

**dr hab. inż. Małgorzata M. Jaworska, profesor uczelni**  
Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej  
Politechnika Warszawska

**Recenzja rozprawy doktorskiej (doktorat wdrożeniowy) mgr Reginy Michalik**  
**pt. „Synteza, charakterystyka i wykorzystanie pochodnych chitozanu do otoczkowania**  
**nawozów na bazie azotanu(V) amonu”**

**Promotor: dr hab. inż. Ilona Wandzik, profesor Politechniki Śląskiej**

**Opiekun przemysłowy: inż. Krzysztof Koziół**

**1. Podstawa formalna wykonania recenzji**

Podstawą do przygotowania recenzji jest pismo Prof. dr hab. inż. Doroty Neugebauer, Przewodniczącej Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Śląskiej z dnia 11 października 2023 r. (sygnatura RDNCh.512.14.2023) z prośbą o przygotowanie recenzji utajnionego doktoratu wdrożeniowego pt. „Synteza, charakterystyka i wykorzystanie pochodnych chitozanu do otoczkowania nawozów na bazie azotanu(V) amonu” wykonanej przez p. mgr Reginę Michalik

**2. Treść i zakres rozprawy doktorskiej**

Praca przedstawiona do oceny poświęcona jest opracowaniu pokryć na bazie pochodnych chitozanu dla granulek nawozu, azotanu(V) amonu. Pokrycia mają na celu spowolnienie szybkości uwalniania składników nawozu do środowiska oraz mają gwarantować jego kontrolowane uwalnianie.

Intensyfikacja rolnictwa wymaga stosowania nawozów chemicznych. Nadmierne stosowanie nawozów oraz ich niekontrolowane uwalnianie dogłębowe powoduje przenażenie, zaś nadmiar uwolnionych składników może powodować eutrofizację czy wysalanie gleb. Nowoczesne nawozy o kontrolowanym (CRF) i spowolnionym (SRF) uwalnianiu mogą być odpowiedzią na te problemy. Jednym ze sposobów wytwarzania tego typu nawozów jest otoczkowanie granulek nawozu związkiem spowalniającym jego uwalnianie do środowiska, pozwalającym jednocześnie na dozowanie nawozu w ilości dostosowanej do potrzeb rośliny. Związek otoczkujący powinien charakteryzować się biodegradowalnością, nietoksycznością i powinien być przyjazny dla środowiska. Wszystkie te cechy posiada chitozan i z tego względu Doktorantka wybrała go w swoich badaniach. Badania podjęte przez Doktorantkę uważam za ważne zarówno ze względów aplikacyjnych jak i ze względów poznawczych.

Zakres pracy obejmował dobór metod analitycznych pozwalających na szybkie i precyzyjne analizowanie własności chitozanu w warunkach przemysłowych, syntezę pochodnych chitozanu nadających się do otoczkowania nawozów, opracowanie metody otoczkowania nawozu, azotanu(V) amonu, charakterystyka otrzymanych preparatów i określenie szybkości uwalniania otoczkowanych składników do środowiska.

Praca podzielona została na dwie części: część jawną (4 rozdziały) oraz część utajnioną (3 rozdziały). Część jawna zawiera wyraźnie określony cel i zakres pracy, przegląd literatury (7 podrozdziałów), omówienie wyników badań (6 podrozdziałów), podsumowanie wraz z wnioskami oraz opis metod eksperymentalnych (2 podrozdziały) uzupełnione wykazem symboli, spisem literatury, spisem tabel, spisem rysunków. Praca ma dobrą konstrukcję i prowadzi czytelnika przez zagadnienia poruszane i badane w pracy, szczegółowo omawiając wszystkie kroki i uzasadniając podjęcie kolejnych badań/analiz.

Cel i zakres rozprawy zostały wyraźnie określone, zaś przedstawione wyniki badań pozwalają stwierdzić, że zamiary zostały osiągnięte. Badania zaprezentowane w pracy zostały dobrze przemyślane, umotywowane i rzetelnie zrealizowane przez Doktorantkę.

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska p. mgr Reginy Michalik liczy 166 stron (część jawna + część utajniona) z licznymi rysunkami, tabelami, streszczeniem w języku polskim i angielskim, spisem literatury (łącznie 199 pozycji) i dorobkiem naukowym Doktorantki.

### **3. Ocena merytoryczna części jawnej rozprawy**

Recenzowana rozprawa doktorska miała na celu opracowanie metody otoczkowania nawozu, azotanu(V) amonu, w celu otrzymania nawozu o kontrolowanym uwalnianiu składników.

Rozprawa rozpoczyna się wstępem zawierającym cel i zakres pracy. Doktorantka w sposób jasny uzasadniła podjęcie tematu badań, jednoznacznie określając cel badań i ich zakres. W następnej kolejności Doktorantka zamieściła przegląd literatury skupiając się na nawozach o spowolnionym i kontrolowanym uwalnianiu, polimerach biodegradowalnych wykorzystywanych do otoczkowania nawozów, technikach powlekania nawozów, sposobach badania szybkości uwalniania składników z otoczkowanych nawozów. Dalsza część przeglądu literatury poświęcona jest zaprezentowaniu informacji o chitozanie, zastosowaniu hydrożeli chitozanowych w rolnictwie oraz informacji dotyczących mieszanin głęboko eutektycznych (DES) w tym wykorzystaniu ich jako plastyfikatorów dla folii chitozanowych. Dodatkowo, każdy podrozdział w części prezentującej wyniki poprzedzony jest krótkim wstępem literaturowym.

Należy szczególnie podkreślić fakt, że Doktorantka bardzo umiejętnie wybrała i przedstawiła dane literaturowe prezentując jedynie te informacje, które są niezbędne dla śledzenia toku pracy. Biorąc pod uwagę, że tematyka związana z chitozaniem jest bardzo obszerna, umiejętność wybrania aktualnych informacji istotnych dla rozprawy była niezwykle ważna. Doktorantka w pełni sobie z tym poradziła, w dojrzały i analityczny sposób prezentując najważniejsze informacje.

Omówienie wyników przeprowadzonych badań Doktorantka rozpoczęła od zaprezentowania porównania metod badawczych stosowanych przy charakteryzacji chitozanu: oznaczania stopnia acetylacji i masy cząsteczkowej polimeru. Brak standaryzacji



metod analitycznych stosowanych w celu charakteryzacja własności chitozanu jest dużym mankamentem badań związanych z tym polimerem. Literatura przedmiotu przywołuje wiele metod różniących się dokładnością oraz stopniem trudności przy ich realizacji. Biorąc pod uwagę to, że badania Doktorantki mają charakter aplikacyjny, wybór metod dających wiarygodne wyniki i jednocześnie dostosowanych do możliwości realizacji w laboratorium zakładowym i nie generujących znacznych kosztów miał istotne znaczenie. Doktorantka wykorzystwała 3 próbki chitozanu różniące się masą cząsteczkową oraz stopniem acetylacji i na podstawie przeprowadzonych badań, rekomendowała metodę miareczkowania potencjometrycznego w celu oznaczenia stopnia acetylacji chitozanu oraz metodę chromatografii żelowej w celu oznaczenia jego masy cząsteczkowej. Dodatkowo charakteryzując wykorzystywane w badaniach 3 próbki chitozanu, określono rozpuszczalność polimeru i lepkość roztworów w 1% roztworach kwasu octowego, kwasu mrówkowego i kwasu mlekowego.

Otoczkowanie nawozów wymaga przygotowania roztworów chitozanu rozpuszczalnych w wodzie, gdyż w tej postaci najłatwiej jest je zastosować. Chitozan jest polimerem rozpuszczalnym jedynie w środowisku kwaśnym, co znacznie ogranicza jego stosowanie. Doktorantka, eliminując to ograniczenie, przygotowała pochodne chitozanu rozpuszczalne w szerokim zakresie pH: w wyniku reakcji czwartorzędowania przygotowała chlorek 2-hydroksypropylo-3-trimetyloamoniowy chitozanu (HACC), zaś w reakcji karboksymetylowania otrzymała karboksymetylochitozan (CMC). Oba związki zostały scharakteryzowane z wykorzystaniem FTIR i NMR, a następnie wykorzystano je do przygotowania koaceratów, które wykorzystano jako biodegradowalne komponenty nawozowe. Takie podejście do wykorzystania tych pochodnych nie zostało do tej pory opisane w ani w literaturze przedmiotu ani w obszarze patentowym i jest dużą nowością pracy. Największe ilości koacerwatów uzyskano dla próbek oznaczonych jako K-4, K-5, K-6 i K-7, dla których oznaczono następnie chłonność wody (test 24 godz.) oraz rozpuszczalność w wodzie (oznaczenie po 1 dniu oraz po 7 dniach). Doktorantka wykazała w swojej pracy, że otrzymane koacerваты wykazały oczekiwane cechy stawiane związkom otoczkującym nawozy i możliwe jest ich wykorzystanie do tworzenia wielowarstwowych otoczek w procesie wieloetapowej koacerwacji.

Ostatnim etapem tej części pracy było sprawdzenie możliwości zastosowania mieszanin głęboko eutektycznych (DES) jako plastyfikatorów w foliach chitozanowych. Folie przygotowane z czystego chitozanu są bardzo kruche i delikatne, co znacznie ogranicza możliwość ich przemysłowego wykorzystania. Zaproponowane przez Doktorantkę rozwiązanie z wykorzystaniem DES jest interesujące i stanowi także element nowości naukowej. Doktorantka w badaniach wykorzystwała 3 mieszaniny DES: chlorek cholinyl-glikol etylenowy, chlorek cynku-glikol etylenowy oraz chlorek cholinyl-mocznik. Wszystkie wykorzystane plastyfikatory przyniosły oczekiwane efekty zmieniając sztywne i kruche folie, w folie o dużej elastyczności, co potwierdzono badaniami.

Część jawną pracy zakończono przedstawieniem materiałów i metod stosowanych w trakcie realizacji pracy. Metody opisane są w sposób bardzo skrupulatny, w pełni pozwalający na odtworzenie przeprowadzonych badań.

Stwierdzam, że mgr Regina Michalik zrealizowała wyznaczone w pracy cele, wykazała się umiejętnością planowania i właściwej realizacji prac badawczych, a uzyskane wyniki

stanowią istotny wkład w rozwój badań nad tworzeniem otoczkowanych nawozów azotowych. Wyniki badań Doktorantki zostały opublikowane w 3 publikacjach zamieszczonych w czasopiśmie posiadających IF oraz są przedmiotem 3 zgłoszeń patentowych (indeks Hirscha 1, liczba cytowań 64 wg Scopus, stan na 06.12.2023), Doktorantka brała udział w 3 konferencjach krajowych oraz 4 projektach realizowanych przez Grupę Azoty Zakłady Azotowe Kędzierzyn SA pełniąc funkcję kluczowego personelu B+R lub specjalisty.

Oceniając aspekty poznawcze jawnej części rozprawy doktorskiej, za istotne osiągnięcia Doktorantki można uznać:

- dobór metod analitycznych stosowanych do charakteryzacji chitozanu nadających się do wykorzystania w przemysłowym laboratorium analitycznym;
- syntezę pochodnych chitozanu HACC i CMC oraz wykazanie, że można je wykorzystać jako koacerwaty;
- wykorzystanie HACC i CMC do tworzenia wielowarstwowych otoczek w procesie wieloetapowej koacerwacji;
- przygotowanie elastycznych folii chitozanowych z wykorzystaniem DES

W trakcie czytania pracy nasuwają się jednak pewne pytania, które mogą stanowić podstawę dyskusji:

1. Chitozan jest uważany za bakteriostatyk. Dodatkowo zsyntezowane pochodne chitozanu HACC i CMC również wykazują działanie przeciwbakteryjne. Czy ta cecha nie będzie przeszkodą w zastosowaniach rolniczych, czy możliwe jest, że otoczki nawozu będą hamowały rozwój pożytecznych bakterii glebowych?
2. Glikol etylenowy (GE) wykorzystywany do przygotowania folii chitozanowych jest substancją szkodliwa dla organizmów żywych. Czy obecność tego związku w nawozach może wpływać na zdrowie ludzi po spożyciu żywności wychodowanej z wykorzystaniem nawozów zawierających GE.

#### 4. Wniosek końcowy

Praca nie budzi zastrzeżeń zarówno pod względem formalnym, jaki i merytorycznym. Została sformułowana poprawnie i wnosi wiele elementów nowości naukowej. Analiza danych doświadczalnych jest prawidłowa. Uzyskane wyniki znacznie poszerzają wiedzę na temat tworzenia otoczek dla nawozu azotowego mających na celu kontrolowane i spowolnione uwalnianie składników do środowiska. Opracowanie stanowi oryginalny dorobek autorki.

Stwierdzam, że rozprawa doktorska p. mgr Reginy Michalik spełnia wymagania formalne w odniesieniu do pracy doktorskiej, odpowiada wymogom określonym w artykule 187 Ustawy z dnia 20.07.2018 r. Prawo o Szkolnictwie Wyższym i Nauce. Zwracam się, zatem do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Śląskiej o przyjęcie pracy oraz dopuszczenie p. mgr Reginy Michalik do dalszych etapów postępowania przewidzianego w przewodzie doktorskim. Jednocześnie wysoko oceniając aspekty poznawcze oraz aspekty aplikacyjne przedstawionej do oceny pracy wnioskuję o jej wyróżnienie.

  
dr hab. inż. Małgorzata Jaworska