

Gliwice, 13.09.2022 r.

Recenzja

Rozprawy doktorskiej mgr inż. Katarzyny Mikuli pt.: "Wytwarzanie formulacji nawozowych zgodnie ze strategią zrównoważonego rolnictwa"

Przedłożona do recenzji rozprawa została wykonana w Katedrze Zaawansowanych Technologii Materiałowych Wydziału Chemii Politechniki Wrocławskiej pod kierunkiem dr hab. inż. Anny Witek-Krowiak, prof. PWr.

Podjęcie tematu pracy doktorskiej związanej z możliwością pozyskiwania wartościowych substancji wykorzystywanych w nawozach ze źródeł wtórnych, przy jednoczesnym zmniejszeniu gromadzonych odpadów zgodnie z koncepcją gospodarki cyrkularnej uważam za niezwykle istotne z punktu widzenia rozwoju współczesnych technologii i dbałości o środowisko naturalne, a także kurczących się zasobów surowców kopalnych oraz rosnących cen energii.

Nawozy są niezbędnym elementem produkcji żywności, która jest podstawową ludzką potrzebą. Z uwagi na zmiany klimatyczne powodujące trudne do przewidzenia niszczenie plonów (susze, powodzie), niestabilność polityczną świata oraz rosnącą liczbę ludności zapotrzebowanie na nawozy gwarantujące wysokie plony będzie rosło. Wytwarzanie nawozów z surowców naturalnych jest procesem energochłonnym, co skutkuje obserwowanym w ostatnich czasach wstrzymywaniem produkcji przy drastycznym wzroście cen surowców energetycznych (np. gazu). Zjawisko to jest dużym zagrożeniem dla bezpieczeństwa produkcji żywności.

Kolejnym ogromnym zagrożeniem dla współczesnego świata jest rosnąca ilość produkowanych odpadów, które często pozostają niezagospodarowane. Jest to z jednej strony ogromny problem ekologiczny polegający na konieczności składowania tych odpadów, co może generować niebezpieczne odcieki i gazy; z drugiej strony jest to ogromna niegospodarność związana z sięganiem po nowe zasoby naturalne, w przypadku, kiedy potrzebne substancje można odzyskać ze zgromadzonych odpadów. Dlatego też podjęte przez Doktorantkę badania nad znalezieniem

alternatywnych źródeł nawozów, w szczególności z substancji odpadowych, są celowe i niezwykle istotne z aplikacyjnego punktu widzenia.

Przedstawiona do oceny praca doktorska ma układ klasyczny. Na 155 stronach zamieszczono kolejno: spis symboli i skrótów, streszczenie w języku polskim i angielskim, wstęp, przegląd piśmiennictwa, cel pracy, część doświadczalną, wyniki i dyskusję, wnioski, spis tabel, spis rysunków, spis załączników, wykaz literatury (194 pozycje), dorobek naukowy Doktorantki, a także załączniki. Praca zawiera 22 rysunki i 57 tabel. Praca, pomimo dużej ilości materiału eksperymentalnego obejmującego trzy oddzielne zagadnienia badawcze, jest dobrze skonstruowana i podzielona jest na dobrze przemyślane rozdziały i podrozdziały. Na szczególną uwagę zasługuje imponujący dorobek naukowy Doktorantki obejmujący współautorstwo: 29 prac z listy JCR o łącznym IF równym 176,622, 10 zgłoszeń patentowych, 3 pełnotekstowych komunikatów w materiałach konferencyjnych, 4 rozdziałów w monografiach i książkach. Kilka z tych pozycji to prace bezpośrednio związane z przedstawioną rozprawą doktorską. Na uznanie zasługuje także wysoka cytowalność prac Doktorantki - prace te, choć ukazały się w ostatnich czterech latach (większość w ostatnich dwóch) zostały już zacytowane 399 razy (bez autocytowań, baza Scopus, 13.09.2022), co wskazuje na aktualność prowadzonych badań. Badania zaprezentowane w pracy zostały wykonane w ramach udziału Doktorantki w grantach finansowanych z Programu Operacyjnego Inteligentny Rozwój, NCBRu i NCNu, co jest dodatkowym dużym atutem jej dorobku naukowego.

Celem pracy było sprawdzenie możliwości pozyskiwania wartościowych substancji wykorzystywanych w nawozach ze źródeł wtórnych i komponowaniu z nich nawozów, a także synteza biopolimerowej matrycy na bazie alginianu sodu jako magazynu wody i nośnika mikroelementów dla roślin. W pracy przebadano kolejno: możliwość pozyskiwania azotu ze strużyn garbarskich, odzysk mikroelementów z żużli hutniczych oraz wytwarzanie hydrożelowej matrycy będącej nośnikiem mikroelementów i wody. W każdym przypadku Doktorantka wykazała się dużą wnikliwością i dbaniem o szczegóły przeprowadzonych badań. Na szczególną uwagę zasługuje sposób prezentowania wyników badań – wyniki prezentowane są wraz z podaniem niepewności i mają w większości prawidłową liczbę miejsc znaczących (jedynie w tabelach zawierających „świeżą masę” liczba miejsc znaczących dla tej wielkości jest przypuszczalnie zbyt duża). Doktorantka w swojej pracy stosowała także obróbkę statystyczną wyników oraz metodę optymalizacji RSM (metodologia powierzchni odpowiedzi) co pozwoliło na lepszą i pełniejszą interpretację wyników badań.

W pierwszej kolejności Doktorantka zoptymalizowała warunki prowadzenia hydrolizy strużyn garbarskich niechromowanych i chromowanych – dobrała media, oraz ich stężenie, temperaturę i stosunek masowy czynnika hydrolizującego do strużyn, dbając o osiągnięcie najwyższego stężenia azotu i najniższego stężenia chromu w hydrolizacie. Na dużą uwagę zasługuje fakt analizy produktu nie tylko pod kątem całkowitej zawartości azotu w hydrolizatach, ale analiza obecnych w hydrolizatach poszczególnych aminokwasów mających różny wpływ i rolę przy wzroście

roślin. Wytypowane hydrolizaty zostały następnie użyte do wytworzenia nawozów poprzez granulację z innym materiałem odpadowym – popiołami pochodzącymi z oczyszczalni ścieków i elektrociepłowni. W efekcie uzyskano nawóz, którego biostymulujące działanie potwierdzono w testach kiełkowania nasion ogórka. Szczególnie interesująca jest technologia wytwarzania nawozów ze strużyn niechromowanych, ponieważ jest ona praktycznie bezodpadowa, a cena surowców do jego wytworzenia to niecałe 60 PLN na tonę nawozu.

W następnej części pracy Doktorantka zoptymalizowała warunki ługowania chemicznego żuźla ołowiowego - dobrała media, oraz ich stężenie, temperaturę i stosunek masowy czynnika ługującego do żuźla, dbając o osiągnięcie najwyższego odzysku pożądanych mikroelementów (miedzi, żelaza i cynku) i najniższego stężenia pierwiastków toksycznych (arsenu i ołowiu) w roztworze. Roztwory zawierające odzyskane mikroelementy wraz z innymi materiałami odpadowymi - hydrolizatem mięsno-kostnym i popiołem drzewnym – przekształcono w wartościowy nawóz NPK z mikroelementami o działaniu porównywalnym do produktu komercyjnego, co potwierdzono w testach kiełkowania nasion pszenicy i stanowi duże osiągnięcie. Warty podkreślenia jest fakt zaproponowania w pracy sposobu utylizacji żuźla po ługowaniu polegającego na immobilizacji odpadu w tworzywie sztucznym lub cemencie przy jednoczesnym upewnieniu się o braku mobilności pierwiastków toksycznych. Taki materiał może być wykorzystany do produkcji elementów małej architektury ogrodowej. Badania takie są bardzo ważne dla koncepcji technologii bezodpadowych i mogą zdecydować o ekonomiczności i proekologiczności opracowanego rozwiązania.

W trzeciej części pracy Doktorantka opracowała sposób wytwarzania biopolimerowej matrycy do spowolnionego uwalniania mikroelementów, która może służyć także jako magazyn wody dla roślin. W tym celu Doktorantka dobrała składniki matrycy (alginian, karboksymetyloceluloza i skrobia) w odpowiednich proporcjach aby zapewnić najlepszą wytrzymałość mechaniczną hydrożelu przy jednoczesnym maksymalnym pęcznieniu uzyskanych materiałów. Dodatkowo sprawdzono dwa sposoby wprowadzania mikroelementów (jonów miedzi(II), manganu(II) i cynku(II)) do matrycy biopolimerowej – bezpośrednio podczas sieciowania alginianu oraz na zasadzie sorpcji na uprzednio usieciowanym jonami wapnia materiale. Drugi sposób pozwolił na wytworzenie materiału o lepszych właściwościach wytrzymałościowych i dlatego został wytypowany do dalszych badań. Testy kiełkowania pszenicy potwierdziły zalety stosowania matrycy hydrożelowej do spowolnionego uwalniania składników odżywczych – mikroelementy podane do nasion w postaci roztworu miały niekorzystny wpływ na kiełkowanie i rozwój roślin, w przeciwieństwie do mikroelementów podanych w matrycy hydrożelowej, które uwalniane stopniowo stymulowały wzrost roślin. W efekcie uzyskano kiełki bogate w mikroelementy, które mogą stanowić cenne uzupełnienie diety człowieka. Bardzo dużą zaletą wytworzonego materiału jest użycie do jego produkcji surowców odnawialnych (naturalne biopolimery).

Dużym atutem przedstawionej rozprawy z aplikacyjnego punktu widzenia jest przeprowadzenie przez Doktorantkę analizy potencjału komercyjnego zaproponowanych rozwiązań. Takie analizy są w wielu pracach pomijane, a to ich wyniki mają ostateczny wpływ na wybór danej technologii lub decyzję o prowadzeniu dalszych, często bardziej kosztownych badań aplikacyjnych i wdrożeniowych.

Analizując ocenianą rozprawę doktorską nasunęły mi się pewne uwagi oraz pytania, które z obowiązku recenzenta przytaczam poniżej:

1. W pracy pojawiają się drobne literówki oraz błędy edytorskie, np. str. 23 „można zastosować z inżynierii tkankowej”, str. 24 „z użyciem 3% roztworem NaOH”.
2. str. 11 „do roku 2050 ... co jest równoznaczne z ponad dwukrotnym wzrostem populacji w tym samym okresie”, str. 13 „do roku 2050 liczba ludności na świecie wzrośnie do ok 9 mld (o 34% więcej niż obecnie)” – pojawia się tu niespójność informacji, podobnie jak na stronie 11 i 17 w przypadku ilości produkowanych odpadów (ok. 1,3 mld ton vs ponad 2 mld ton).
3. str. 40 – przewodnictwo wody powinno być podane w $\mu\text{S}/\text{cm}$, zamiast słowa „destylarka” powinno być „demineralizator” lub „dejonizator”, ponieważ w żadnym z wymienionych urządzeń woda nie jest oczyszczana na zasadzie destylacji.
4. str. 41 i str. 45 – pojawia się odwołanie do rozdziału 4.20, którego praca nie zawiera.
5. str. 50 jest: „woda utleniona (10%)” powinno być: „roztwór nadtlenu wodoru (10%)”
6. str. 54 „stosunek Cu(II):Zn(II):Mn(II) 1:1,7:3,3” nie podano czy chodzi o stosunek masowy czy molowy
7. str. 55 jest: „Cu(III) niż Fe(II) czy Zn(II)” powinno być: „Cu(III) niż Mn(II) czy Zn(II)”
8. Rysunek 6 a i 6 b, 7 a i 7 b, 8 a i 8 b, 10 a i 10 b, 11 a i 11 b, 12 a i 12 b, – w tekście jest mowa, że stosunek S:L wynosił od 1:2 do 1:4 (rys. 6), od 1:1 do 1:3 (rys. 7 i 8) i od 1:1: 1:10 (rys.10, 11 i 12) – na wykresach są wartości od 1.8 do 4.2, od 0.8 do 3.2 i od 0 do 12, które nie odpowiadają założonym stosunkom
9. Czy w próbach wstępnych stosowano do hydrolizy chemicznej strużyn garbarskich temperaturę niższą niż 100 °C? Według zacytowanej literatury temperatura 40 - 50 °C powinna być wystarczająca, a na wykresie 8 c widać nawet wzrost stężenia azotu w hydrolizatach przy obniżeniu temperatury ze 100 do 90 °C.
10. Tabela 25. Czy średnie zawartości azotu uzyskane dla hydrolizy kwaśnej strużyn chromowanych różnią się istotnie? Gdyby zastosować sam kwas siarkowy nawóz byłby o ponad połowę tańszy.
11. Rysunek 9 – na rysunku są nieprawidłowe jednostki lub wartości – jeżeli substancja (tu chrom lub azot) dzieli się pomiędzy dwie fazy (tu ciekłą i stałą) to stężenie (wyrażone w mg/kg) w jednej fazie powinno być większe niż w wyjściowym układzie a w drugiej fazie mniejsze lub w obu równe. Na schemacie oba stężenia są niższe niż w układzie wyjściowym a ich suma w przypadku chromu daje dokładnie stężenie w układzie wyjściowym.

12. Tabela 33 – dlaczego stront został zaliczony do pierwiastków ziem rzadkich?
13. str. 105, 106 – jest „mg/g·min^{1/2}”, powinno być: „mg/(g·min^{1/2})”.
14. str. 108 i tabela 52 – jednostka stałej w izotermie Freundlicha jest nieprawidłowa
15. Tabela 56 – bardzo ciekawym byłoby oszacowanie kosztów energii potrzebnej do wytworzenia zaproponowanych nawozów i porównanie końcowej ceny takiego nawozu z cenami nawozów obecnych na rynku.
16. Załącznik 6b - jednostka stałej w modelu PSO (k_2) jest nieprawidłowa.

Przedstawione powyżej uwagi nie zmniejszają bardzo wysokiej wartości merytorycznej i aplikacyjnej ocenianej pracy, a także jej wkładu do dyscypliny inżynieria chemiczna i dyscyplin pokrewnych. Przeprowadzone przez Doktorantkę badania to ciąg dobrze przemyślanych i przeprowadzonych eksperymentów, które wraz z odpowiednią oceną statystyczną i interpretacją doprowadziły do cennych wyników i oryginalnych rozwiązań. Dowodzi to odpowiedniej wiedzy teoretycznej i umiejętnościom prowadzenia pracy naukowej i stanowi cenne uzupełnienie wiedzy dotyczącej możliwości pozyskiwania wartościowych substancji ze źródeł wtórnych, przy jednoczesnym zmniejszeniu gromadzonych odpadów zgodnie z koncepcją gospodarki cyrkularnej. Wyniki tej pracy są solidną podstawą do dalszych badań na poziomie aplikacyjnym i wdrożeniowym.

Część rozwiązań zawartych w przedstawionej do oceny rozprawie zostało zgłoszonych do opatentowania lub/i zostało opublikowane w czasopismach z listy JCR (np. Chemosphere, Environmental Science and Pollution Research, Polymers), co bezspornie potwierdza oryginalność prowadzonych badań i zasługuje na duże uznanie. Dodatkowo publikacje te sprawiają, że praca spełnia pkt. 3 Uchwały nr 36/08/RDND05/2021-2024 Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Chemiczna z dnia 7 maja 2021r. w sprawie określenia warunków wyróżniania rozpraw doktorskich w dyscyplinie inżynieria chemiczna. Dlatego też, biorąc pod uwagę dużą wartość aplikacyjną pracy oraz imponujący dorobek Doktorantki, wnioskuję o wyróżnienie rozprawy.

Podsumowując stwierdzam, że recenzowana rozprawa doktorska Pani mgr inż. Katarzyny Mikuli spełnia wszystkie wymagania stawiane rozprawom doktorskim określonym w Ustawie z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z dnia 2021 r. poz. 478 z późn. zm.). W związku z powyższym zwracam się do Wysockiej Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Chemiczna Politechniki Wrocławskiej o dopuszczenie recenzowanej pracy do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Agata Jachym-Uhlen