

Lublin, dn. 11.12.2024

dr hab. Monika Szymańska-Chargot, prof. IA
Zakład Mikrostruktury i Mechaniki Biomateriałów
Instytut Agrofizyki PAN

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

mgr inż. Przemysław Boberskiego

pt. "Opracowanie biodegradowalnej otoczki dla kompozycji nawozowej
charakteryzującej się kontrolowanym/spowolnionym uwalnianiem składników
odżywczych"

Podstawę opracowania recenzji stanowi pismo z dnia 16.10.2024 r. dr hab. inż. Agaty Jakóbiak-Kolon, prof. PŚ, Przewodniczącej Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Śląskiej w Gliwicach w sprawie wyznaczenia recenzenta w postępowaniu doktorskim Pana mgr inż. Przemysław Boberskiego. Praca doktorska jest realizowana w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych, w dyscyplinie inżynieria chemiczna. Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Przemysław Boberskiego została wykonana Katedrze Chemii Organicznej, Bioorganicznej i Biotechnologii, Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej. Opiekę merytoryczną sprawował dr hab. inż. Nikodem Kuźnik, prof. PŚ.

Syntetyczna charakterystyka recenzowanej pracy

Rozprawa doktorska mgr inż. Przemysław Boberskiego dotyczy, jak sam tytuł na to wskazuje, opracowania biodegradowalnej otoczki dla nawozów granulowanych, która umożliwiłaby kontrolowane i spowolnione uwalnianie składników odżywczych. Stworzona otoczka opiera się na modyfikowanych biopolimerach: celulozie i ligninie oraz oleju konopnym. W badaniach wykorzystano metody syntezy i charakterystyki materiałów użytych do otoczkowania, m.in. technik analizy chemicznej, fizycznej, a także ocena biodegradowalności. Przeprowadzono także eksperymenty dotyczące optymalizacji parametrów procesu otoczkowania, a jego efektywność oceniono na podstawie standardowych testów uwalniania składników odżywczych oraz testów

Str. 1

wazonowych.

W związku powyższym wysoko oceniam dobór tematu rozprawy doktorskiej, która z jednej strony przedstawia kompleksowe opracowanie rynku nawozów o spowolnionym uwalnianiu, uwarunkowań prawnych oraz metod otoczkowania nawozów, a z drugiej pokazuje potencjalne możliwości modyfikacji materiałów bezpiecznych i biodegradowalnych w celu wykorzystania ich jako materiałów otoczki nawozów.

Ogólna charakterystyka pracy

Praca została przygotowana w układzie klasycznym, o strukturze zgodnej z przyjętą dla prac o charakterze doświadczalnym. Praca podzielona jest na dwie części: literaturową i badawczą. Ostatni rozdział dotyczy Wdrożenia wyników działalności naukowej. A całość zakończona jest Podsumowaniem oraz opisem dorobku naukowego Doktoranta z podziałem na publikacje naukowe, staże naukowe, wystąpienia konferencyjne oraz szkolenia. Praca została wzbogacona o 50 rycin przedstawiających zarówno schematy, jak i wyniki badań. W spisie bibliograficznym znajduje się w sumie 155 pozycji literaturowych, głównie angielskojęzycznych. Całość pracy zawarta jest na 181 stronach, przy czym część merytoryczna (bez spisu literatury) znajduje się na stronach 8-164.

Wprowadzenie i cel pracy zawiera ogólny zarys problematyki otoczkowania nawozów wraz z aktualnym uregulowaniem prawnym. Przedstawiony został również **cel pracy** polegający na opracowaniu kompatybilnego z nawozem materiału otoczki, który byłby nietoksyczny dla roślin, biodegradowalny oraz powodujący kontrolowane uwalnianie składników odżywczych do środowiska.

Część literaturowa stanowi bardzo obszerny przegląd oferty rynku nawozów o spowolnionym/kontrolowanym uwalnianiu, metod wytwarzania nawozów otoczkowanych i materiałów używanych do otoczkowania. Duży nacisk został położony na opis właściwości wybranych materiałów naturalnych: celulozy, ligniny i oleju konopnego, oraz potencjału wykorzystania ich, jako materiałów otoczkujących. Kolejnym aspektem opisanym w tej części jest definicja biodegradacji oraz metody jej oznaczania. W mojej ocenie część ta jest bardzo interesująca i na pewno poszerza wiedzę czytelnika, jednak z powodzeniem mogła zostać skrócona np. w części będącej przeglądem rynku nawozów otoczkowanych. Natomiast uzupełniłabym tę część o uzasadnienie, dlaczego spośród innych biopolimerów i olejów utwardzanych wybrano jako



materiały otoczkujące celulozę, ligninę oraz olej konopny.

Część badawczą można podzielić na opis metod oraz analizę wyników badań. Wśród metod znalazł się opis modyfikacji materiałów: estryfikacja celulozy oraz estryfikacja i eteryfikacja ligniny, a także dobranie układu katalicznego i temperatury do procesu utwardzania oleju konopnego. W części tej zabrakło mi określenia pochodzenia materiałów: celulozy, ligniny, czy oleju konopnego, a także ich wstępnej charakterystyki (np. stopień krystaliczności celulozy, wielkość krystalitów, skład ligniny, itd.). Następnie zostały opisane metody badawcze: analiza FT-IR, chromatografia żelowa, analiza termiczna, pomiary fizyko-chemiczne, analiza elementarna, czy liczba jodowa oraz zdolność do biodegradacji. Dobór metod analizy materiałów oceniam pozytywnie. Dalej został opisany proces otoczkowania nawozów granulowanych – wybrana została metoda nanoszenia z roztworów przez natrysk w bębnie obrotowym. Na koniec zostały opisane metody analizy efektywności otrzymanych nawozów. To czego mi osobiście brakuje w tej części to opis metody oceny samych otoczek, która znajduje się w dalszej części zawierającej analizę w podrozdziale zatytułowanym „Mikroskopia cyfrowa”.

Wyniki zostały zebrane w podziale na pięć podrozdziałów odpowiadających kolejno opisowi wyników syntezy i charakterystyki materiałów, ich zdolności do biodegradacji, procesu otoczkowania nawozów granulowanych, oceny samych otoczek oraz opisu wyników testów wazonowych.

Podrozdział zatytułowany „Synteza i charakterystyka materiałów” zawiera imponującą ilość wariantów modyfikacji zarówno ligniny, jak i celulozy. Materiały następnie zostały scharakteryzowane metodą spektroskopii podczerwieni, określona była ich rozpuszczalność, lepkość, gęstość, masa cząsteczkowa oraz właściwości termiczne. W przypadku oleju konopnego badane były różne układy katalityczne oraz warunki procesu w celu otrzymania pożądaných właściwości. Do badań zdolności do biodegradacji wybrano spośród wszystkich badanych wariantów po jednym rodzaju ligniny estryfikowanej, ligniny eteryfikowanej, celulozy estryfikowanej oraz utwardzonego oleju konopnego. Zabrakło mi w tym miejscu podsumowania, ze względu na jakie parametry zostały wybrane te, a nie inne warianty modyfikacji ligniny, celulozy i oleju konopnego.

Następnie zostały przebadane różne ustawienia pracy bębna takie, jak prędkość obrotowa, kąt nachylenia, wielkość wsadu, czy temperatura nanoszenia wybranych materiałów na nawóz



granulowany. Dobrane zostały również ilości materiału otoczki poprzez badanie profilu uwalniania składników odżywczych w standardowym teście wodnym. Co zaskakuje w tym miejscu, to rezygnacja z używania laboratoryjnie zmodyfikowanej celulozy estryfikowanej na rzecz komercyjnie zakupionego octanu celulozy. Nawozy granulowane były otoczkowane w układach pojedynczych (modyfikowana celuloza lub lignina) lub podwójnych (modyfikowana celuloza lub lignina oraz utwardzany olej konopny). Ze wszystkich wariantów do testów wazonowych wybrane zostały w sumie cztery materiały otoczki, natomiast znowu zabrakło mi podsumowania co spowodowało, że właśnie one zostały wybrane. Na końcu został przeprowadzony test wazonowy na roślinach kukurydzy (odm. *Ronaldino*). Wyniki tj. masa świeżych i suchych części nadziemnych kukurydzy była porównywana do kontroli (kukurydza nienawożona) oraz do roślin nawożonych nawozami komercyjnymi: nieotoczkowanym i z otoczką o nieznanym składzie. Badany też był wpływ nawozów na jakość użytej gleby (pH, zawartość mikro- i makroelementów) jednak wyniki te nie zostały zaprezentowane w przedstawionej pracy.

Ogólna uwaga, którą mam do tej części to to, że są w niej pewne elementy opisu procedur, które wydaje mi się, że lepiej prezentowałyby się w części metodycznej. Ponadto mnogość oznaczeń próbek i ich kodowanie bardzo utrudniało identyfikację materiałów, które zostały finalnie wybrane, jako te z najlepszymi właściwościami.

Jednym z ostatnich rozdziałów jest **Podsumowanie**, który zbiera w bardzo syntetyczny sposób efekty realizowanych eksperymentów, wskazując ich najważniejsze wnioski oraz osiągnięcia.

Streszczenie poprzedzające Wstęp, zostało przygotowane w wersji polskiej i angielskiej. W mojej ocenie w sposób wystarczający wprowadza czytelnika w tematykę i zagadnienia zawarte w pracy. Streszczenia są poprzedzone **Wykazem skrótów użytych w pracy**, co w zamierzeniu ma ułatwić czytanie pracy.

Podsumowując, Kandydat w całości zrealizował cel postawiony na początku swojej pracy badawczej. Należy podkreślić ogrom przebadanych wariantów materiałów i parametrów procesu. Wybór metod badawczych i zakres prowadzonych eksperymentów pozwolił na uzyskanie wartościowych wyników. Ponadto tematyka badań jest aktualna osadzona w dyscyplinie inżynieria chemiczna.

Dysertacja jest napisana poprawnym językiem, jednak Autor nie udało się uniknąć drobnych

potknięć edytorskich, które jednak nie miały wpływu na wartość pracy, czy jej odbiór. Poniżej zamieszczam kilka uwag i sugestii, na które Autor powinien zwrócić uwagę w przyszłości:

- język polski jest językiem fleksyjnym, więc w mojej ocenie w tekście słowa Rysunek i Tabela powinny ulec odmianie przez przypadki;

- sugerowałabym cytowania w formie [nazwisko pierwszego autora] i wsp.;

- używane jest zamiennie określenie „czarny ług” i „czarny likier”, jako nazwa bogatego w ligninę produktu ubocznego produkcji celulozy z drewna. Poprawne po polsku jest użycie nazwy „czarny ług”, druga forma jest kalką z języka angielskiego;

- Tabela 24 – pojawia się zamiast oznaczenia DPB, oznaczenie DBP; Rysunek 34 brak opisu osi; brak skali na Rysunku 45; itp.

Ocena merytoryczna rozprawy

Na podkreślenie zasługuje podejście do badań, które pomimo, że bezsprzecznie są badaniami podstawowymi, to jednak mają również wysoce użyteczny charakter. Bezsprzecznie w obliczu problemów związanych z degradacją gruntów, rosnącym zapotrzebowaniem na żywność i wynikającą z tego koniecznością stosowania nawozów sztucznych, badania nad nawozami o kontrolowanym/spowolnionym uwalnianiu są bardzo aktualne. Ponadto synteza biodegradowalnych i bezpiecznych dla środowiska materiałów wykorzystywanych do otoczkowania wpisuje się w założenia zielonej chemii. Nie bez znaczenia pozostaje również to, że wyniki badań wykonane w niniejszej pracy doktorskiej, a które są podstawą złożonego już zgłoszenia patentowego, mogą w przyszłości zostać wykorzystane przez jednego z krajowych producentów nawozów. **Bezsprzecznie można stwierdzić na podstawie powyższego, że Kandydat posiada ogólną wiedzę teoretyczną osoby ubiegającej się o nadanie stopnia doktora w dyscyplinie inżynieria chemiczna, wykazuje umiejętność samodzielnego prowadzenia badań naukowych, a przedstawione badania stanowią oryginalne rozwiązanie problemu naukowego.**

W trakcie czytania rozprawy nasunęło mi się, oprócz tych wymienianych przeze mnie powyżej, kilka uwag i wątpliwości, które w żaden sposób nie umniejszają mojej pozytywnej oceny pracy, natomiast mam nadzieję, że będą stanowiły podstawę do ciekawej dyskusji w trakcie publicznej obrony:

1. Na stronie 28 przedstawiono charakterystykę celulozy i wkrađło się tam, myślę, że nie



zamierzone uogólnienie, jako, że celuloza jest charakterystyczna tylko dla ścian komórkowych roślin, natomiast występuje również w pancerzykach osłonic (zwierzęta), zawierają ją niektóre gatunki glonów i grzybów, natomiast nie spotkałam się z celulozą obecną w minerałach i prosiłabym o wyjaśnienie tej kwestii.

2. Jak już powyżej wspomniałam zabrakło mi podsumowania dlaczego spośród wszystkich materiałów biodegradowalnych i bezpiecznych dla środowiska zostały wybrane: celuloza, lignina oraz olej konopny. Ponadto prosiłabym o uzupełnienie uzasadnienie wyboru rodzaju modyfikacji tych polimerów, jakich postanowiono dokonać.

3. Proszę o uzupełnienie informacji o producencie i pochodzeniu materiałów użytych do modyfikacji (mam tu przede wszystkim na myśli celulozę, ligninę oraz olej konopny). Czy ich struktura, np. stopień krystaliczności celulozy, czy skład ligniny mają wpływ na proces ich modyfikacji?

4. Proszę opisać parametry i ich wartości, które zostały wybrane jako determinujące wybór danego materiału po modyfikacji.

5. Dlaczego do testów wazonowych wybrano glebę ciężką?

6. Czy widma FT-IR zostały poddane obróbce: korekcie linii bazowej i normalizacji?

7. W jakiej formie badany był olej konopny przy użyciu spektrometru FT-IR? A w jakiej celuloza i lignina, zarówno natywna, jak i po modyfikacji?

8. Jakie wartości lepkości są pożądane wśród materiałów używanych do otoczkowania nawozów?

9. W Tabeli 27 zostały przedstawione wyniki testu biodegradacji wg wytycznych OECD 301F, proszę przedstawić jaki jest pożądany stopień biodegradacji materiałów otoczki nawozów sztucznych w danym czasie. Czy wartości otrzymane w Tabeli 27 są satysfakcjonujące, jeżeli nie, to dlaczego?

10. Jaki byłby idealny profil uwalniania się substancji składników odżywczych z nawozów?

11. Co przedstawiają poziomy wyrysowane liniami przerywanymi na rysunkach od 36 do 42?

12. W jaki sposób była mierzona otoczka na Rysunku 45, czy była to procedura zautomatyzowana, czy ręczna?

Na koniec jestem bardzo ciekawa przemyśleń Doktoranta na temat perspektyw rozwoju i

wdrażania metod produkcji nawozów otoczkowanych w Polsce.

Podsumowanie i wnioski końcowe

Praca doktorska pt.: "Opracowanie biodegradowalnej otoczki dla kompozycji nawozowej charakteryzującej się kontrolowanym/spowolnionym uwalnianiem składników odżywczych" jest wartościowa zarówno pod kątem naukowym, jak i praktycznym. Na podstawie analizy dysertacji, która mi została przedstawiona do recenzji, uważam że doktorant dokonał trafnego doboru tematyki swoich badań, a praca stanowi oryginalne rozwiązanie zagadnienia naukowego. Doktorant poprawnie sformułował cel pracy, który w efekcie przeprowadzonych badań został zrealizowany i potwierdzony otrzymanymi wynikami. Zaprezentowane w pracy wyniki badań są unikalne oraz cenne zarówno z punktu widzenia naukowego, jaki i praktycznego. Pracę oceniam wysoko pomimo uwag, które w niczym nie umniejszają jej wartości, a raczej powinny stanowić wskazówki w rozwoju dalszych badań, czy przygotowania kolejnych publikacji naukowych. Gdyż nie ulega wątpliwości, że badania w tej tematyce powinny być nadal kontynuowane.

Stwierdzam, że przedłożona do recenzji rozprawa doktorska spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim określone w art. 187 ustawy Prawo o Szkolnictwie Wyższym i Nauce z dnia 20 lipca 2018 r. (Dz. Ust. 2020 poz. 85 z późn. zm.), tzn. stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, a Kandydat wykazuje się bardzo dobrą wiedzą teoretyczną i praktyczną w dziedzinie nauk inżynierijno-technicznych w dyscyplinie naukowej inżynieria chemiczna oraz ma umiejętność samodzielnego prowadzenia prac naukowych. Zwracam się z wnioskiem do Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Śląskiej i dopuszczenie Pana mgr inż. Przemysława Boberskiego do dalszych etapów postępowania o nadanie stopnia doktora.

Podpisano odręcznie przez autora