



Prof. dr hab. Bogusława Łęska

Poznań, 5 września 2022 r.

RECENZJA

pracy doktorskiej mgr inż. Katarzyny Mikuli

pt.: „Wytwarzanie formulacji nawozowych zgodnie ze strategią zrównoważonego rolnictwa”

Recenzja została przygotowana na podstawie pisma 07/RDND05/2022 z dnia 11 lipca 2022 r. prof. dr hab. inż. Grażyny Gryglewicz - Przewodniczącej Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Chemiczna na Politechnice Wrocławskiej

Strategia zrównoważonego rolnictwa polega na efektywnej produkcji, zarówno bezpiecznej, jak i wysokiej jakości żywności, w sposób chroniący i jednocześnie poprawiający stan środowiska naturalnego. Główną ideą rolnictwa zrównoważonego jest nie tylko czerpanie maksimum zysków z uprawy i hodowli, ale jednocześnie zadbanie o środowisko i przyszłość nie tylko swoją, ale i następnych pokoleń. Zasady zrównoważonego rolnictwa odnoszą się do całego gospodarstwa jako ściśle powiązanego z otaczającym go ekosystemem, stąd też duże znaczenie ma także wykorzystanie i zagospodarowanie odpadów poprodukcyjnych. Stosowanie takiego systemu przynosi wymierne korzyści dla środowiska naturalnego, przyczyniając się do poprawy jakości powietrza, wód gruntowych, żyzności gleb, obniżenia emisji gazów cieplarnianych i zużycia energii ze źródeł nieodnawialnych, zwiększenia bioróżnorodności w agrosystemach i krajobrazie rolniczym. Potrzeba rozwoju tego tematu pozostaje niezwykle aktualna i wciąż potrzebna.

Przedłożona do recenzji praca doktorska Pani mgr inż. Katarzyny Mikuli pt.: „Wytwarzanie formulacji nawozowych zgodnie ze strategią zrównoważonego rolnictwa” wykonana w Katedrze Zaawansowanych Technologii Materiałowych Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej, pod opieką Pani promotora dr hab. Anny Witek-Krowiak, prof. PWr, poświęcona jest trzem różnym innowacjom technologicznym, obejmującym zagadnienia zrównoważonego rolnictwa: I -waloryzacji odpadów

garbarskich jako odnawialnych źródeł azotu; II - pozyskiwaniu mikroelementów z żużli hutniczych i wykorzystywaniu do produkcji nawozów oraz III - opracowaniu biopolimerowej matrycy hydrożelowej, używanej do kontrolowanego uwalniania składników odżywczych.

W mojej opinii tematyka podjęta w ocenianej pracy jest aktualna, nowatorska i, jak już zaznaczyłam wcześniej, wpisuje się w ideę zrównoważonego rolnictwa oraz gospodarki o obiegu zamkniętym. Co warto podkreślić, Doktorantka podjęła się interesującego i mającego znaczenie aplikacyjne tematu badawczego (a właściwie trzech tematów badawczych), który zrealizowano z wykorzystaniem pozyskanych funduszy zewnętrznych w ramach następujących projektów: POIR.04.01.04-00-0071/20-00: „*Opracowanie technologii racjonalnego zagospodarowania struzyn z przetwórstwa skór (MIZDRA 2.0)*”, CuBR-IV/414713/NCBR/2019: „*Opracowanie technologii odzysku metali z żużli z hutnictwa rud miedzi i wykorzystanie ich w produkcji nawozów wzbogaconych mikroelementami, zgodnie z założeniami gospodarki o obiegu zamkniętym*” oraz OPUS 2018/31/B/NZ9/02345 „*Badania właściwości projektowalnych biokompozytowych kapsuł hydrożelowych do precyzyjnego uwalniania mikroelementów*”.

Oceniana praca doktorska Pani mgr Katarzyny Mikuli liczy 154 strony i została przygotowana w formie tradycyjnej rozprawy doktorskiej, w układzie klasycznym, typowym dla tego typu opracowań. W pracy zostały zachowane właściwe proporcje części opisującej badania własne w stosunku do części literaturowej i eksperymentalnej.

Rozprawa złożona jest z siedmiu zasadniczych części: *Wstępu* (2 str.), części literaturowej, noszącej nazwę *Przeglądu Piśmiennictwa* (23 str.), rozdziału *Cel Pracy* (3 str.), rozdziału *Część Doświadczalna* (19 str.), kolejno najbardziej obszernej części o tytule *Wyniki i dyskusja* (61 str.), dalej rozdziału stanowiącego podsumowanie - zatytułowanego *Wnioski* (3 str.) oraz *Bibliografii*, będącej spisem cytowanego piśmiennictwa (5 str.). Pracę uzupełniają zamieszczone na początku dysertacji: *Wykaz stosowanych skrótów i symboli* oraz skrót rozprawy w języku polskim (*Streszczenie*) oraz języku angielskim (*Abstract*), a także dołączone w końcowej jej części spisy tabel, rysunków, załączników oraz wykaz *Dorobku naukowego* Autorki, który nie podlega ocenie.

Krótki *Wstęp* określa w zwięzły sposób obszar tematyczny rozprawy i dotyczy fundamentalnych zagadnień, takich jak strategia gospodarki cyrkularnej, czy zrównoważonego rolnictwa, w tym problem nadmiernego stosowanie nawozów.

Przegląd Piśmiennictwa, oparty jest na 97 cytowaniach pozycji literaturowych, w tym także na 7 pracach, których współautorką jest mgr inż. K. Mitula. W tej części Doktorantka opisała aktualny stan wiedzy na temat intensywnego rolnictwa, gospodarki cyrkularnej, a także waloryzacji odpadów do celów nawozowych - promowanie wykorzystania odpadów z przemysłu hutniczego (np. odzyskiwanie metali z żużła, które później mogą być wykorzystywane do produkcji nawozów). Sporo miejsca poświęciła również możliwościom wykorzystania pozostałości z branży skórzanej (przemysł garbarski) w przemyśle nawozowym. W mojej opinii w tym miejscu zdecydowanie brakuje informacji na temat toksyczności związków chromu, które są obecne w surowcach używanych do eksperymentów badawczych prowadzonych przez Doktorantkę w ramach niniejszej pracy doktorskiej (mączka ze strużyn chromowanych wykorzystywana jako odnawialne źródła azotu). Proszę by Doktorantka odniosła się do tej kwestii podczas obrony.

W omawianej części literaturowej Autorka podjęła także temat wykorzystania hydrożeli w rolnictwie, m.in. jako nawozy CRF (nawozy o kontrolowanym uwalnianiu). Zwróciła również uwagę, że dotychczas głównie wykorzystuje się hydrozele oparte na polimerach syntetycznych lub mieszaninach syntetycznych i naturalnych polimerów, które nie są biodegradowalne i tym samym ogranicza to ich zastosowanie w produkcji żywności. Ze względu na ograniczoną i powolną degradację powinno się wykorzystywać hydrozele oparte na polimerach pochodzenia naturalnego (np. chitozan, alginiany, skrobia), które są nietoksyczne i biodegradowalne. Treści podane w tej części rozprawy mają właściwe proporcje, są zgodne z zakresem podjętych przez Doktorantkę działań, pokazując ich innowacyjny charakter. Świadczą o dobrej znajomości omawianych zagadnień pod względem merytorycznym, a przede wszystkim wprowadzają czytelnika w tematykę prowadzonych przez Autorkę badań.

W rozdziale *Cel pracy* Autorka w logicznej kolejności przedstawiła i opisała cele szczegółowe swojej dysertacji: I - odpady garbarskie jako odnawialne źródła azotu; II - odzysk mikroelementów z żużli hutniczych i wykorzystywanie do produkcji nawozów; III - biopolimerowa matryca hydrożelowa, jako nośnik mikroelementów i magazyn wody. W tej części Doktorantka zmieściła dodatkowo rysunki (schematy) obrazujące w jaki sposób

zamierza zrealizować poszczególne zadania (cele) badawcze, co uważam za ciekawy pomysł, przybliżający (wizualizujący) Czytelnikowi planowane zadania eksperymentalne.

Część doświadczalna zawiera zamieszczony w tabelach wykaz wykorzystanych w badaniach surowców i materiałów, wraz z informacjami o źródle ich pochodzenia, jak również o stosowanych odczynnikach chemicznych i sprzęcie laboratoryjnym. W dalszej kolejności Autorka opisała postępowanie związane z realizacją części badań dotyczących wykorzystania odpadów garbarskich (mączka ze strużyn niechromowanych (S) oraz chromowanych (S_{Cr}) jako odnawialnych źródeł azotu: optymalizacja procesu hydrolizy (zasadowej i kwasowej) strużyn, identyfikacja aminokwasów w hydrolizatach, przygotowanie formułcji nawozowych, przeprowadzenie testów kiełkowania (ocena użyteczności wytworzonych nawozów) oraz podjęcie próby usuwania chromu z hydrolizatu (S_{Cr}). W badaniach wykorzystano metody analityczne, takie jak ICP-OES do analiz składu pierwiastkowego próbek popiołów, wykorzystywanych w formułcjach nawozowych, czy otrzymany materiał (kiełki) po testach kiełkowania. Opracowano pięć różnych składów nawozów (G1 - G5), natomiast do testów kiełkowania wybrano tylko dwie formułcje: G1 i G3. Bliższe wyjaśnienia Autorka zamieściła w dalszej części rozprawy (str. 72, w rozdziale *Wyniki i dyskusja*), uzasadniając takie rozwiązanie wynikami przeprowadzonej analizy specyjnej chromu (Tabela 29), gdzie powodem był zbyt wysoka zawartości chromu (VI) w próbach G2, G4 i G5).

Kolejno Doktorantka opisała metodykę działania w trakcie realizacji II celu szczegółowego, a mianowicie odzysku mikroelementów z żużli hutniczych: prażenia żużla, ługowanie chemiczne (dobór czynnika ługującego, sposób optymalizacji procesu ługowania), a także w jaki sposób starano się wykorzystać żużel po procesie ługowania chemicznego – poprzez próby przygotowania kompozytów (immobilizacja w polimerze LDPE, czy immobilizacja w cemencie). W pracy opisano także sposób otrzymywania nawozów NPK z pozyskanymi mikroelementami oraz w celu scharakteryzowania ich właściwości nawozowych, wykorzystanie testów kiełkowania. Na stronie 50 rozprawy Autorka umieściła schemat otrzymywania nawozów NPK z żużli (Rysunek 5), który w przejrzysty sposób przybliży czytelnikowi sposób postępowania w trakcie realizacji tego celu szczegółowego.

Trzecia część tego rozdziału związana jest opisem czynności prowadzonych w celu otrzymania biopolimerowej matrycy hydrożelowej: dobór głównych i dodatkowych składników matrycy, którymi były alginian sodu, karboksymetyloceluloza (CMC) i skrobia

(SB). Następnie, w celu opracowania charakterystyki otrzymanych hydrożeli (dziewięć formacji: (H1-H9) przeprowadzono testy pęcznienia i badania wytrzymałościowe tych produktów. Przedstawiono także proces działania w celu wzbogacenia hydrożeli w wybrane mikroelementy: Cu(II), Mn(II), Zn(II) - metodą jednoetapową i dwuetapową oraz scharakteryzowano je poprzez wyznaczenie maksymalnej pojemności sorpcyjnej i przeprowadzenie testów kiełkowania.

W ostatniej części tego rozdziału Doktorantka podała zastosowane metody analityczne, które w mojej opinii zostały dobrane prawidłowo, m.in. metoda ICP-OES do analiz składu pierwiastkowego wykorzystanych surowców i opracowanych materiałów, metoda konduktometryczna do oznaczenia azotu całkowitego, a do opracowania wyników z przeprowadzonych analiz wykorzystano następujące programy komputerowe: do modelowania matematycznego (*Origin*), a do analiz statystycznych (*Statistica*). Znalazły się w tym miejscu także informacje dotyczą ce wykonania potrzebnych analiz z laboratoriach zewnętrznych.

Rozdział 5 *Wyniki i dyskusja* został podzielony przez Autorkę na trzy główne sekcje (podrozdziały I-III), w których omówiono cele szczegółowe dysertacji: I - odpady garbarskie jako odnawialne źródła azotu; II - odzysk mikroelementów z żużli hutniczych i wykorzystywanie do produkcji nawozów; III - biopolimerowa matryca hydrożelowa, jako nośnik mikroelementów i magazyn wody, a dodatkowo w końcowej jego części (5.11) przeprowadzono dogłębną analizę potencjału komercyjnego otrzymanych produktów. Rozdział ten przygotowano w rzetelny, szczegółowy i logiczny sposób. Jednakże trochę szkoda, że mgr inż. K. Mikuła nie podjęła w tej części rozprawy szerszej dyskusji - porównania otrzymanych przez siebie wyników z uzyskanymi przez innych naukowców. Co prawda w części teoretycznej, na końcu każdego podrozdziału, Autorka stara się odnieść swoje plany do wyników pochodzących z literatury światowej, ale brakuje takich porównań w tym miejscu - rozdziale *Wyniki i dyskusja*.

Doktorantka zamieściła i zaprezentowała uzyskane rezultaty w 38 tabelach, 14 rysunkach, a całość uzupełniają dołączone na końcu pracy załączniki. W większości przygotowane są starannie i logicznie, choć rysunki 6-8 (str. 62-64), na których umieszczono wykresy 3D obrazujące wpływ poszczególnych parametrów (S:L, C, T) na stężenie azotu w hydrolizatach ze strużyn są nieczytelne (czcionka w opisach osi), co niestety znacznie utrudnia analizę otrzymanych wyników i zweryfikowanie postulowanych przez Autorkę wniosków.

W rozdziale 6 *Wnioski*, który w zamyśle Autorki miał stanowić pewien rodzaj podsumowania, zostały wymienione najważniejsze osiągnięcia badawcze zrealizowane podczas przygotowania ocenianej pracy doktorskiej.

Podana w ostatniej części pracy *Bibliografia* obejmuje 194 pozycje, głównie anglojęzycznej literatury światowej z ostatnich dziesięciu lat. Wybrane przez Doktorantkę źródła literaturowe są merytorycznie trafne, uzasadnione i w większości poprawnie cytowane.

Praca przygotowana jest bardzo starannie pod względem edytorskim, choć podczas recenzowania niemniejszej dysertacji zauważyłam kilka błędów edytorskich, część z nich, z obowiązku recenzenta przedstawiam poniżej:

Str. 14 „które zawierają pierwiastki toksyczne”; str. 20 „skóry o niższej klasy”; str. 23 EDTA (nie umieszczony w spisie i symboli); str. 27 „w przypadku gryp nawożonych żużlem”.

W rozdziale 10. *Bibliografia*:

[5] Cytowany dokument to nie odnotowany w tekście pracy „Komunikat komisji do Parlamentu Europejskiego, Rady, Europejskiego Komitetu ekonomiczno-społecznego i Komitetu Regionów - Nowy plan działania UE dotyczący gospodarki o obiegu zamkniętym

na rzecz czystszej i bardziej konkurencyjnej Europy”;

[25] Cytowany dokument to nie odnotowana w tekście pracy DECYZJA KOMISJI z dnia 18 grudnia 2014 r. zmieniająca decyzję 2000/532/WE w sprawie wykazu odpadów zgodnie z dyrektywą Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/98/WE;

[78] nazwiska autorów pracy wpisano dużymi literami;

[116] Korzeniowska J., Stanisławska-Głubiak E. Jadczyzsyn T, Lipiński W (2021). Nawożenie upraw rolniczych mikroelementami. Nowe liczby graniczne do oceny zawartości mikroelementów w glebie. Puławy 2021 – w cytowaniu zabrakło informacji dotyczącej charakteru cytowanej pracy (instytucja, wydawnictwo);

[194] Dlaczego rosną ceny nawozów i co dalej? – brak informacji o autorze (autorach) oraz rodzaju cytowanego piśmiennictwa;

W niektórych cytowaniach Autorka nie wymienia wszystkich autorów cytowanej pracy, m.in.[8]-[11], [16], [18] itp. Jednakże powyższe moje uwagi nie wpływają negatywnie na pozytywny odbiór całej dysertacji jaką przedstawiła Doktorantka.

Wyniki uzyskane w ramach realizacji badań własnych przedłożonej pracy, uważam za interesujące i pod względem naukowym stanowiące wartościowy materiał, będący wkładem do literatury przedmiotu. Autorce, mgr inż. Katarzynie Mikuli udało się zrealizować szczegółowe cele rozprawy doktorskiej, na 4. poziomie gotowości technologicznej, co oznacza, że zweryfikowano komponenty technologii lub podstawowe jej podsystemy w warunkach laboratoryjnych. Podstawowe komponenty technologii zostały zintegrowane i uzyskano ogólne odwzorowanie docelowego systemu w warunkach laboratoryjnych. I tak, Doktorantka opracowała nową metodę otrzymywania nawozów NPK z wykorzystaniem odpadów pochodzących z przemysłu skórzanego. Skutecznie przygotowała nową hydrometalurgiczną metodę odzyskiwania mikroelementów pożądaných w nawozach jonów Cu (II), Zn(II) i Fe(II), która wykorzystuje selektywne ługowanie żużla z użyciem wodorosiarczanu potasu, wody amoniakalnej oraz nadtlenu wodoru. Innym ważnym osiągnięciem aplikacyjnym ocenianej pracy jest opracowanie technologii i otrzymanie nowego hydrożelowego nośnika (matrycy) do kontrolowanego uwalniania mikroelementów (Cu (II), Zn(II) i Mn(II)), składającego się z mieszaniny alginianu sodu, karboksymetylocelulozy (CMC) i skrobi ziemniaczanej. Podjęta tematyka pracy jest nowatorska i podyktowana zapotrzebowaniem rynku na nowoczesne, biodegradowalne preparaty mikroelementowe na bazie surowców odnawialnych o spowolnionym uwalnianiu składników odżywczych i wody.

Reasumując, oceniana dysertacja zawiera informacje dotyczące nowych propozycji technologicznych, które wcześniej nie zostały opisane w literaturze. Wykonany przez Doktorantkę szeroki wachlarz badań doświadczalnych wymagał dobrego przygotowania teoretycznego i eksperymentalnego. Tematyka pracy jest nowatorska, część doświadczalna została dobrze zaplanowana, wyniki zinterpretowane poprawnie, a cele pracy doktorskiej zostały w pełni zrealizowane. Rozprawa mgr inż. Katarzyny Mikuli zawiera bogaty, solidny i wartościowy materiał doświadczalny. Biorąc pod uwagę powyższe fakty stwierdzam, że przedłożona do oceny rozprawa spełnia ustawowe i zwyczajowe kryteria stawiane rozprawom doktorskim zgodnie z artykułem 18 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym. Wnoszę do Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Wrocławskiej o dopuszczenie mgr inż. Katarzyny Mikuli do



dalszych etapów postępowania o nadanie stopnia doktora w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych w dyscyplinie inżynieria chemiczna.

Bogusława Łęska
prof. dr hab. Bogusława Łęska