

Gliwice, 13.05.2024

## Recenzja

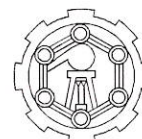
### rozprawy doktorskiej Pana mgra inż. Tomasza Wilka

pt. „*Opracowanie technologii produkcji nawozu azotowego zawierającego biodegradowalne chelaty mikroelementowe*”

Przedłożona do oceny dysertacja została wykonana przez mgra inż. Pana Tomasza Wilka na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu oraz w Przedsiębiorstwie Produkcyjno-Consultingowym ADOB Sp. z o.o. Promotorem pracy doktorskiej jest Pani dr hab. Magdalena Rapp, prof. UAM. Praca doktorska realizowana była w ramach programu „Doktorat wdrożeniowy”, który ma na celu wdrożenie wyników prowadzonej przez doktoranta działalności naukowej w firmie. Opracowanie efektywnego systemu komercjalizacji technologii wymaga długoterminowej strategii, a doktoraty wdrożeniowe są jednym ze sposobów wsparcia tego procesu.

Badania prowadzone w obszarze agrochemii mają ogromne znaczenie, gdyż dostarczenie roślinom odpowiednich mikroelementów może stanowić wyzwanie. W wielu nawozach brakuje wystarczających ilości niezbędnych mikroelementów, które są kluczowe dla wzrostu i rozwoju upraw. Nawozy azotowe, a w szczególności mocznik zajmują ważną pozycję wśród dostępnych czynników wpływających na wzrost produkcji roślinnej. Mocznik jednak może łatwo ulegać reakcji hydrolizy do amoniaku oraz dwutlenku węgla. Wprowadzone na rynek efektywnych nawozów o kontrolowanym lub przedłużonym działaniu niestety powoduje jednoczesne wprowadzenie do środowiska zanieczyszczeń wynikających z rozkładu nawozów oraz niebiodegradowalnych pozostałości.

1



Z kolei zastosowanie nowoczesnych materiałów powłokowych na bazie biodegradowalnych polimerów o niskim koszcie wytwarzania oraz możliwości recyklingu wiąże się ciągle z wyzwaniami dotyczącymi uzyskania odpowiedniej wytrzymałości mechanicznej, właściwości chemicznych oraz opracowaniem skutecznego procesu uwalniania składników pokarmowych. Jakkolwiek komercyjnie dostępne inhibitory ureazy, jak i nityfikacji mogą skutecznie zmniejszać utratę związków azotu oraz emisję gazów cieplarnianych, to ich działanie zależy od wielu czynników, tj. temperatury, wilgotności czy pH gleby. Dodatkowy mankament to brak biodegradowalności. Tak więc podjęte w pracy badania nad bezpośrednim wprowadzeniem mikroelementów pokarmowych do roślin w postaci rozpuszczalnych chelatów, jako formułacji nawozowych jest innowacyjnym i dogodnym rozwiązaniem. Badania dotyczące zwiększenia wydajności i jakości upraw w zgodności z wymogami wynikającymi z "Europejskiego Zielonego Ładu" są pilne i niezmiernie istotne.

Rozprawa doktorska została podzielona na następujące zasadnicze części: część literaturową obejmującą 50 stron, cel pracy, część doświadczalną (96 stron), 8 stronicowy opis doświadczeń polowych, część dotyczącą badań statystycznych zawartą na 107 stronach oraz technologię produkcji nawozów zawierających kompleksy mikroelementowe w skali technicznej (20 stron). Pracę kończy krótka dyskusja oraz podsumowanie i wnioski. W załączaniu znajduje się ocena możliwości implementacji badań oraz spis rysunków, tabel i wykresów z bibliografią i 20 stronicowym aneksem.

W pierwszym rozdziale zatytułowanym „Rola mikro- i makroelementów w procesach metabolicznych roślin” doktorant przedstawił charakterystykę polskich gleb i upraw, oraz wrażliwość różnych gatunków roślin na niedobór poszczególnych mikroelementów pokarmowych. Następnie dokładnie opisał wpływ takich mikroelementów jak mangan, cynk, miedź, bor, żelazo oraz molibden na uprawę roślin. Ta część obejmuje 117 pozycji literaturowych. W drugim rozdziale obejmującym 53 pozycje literaturowe zostały opisane czynniki chelatujące, ich struktura, podział i zastosowanie. Omówiony został także problem biodegradowalności czynników chelatujących.

Doktorant dokonał przejrzystego przeglądu stanu wiedzy w przedmiotowym temacie cytując aż 251 aktualnych pozycji literaturowych. Pokażna ilość odnośników literaturowych wskazuje na duże zainteresowanie badaczy tematem. Tak więc wybór cytowanych pozycji to trudne wyzwanie. Autor podaje najważniejsze cytowania, obejmujące głównie ostatnie dwudziestolecie. Można stwierdzić, że wszystkie niezbędne dane literaturowe potrzebne do

analizy wyników pracy zostały umieszczone w części literaturowej, tak więc stanowią jej integralną część.

Brakuje mi jednak krytycznego, krótkiego podsumowania pod każdym z dwóch zasadniczych rozdziałów przedstawionych we wstępie, takiego własnego spojrzenia Doktoranta na przedstawiane dane literaturowe i płynących z nich wniosków. Zdecydowanie brak jest, chociażby krótkiej, analizy patentowej podejmowanego tematu badawczego. Celem pracy doktorskiej jest opracowanie technologii, która ma być poddana wdrożeniu. Tak więc określenie czystości patentowej proponowanego rozwiązania oraz odniesienie do przemysłu powinno być priorytetem i zostać wyraźnie opisane w części literaturowej. [REDACTED]

[REDACTED]

Część doświadczalna opisuje metody analityczne stosowane przez Doktoranta do jakościowej i ilościowej identyfikacji czynnika chelatującego oraz jego kompleksów mikroelementowych. Trzeba podkreślić, że zarówno poprawność doboru jak i ilość stosowanych technik ( $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  NMR, FT-IR, XPS, XRD, DSC-TG, [REDACTED] ICP-OES, HPLC) jest imponująca. Nie znalazłam informacji, które z tych technik Doktorat opanował osobiście, niemniej jednak na wyróżnienie zasługuje fakt ich dogłębnej i poprawnej interpretacji.

[REDACTED]

[REDACTED]

Następnie przedstawione zostały procedury laboratoryjne syntezy [REDACTED]  
[REDACTED] oraz charakterystyka otrzymanych kompleksów [REDACTED]  
Wykorzystano analizy FT-IR, XPS, [REDACTED], XRD oraz bardzo szczegółową analizę DSC-TG.

[REDACTED]

[REDACTED] Na końcu Doktorant podał pełną specyfikację otrzymanych stałych nawozów mikroelementowych. W następnym rozdziale przedstawione zostały badania podatności na biodegradację, które wykazały, że badany kompleks może być uznany jako łatwo biodegradowalny.

Doktorant przeprowadził również testy stabilności mieszanin zawierających środki ochrony roślin oraz nawóz mikroelementowy mające na celu sprawdzenie wzajemnych interakcji między substancjami aktywnymi oraz w rezultacie możliwości przygotowania i aplikacji jednej zaprawy donasiennej. Uzyskane wyniki potwierdziły, że dodatek mieszaniny mikroelementowej nie wywiera negatywnego wpływu zarówno na właściwości fizyczne roztworu środka ochrony roślin, jak i właściwości chemiczne.

Następnie przedstawiony został bardzo duży rozdział opisujący doświadczenia polowe z udziałem pszenicy ozimej. Celem przeprowadzonych doświadczeń była ocena wpływu zastosowanych nawozów na wielkość plonów, jakość ziarna, stężenie makroelementów (N, P, K, Ca i Mg) oraz mikroelementów ([REDACTED]) w ziarnie i słomie pszenicy. Ocenie podlegały [REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED] Przeprowadzone badania polowe wykazały pozytywny wpływ stosowania otrzymanych nawozów azotowych zawierających [REDACTED]

[REDACTED]

zarówno na ilość, jak i jakość plonu oraz pozytywny wpływ na bilans azotu oraz współczynniki pobrania azotu w plonie pszenicy.

Część doświadczalną kończy rozdział opisujący opracowanie technologii produkcji nawozów zawierających [REDACTED]. Obejmuje on przedstawienie założeń procesowych, określenie typu instalacji i zdolności produkcyjnej (500 ton/rok), opis metody technologicznej oraz testów w skali technicznej. W dalszej części umieszczono schemat technologiczny otrzymywania nawozów, harmonogram pracy urządzeń oraz bilans materiałowy. Badania prowadzono stosując testową szarżę [REDACTED] w ilości 4000 kg (~3000 L) co odpowiada połowie wartości objętości roboczej docelowego reaktora przystosowanego do produkcji tego typu roztworów. Zaproponowany dobór warunków reakcji oraz urządzeń potrzebnych do przeprowadzenia procesu w skali technicznej pozwolił na optymalne wykorzystanie surowców oraz dostępnej aparatury w celu otrzymania nawozów azotowych [REDACTED] oraz samych kompleksów mikroelementowych w formie stałej oraz płynnej.

Do tej części pracy mam pytanie dotyczące modelowania procesu, czy Doktorant wykorzystywał symulatury procesowe, typu CHEMCAD do sporządzenia schamtów technologicznych oraz bilansów masowych i cieplnych?

W ostatniej części pracy doktorskiej znajduje się rozdział podsumowanie i wnioski, który w sposób bardzo szczegółowy podsumowuje wszystkie wykonane w ramach doktoratu wyniki. Zabrakło znowu trochę w tym miejscu wniosków. Niemniej jednak rozdział zatytułowany „Ocena możliwości wdrożenia” przedstawia cenną dyskusję nad wartością wdrożeniową przedstawionej technologii.

Podsumowując w pracy opisano imponującą ilość badań i pomiarów, szczególnie doświadczeń polowych wykonanych przez Doktoranta. Wszystkie procedury syntez, metody badawcze oraz analityczne zostały opisane bardzo starannie, w sposób umożliwiający dokładne odtworzenie procesów. Zabrakło w podsumowaniu kilku słów odniesienia do propozycji zagospodarowania odpadów w aspekcie bilansu masowego. Proszę o krótkie odniesienie się do kwestii w jaki sposób przedstawione badania wpisują się w zrównoważony rozwój mając na uwadze pełną ocenę cyklu życia LCA?

Podsumowując, do największych osiągnięć pracy doktorskiej należy:

- opracowanie metody laboratoryjnej syntezy [REDACTED]  
[REDACTED]

- opracowanie metody analitycznej pozwalającej na jakościową i ilościową identyfikację czynnika chelatującego oraz jego kompleksów mikroelementowych,
- otrzymanie stabilnych kompleksów mikroelementowych w roztworach wodnych oraz w postaci mieszanek ze środkami ochrony roślin,
- potwierdzenie skuteczności działania otrzymanych kompleksów mikroelementowych w połączeniu z nawozami azotowymi, [REDAKOWANE]
- badania polowych,
- opracowanie procesu technologicznego otrzymywania kompleksów mikroelementowych [REDAKOWANE]
- opracowanie założeń technicznych i ekonomicznych dla instalacji technicznej,
- wysoki stopień opłacalności zastosowanego rozwiązania,
- możliwość rozszerzenia technologii o produkcję innych kompleksów mikroelementowych.

Doktorant jest współautorem 4 publikacji, w tym jednej z promotorem pracy, w czasopiśmie, takich jak *Polish Journal of Chemical Technology, Energies* i *PeerJ* oraz jednej publikacji w materiałach pokonferencyjnych o obiegu krajowym. Jest również współautorem 4 wystąpień ustnych i 3 posterów na konferencjach o zasięgu krajowym i międzynarodowym. Jest współautorem 6 patentów, które powinny być poprawnie zacytowane razem z datą i krajem objętym ochroną. Trudne jest jednak jednoznaczne stwierdzenie, które z wymienionych powyżej prac w dorobku Pana Wilka są bezpośrednio związane z badaniami umieszczonymi w pracy doktorskiej. Powinno to być wskazane w pracy.

Pracę doktorską czyta się z przyjemnością, Doktorant w sposób systematyczny przedstawia kolejne zagadnienia nawiązując do literatury i naświetlając wszystkie niezbędne problemy tak aby cel pracy i wyniki badań były zrozumiałe. W końcu warto również pochwalić bardzo staranną redakcję pracy. Recenzent odnalazł tylko niewielką ilość pomyłek literowych.

Podsumowując, przedstawiona do recenzji rozprawa jest przykładem dobrze zaplanowanej i rzetelnie wykonanej nowatorskiej pracy. W wyniku pracy powstało cenne rozwiązanie technologiczne przydatne dla przedsiębiorstwa. Dodatkowo, w mojej ocenie wyniki pracy są bardzo ważne dla przyszłych praktycznych zastosowań. Doktorant wykazał się umiejętnością prowadzenia pracy badawczej, znajomością spektroskopowych metod analitycznych oraz w sposób poprawny formułował wnioski na podstawie obszernego i wartościowego materiału doświadczalnego.

Na podstawie oceny pracy doktorskiej Pana mgra inż. Tomasza Wilka, pt. „*Opracowanie technologii produkcji nawozu azotowego zawierającego biodegradowalne chelaty mikroelementowe*” stwierdzam, że przedstawiona do recenzji praca spełnia wszystkie wymagania stawiane pracom doktorskim określone w Ustawie Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce, z dnia 20 lipca 2018 r. Tak więc wnioskuję do Rady dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu o przyjęcia pracy i dopuszczenie Pana mgra inż. Tomasza Wilka do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

