

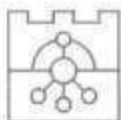
Kraków, 2024-12-16

dr hab. inż. Szczepan Bednarz, prof. PK
Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej
Politechnika Krakowska
ul. Warszawska 24
31-155 Kraków

**Recenzja rozprawy doktorskiej Pana mgr inż. Przemysława Boberskiego
pt. „Opracowanie biodegradowalnej otoczki dla kompozycji nawozowej
charakteryzującej się kontrolowanym/spowolnionym uwalnianiem
składników odżywczych”**

Przedłożona do recenzji praca doktorska Pana mgr inż. Przemysława Boberskiego została wykonana w Sieci Badawczej Łukasiewicz w Grupie Badawczej Procesy Ciśnieniowe Instytutu Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia” w Kędzierzynie-Koźle oraz w Katedrze Chemii Organicznej, Bioorganicznej i Biotechnologii Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej w Gliwicach, pod kierunkiem promotora Pana dr hab. inż. Nikodema Kuźnika, profesora PŚ. Praca była realizowana w ramach programu „Doktorat wdrożeniowy” współfinansowanego przez Ministerstwo Edukacji i Nauki (nr grantu DWD/4/21/2020 - 06/003).

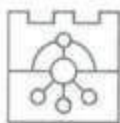
Historia powłok stosowanych na nawozy sięga lat 30–50 XX wieku i jest związana z rozwojem technologii rolniczej, której celem było zwiększenie efektywności nawożenia i minimalizacja strat składników odżywczych. Powłoki te odgrywają kluczową rolę w kontrolowaniu tempa uwalniania składników odżywczych (mineralnych), poprawiając ich dostępność dla roślin i minimalizując niekorzystny wpływ na środowisko. Opracowanie technologii otoczkowania nawozów, w większości przypadków substancji polarnych, dobrze rozpuszczalnych w wodzie, w formie ziaren o nieregularnych kształtach, często szorstkiej, zapylonej powierzchni, polega na wskazaniu materiału barierowego (o kontrolowanej przepuszczalności) oraz sposobu nanoszenia w formie powłoki na tego typu substraty. Zagadnienie komplikują rygorystyczne wymagania dotyczące ceny takiego



rozwiązania (w porównaniu do kosztów nawozu, co szczególnie jest ważne dla rolnictwa wielkoskalowego), odpowiednich właściwości mechanicznych, przyczepności, stabilności i trwałości powłoki (czas, temperatura, wilgoć), a także od kilku lat, wymóg jej wysokiej biodegradowalności w warunkach polowych. Z tego powodu opracowanie technologii, które jednocześnie spełniają wszystkie wspomniane wcześniej kryteria, nawet na etapie prac laboratoryjnych, stanowi niełatwe wyzwanie. Jest to problem, którego rozwiązania oczekują nie tylko rolnicy i producenci nawozów sztucznych, ale również społeczeństwo, mając na uwadze względy ekologiczne, takie jak eutrofizacja wód gruntowych czy zanieczyszczenie mikroplastikami (potencjalny produkt rozpadu trudno biodegradowalnych materiałów otoczkowych). Opracowanie nowoczesnego produktu nawozowego w formie otoczkowanej to wyzwanie, którego rozwiązania w swojej pracy doktorskiej podjął się mgr inż. Przemysław Boberski. Praca jest wieloaspektowa i różnorodna, technologiczna, wpisując się w dyscyplinę „inżynieria chemiczna”. Doktorant samodzielnie zsyntezował główny składnik preparatu otoczkującego (pochodne ligniny, celulozy), skomponował preparat powłokotwórczy, a także zaprojektował i wykonał urządzenie do nanoszenia powłok metodą natryskową. Przeprowadził również próby otoczkowania oraz testy funkcjonalne uzyskanych produktów – modyfikowanego nawozu Polifoska. Badania obejmowały m.in. analizę uwalniania substancji mineralnych, testy wazonowe na roślinach oraz badania biodegradacji materiału powłoki.

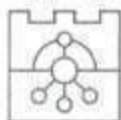
Rozprawa liczy w sumie 181 stron i zawiera (w kolejności): streszczenie, spis treści, wykaz skrótów i symboli, wprowadzenie i cel pracy, przegląd literatury (55 stron), metodykę badań (14 stron), omówienie wyników (76 stron), podsumowanie badań, rozdział o wdrożeniu wyników działalności badawczej oraz podsumowanie i bibliografię. Doktorant cytuje łącznie 155 odnośników literaturowych, głównie publikacji naukowych z ostatnich dwudziestu lat, ale również, co cenne, powołuje się na opisy patentowe. Ponadto, rozprawę ilustruje 50 rysunków (m.in. widma FTIR, profile uwalniania i biodegradacji) i 37 tabel. *Układ pracy nie budzi moich zastrzeżeń i odpowiada ogólnie przyjętemu schematowi dla tego typu publikacji akademickich, chociaż w mojej skromnej opinii, treści zawarte w rozdziale 2.3 „Podsumowanie przeprowadzonych badań” oraz rozdziale 4. „Podsumowanie” do pewnego stopnia się dublują.*

Przegląd literaturowy został podzielony trzy główne części. Pierwsza dotyczy nawozów otoczkowanych, czyli o opóźnionym (SRF) i/lub kontrolowanym (CRF) uwalnianiu. W pierwszej kolejności Doktorant przeprowadza interesującą analizę rozwiązań (produktów) rynkowych, biorąc pod uwagę dostępność preparatów nawozowych, cenę i kryterium biodegradowalności materiału powłoki. *Pewien niedosyt Recenzenta budzi brak informacji na temat nawet przybliżonej budowy chemicznej komercyjnych materiałów powłokowych w omawianych produktach. Szkoda, że Doktorant*



nie rozwinę tego wątku w części eksperymentalnej, chociażby przeprowadzając szybkie i proste analizy FTIR-ATR tych materiałów. Następnie, w podrozdziale 1.2, omówiono techniki nakładania powłok (otoczkowania) na produkty granulowane. W kolejnych podrozdziałach przedstawiono organiczne materiały powłokowe, ze szczególnym uwzględnieniem polimerów biodegradowalnych, co dobrze ilustruje rysunek 3 na stronie 23. Doktorant skupił się również na szczegółowym omówieniu celulozy i jej pochodnych oraz ligniny w kontekście ich zastosowania w otoczkowaniu. Podrozdział 1.7 poświęcony jest olejowi konopnemu – jego składowi chemicznemu, właściwościom oraz procesom, takim jak samorzutna (pod wpływem tlenu z powietrza) lub indukowana przez nadtlenujące jony metali rodniowa polimeryzacja-sieciowanie (utwardzanie, schnięcie) nienasyconych estrów glicerolu, będących składnikami tego oleju. Na ostatnich dziewięciu stronach przeglądu literaturowego, Doktorant szczegółowo opisał zagadnienie biodegradacji oraz metody jej oceny, uwzględniając niedopracowane procedury UE dotyczące ewaluacji materiałów przeznaczonych do zastosowań w rolnictwie.

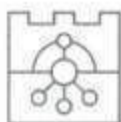
Rozdział 2.1 poświęcony jest metodyce syntez materiałów powłokotwórczych, ich charakterystyce, badaniom biodegradacji, procesowi otoczkowania metodą natryskową oraz testom funkcjonalnym uzyskanych modyfikowanych nawozów (obejmującym uwalnianie składników odżywczych i uprawę roślin). Na początku przedstawiono szczegółowe procedury preparatywne modyfikacji ligniny za pomocą estryfikacji i eteryfikacji. *Warto jednak zauważyć, że w tej sekcji brakuje informacji, czy obie metody są nowatorskie, czy też (co bardziej prawdopodobne) Doktorant bazował na istniejących publikacjach. Poproszę o wyjaśnienie. Druga kwestia, rozumiem, że badania prowadzone w ramach pracy doktorskiej (szczególnie w programie Doktorat wdrożeniowy) mają charakter „proof of concept” i często niemożliwe jest dopracowanie wszystkich szczegółów. Niemniej jednak stosowanie dużych ilości pirydyny, w roli rozpuszczalnika i katalizatora, budzi moje wątpliwości. Pirydyna jest substancją toksyczną, stanowiącą zagrożenie dla zdrowia (wpływ na płodność, podejrzenie o działanie rakotwórcze) i środowiska, co rodzi pytania o zasadność jej wykorzystania, szczególnie w kontekście zastosowania takiej pochodnej ligniny jako ekologicznego materiału powłokowego w rolnictwie. Podczas obrony poproszę Pana Doktoranta o komentarz w tej sprawie, szczególnie odnośnie potencjalnych alternatywnych rozpuszczalników lub katalizatorów. Z procedurą estryfikacji kontrastuje opis procesu oksyalkilenowania ligniny, z zastosowaniem reagentów przemysłowych, prowadzony w instalacji laboratoryjnej pracującej pod zwiększonym ciśnieniem. Jeśli chodzi o metodykę charakterystyki materiałów (rozdział 2.1.2), obejmującą opisy technik takich jak FTIR, GPC, DSC/TG, pomiarów lepkości i gęstości, analizy elementarnej oraz oznaczania liczby jodowej nie budzą moich zastrzeżeń. Mam jednak pytanie dotyczące pomiaru*



uwalniania składników nawozów (strona 77) – jaką techniką Doktorant oznaczył składniki nawozowe, które uległy rozpuszczeniu? Czy zastosowano pomiar wagowy, czy może wykorzystano inną metodę? W metodyce badań brakuje również informacji o metodach mikroskopowych. Proszę o krótkie wyjaśnienie.

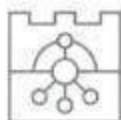
Rozdział 2.2 stanowi omówienie wyników. Materiał badawczy został przedstawiony w logicznym porządku, obejmując: syntezę modyfikowanej ligniny i celulozy oraz charakterystykę chemiczną produktów (głównie przy użyciu FTIR i GPC), modyfikację oleju konopnego poprzez dodatek dostępnych na rynku sykatyw (katalizatorów „schnięcia”) oraz testy autooksydacji w podwyższonej temperaturze. Następnie omówiono badania biodegradowalności wybranych materiałów z grupy estrów ligniny, eterów ligniny, octanu celulozy oraz utwardzonych olejów, a także proces otoczkowania nawozu granulowanego (Polifoska) uzyskanymi produktami (za wyjątkiem komercyjnie dostępnego octanu celulozy); testy uwalniania składników mineralnych oraz testy wazonowe (nie będąc ekspertem w dziedzinie rolnictwa, nie dokonywałam oceny tej ostatniej części pracy). Mając pewne osobiste i praktyczne doświadczenie w otoczkowaniu materiałów ziarnistych, z wielkim zainteresowaniem przeczytałam rozdziały 2.2.3 i 2.2.4 dotyczące tego zagadnienia. Zaciekała mnie metodyka pracy Doktoranta (własny aparat do powlekania), opisy obserwacji z doświadczeń (Tab. 29, 30, 31 i 32), doskonalenie formulacji preparatu powłokotwórczego przez dodatek plastyfikatora (Tab. 33) i pomysł na podwójne otoczkowanie (str. 143-146). Osobiście odradzałbym stosowanie THF jako rozpuszczalnika do tego typu zastosowań, a inspiracji do dalszych udoskonaleń, szukał w formulacjach farb i lakierów lub preparatów do produkcji otoczek farmaceutycznych. W tym miejscu chciałbym zadać kilka pytań Doktorantowi na które również oczekuje odpowiedzi podczas obrony: 1) Dlaczego średnie ciężary cząsteczkowe (M_n , M_w) z GPC produktów estryfikacji ligniny bezwodnikami kwasów monokarboksylowych powinny ulegać zwiększeniu? (str. 95) Czy było to opisane w wiarygodnych źródłach literaturowych? 2) Podobnie, dlaczego niski przyrost masy cząsteczkowej produktu oksyalkilowania ligniny tlenkiem etylenu, powiązany został z małą konwersją w tej reakcji (str. 100)? W ramach obowiązków recenzenta pragnę również wskazać niedociągnięcia stylistyczne oraz niedomówienia występujące w pracy doktorskiej:

1. „Celuloza jest rozpowszechniona w naturze w roślinach, zwierzętach, algach, grzybach i mineralach, jednak głównym źródłem celulozy jest włókno roślinne”. W zdaniu budzą moje zainteresowanie minerały bogate w celulozę. Co Doktorant miał na myśli?
2. „To jak bardzo są ułożone, zależy od tego ile [...]” str. 29
3. O celulozie: „W rozcieńczonych kwasach zachowuje się podobnie jak w wodzie, jednak w przypadku bardziej stężonych kwasów możliwe jest jej rozpuszczenie kosztem częściowej



degradacji łańcucha". Pozwolę sobie nie zgodzić z tą opinią – hydroliza kwasowa celulozy nie ma nic wspólnego z procesem rozpuszczania. Podczas obrony poproszę Pana Doktoranta o krótkie przedstawienie popularnych rozpuszczalników celulozy.

4. *„Do najpopularniejszych eterów celulozy zaliczyć należy metylo- i etylocelulozę należące do eterów prostych” Poproszę o podanie przykładów złożonych eterów celulozy.*
 5. *„Czysta celuloza jest materiałem silnie higroskopijnym, co negatywnie wpływa na wykorzystanie jej jako otoczki, gdyż w kontakcie z wodą pęcznieje, a jej ciągła struktura zostaje zaburzona” (str. 34). Co Doktorant miał na myśli? Trochę żartobliwie zapytam, dlaczego pęcznienia celulozy nie obserwujemy np. podczas prania bawełnianej odzieży?*
 6. *„[...]modyfikowana skrobia pochodząca z zmieniana [...]” str. 34*
 7. *„czarny likier” na str. 37 i 38*
 8. *O ligninie (str. 40): „Jej obecność jest kluczowa dla utrzymania pionowej postawy roślin oraz ochrony komórek przed rozkładem”.*
 9. *„Jednakże, podobnie jak w przypadku celulozy, wykorzystanie techniczne ligniny jest dość mocno ograniczone” (str. 42). Pozwolę sobie nie zgodzić z tym stwierdzeniem Doktoranta, w części dotyczącej celulozy.*
 10. *„Dokładny opis przebiegu procesu utwardzania jest skomplikowany przez fakt, że te reakcje wraz z innymi mogą zachodzić jednocześnie.”*
 11. *„Susząco atmosferycznie” str. 65, 67*
 12. *„[...] obserwując spadki ciśnienia świadczące o reaktywności układu” (str. 66)- skrót myślowy*
 13. *„grzanie układu” str. 75*
 14. *„Jedynym odpadem procesu jest woda, która wykorzystana została do oczyszczania.” str. 82*
 15. *„W przypadku gdy dana modyfikacja rozpuszczała się w wytypowanym [...]” str. 82*
 16. *„Nadmiar nawozu wyleciał z komory” tab. 29 str. 127*
 17. *„Na podstawie powyższych obserwacji stwierdzono, że w wyższej temperaturze proces odparowania rozpuszczalnika trwa najkrócej [...]” (str. 131) – stwierdzenie trywialne*
 18. *„Wykonane zostały próby rozpuszczalności w prostych rozpuszczalnikach organicznych [...]” (str. 155)*
 19. *„Wychodowane rośliny wyglądały na zdrowe i [...]” (str. 163) – błąd ortograficzny i stylistyczny*
- Chciałbym podkreślić, że wszystkie moje, powyższe komentarze mają w większości charakter stylistyczny - językowy i w żadnym stopniu nie umniejszają znaczeniu i wartości recenzowanej pracy doktorskiej.



Doktorant jest współautorem (wg. *Scopus* 2024-12-16), trzech publikacji, w tym jednej, związanej tematycznie z pracą doktorską: Boberski P., Torchata K., Studnik H., Wójcik J., Głowska M., Kuźnik N. Biobased Materials for the Development of Biodegradable Slow-Release Fertilizers (2022) *Coatings*, DOI: 10.3390/coatings12081215 (na str. 178 jest omyłkowo podany tytuł innego czasopisma); Głowska M., Kotyrba L., Wójcik J., Boberski P. Determination of the active phase stability of the heterogeneous copper catalyst used in the hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol (2019) *Przemysł Chemiczny* DOI: 10.15199/62.2019.11.7; Głowska M., Wójcik J., Boberski P., Bialecki T., Gawron B., Skolniak M., Suchocki T. Sustainable aviation fuel – Comprehensive study on highly selective isomerization route towards HEFA based bioadditives (2024) *Renewable Energy* DOI: 10.1016/j.renene.2023.119696. Był również uczestnikiem licznych konferencji, chociaż jego udział sprowadzał się w większości przypadków to sesji posterowych. Na uwagę zasługuje odbycie przez Doktoranta dwumiesięcznym stażu w ośrodku zagranicznym w 2020 r.

W podsumowaniu, mając na uwadze formułę realizacji doktoratu wdrożeniowego, chciałbym wyrazić moje uznanie dla pracy włożonej przez Doktoranta w wykonanie badań i przygotowanie rozprawy doktorskiej. Przyjęty cel badawczo-aplikacyjny został osiągnięty: niektóre zsyntezowane materiały polimerowo-olejowe, wykazujące biodegradowalność, stanowią obiecujący materiał powłokowo-barierowy dla nawozów mineralnych - ich zaaplikowanie powoduje pożądane spowolnienie uwalniania składników mineralnych z granul. Jak opisuje to Doktorant w rozdziale 3, badaniami zainteresowała się międzynarodowa firma ICL, zajmująca się produkcją i sprzedażą szerokiej gamy nawozów, chemikaliów oraz produktów przemysłowych wspierających wzrost plonów oraz zrównoważone rolnictwo.

Reasumując, stwierdzam, że recenzowana rozprawa spełnia wszystkie wymagania stawiane pracom doktorskim zgodnie z przepisami „Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym”. Wnoszę o przyjęcie rozprawy przygotowanej przez mgr inż. Przemysława Boberskiego oraz o dopuszczenie go do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Podpisano odręcznie przez autora