwarzania w naszym kraju własnych związków chelatujących, takich EDDHA i EDDHSA oraz na ich bazie chelatów żelaza(III) w kierunku wykorzystania w produkcji nawozów płynnych. Tematyka recenzowanej pracy, w kontekście powyższego wstępu, jest bardzo aktualna gdyż porusza szereg istotnych zagadnień związanych ze stosowaniem nawozów płynnych zawierających mikroelementy.

Ocena pracy

Praca doktorska łącznie ze spisem treści, zastosowanych ważniejszych oznaczeń i skrótów, rysunków, tabel i literatury liczy 224 strony (64 stron stanowi część literaturowa). Zawiera 97 rysunków oraz 138 tabel (część przeglądowa - 23 rysunki i 10 tabel). Doktorantka odniosła się do 190 pozycji literaturowych (publikacje, patenty, monografie, książki, strony internetowe, ustawy, normy) obejmujących lata 1957-2018, przy czym główny udział stanowią doniesienia od 2000 roku (ok. 71%). Świadczy to o aktualności przedstawionych danych, a liczba cytowanych pozycji o fakcie, że tematyka podjęta przez Doktorantkę interesuje wielu badaczy mających na uwadze, między innymi zrównoważone nawożenie.

Oceniana rozprawa doktorska składa się z 7 rozdziałów (2 w części literaturowej) rozbudowanych o podrozdziały, a te o kolejne. Rozpoczyna się od wstępu, w którym Doktorantka zwróciła uwagę na syntetyczne kwasy aminopolikarboksyłowe i ich sole wykorzystywane jako czynniki chelatujące mikroelementy w nawozach płynnych podkreślając zalety ich zastosowania ale i skutki związane z oddziaływaniem na środowisko.

W kolejnym rozdziale stanowiącym przegląd bibliografii Doktorantka:

- ◆ zwraca uwagę na składniki pokarmowe niezbędne w zrównoważonym nawożeniu roślin, w tym głównie na oddziaływanie podstawowych mikroelementów, tzn. żelaza, miedzi, cynku, manganu, boru i molibdenu oraz dodatkowo niklu, chociaż według mnie powinien być wymieniony tu kobalt, tym bardziej iż na str. 26 podając ułożoną w szereg zawartość

mikroelementów w skorupie ziemskiej umieszcza kobalt a nie nikiel;

- ◆ charakteryzuje rodzaje dostępnych nawozów mikroelementowych oraz możliwe do wykorzystania surowce zawierające te składniki,
- ◆ rozdział 2.2. poświęca omówieniu możliwych do zastosowania w produkcji nawozów mikroelementowych związków o właściwościach kompleksujących/chelatujących kationy metali wielowartościowych, w tym związki aminopolikarboksylowe. Zwraca uwagę na: obowiązujące akty prawne w zakresie stosowania nawozów mikroelementowych, głównych producentów światowych i krajowych, trwałość i biodegradowalność chelatorów. Charakteryzuje pod względem właściwości kompleksotwórczych główne chelatory, z grupy związków aminopolikarboksylowych, stosowane w przemyśle nawozowym: EDTA, HEEDTA, DTPA, EDDHMA, EDDCHA, IDHA oraz HBED;
- ◆ w rozdziale 2.3. i 2.4. przedstawia właściwości chelatujące izomerów EDDHA i EDDHSA, zachowanie ich kompleksów z jonem żelaza w glebie, pobieranie przez rośliny, sposoby otrzymywania chelatorów z wykorzystaniem reakcji Strecker'a, Mannich'a oraz metody analizy chelatora i jego chylatów z możliwością oznaczania udziału poszczególnych izomerów.

Część literaturową pracy Doktorantka podsumowuje sformułowaniem celu i zakresu podjętych badań z uzasadnieniem ich zasadności.

Pierwszy etap badań obejmował opracowanie sposobu syntezy EDDHA i EDDHSA w kierunku uzyskania produktu o wysokiej zawartości pożądanego izomeru, w oparciu o metody przedstawione w części literaturowej. Strukturę otrzymanych produktów Doktorantka określała wykorzystując technikę NMR, EIS-MS (spektrometria mas z elektryczną jonizacją) oraz IPC (chromatografia par jonowych). Syntezy EDDHA wykonano jednoetapowo stosując reakcję Mannich'a (fenol, etylenodiamina, kwas glioksalowy, wodorotlenek sodu) badając wpływ nadmiaru fenolu w stosunku do stechiometrii reakcji, czasu reakcji oraz sposobu wydzielenia nadmiaru fenolu (dichlorometan, toluen). Stwierdzono iż stosując 20-krotny nadmiar fenolu, wydzielając jego nadmiar toluenem w dwukrotnej ekstrakcji, można otrzymać produkt o wysokim udziale Fe-(*o,o*)EDDHA – 91,1%. Natomiast opierając się na reakcji Strecker'a w wieloetapowym procesie można przeprowadzić syntezę uzyskując produkt o wyższym udziale Fe-(*o,o*) EDDHA – 99,4%, przy czym nie na skalę przemysłową ze względu na ekonomikę procesu.

Podobnie wykorzystując reakcję Mannich'a (kwas *para*-hydroksybenzenosulfonowy, etylenodiamina, kwas glioksalowy, wodorotlenek sodu) w jednoetapowym procesie Doktorantka otrzymała EDDHSA składający się z monomeru i produktów kondensacji

(udział odpowiednio 50,4% i 49,6%) z możliwością przemysłowego wykorzystania. Bazując na reakcji Strecker'a Doktorantka dążyła do zsyntezowania produktu o wysokiej zawartości monomeru. Uzyskała chelat żelaza o udziale monomeru Fe- EDDHSA maksymalnie 68,5% i stwierdziła iż konieczne są w przyszłości dalsze badania.

Rozumiem iż chcąc określić udział poszczególnych izomerów w produktach techniką IPC należy przeprowadzić wcześniej reakcję kompleksowania. W związku z tym nie jest dla mnie jasne czy zawartość izomerów odnoszono do analizy chelatu stałego czy w roztworze, czy otrzymano stały chelat czy w roztworze (na str. 86 wspomniano o krystalizacji chelatora)? Jeżeli bowiem Tabela 12, 13 dotyczy analizy w roztworze to nie jest to zawartość poszczególnych izomerów a ich wzajemny udział. Ponadto Doktorantka podaje iż analizy wymagały wykonania krzywych kalibracji. Czy dysponowano odpowiednimi wzorcami chylatów, czy jednak udział poszczególnych izomerów obliczano na innej zasadzie – proszę o wyjaśnienie?

W pkt. 4.2. Doktorantka omawia syntezy chelatów żelaza(III) z EDDHA i EDDHSA w dobranych wcześniej warunkach procesu z wykorzystaniem reakcji Mannich'a, przy czym nie ma tu pokazanych żadnych wyników, ani odniesienia do wcześniejszych danych (pkt. 4.1.), które dotyczyły już wymienionych chelatów. Według mnie zagadnienia zamieszczone w pkt. 4.1. i 4.2. powinny być omówione łącznie.

Kolejny etap badań dotyczył wyznaczenia, z wykorzystaniem woltamperometrii pulsowej różnicowej (DPV), stopnia skompleksowania jonów mikroelementów (cynku, miedzi(II), manganu(II) i żelaza(III)) za pomocą EDDHA i EDDHSA oraz dla porównania z EDTA, IDHA i HBED w roztworach o zróżnicowanym składzie. Niestety opis procedury analitycznej i obliczania stopnia skompleksowania jonów mikroelementów nie jest dla mnie jednoznaczny. Brakuje mi porównania woltamperogramów dotyczących redukcji kationu metalu nieskompleksowanego i skompleksowanego danym chelatorem przy tym samym stężeniu analitu, pH i sile jonowej roztworu. Zastanawiają mnie bowiem zaobserwowane przez Doktorantkę zależności zmiany potencjału redukcji jonów mikroelementów od ich stężenia przy stałej wartości pH (krzywe kalibracji pokazane przykładowo na rys. 34-37). Według mnie potencjał redukcji powinien być taki sam, jeżeli siła jonowa analizowanych roztworów była taka sama. Potencjał redukcji, dla danego analitu, przy stałej sile jonowej może zależeć od pH środowiska, od rodzaju czynnika kompleksującego (stała trwałości kompleksu) oraz stosunku molowego ligandu do kationu metalu. Proszę o wyjaśnienie zaobserwowanych zależności.

Doktorantka w Tabeli 20 zestawiała wyznaczone dla poszczególnych ligandów stopnie

skompleksowania jonów mikroelementów, w zależności od pH, w środowisku elektrolitu podstawowego, ale jakie było stężenie analitu i elektrolitu podstawowego? Stwierdzono iż generalnie najwyższy stopień skompleksowania uzyskano stosując EEDHA, EDDHSA oraz HBED w odniesieniu do jonów cynku, miedzi(II) i manganu(II) przy pH 5 oraz żelaza(III) przy pH 6,5.

Doktorantka biorąc pod uwagę zastosowanie EDDHA, EDDHSA oraz dla porównania EDTA, IDHA i HBED w produkcji nawozach płynnych zawierających także główne składniki pokarmowe dla roślin, tzn. azot, fosfor i potas wyznaczyła stopień skompleksowania, wcześniej już wymienionych, jonów mikroelementów tymi chelatorami (w zależności od pH) w roztworach zawierających: i) mocznik i azotan(V) amonu – 3,5% mas. N, ii) dodatkowo diwodoroortofosforan(V) amonu – 3,5% mas. N i 3,5% mas. P oraz iii) dodatkowo chlorek potasu - amonu – 3,5% mas. N, 3,5% mas. P i 3,5% mas. K. Jakie było jednak stężenie mikroelementu? Stwierdzono, iż stopień skompleksowania jonów mikroelementów w środowisku zawierającym różne formy azotu nie obniżył się, z wyjątkiem kompleksowania Cu(II) za pomocą IDHA. W wielu przypadkach był wyższy, być może ze względu na wprowadzenie mocznika. Natomiast wprowadzenie do układu dodatkowo fosforanów nie umożliwiło skompleksowania Fe^{3+} a Cu^{2+} poniżej wymaganych wartości. Jony cynku i manganu(II) zostały skompleksowane w wysokim stopniu (>80%) za pomocą EDDHA, EDDHSA i HBED, odpowiednio przy pH 3-7 i pH 5. W roztworze zawierającym dodatkowo chlorek potasu za pomocą wymienionych chelatorów możliwe było skompleksowanie Zn^{2+} przy pH 3-5, a Mn^{2+} generalnie przy pH 5.

Biorąc pod uwagę powyżej omówioną serię badań zauważyłam, iż możliwe było wyznaczenie wartości stopnia skompleksowania analizowanych mikroelementów w dosyć wąskim zakresie pH, być może ze względu na zastosowany stosunek molowy ligandu do mikroelementu jak 1:1. Czy Doktorantka próbowała podwyższyć ten stosunek w jakiejś serii badań? Być może wtedy nie dochodziłoby do wytrącania wodorotlenków czy fosforanów (reakcje konkurencyjne) przy wyższych wartościach pH. Często bowiem stosuje się nadmiar chelatora. Zastanawia mnie też jaka była kolejność mieszania substratów w procedurze przygotowania kolejnych roztworów nawozowych z chelatorem i związkami mikroelementu, która być może wynikała z przyjętej procedury analitycznej i celu tego etapu badań? Proszę o wyjaśnienie.

Kolejno Doktorantka zajęła się określeniem stabilności izomerów chelatów EDDHA i EDDHSA z żelazem(III) w czasie w roztworze elektrolitu podstawowego oraz w roztworach nawozowych N, NP i NPK o pH 3-7. Niestety założenia przyjęte w tym etapie oraz sposób

postępowania nie są dla mnie jasne. Wykorzystano chelaty otrzymano w badaniach własnych ale czy krystaliczne czy w roztworze, jakie było założone początkowe stężenie chelatów/jonów żelaza w testowanych roztworach? Nie rozumiem danych zestawionych w Tabeli 24 oraz Tabeli 27 i ich interpretacji. Według mnie są to początkowe udziały wolnych jonów żelaza/niezwiązanych a nie ich zawartość. Podobnie w Tabelach 25 i 28 zestawiono początkowe udziały poszczególnych izomerów a nie ich zawartości. Natomiast w Tabelach 26 i 29 podano stężenia początkowe poszczególnych izomerów w roztworach. Ich sumaryczne stężenie we wszystkich przypadkach powinno być stałe gdyż w przygotowaniu roztworów wykorzystano te same chelaty. Zaobserwowane różnice Doktorantka wyjaśnia wytrącaniem się fosforanów(V) żelaza(III) z roztworów NP a dlaczego nie z NPK, a co się działo w roztworach wodnych i zawierających tylko związki azotu przy pH 3 – niższe stężenia chelatu niż przy pH 5-7?

Szereg badań wykonano w kierunku określenia zmian w czasie zawartości niezwiązanych jonów żelaza(III) oraz stabilności izomerów chelatów EDDHA i EDDHSA z żelazem(III) w roztworze elektrolitu podstawowego oraz w roztworach nawozowych N, NP i NPK, w pierwszym przypadku od pH w zakresie 3-13 (ok. 20 dni), a w drugim w zakresie pH 3-7 (ok. 30 dni). I znowu na rysunkach 40-71 pokazano dane dotyczące udziału niezwiązanych jonów żelaza(III) w stosunku do całkowitych i poszczególnych izomerów a nie zawartości. Na podstawie wykonanego ogromu analiz metodą DPV (ok. 1000) i IPC (ok. 400), uzyskanych wyników i ich interpretacji Doktorantka rekomenduje wykorzystanie chelatów EDDHA i EDDHSA z żelazem(III) w procesie wytwarzania nawozów płynnych N, NP i NPK.

Związki chelatujące z grupy kwasów aminopolikarboksylowych zalicza się do trudno ulegających biodegradacji. Doktorantka postanowiła określić podatność do biodegradacji chelatorów EDDHA i EDDHSA (produkcja własna) oraz dla porównania EDTA, HBED i IDHA. Testy wykonano z wykorzystaniem osadu czynnego własnej hodowli metodą statyczną i kinetyczną według wymaganych norm. *Inokulum* stanowił osad czynny pobrany z wytypowanej oczyszczalni ścieków w Jurczycach Zbadano właściwości fizykochemiczne osadu czynnego w 12 procedurach analitycznych stosując w tym dosyć pracochłonne techniki analityczne. Nie widzę różnicy w opisie postępowania w przypadku oznaczenia chemicznego zapotrzebowania tlenu i zawartości ogólnego węgla organicznego. Określano także rodzaj występujących mikroorganizmów i ich wzajemny udział. Na podstawie wykonanych testów statycznych (biochemiczny rozkład związków organicznych, warunki tlenowe, bez dostępu światła, czas 20 dni) Doktorantka stwierdziła iż jedynie IDHA (kwas iminodibursztynowy)

ulega rozkładowi (redukcja chelatora 100%, CHZT – 95-99%). Biodegradacja pozostałych związków kompleksujących zachodziła w niewielkim stopniu (13-32%). W 40-dniowych badaniach metodą testu kinetycznego (proces ciągły) wykazano podatność do biodegradacji w 100% IDHA a w 55% EDDHA, czyli w tym drugim przypadku wyższą niż w teście statycznym. Pozostałe chelatory rozkładały się w zakresie 1-34%. Stosując więc kwasy aminopolikarboksyłowe w produkcji nawozów płynnych, w tym EDDHA i EDDHSA, należy pamiętać o ich negatywnym oddziaływaniu na środowisko (eutrofizacja zbiorników wodnych, uruchamianie metali ciężkich z osadów dennych i rzecznych).

Bardzo ważnym elementem pracy jest opracowanie koncepcji technologicznej otrzymywania stałych chylatów Fe(III) z EDDHA i EDDHSA oraz na ich bazie nawozów płynnych NPK. Na zamieszczonych na rysunkach 91 i 92 schematach ideowych powinny być zaznaczone wszystkie wchodzące i wychodzące strumienie materiałowe oraz parametry procesów - odpowiednio do opisów technologii. Brakuje, np.: podania pH środowiska w etapach syntezy chelatorów i chylatów, doprowadzenia czynnika regulującego pH w etapie mieszania, po etapie filtracji odprowadzanym strumieniem nie jest woda a roztwór zawierający chociażby azotany(V) itp. Doktorantka założyła roczną produkcję wymienionych chylatów na 840 Mg uzasadniając to prognozowanym zapotrzebowaniem. Opracowała bilanse masowe i oszacowała zużycie surowców na jednostkę produktu. Szkoda, że nie sporządzono także bilansów cieplnych i nie oszacowano przybliżonych kosztów związanych chociaż z zakupem surowców dla warunków krajowych. Pozwoliłoby to na wstępne porównanie kosztów wytwarzania chylatów Fe(III) z EDDHA i EDDHSA według proponowanej technologii i porównanie ich z cenami podanymi w tabelach 37 i 38. Dopełnieniem opracowania powinien być też schemat aparaturowy.

Doktorantka opracowała także koncepcję technologiczną otrzymywania uniwersalnego nawozu płynnego NPK (12-4-6) zawierającego także magnez oraz chelaty Fe(III) z EDDHA lub EDDHSA, przy czym nie podała jaka będzie zawartość magnezu i żelaza w tym nawozie. Opracowała bilans masowy, zakładając roczną produkcję 8210 Mg nawozu i oszacowała zużycie surowców na jednostkę produktu, przy czym błędnie podano zużycie chelatu. I tu moja uwaga jest podobna jak powyżej. Brakuje mi bilansu cieplnego oraz schematu technologicznego instalacji.

Recenzowaną pracę Doktorantka kończy wnioskami i podsumowaniem. Rozprawa nie zawiera streszczenia w języku polskim i angielskim. Zostały one dostarczone oddzielnie, jako uzupełnienie, wraz z dorobkiem naukowym Doktorantki.

Uwagi szczegółowe

Analizując recenzowaną obszerną pracę doktorską zauważyłam pewne braki, błędy, pomyłki, nieścisłości i powtórzenia, które z obowiązku recenzenta pozwolę sobie wymienić:

- na Rys. 3 pokazano wzór strukturalny nie kwasu HEEDTA a ponownie EDTA,
- str. 22 – 98-99% miedzi tylko % a nie % mas., podobnie 50% - to są udziały i nie zależą od jednostek odniesienia (masa, mole ..),
- str. 28 – nieprawidłowe nazwy związków, np: siarczan cynku zamiast siarczan(VI) cynku,
- str. 49 – chelat Fe-EEDHMA jest adsorbowany a nie absorbowany, jak napisała Doktorantka,
- str. 62, akapit 2 – niewłaściwe odniesienie do Rys. 15,
- str. 65, akapit 2 – mieszanina alkoholu z wodą – jakiego?
- str. 79, akapit 1- nie produktą kondensacji a produktem,
- str. 81 – powinny być podane stopnie utlenienia kompleksowanych jonów,
- pkt. 3 i 4.4. – dotyczy tylko badania chelatów EDDHA i EDDHSA z Fe(III) a nie także innych mikroelementów,
- str. 84 – według mnie podany wzór dotyczy obliczania udziału poszczególnych izomerów w mieszaninie a nie zawartości,
- str. 85 i 93 – metodyka badawcza syntezy EEDHA i EDDHSA – wodorotlenek sodu był chyba wykorzystywany do regulacji pH środowiska a Doktorantka pisze ich dodawano go stechiometrycznie – w stosunku do czego?
- str. 86 i 94 – jak obliczano wydajność syntezy EDDHA i EDDHSA?
- str. 89 i 95 – opis syntez EDDHA i EDDHSA – powinny być podane wszystkie warunki na każdym etapie lub odniesienie do publikacji,
- str. 104 – 0,1 M $KClO_4$, natomiast w Tabeli 18 jest $NaClO_4$ (nieścisłości te są również na innych stronach - 115),
- str. 107 – podano iż stężenie elektrolitu podstawowego było stukrotnie niższe niż analitu, raczej wyższe.
- pkt. 4.3 – jak określano całkowitą zawartość analitu w roztworze, do której odnoszono zawartość jonów skompleksowanych i obliczano stopień chelatacji?
- str. 160, akapit 3 – adsorpcja a nie absorpcja,
- str. 174 i 182, metodyka badawcza – jakie było początkowe stężenie chelatora w testach oceny stopnia biodegradacji?

Powyższe uwagi szczegółowe nie obniżają mojej pozytywnej oceny recenzowanej

pracy, gdyż wynikają niekiedy z braku dostatecznej korekty, tak obszernej przecież pracy, czy opisu zagadnień oczywistych dla autora ale niekoniecznie już dla czytelnika. Mogą być natomiast pomocne w interpretacji wyników z kolejnych badań i w redagowaniu publikacji.

Za istotne osiągnięcia Doktorantki uważam:

- Opracowanie technologii otrzymywania chelatorów EDDHA i EDDHSA oraz ich chelatów z Fe(III) o wysokiej zawartości pożądanych izomerów z uwzględnieniem możliwości wdrożenia przemysłowego i oddziaływania na środowisko.
- Poszerzenie wiedzy w obszarze tematyki związanej z otrzymywaniem nawozów płynnych zawierających mikroelementy w formie skompleksowanej oraz główne składniki pokarmowe a także w zakresie ich oddziaływania na środowisko.

Bardzo ważne są działania podejmowane w kierunku wskazania podmiotom gospodarczym możliwości podjęcia się produkcji w kraju komponentów nawozów płynnych, w tym przypadku chelatorów i chelatów mikroelementów i tym samym przyczynienia się do wzrostu udziału nawozów płynnych w ogólnej strukturze stosowanych nawozów. Wprowadzenie na rynek nowych produktów to wymierne efekty ekonomiczne dla zakładów, ale i rolnicze oraz środowiskowe, co z kolei przekłada się na obniżenie ujemnego wpływu produkcji i stosowania nawozów na środowisko.

Wniosek końcowy

Rozprawa doktorska Pani mgr inż. Eweliny Klem-Marciniak jest pracą dojrzałą, wnosi istotne wartości poznawcze poszerzające wiedzę z zakresu możliwości wytwarzania związków o właściwościach chelatujących takich jak EDDHA i EDDHSA, ich chelatów z Fe(III) i podobnie, na ich przykładzie, z innymi jonami centralnymi oraz nawozów płynnych NPK z mikroelementami. Jest pracą interdyscyplinarną o charakterze technologicznym, z której wyniki badań powinny wzbudzić zainteresowanie właściwych podmiotów gospodarczych i być wykorzystane w praktyce. Doktorantka wykazała się umiejętnością samodzielnego planowania i wykonywania eksperymentów, zastosowała nowoczesne metody instrumentalne, osiągnęła założone cele badań. Stąd też recenzowaną pracę oceniam bardzo pozytywnie.

Stwierdzam, że przedstawiona do recenzji praca doktorska **Pani mgr inż. Eweliny Klem-Marciniak** „**Technologia mikroelementowych chelatów EDDHA i EDDHSA do celów**

nawozowych” spełnia wymagania formalne i zwyczajowe stawiane pracom doktorskim (ustawa z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki - Dz. U. Nr 65, poz. 595 oraz Rozporządzenie Prezesa Rady Ministrów z dnia 15 stycznia 2004 r. w sprawie warunków i trybu przeprowadzania przewodów doktorskich i habilitacyjnych – Dz. U. Nr 65, poz. 596, z późniejszymi zmianami). **Wnoszę zatem o dopuszczenie mgr inż. Eweliny Klem-Marciniak do dalszych etapów przewodu doktorskiego.**

Biorąc pod uwagę zakres wykonanych badań, interdyscyplinarność pracy, jej technologiczny i aplikacyjny charakter oraz dorobek naukowy Doktorantki, na który składa się 12 publikacji z listy JCR (w tym 6 z zakresu tematu pracy, w 5 pierwszy autor), 11 opracowań w Proceedings of ECOpole (w tym 5 z zakresu tematu pracy i jako pierwszy autor), 16 rozdziałów w monografiach, 2 patenty i 1 zgłoszenie patentowe oraz udział w 14 konferencjach składam wniosek o wyróżnienie rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Eweliny Klem-Marciniak pt. „Technologia mikroelementowych chelatów EDDHA i EDDHSA do celów nawozowych”.

