



Politechnika Wroclawska

ROZPRAWA DOKTORSKA

Wytwarzanie formulacji nawozowych zgodnie ze strategią zrównoważonego rolnictwa

Autor: Mgr inż. Katarzyna Mikula

Promotor: Dr hab. inż. Anna Witek – Krowiak, prof. PWr

Wrocław 2022

Praca została wykonana w ramach projektów:

POIR.04.01.04-00-0071/ 20-00: „*Opracowanie technologii racjonalnego zagospodarowania strużyn 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*”

OPUS 2018/31/B/NZ9/02345: „*Badania właściwości projektowalnych biokompozytowych kapsuł hydrożelowych do precyzyjnego uwalniania mikroelementów*”

SPIS TREŚCI

SPIS SYMBOLI I SKRÓTÓW.....	6
STRESZCZENIE.....	9
1. WSTĘP.....	11
2. PRZEGLĄD PIŚMIENICTWA.....	13
2.1. Intensywne rolnictwo a środowisko.....	13
2.2. Koncepcja gospodarki cyrkularnej.....	15
2.3. Waloryzacja odpadów do celów nawozowych.....	17
2.3.1. Odpady z przemysłu skórzanego.....	20
2.3.2. Odpady z hut i rafinerii metali.....	25
2.4. Hydrożele w rolnictwie.....	33
3. CEL PRACY.....	36
4. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA.....	39
Materiały i metody.....	39
I. ODPADY GARBARSKIE JAKO ODNAWIALNE ŹRÓDŁO AZOTU.....	41
4.1. Skład strużyn garbarskich.....	41
4.2. Hydroliza odpadów garbarskich.....	41
4.2.1. Dobór czynnika hydrolizującego.....	41
4.2.2. Optymalizacja warunków hydrolizy.....	41
4.2.3. Identyfikacja aminokwasów obecnych w hydrolizatach.....	42
4.3. Formułacje nawozowe.....	43
4.3.1. Analiza specjacyjna chromu.....	43
4.4. Testy kiełkowania – wstępne badania użyteczności wytworzonych nawozów.....	44
4.5. Wstępne próby usuwania chromu z hydrolizatu ze strużyn S_{Cr}	45
II. ODZYSK MIKROELEMENTÓW Z ŻUŻLI HUTNICZYCH.....	45
4.6. Skład żużła.....	45
4.7. Odzysk mikroelementów z żużła.....	45
4.7.1. Prażenie żużła.....	45
4.7.2. Ługowanie chemiczne.....	45
4.7.2.1. Dobór czynnika ługującego.....	45
4.7.2.2. Optymalizacja warunków ługowania.....	46
4.7.2.3. Zagospodarowanie żużła po ługowaniu.....	47
4.8. Wstępna ocena fitotoksyczności ekstraktów mikroelementów z żużła.....	49
4.9. Wytwarzanie nawozów NPK z mikroelementami.....	49
4.10. Testy kiełkowania – wstępne badania użyteczności wytworzonych nawozów.....	51

III.	BIOPOLIMEROWA MATRYCA HYDROŻELOWA	52
4.11.	Wytwarzanie struktur hydrożelowych	52
4.11.1.	Dobór głównego składnika matrycy	52
4.11.2.	Dobór dodatkowych składników matrycy.....	52
4.11.2.1.	Testy pęcznienia.....	53
4.11.2.2.	Wytrzymałość mechaniczna.....	53
4.11.3.	Wzbogacanie hydrożeli w mikroelementy Cu(II), Mn(II) i Zn(II)	54
4.11.3.1.	Charakterystyka nośników mikroelementów	54
4.12.	Testy kiełkowania – wstępne badania użyteczności hydrożeli wzbogaconych w mikroelementy Cu(II), Mn(II) i Zn(II)	55
4.13.	ANALIZA POTENCJAŁU KOMERCYJNEGO	56
4.14.	METODY ANALITYCZNE	56
4.15.	OPROGRAMOWANIE.....	57
5.	WYNIKI I DYSKUSJA.....	58
I.	ODPADY GARBARSKIE JAKO ODNAWIALNE ŹRÓDŁO AZOTU	58
5.1.	Skład strużyn garbarskich	58
5.2.	Hydroliza odpadów garbarskich	59
5.2.1.	Dobór czynnika hydrolizującego	59
5.2.2.	Optymalizacja warunków hydrolizy	61
5.2.3.	Identyfikacja aminokwasów obecnych w hydrolizatach.....	68
5.3.	Formulacje nawozowe	70
5.4.	Testy kiełkowania – wstępne badania użyteczności wytworzonych nawozów	72
5.5.	Wstępne próby usuwania chromu z hydrolizatu ze strużyn SCr.....	78
II.	ODZYSK MIKROELEMENTÓW Z ŻUŻLI HUTNICZYCH.....	79
5.6.	Skład żużła	79
5.7.	Odzysk mikroelementów z żużła	81
5.7.1.	Prażenie i wodna ekstrakcja żużła.....	81
5.7.2.	Ługowanie chemiczne.....	83
5.7.2.1.	Dobór czynnika ługującego.....	83
5.7.2.2.	Optymalizacja warunków ługowania	85
5.7.2.3.	Zagospodarowanie żużła po ługowaniu	92
5.8.	Wstępna ocena fitotoksyczności ekstraktu mikroelementów z żużła	93
5.9.	Wytwarzanie nawozów NPK z mikroelementami	94
5.10.	Testy kiełkowania – wstępne badania użyteczności wytworzonych nawozów	96

III. BIOPOLIMEROWA MATRYCA DO SPOWOLNIONEGO UWALNIANIA MIKROELEMENTÓW	99
5.11. Wytwarzanie struktur hydrożelowych	99
5.11.1. Dobór głównego składnika matrycy	99
5.11.2. Dobór dodatkowych składników matrycy.....	101
5.11.3.1. Charakterystyka nośników mikroelementów	107
5.12. Testy kiełkowania – wstępne badania użyteczności hydrożeli wzbogaconych w mikroelementy Cu(II), Mn(II) i Zn(II)	112
5.13. ANALIZA POTENCJAŁU KOMERCYJNEGO	115
6. WNIOSKI	119
7. SPIS TABEL.....	122
8. SPIS RYSUNKÓW.....	125
9. SPIS ZAŁĄCZNIKÓW	127
10. BIBLIOGRAFIA	128
11. DOROBEK NAUKOWY	143
ZAŁĄCZNIKI	148

SPIS SYMBOLI I SKRÓTÓW

ALG	Alginian sodu
ALG1	Alginian sodu zakupiony od Sigma Aldrich
ALG2	Alginian sodu zakupiony od Carl Roth
ALG3	Alginian sodu zakupiony od Agnex
ANOVA	Analiza wariancji (ang. <i>Analysis of Variance</i>)
c	Stała w modelu Webbera-Morrisa (-)
C	Stężenie (%)
C_e	Stężenie równowagowe (mg/l)
CE	Gospodarka cyrkularna (ang. <i>Circular Economy</i>)
CMC	Karboksymetyloceluloza
CRF	Nawozy o kontrolowanym uwalnianiu (ang. <i>Controlled Release Fertilizer</i>)
F_{max}	Maksymalna siła przy ściskaniu hydrożeli (N)
FAO	Organizacja Narodów Zjednoczonych do spraw Wyżywienia i Rolnictwa (ang. <i>Food and Agriculture Organization of the United Nations</i>)
FTIR	Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera
G1	Nawóz na bazie kwasowego hydrolizatu (H ₂ SO ₄) ze strużyn niechromowanych i popiołu z biologicznej oczyszczalni ścieków
G2	Nawóz na bazie kwasowego hydrolizatu (H ₂ SO ₄ i H ₃ PO ₄) ze strużyn chromowanych i popiołu z biologicznej oczyszczalni ścieków
G3	Nawóz na bazie mieszaniny kwasowych hydrolizatów ze strużyn niechromowanych i chromowanych oraz popiołu ze spalania biomasy z elektrociepłowni
G4	Nawóz na bazie mieszaniny alkalicznego hydrolizatu ze strużyn chromowanych i kwasowego hydrolizatu ze strużyn niechromowanych oraz popiołu z biologicznej oczyszczalni ścieków
G5	Nawóz na bazie mieszaniny alkalicznego hydrolizatu ze strużyn chromowanych i kwasowego hydrolizatu ze strużyn niechromowanych oraz popiołu ze spalania biomasy z elektrociepłowni
H1	Hydrożel zawierający 2% (m/m) alginianu sodu
H2	Hydrożel zawierający 2% (m/m) alginianu i 0,5% (m/m) karboksymetylocelulozy
H3	Hydrożel zawierający 2% (m/m) alginianu i 1% (m/m) karboksymetylocelulozy
H4	Hydrożel zawierający 2% (m/m) alginianu i 2% (m/m) karboksymetylocelulozy
H5	Hydrożel zawierający 2% (m/m) alginianu i 1% (m/m) skrobi
H6	Hydrożel zawierający 2% (m/m) alginianu i 5% (m/m) skrobi
H7	Hydrożel zawierający 2% (m/m) alginianu i 10% (m/m) skrobi
H8	Hydrożel zawierający 2% (m/m) alginianu, 2% (m/m) karboksymetylocelulozy i 1% (m/m) skrobi

H9	Hydrożel zawierający 2% (m/m) alginianu, 0,5% (m/m) karboksymetylocelulozy i 5% (m/m) skrobi
H.M1	Hydrożele wzbogacone w mikroelementy Cu(II), Zn(II) i Mn(II) metodą sorpcji
H.M2	Hydrożele wzbogacone w mikroelementy Cu(II), Zn(II) i Mn(II) poprzez sieciowanie struktur w roztworze mikroelementów
HHV	Górna wartość opałowa (ang. <i>Higher Heating Value</i>)
HPLC-SEC	Chromatografia żelowa
ICP-OES	Optyczna spektrometria emisyjna w plazmie indukcyjnie sprzężonej
k₁	Stała szybkości w modelu pseudo pierwszorzędowym (1/min)
k₂	Stała szybkości w modelu pseudo drugorzędowym (1/min)
k_n	Stała szybkości n-tego rzędu w modelu uogólnionym (1/min)
k_{WM}	Stała szybkości w modelu Webbera-Morrisa ($\text{mg/g} \cdot \text{min}^{1/2}$)
K_b	Stała w izotermie Langmuira (l/mg)
K_F	Stała w izotermie Freundlicha (l/mg)
K_S	Stała w izotermie Sipsa (l/mg)
LDPE	Polietylen o niskiej gęstości (ang. <i>Low Density Polyethylene</i>)
m₀	Początkowa masa hydrożeli (g)
m_t	Masa hydrożeli po czasie <i>t</i> (g)
M_w	Średnia wagowa masa cząsteczkowa
M_n	Średnia liczbowa masa cząsteczkowa
M_w/M_n	Polidispersyjność
MO	Materiał odniesienia (roztwór mikroelementów odpowiadający 100% zapotrzebowaniu pszenicy na Cu(II), Zn(II) i Mn(II))
MS	Wartość średniego kwadratu (ang. <i>mean square</i>)
n	Współczynnik empiryczny w uogólnionym modelu kinetyki CZY Rząd reakcji (-)
n_F	Stała w izotermie Freundlicha (l/mg)
n_S	Stała w izotermie Sipsa (l/mg)
NR	Nawóz referencyjny
P1	Popiół z biologicznej oczyszczalni ścieków
P2	Popiół ze spalania biomasy z elektrociepłowni
PFO	Model pseudo pierwszorzędowy (ang. <i>Pseudo-first order model</i>)
PSO	Model pseudo drugorzędowy(ang. <i>Pseudo-second order model</i>)
PVA	Polialkohol winylowy
Q	Pojemność sorpcyjna (mg/g)
Q_e	Równowagowa pojemność sorpcyjna (mg/g)
Q_{max}	Maksymalna pojemność sorpcyjna (mg/g)
Q_t	Pojemność sorpcyjna w czasie (mg/g)
R²	Współczynnik determinacji
RP-HPLC	Wysokosprawna chromatografia cieczowa w odwróconych układach faz

RSM	Metodologia powierzchni odpowiedzi (ang. <i>Response Surface Methodology</i>)
S	Strużyny niechromowane
S:L	Stosunek masy odpadu do masy czynnika hydrolizującego/ekstrahującego (g:g)
Scr	Strużyny chromowane
SS	Suma kwadratów (ang. <i>sum of squares</i>)
SB	Skrobia
t	Czas (min)
T	Temperatura (°C)
TF	Współczynnik przyswajalności (ang. <i>Transfer Factor</i>)
TGA	Analiza termogravimetryczna (ang. <i>Thermogravimetric analysis</i>)
TRL	Poziom gotowości technologicznej (ang. <i>Technology Readiness Levels</i>)
XRD	Dyfraktometria rentgenowska (ang. <i>X-ray diffraction</i>)
UE	Unia Europejska
W	Grupa kontrolna (nienawożona, podlewana tylko wodą)
<LOD	Poniżej limitu detekcji

STRESZCZENIE

W pracy przedstawiono innowacyjne technologie wytwarzania nawozów dla zrównoważonego rolnictwa. Zaprezentowane koncepcje badawcze obejmują: waloryzację odpadów garbarskich jako odnawialne źródło azotu, odzysk mikroelementów z żużli hutniczych i wykorzystanie ich do produkcji nawozów, a także stworzenie biopolimerowej matrycy hydrożelowej do kontrolowanego uwalniania składników odżywczych. Do przetwarzania strużyn garbarskich wykorzystano proces hydrolizy. Warunki procesowe zoptymalizowano metodą powierzchni odpowiedzi (RSM). W otrzymanych hydrolizatach zidentyfikowano 17 aminokwasów, których biostymulujące działanie potwierdzono w testach aplikacyjnych na roślinach. W celu selektywnego odzysku Cu(II), Fe(II) i Zn(II) z żużli, materiał hutniczy poddano ługowaniu chemicznemu. Zaproponowano metody zagospodarowania żużla poekstrakcyjnego hamujące mobilność pierwiastków toksycznych (As, Pb), zgodnie ze strategią gospodarki cyrkularnej. W testach *in vivo* nie zaobserwowano efektu fitotoksycznego po aplikacji nawozu zawierającego mikroelementy wyekstrahowane z żużla. Do wytworzenia matrycy hydrożelowej wykorzystano naturalne polimery takie jak alginian sodu, karboksymetyloceluloza i skrobia. Kompozyty wzbogacono w mikroelementy Cu(II), Mn(II) i Zn(II) w procesie sorpcji. Zbadano wytrzymałość mechaniczną struktur, ich zdolności pęcznienia, a także zidentyfikowano grupy funkcyjne odpowiedzialne za wiązanie jonów mikroelementów. Kiełki otrzymane w testach aplikacyjnych mogą stanowić żywność biofortyfikowaną o zwiększonej zawartości mikroelementów.

ABSTRACT

The paper presents innovative fertilizer technologies for sustainable agriculture. The research concepts presented include valorization of tannery waste as a renewable source of nitrogen, recovery of micronutrients from smelter slags and their use for fertilizer production, and production of a biopolymer hydrogel matrix for controlled release of nutrients. A hydrolysis process was used to convert tannery shavings. The process conditions were optimized by Response Surface Methodology (RSM). Seventeen amino acids were identified in the resulting hydrolysates, whose biostimulatory effects were confirmed in application tests on plants. For selective recovery of Cu(II), Fe(II) and Zn(II) from slags, the metallurgical material was subjected to chemical leaching. According to the circular economy strategy, post-extraction slag management methods that inhibit the mobility of toxic elements (As, Pb) were proposed. In *in vivo* tests, no phytotoxic effect was observed after application of fertilizer containing micronutrients extracted from slag. Natural polymers such as sodium alginate, carboxymethylcellulose and starch were used to produce the hydrogel matrix. The composites were enriched with micronutrients Cu(II), Mn(II) and Zn(II) by sorption. The mechanical strength of the structures, their swelling ability, and the functional groups responsible for the binding of micronutrient ions were investigated. The sprouts obtained in application tests can be biofortified foods with increased micronutrient content.

1. WSTĘP

Wzrost liczby ludności i rozwój gospodarczy przyczyniają się do intensywnej eksploatacji zasobów nieodnawialnych oraz generowania ogromnych ilości odpadów. Szacuje się, że dziennie powstaje ok. 3,5 mln ton odpadów na świecie [1]. Dobrobyt społeczny i konsumpcjonizm powodują również straty żywności – rocznie marnuje się ok. 30% światowych zasobów. Oczekuje się, że do roku 2050 ilość generowanych odpadów wzrośnie do 3,40 mld ton, co jest równoznaczne z ponad dwukrotnym wzrostem populacji w tym samym okresie. Obecne metody gospodarowania odpadami są niewystarczające – mniej niż 20% poddaje się recyklingowi, a znaczna część nadal trafia na składowiska. Przy takich prognozach na przyszłość, potrzeba zapewnienia odpowiednich metod przetwarzania i unieszkodliwiania odpadów staje się coraz ważniejsza [2].

Od 2015 roku Komisja Europejska rozpoczęła transformację gospodarki UE na model o obiegu zamkniętym. Reformy koncentrują się na zwiększeniu recyklingu i ponownym wykorzystaniu materiałów. Wprowadzane zmiany obejmują cały cykl życia produktów – od surowców i produkcji, po gospodarkę odpadami i rynek surowców wtórnych [3]. Plan Działania Gospodarki Cyrkularnej (ang. „*Circular Economy Action Plan*”, wersja z marca 2020 r.) jest istotną częścią Zielonego Ładu, Europejskiej Agendy na rzecz Zrównoważonego Rozwoju, który przybliży Europę do osiągnięcia neutralności klimatycznej do 2050 roku [4]. Nowy plan działania ma na celu zmniejszenie śladu ekologicznego odpadów (związanego z ich wytwarzaniem, usuwaniem czy przetwarzaniem), a zamknięcie pętli cyklu życia produktów zmniejszy zużycie zasobów naturalnych i ochroni środowisko przed utratą różnorodności biologicznej [5]. Wdrożenie tych zmian jest kluczowe w sektorach zasobochłonnych, w których potencjał recyklingu materiałowego jest wysoki.

Globalny popyt na żywność napędza działalność rolniczą. Nadmierna eksploatacja surowców naturalnych oraz intensywne praktyki rolnicze wykorzystujące wodę i agrochemikalia spowodowały, że sektor rolno-spożywczy staje się coraz mniej przyjazny dla środowiska. Strategia gospodarki cyrkularnej (CE, ang. *Circular Economy*) jest zorientowana na zrównoważoną produkcję i konsumpcję, dlatego przyjęcie tego modelu w rolnictwie umożliwiłoby efektywne wytwarzanie żywności przy minimalnym nakładzie surowców kopalnych. Dodatkowo, zamknięcie obiegu składników odżywczych w produkcji rolno-spożywczej (od hodowli zwierząt po uprawę gruntów ornych) pozwoliłoby

na zmniejszenie ilości odpadów i redukcję emisji zanieczyszczeń gazowych do środowiska [6].

Jednym z głównych celów gospodarki cyrkularnej jest promowanie wykorzystywania surowców wtórnych [7]. Przemysł nawozowy opiera się na sprawdzonych technologiach związanych z wykorzystaniem rezerw zasobów kopalnych, dlatego odzysk składników odżywczych ze strumieni odpadów byłby istotnym krokiem w kierunku zrównoważonego rozwoju [1]. Alternatywnym surowcem wtórnym do produkcji nawozów mogą być wysokobiałkowe odpadowe materiały skórzane. Pozostałości garbarskie poddane hydrolizie mogą stanowić źródło azotu aminokwasowego, który wpływa stymulująco na rozwój roślin (począwszy od fazy kiełkowania) oraz zwiększa ich odporność na stres biotyczny i abiotyczny [8]. Mimo, że rośliny mogą same syntezować aminokwasy, to zastosowanie gotowych preparatów przyspieszy procesy metaboliczne i dynamikę ich wzrostu, maksymalizując plon, zwłaszcza w niekorzystnych warunkach atmosferycznych [9]. Z kolei, odpady hutnicze mogą stanowić alternatywne źródło mikroelementów nawozowych (Cu, Zn, Fe), które dostarczone roślinom (w odpowiedniej dawce i formie) mogłyby wspomagać ich rozwój i zapewnić wysoką jakość plonów. Odzysk mikroelementów można osiągnąć stosując metody hydrometalurgiczne (ługowanie z użyciem mediów organicznych i nieorganicznych), techniki zwiększające mobilność pierwiastków (prażenie z ługowaniem) czy procesy biologiczne (bioługowanie) [10]. Wykorzystanie odpadów z przemysłu skórzanego czy hutniczego do produkcji agrochemikaliów może być zatem zrównoważonym i wartościowym kierunkiem ich zagospodarowania, który będzie wsparciem dla rolnictwa w intensywnej produkcji żywności z jednoczesną eliminacją składowanych odpadów.

Ochrona środowiska jest kluczowym aspektem gospodarki cyrkularnej. Jednym z problemów intensywnego rolnictwa jest nadmierne stosowanie nawozów w celu zwiększenia produkcji rolnej. Takie działania prowadzą do akumulacji soli w glebie, wymywania składników odżywczych do wód gruntowych czy emisji gazów cieplarnianych. Szacuje się, że zaledwie 50% składników dostarczanych z nawozów jest przyswajana przez rośliny – pozostała część jest wymywana z gleby, stając się źródłem zanieczyszczeń i zagrożeniem dla ekosystemu [11]. Rozwiązaniem może być unieruchomienie substancji odżywczych w matrycy biopolimerowej, która będzie stanowić barierę dla szybkiej migracji składników (uwalniając je w tempie dostosowanym do potrzeb żywieniowych roślin) i będzie bezpieczna dla środowiska (wytworzona na bazie naturalnych polimerów

tj. alginian, karbosymetyloceluloza czy skrobia) [12]. Wydłużony czas działania nawozów hydrożelowych zminimalizuje ilość potrzebnych aplikacji preparatów, chroniąc różnorodność biologiczną z jednoczesnym utrzymaniem wydajnej produkcji rolnej [11].

2. PRZEGLĄD PIŚMIENICTWA

2.1. Intensywne rolnictwo a środowisko

Według Organizacji Narodów Zjednoczonych do spraw Wyżywienia i Rolnictwa (FAO, ang. *Food and Agriculture Organization of the United Nations*), do 2050 roku liczba ludności na świecie wzrośnie do ok. 9 mld (o 34% więcej niż obecnie). Szacuje się, że produkcja żywności będzie musiała wzrosnąć aż o 70%, z czego zaledwie 20% będzie uzyskane poprzez zwiększenie areału gruntów rolnych. W wyniku postępującej urbanizacji ponad 70% ludzi będzie zamieszkiwać miasta (do 2050 roku), a rolnictwo będzie konkurować o zasoby (ziemię i wodę) z rozrastającymi się osiedlami. Potrzebne będą nowe technologie, które umożliwią większą produkcję na mniejszej powierzchni z mniejszą liczbą pracowników. Zdolność światowego systemu żywnościowego do zaspokojenia potrzeb dynamicznie rosnącej populacji może być ograniczona przez wzrost cen ropy naftowej, który będzie utrzymywać popyt na surowce roślinne do produkcji biopaliw (kukurydza, pszenica, ryż czy soja). Rynek energetyczny i rolny są ze sobą ściśle powiązane, a przyszłe ceny ropy naftowej będą decydować o dostępności i cenie żywności. Zagrożeniem dla bezpieczeństwa żywnościowego są także zmiany klimatyczne, w tym wyższe temperatury, zwiększona emisja CO₂, wzrost zachwaszczenia, szkodników czy chorób. W przyszłości można spodziewać się wzrostu średniej temperatury powierzchni Ziemi od 1,8°C do nawet 4°C [13]. Działania mające na celu intensyfikację rolnictwa również powodują degradację środowiska. Wzrost wydajności produkcji roślinnej i zwierzęcej zawdzięcza się mechanizacji rolnictwa jak również powszechnie stosowanym nawozom i środkom ochrony roślin [14].

Nawozy wzbogacają glebę w makro- i mikroelementy, które są roślinom niezbędne do prawidłowego wzrostu i rozwoju. Efektem jest maksymalizacja produkcji rolnej, co skutkuje również z licznymi konsekwencjami ekologicznymi. W szczególności nadmierne stosowanie chemii rolnej prowadzi do degradacji gleby, zanieczyszczenia wód i emisji gazów do atmosfery. Przyroda posiada olbrzymie zdolności regeneracji,

ale w przypadku utrzymujących się zanieczyszczeń i zmian w środowisku, równowaga ekosystemu może zostać zaburzona na wiele lat [13].

Rośliny wykorzystują tylko połowę azotu dostarczonego z nawozów. Około 25% azotu to straty, z czego 20% jest uwalniane do atmosfery w postaci amoniaku i tlenków NO_x , a pozostałe 5% jest wymywane do wód gruntowych i powierzchniowych. NO_2 jest niebezpieczny dla środowiska, ponieważ jest jednym z gazów powodujących efekt cieplarniany. Podaje się, że 60% tlenków azotu emitowanych do atmosfery pochodzi z produkcji rolnej [15]. Wysoka chemizacja w produkcji rolnej prowadzi również do obniżenia jakości wód (z klasy I do III i IV), a także pogłębia problem zarastania zbiorników wodnych. Nadmiar azotu i fosforu w wodzie powoduje masowy rozwój glonów i wyższych form roślinnych, redukując stężenie tlenu i natężenie światła w zbiornikach, a tym samym zmniejsza różnorodność biologiczną w ekosystemie [16].

Spośród wszystkich elementów środowiska, gleba jest najbardziej narażona na degradację. Niewłaściwa dawka i rodzaj nawozu może prowadzić do akumulacji soli w roztworze glebowym, a w konsekwencji do zakwaszenia lub zasolenia podłoża. Nadmierne nawożenie zwiększa ryzyko skażenia gleb metalami ciężkimi. Wpływa na to jakość surowców, zwłaszcza fosforytów i apatytów, które zawierają pierwiastki toksyczne (np. kadm) i przyczyniają do chemicznej degradacji gleby. Oprócz arsenu, kadmu, ołowiu i rtęci, do metali toksycznych należą również miedź i cynk, które są mikroelementami niezbędnymi dla prawidłowego wzrostu i rozwoju roślin. Okazuje się jednak, że ich wysoka koncentracja w roztworze glebowym również tworzy toksyczne warunki, które zaburzają plonowanie [17].

Rolnictwo stoi przed ogromnym wyzwaniem. Z jednej strony trzeba zapewnić żywność rosnącej populacji (zarówno dziś, jak i w przyszłości), a z drugiej zredukować negatywne skutki zintensyfikowanej produkcji na środowisko. Należy lepiej zarządzać naturalnymi zasobami, których ilość jest ograniczona i maleje w alarmującym tempie, a dawki stosowanych nawozów powinny być dopasowane do potrzeb pokarmowych roślin.

2.2. Koncepcja gospodarki cyrkularnej

Obecnie gospodarka funkcjonuje według modelu liniowego zgodnie z zasadą “wytwórz-użyj-wyrzuć” (ang. “*make-take-waste*”), gdzie celem nadrzędnym jest intensywna produkcja i konsumpcja, w wyniku której powstaje znaczna ilość odpadów. Jednokierunkowy przepływ materiałów i energii pomiędzy gospodarką, a przyrodą spowodował, że globalne rezerwy surowców naturalnych znacznie się skurczyły. Liniowe zużycie zasobów przyczyniło się również do zmian środowiskowych, w tym zubożenia gleb, pustynnienia, wyczerpywania się zasobów wodnych oraz zaniku bioróżnorodności. Rozwiązaniem problemu zaspokojenia potrzeb rosnącej populacji bez nadmiernej eksploatacji nieodnawialnych surowców i degradacji środowiska jest cykliczny przepływ materiałów i energii [18].

Gospodarka cyrkularna jest modelem ekonomicznym, który jest skoncentrowany na efektywnym zarządzaniu zasobami, zarówno surowcami jak i odpadami [19]. Szacuje się, że Unia Europejska mogłaby zyskać nawet 600 mld euro rocznie dzięki zmianom gospodarczym. W przeciwieństwie do modelu liniowego, gospodarka cyrkularna stymuluje nowe możliwości biznesowe poprzez ponowne wykorzystanie materiałów i energii odnawialnej (słonecznej, wiatrowej) oraz odpadów w całym cyklu życia produktu. Skupia się na regeneracji, naprawie i ulepszaniu komponentów, ponieważ model CE został stworzony głównie przez praktyków (takich jak decydenci, przedsiębiorcy, konsultanci biznesowi). Gospodarka o obiegu zamkniętym wymaga mniejszych nakładów energii i zasobów, a zatem jest bardziej ekonomiczna niż konwencjonalny recykling. Zgodnie z założeniami CE, materiał powinien przejść ścieżkę odzysku w celu ponownego użycia, odnowienia i naprawy, recyklingu, spalania i dopiero unieszkodliwienia. Takie podejście pozwala zachować najwyższą możliwą wartość materiału, a jednocześnie oszczędzać energię tak długo, jak to możliwe [20]. Model CE ma na celu zmniejszenie zużycia materiałów pierwotnych, energii, wytwarzania odpadów i emisji poprzez wdrożenie kaskady odnawialnych cykli energetycznych i materiałowych. Doprowadzi to do obniżenia kosztów produkcji, w tym kosztów surowców i energii, a także kosztów związanych z gospodarką odpadami i kontrolą emisji (Tabela 1). Przedsiębiorstwa poprawią swój wizerunek publiczny, zwiększą zatrudnienie i wprowadzą na rynek innowacje w nowych projektach [1].

Przejście rolnictwa na model cyrkularny ma ogromny potencjał, szczególnie w przypadku sektora nawozowego. Wiele strumieni odpadowych zawiera cenne składniki,

które mogłyby być częścią odnawialnych cykli. Zamiast produktów opartych na paliwach kopalnych, popiół ze spalania biomasy lub bioodpady z fermentacji beztlenowej mogłyby być wykorzystane jako alternatywne źródło substancji odżywczych i stanowić substytut nawozów komercyjnych [21, 22]. Jednakże, gospodarka nie jest w pełni przygotowana do wdrożenia CE przez przedsiębiorstwa. Należy zapewnić dostęp do surowców wtórnych, jak również potrzebne są stosowane akty prawne umożliwiające wprowadzenie zmian gospodarczych [1].

Tabela 1. Potencjał gospodarki cyrkularnej – korzyści i ograniczenia [23]

GOSPODARKA CYRKULARNA	
Korzyści	Ograniczenia i przyszłe wyzwania
<p>Ekonomiczne:</p> <ul style="list-style-type: none"> • redukcja kosztów surowców i energii, • redukcja kosztów związanych z zarządzaniem odpadami i kontrolą emisji, • poprawa wizerunków firm, potencjał tworzenia odpowiedzialnego i ekologicznego rynku, 	<ul style="list-style-type: none"> • obecny system gospodarczy nie jest jeszcze przygotowany do radzenia sobie z przedsiębiorcami gospodarki cyrkularnej, • nowe modele biznesowe mogą być trudne do wdrożenia i rozwoju ze względu na prawo i regulacje, które nie są przygotowane na tego typu innowacje, • wiele firm nadal ma cele i systemy oceny, które koncentrują się na krótkoterminowym tworzeniu wartości (CE jest modelem długoterminowym),
<p>Środowiskowe:</p> <ul style="list-style-type: none"> • oszczędność energii i nieodnawialnych surowców, • zmniejszenie ilości odpadów i emisji CO₂, • wielokrotne wykorzystywanie zasobów, 	
<p>Spoleczne:</p> <ul style="list-style-type: none"> • nowe miejsca pracy, • wzrost poczucia wspólnoty, współpracy i partnerstwa w ramach gospodarki współdzielenia (ang. <i>sharing economy</i>), 	

2.3. Waloryzacja odpadów do celów nawozowych

Nadmierna eksploatacja zasobów naturalnych przyczyniała się do produkcji ogromnych ilości odpadów (ponad 2 mld ton rocznie), z których większość (40%) jest składowana na wysypiskach [2]. Zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Klimatu (Dz.U. 2020 poz. 10) oraz Decyzją Komisji UE (2014/955/EU), „w zależności od źródła powstawania odpadów, dzieli się je na następujące grupy:

- 01 – odpady powstające przy poszukiwaniu, wydobywaniu, fizycznej i chemicznej przeróbce rud oraz innych kopalni,
- 02 – odpady z rolnictwa, ogrodnictwa, upraw hydroponicznych, rybołówstwa, leśnictwa, łowiectwa oraz przetwórstwa żywności,
- 03 – odpady z przetwórstwa drewna oraz z produkcji płyt i mebli, masy celulozowej, papieru i tektury,
- 04 – odpady z przemysłu skórzanego, futrzarskiego i tekstylnego,
- 05 – odpady z przeróbki ropy naftowej, oczyszczania gazu ziemnego oraz pirolitycznej przeróbki węgla,
- 06 – odpady z produkcji, przygotowania, obrotu i stosowania produktów przemysłu chemii nieorganicznej,
- 07 – odpady z produkcji, przygotowania, obrotu i stosowania produktów przemysłu chemii organicznej,
- 08 – odpady z produkcji, przygotowania, obrotu i stosowania powłok ochronnych (farb, lakierów, emalii ceramicznych), kitu, klejów, szczeliw i farb drukarskich,
- 09 – odpady z przemysłu fotograficznego i usług fotograficznych,
- 10 – odpady z procesów termicznych,
- 11 – odpady z chemicznej obróbki i powlekania powierzchni metali oraz innych materiałów i z procesów hydrometalurgii, metali nieżelaznych,
- 12 – odpady z kształtowania oraz fizycznej i mechanicznej obróbki powierzchni metali i tworzyw sztucznych,
- 13 – oleje odpadowe i odpady ciekłych paliw (z wyłączeniem olejów jadalnych oraz grup 05, 12 i 19),
- 14 – odpady z rozpuszczalników organicznych, chłodziw i propelentów (z wyłączeniem grup 07 i 08),
- 15 – odpady opakowaniowe; sorbenty, tkaniny do wycierania, materiały filtracyjne i ubrania ochronne nieujęte w innych grupach,

- 16 – odpady nieujęte w innych grupach,
- 17 – odpady z budowy, remontów i demontażu obiektów budowlanych oraz infrastruktury drogowej (włączając glebę i ziemię z terenów zanieczyszczonych),
- 18 – odpady medyczne i weterynaryjne (z wyłączeniem odpadów kuchennych i restauracyjnych niezwiązanych z opieką zdrowotną lub weterynaryjną),
- 19 – odpady z instalacji i urządzeń służących zagospodarowaniu odpadów, z oczyszczalni ścieków oraz z uzdatniania wody pitnej i wody do celów przemysłowych,
- 20 – odpady komunalne łącznie z frakcjami gromadzonymi selektywnie” [24, 25].

Od lat przemysł nawozowy opiera się na sprawdzonych technologiach, które bazują na przetwórstwie zasobów kopalnych. Wdrażane innowacje mają na celu jedynie zwiększenie efektywności istniejących już procesów [26]. Produkcja nawozów wymaga wysokich nakładów energii, zużywa nieodnawialne surowce i zaburza biogeochemiczny cykl azotu i fosforu, co wpływa niekorzystnie na środowisko [27]. Konieczność maksymalizacji przetwarzania i ponownego wykorzystania odpadów stwarza nowe możliwości dla branży nawozowej. Odpady, szczególnie pochodzenia roślinnego i zwierzęcego, są cennym źródłem materiałów, które mogą być wykorzystane do produkcji agrochemikaliów [28].

Nawożenie pól obornikiem jest powszechnie znaną i stosowaną praktyką, ponieważ zwiększa dostępność składników pokarmowych w glebie, zwłaszcza makroelementów (N, P, K, Ca, Mg) [29]. Mogą one również wpływać na wzrost mikroflory glebowej, zwiększając odporność roślin w całym sezonie wegetacyjnym [30]. Nawozy na bazie obornika immobilizują metale ciężkie (np. Pb, Cd) w skażonej glebie, co zmniejsza ryzyko skażenia wód [31]. Z drugiej strony, są one źródłem gazów cieplarnianych i patogenów, dlatego wymagają wcześniejszej obróbki. Kompostowanie, fermentacja beztlenowa czy metody termiczne (piroliza, zgazowanie) zapewniają sterylizację i stabilność przetworzonych odchodów zwierzęcych (kompost, poferment, popiół i biowęgiel), a także zmniejszają emisję azotu [32]. Z kolei, produkty uboczne z przetwórstwa mięsnego, w tym pozostałości poubojowe (pióra, kości, krew, tłuszcz, narządy wewnętrzne) są wykorzystywane do produkcji pasz dla zwierząt w postaci mączki mięsno-kostnej. Jednakże, spalanie odpadów umożliwia konwersję w użyteczny produkt nawozowy (popiół jako źródło fosforu) z jednoczesnym odzyskiem energii (>16 MJ/kg) [33]. Odpady z gospodarstw domowych, w tym odpady żywnościowe zawierają węglowodany (celuloza, hemiceluloza i skrobia), białka, tłuszcze i duże ilości wody. Biomasa odpadowa jest głównie wykorzystywana

do produkcji energii. Popioły ze spalania biomasy zawierają chlorki, siarczany, tlenki i wodorotlenki, ale też są źródłem potasu, fosforu i magnezu, co może być przydatne w rolnictwie. Z uwagi na właściwości alkalinizujące, popioły mogą być stosowane wyłącznie na glebach kwaśnych albo do neutralizacji odpadów kondycjonowanych kwasami mineralnymi [34]. Wysokobiałkowe pozostałości roślinne (np. rośliny strączkowe) lub zwierzęce (np. pióra lub skóra) można poddać hydrolizie kwaśnej lub zasadowej, w wyniku której uzyskuje się aminokwasy – źródło azotu organicznego. Działają one stymulująco na rośliny, zwiększając dostępność i przyswajalność składników odżywczych (chelaty aminokwasowe). Wadą hydrolizy kwaśnej (2M HCl lub 4M H₂SO₄) jest degradacja tryptofanu. Z kolei, podczas hydrolizy zasadowej (2M NaOH) rozkładowi ulega cysteina, seryna, treonina i arginina [35].

Nawozy organiczno-mineralne można uzyskać poprzez połączenie różnych odpadów, np. alkalicznych popiołów ze spalania biomasy i osadów ściekowych kondycjonowanych kwasem mineralnym [26]. Osady z komunalnych i przemysłowych oczyszczalni ścieków stanowią cenne źródło składników odżywczych (C, N, P), przydatnych w intensywnym rolnictwie. Wysoka zawartość azotu i fosforu stymuluje aktywność mikrobiologiczną, zwiększa zawartość materii organicznej oraz poprawia właściwości fizykochemiczne gruntów rolnych [36]. Użyteczne osady ściekowe zawierają do 10% azotu, do 15% fosforu i do 1% potasu. Z uwagi na obecność patogenów (*Salmonella* sp., *Escherichia coli*), farmaceutyków i metali ciężkich, odpady te mogą stanowić zagrożenie dla środowiska i zdrowia ludzi. Do sanityzacji osadów stosuje się głównie wysoką temperaturę lub chemikalia (wodorotlenki i kwasy) [37].

W dobie rosnących cen gazu ziemnego, nawozów i uprawnień do emisji CO₂, waloryzacja odpadów jest realną szansą dla przemysłu nawozowego [26]. Nawozy można komponować z różnych strumieni ubocznych, ale niektóre wymagają higienizacji z uwagi na obecność substancji niepożądanych. Waloryzacja odpadów do produkcji nawozów wpisuje się w koncepcję gospodarki o obiegu zamkniętym, której celem jest ochrona środowiska i nieodnawialnych zasobów surowcowych [38].

2.3.1. Odpady z przemysłu skórzanego

Przemysł skórzany jest uznawany za jeden z najbardziej zasobochłonnych i nieprzyjaznych dla środowiska sektorów. Wieloetapowe procesy garbowania konserwują skórę i nadają jej właściwości użytkowych w szerokiej gamie produktów, wysoko cenionych przez konsumentów. Do obróbki 1 Mg surowej skóry zużywa się duże ilości chemikaliów (ok. 500 kg), wody (15-50 m³) i energii (9-40 GJ), z czego powstaje jedynie 200-250 kg wartościowego materiału. Podczas produkcji generowane są odpady stałe (400-700 kg), ścieki (15-50 m³), a także gazy cieplarniane (CO₂, H₂S, NH₃), odory i lotne związki organiczne [39].

Zgodnie z Europejskim Katalogiem Odpadów, zawartym w Decyzji Komisji Unii Europejskiej z 18 grudnia 2014 roku (2014/955/UE), odpady garbarskie są zaklasyfikowane do grupy 04 01 jako „odpady z przemysłu skórzanego i futrzarskiego” (Tabela 2) [25]. Pozostałości skórzane, w tym bezużyteczne fragmenty skór (skrawki lub ścinki) oraz odpady garbarskie (oporne na biodegradację) stanowią ogromny problem dla przedsiębiorstw. Niektóre produkty uboczne, takie jak skóry o niższej klasy (z wadami produkcyjnymi, przebarwieniami czy przetarciami), są sprzedawane na rynku do wykańczania boków i grzbietów mebli, produkcji rękawic roboczych lub drobnej galanterii skórzanej. Reszta bezużytecznych odpadów jest częściowo utylizowana lub składowana na wysypiskach [40].

Tabela 2. Klasyfikacja odpadów z przemysłu skórzanego i futrzarskiego [25]

Kod	Rodzaj odpadu
04 01 01	odpady z mizdrowania (odzierki i dwoiny wapniowe)
04 01 02	odpady z wapnienia
04 01 03*	odpady z odtłuszczania zawierające rozpuszczalniki (bez fazy ciekłej)
04 01 04	brzezka garbująca zawierająca chrom
04 01 05	brzezka garbująca niezawierająca chromu
04 01 06	osady zawierające chrom, zwłaszcza z zakładowych oczyszczalni ścieków
04 01 07	osady niezawierające chromu, zwłaszcza z zakładowych oczyszczalni ścieków
04 01 08	odpady skóry wygarbowanej zawierające chrom (wióry, obcinki, pył ze szlifowania skór)
04 01 09	odpady z polerowania i wykańczania
04 01 99	inne niewymienione odpady

**odpad niebezpieczny*

Sole chromu(III) są powszechnie stosowanymi garbnikami (90% światowej produkcji), które nieodwracalnie wiążą się z włóknami kolagenowymi, zapobiegając procesom starzenia [41]. Garbowanie jest ważnym etapem obróbki, ponieważ nadaje właściwy charakter materiału (elastyczność, stabilność, miękkość), ale nadmiar związków chromu(III) gromadzi się w ściekach jak i w odpadach stałych. Szacuje się, że prawie jedna trzecia wytwarzanych na świecie odpadów garbarskich może zawierać chrom. Cr(III) może utleniać się do rakotwórczej formy Cr(VI), stanowiąc zagrożenie dla ludzi i środowiska. Składowanie odpadów garbarskich prowadzi do skażenia wód gruntowych i zmian struktury gleby sprzyjających akumulacji metali toksycznych [39]. Istnieją różne techniki umożliwiające oczyszczanie odpadów garbarskich z toksycznego chromu, w tym adsorpcja, strącanie chemiczne, koagulacja i flokulacja, metody elektrochemiczne (elektrokoagulacja, elektroflotacja, elektROUTLENIANIE) czy procesy membranowe [42].

Potencjalne kierunki zagospodarowania odpadów garbarskich

W obliczu problemów ekologicznych i ekonomicznych (np. związanych z opłatami środowiskowymi), branża skórzana powinna wprowadzić zmiany w gospodarce odpadami. Mogą one stanowić odnawialne źródło cennych substancji, a ich waloryzacja będzie ważnym krokiem w kierunku zrównoważonego rozwoju. Wdrożenie modelu gospodarki cyrkularnej i wykorzystanie pozostałości garbarskich jako surowców wtórnych zmniejszy koszty gospodarki odpadami i kontroli emisji zanieczyszczeń [43]. Przetwarzanie odpadów skórzanych może dostarczyć wartościowych produktów (np. kolagen, aminokwasy, enzymy, biogaz, biopaliwa), przydatnych w wielu gałęziach przemysłu, jak rolnictwo, energetyka, farmacja czy branża kosmetyczna [44].

Stałe odpady garbarskie charakteryzują się wysoką wartością opałową (ok. 17 MJ/kg), dlatego mogą być wykorzystane jako wtórny surowiec energetyczny. Jak donoszą Forero-Núñez i in. (2015), wartość HHV (ang. *Higher Heating Value*) można zwiększyć do 20,5 MJ/kg poprzez termiczną obróbkę tych pozostałości w warunkach 180-280°C [45]. Wysoka zawartość azotu w odpadach skórzanych jest przyczyną emisji tlenków NO_x podczas ich spalania. Aby zredukować ilość wydzielanych gazów, Kluska i in. (2018) spalali pozostałości garbarskie (11% N) z dodatkiem pelletów drzewnych (0,1%N) w stosunku 1:1. Współspalanie w obecności materiałów roślinnych zredukowało emisję NO_x do poziomu 215 mg/Nm³, który spełniał europejskie standardy [46]. Co więcej, wysokotemperaturowa obróbka odpadów garbarskich może też prowadzić do utlenienia Cr(III) do Cr(VI).

Aby uniknąć tej konwersji, zaleca się prowadzenie procesów poniżej 600°C [47]. Produkcja energii z odpadów garbarskich może ograniczyć zużycie paliw kopalnych i zaspokoić rosnące zapotrzebowanie energetyczne. Agustini i in. (2018) do produkcji biogazu wykorzystali mieszaninę wiórów garbarskich i szlamu, które poddali fermentacji beztlenowej w skali półpilotażowej. Na podstawie uzyskanych wyników oszacowano, że średniej wielkości garbarnia mogłaby zredukować zużycie energii elektrycznej i ciepłej odpowiednio o 6,8% i 1,6% [48]. Bayrakdar (2020) zaobserwował zwiększone stężenie siarczków podczas kofermentacji osadów garbarskich i odpadów z mizdrowania skór. Prowadziło to do zwiększonej produkcji H₂S i finalnie do zahamowania produkcji biogazu. Jednak problem można rozwiązać poprzez płukanie odpadów, zanim trafią do komory fermentacyjnej [49].

Odpady garbarskie są źródłem tłuszczu, które można przeznaczyć do produkcji biopaliw. Yuliana i in. (2020) wykorzystali stałe odpady skórzane do produkcji biopaliwa z użyciem etanolu w stanie nadkrytycznym. W optymalnych warunkach (T=374,6°C, t=47,4 min, molowy stosunek etanolu do odpadów 40:1) uzyskano produkt o czystości 97,55% [50]. Z kolei, Puhazhselvan i in. (2017) opracowali metodę ekstrakcji lipidów z użyciem proteazy (*Bacillus subtilis*) z wydajnością 14,96%. Pozostałości z mizdrowania skór poddano działaniu enzymów przez 1 h w temperaturze 40°C. Proces enzymatyczny zatrzymano poprzez inkubację mieszaniny w 90°C. Następnie lipidy wyekstrahowano heksanem (wytrząsano w 30°C). Rozpuszczalnik może być wielokrotnie wykorzystany, co czyni proces bardziej ekologicznym [51].

Degradacja mikrobiologiczna umożliwia przekształcenie białkowych odpadów skórzanych w produkty o wartości dodanej bez obciążania środowiska. Ravindran i in. (2016) wykazali, że biodegradacja pozostałości z mizdrowania skór z udziałem *Clostridium limosum* prowadzi do produkcji zewnątrzkomórkowej metaloproteazy kwasowej (433 U/ml) po 72 h inkubacji w 40°C [52]. Proteazy jako enzymy katalizujące hydrolizę białek znajdują zastosowanie w przemyśle spożywczym, medycznym czy biotechnologii. Do produkcji proteazy z odpadów skórzanych można też wykorzystać *Synergistes* sp. (350-420 U/ml), *Pseudomonas aeruginosa* (1160-1175 U/ml), *Selenomonas ruminantium* (350-462 U/ml) [53]. Odpady z przetwórstwa skór mogą być również tanim źródłem kolagenu. Masilamani i in. (2016) wyekstrahowali kolagen z surowych pozostałości skór kozich z użyciem kwasów organicznych. Wyższą wydajność procesu uzyskano dla kwasu propionowego (93%) w porównaniu do kwasu octowego (85%).

Jednakże, w obu przypadkach otrzymano kolagen typu I, który można zastosować z inżynierii tkankowej czy przemysłu farmaceutycznym i kosmetycznym [54].

Kolagen może być również składnikiem biomateriałów. Murali i in. (2011) przygotowali hybrydowe folie składające się z polimerów naturalnych (białko sojowe i skrobia), a także kolagenu odzyskanego z odpadów z branży skórzanej. Surowe skrawki skóry moczone w wodzie i poddano konwencjonalnej obróbce (w tym wapniowaniu, odwłosieniu, odwapnianiu i mizdrowaniu). Następnie materiał moczone w acetonie i metanolu. Na koniec, kawałki skóry wysuszono i zmielono. Dzięki tej metodzie, uzyskano 90% kolagenu w sproszkowanym odpadzie, który wykorzystano do produkcji biopolimerowych foli. Hybrydowy materiał o potwierdzonej biodegradowalności i biokompatybilności można zastosować w medycynie [55]. Z kolei, Dwivedi i Saxena (2020) wyizolowali kolagen z chromowych odpadów garbarskich do produkcji kompozytów tlenku glinu. Aby usunąć chrom, pozostałości skórzane potraktowano stężonym kwasem siarkowym, a później odpady moczone przez 3 dni w mieszaninie HCl, EDTA i etanolu (pH 8). Kolejnym etapem doświadczeń była hydroliza odpadów kwasem octowym. Finalnie, sproszkowany kolagen (zawartość chromu 6,58%) zmieszano z ceramicznymi cząstkami Al_2O_3 . Kompozyt otrzymano hybrydowymi technikami odlewania. Dzięki obecności kolagenu, wytrzymałość na rozciąganie materiału oraz twardość wzrosły odpowiednio o 38% i 53% [56]. Kolagen wyekstrahowany ze skrawków skóry może być dodatkiem do materiałów budowlanych. Ding i in. (2020) przeprowadzili hydrolizę alkaliczną odpadów chromowych w reaktorze przez 5 h w temperaturze 90°C. Mieszaninę przefiltrowano, a następnie frakcję ciekłą zneutralizowano siarczanem amonu. Związki chromu usuwano za pomocą ziemi okrzemkowej. Po ponownej filtracji, roztwór zatężono i suszono rozpyłowo. Badania wykazały, że otrzymany w ten sposób kolagen opóźnia wiązanie gipsu (do prawie 3 h) i może być alternatywą dla powszechnie stosowanych opóźniaczy (np. kwasy organiczne czy fosforany alkaliczne) [57]. Jak donoszą Selvaraj i in. (2021), hydrolizat kolagenu można wykorzystać do produkcji dźwiękoszczelnych nanowłókien. Pocięte odpady garbarskie poddano hydrolizie kwaśnej (0,5M kwas octowy), zasadowej (0,5M NaOH) i enzymatycznej (0,5% pepsyny w obecności 0,5M kwasu octowego). Najlepsze wyniki uzyskano dla alkalicznej obróbki (wydajność 64%). Hydrolizat kolagenu poddano elektroprądzeniu w obecności polialkoholu winylowego (PVA). Pomiar akustyczne wykazały, że otrzymany kompozyt absorbuje dźwięk w zakresie częstotliwości 800-2500 Hz [58].

Sektor rolniczy może również być odbiorcą przetworzonych odpadów garbarskich. Z uwagi na wysoką zawartość białka, pozostałości z branży skórzanej mogą stanowić odnawialne źródło azotu. Proces hydrolizy umożliwi rozkład białka na krótkie peptydy i aminokwasy, które można wykorzystać do produkcji nawozów czy pasz dla zwierząt [59]. Pahlawan i in. (2019) hydrolizowali skórzane skrawki z użyciem 3% roztworem NaOH przez 3 h w 90°C. W uzyskanej frakcji ciekłej zawierającej 6,64% białka, zidentyfikowano aminokwasy takie jak prolina, glicyna, arginina, lizyna, walina, kwas asparaginowy i kwas glutaminowy [60]. Jak podają Thazeem i in. (2017), pozostałości po mizdrowaniu skór bydłych potraktowane 1,5% roztworem kwasu mrówkowego (w stosunku 1:10) w obecności nadtlenu wodoru są źródłem cennych aminokwasów. Najwyższe stężenie odnotowano dla tryptofanu i histydyny odpowiednio 7,7% oraz 12,5%. Uzyskany produkt może być tanim dodatkiem do mączki rybnej w akwakulturze [61]. Khatoon i in. (2017) oceniali przydatność różnych środków hydrolizujących do ekstrakcji białek z odpadów chromowych. Spośród badanych alkaliów (NaOH, MgO, CaO), wodorotlenek sodu był najbardziej efektywny, uzyskując najwyższe wyniki po 6 h hydrolizy w temperaturze 50°C. Z badań wynika jednak, że hydroliza kwasowa z użyciem kwasu siarkowego jest bardziej efektywna niż zasadowa (hydroliza trwała tylko 1 h w 40°C), ale zbyt duża ilość wprowadzonego środka kwasowego może prowadzić do denaturacji struktur białkowych [59]. Z kolei, Silva i in. (2010) przygotowali kompost z osadów garbarskich i zmieszali z obornikiem bydłymi oraz słomą trzciny cukrowej, który testowano jako nawóz w uprawie papryki. Zaobserwowano zwiększoną liczbę liści o wyższej zawartości chlorofilu w roślinach w porównaniu do grupy kontrolnej [62]. Jednakże z 10-letnich badań prowadzonych przez Araujo i in. (2020) wynika, że długoterminowa aplikacja kompostu na bazie odpadów skórzanych może prowadzić do wzrostu zawartości makroelementów (K,P) i substancji organicznych w glebie (co jest korzystne), ale też do akumulacji jonów chromu. Największy wzrost stężenia chromu w podłożu zaobserwowano w ciągu pierwszych 5 lat badań, które spowodowały spadek aktywności enzymów i biomasy mikrobiologicznej [63]. Majee i in. (2019) wytworzyli nawóz NPK na bazie odpadów, w tym pozostałości z garbarstwa. Wykorzystali mokrą niebieską skórę (ang. "wet blue"), z której usunięto chrom dzięki dwukrotnej hydrolizie alkalicznej w roztworze NaOH. Otrzymany materiał kolagenowy zmieszano z mączką z kości drobiowych (źródło fosforu) oraz popiołem z hiacynta (źródło potasu). Przeprowadzone eksperymenty doniczkowe nie ujawniły toksycznego wpływu preparatu na roślinę i właściwości gleby [64].

Wskazane w literaturze kierunki zagospodarowania odpadów z branży skórzanej są obiecujące. Różne metody obróbki (termiczne, biologiczne, chemiczne) pozwalają odzyskać cenne składniki z pozostałości garbarskich, a także opracować nowe produkty, przydatne w wielu gałęziach przemysłu. Jednakże, w dobie rosnących cen nawozów azotowych, pozyskiwanie alternatywnych surowców do ich produkcji wydaje się być szczególnie ważne [26]. Hydroliza odpadów garbarskich dostarcza cennych aminokwasów, które stymulują wzrost roślin (np. regulacja transportu jonów, synteza i aktywacja enzymów, ochrona przed stresem) [65]. Do chemicznej obróbki przeważnie stosuje się wodorotlenek sodu czy kwas siarkowy(VI). W pracy doktorskiej przedstawiono innowacyjne rozwiązanie, proponując hydrolizę pozostałości z przemysłu skózanego z użyciem kwasu siarkowego(VI) i kwasu fosforowego(V) oraz wodorotlenku potasu, co jest korzystniejsze z uwagi na wskazany cel zagospodarowania odpadów. Do granulacji hydrolizatów wykorzystano popioły (z oczyszczalni ścieków i elektrociepłowni), które są odnawialnym źródłem potasu i fosforu. Granulowany nawóz NPK z odpadów garbarskich i popiołu jest łatwiejszy do przechowywania i aplikacji niż płynny hydrolizat [66].

2.3.2. Odpady z hut i rafinerii metali

Zakłady metalurgiczne składające się z hut i rafinerii zajmują się odzyskiem metali ze złóż mineralnych. Produkcja ta generuje kilka strumieni odpadów w postaci żużli, szlamów i pyłów. Zgodnie z Europejskim Katalogiem Odpadów, zawartym w Decyzji Komisji Unii Europejskiej z 18 grudnia 2014 roku (2014/955/UE), odpady wydobywcze to „odpady powstające przy poszukiwaniu, wydobyciu, fizycznej i chemicznej przeróbce rud oraz innych kopalin” [25]. Ze względu na lokalizację złóż i ich budowę geologiczną, technologie wydobywania rud i separacji metali jest zróżnicowana na całym świecie. Mimo to, generowane są dwa rodzaje odpadów: górnicze (kod 01 01 01) oraz przeróbcze (kod 01 03) powstające przy eksploatacji i przeróbce kopalin (Tabela 3).

Przetwórstwo materiałów metalonośnych może wytwarzać nawet 30 milionów ton żużla w ciągu roku [67]. Odpady te są generowane podczas przeróbki rud żelaznych (produkcja Fe i stali) i nieżelaznych (odzysk Cu, Zn, Ni, Pb, P, Mn). W dawnych czasach braki w regulacjach prawnych dotyczących ochrony środowiska spowodowały, że obecnie w miejscach wytopu występują rozległe hałdy żużla. Z uwagi na wysoką zawartość metali toksycznych (As, Cd, Pb), żużel został zakwalifikowany do grupy odpadów niebezpiecznych, a składowanie go na otwartej przestrzeni może być poważnym

zagrożeniem dla środowiska. Wietrzenie skał prowadzi do przedostawiania się toksycznych składników z żużla do wód gruntowych i powierzchniowych, a także do gleb [68].

Tabela 3. *Klasyfikacja odpadów powstających przy poszukiwaniu, wydobywaniu, wzbogacaniu oraz przeróbce fizycznej i chemicznej minerałów [25]*

Kod	Rodzaj odpadu
01 01	odpady z wydobywania minerałów
01 01 01	odpady z wydobywania rud metali
01 01 02	odpady z wydobywania kopalin innych niż rudy metali
01 03	odpady z fizycznej i chemicznej przeróbki rud metali
01 03 04*	kwasotwórcze odpady powstałe z przeróbki rud siarczkowych
01 03 05*	inne odpady poprzarobcze zawierające substancje niebezpieczne
01 03 06	odpady poprzarobcze inne niż wymienione w 01 03 04 i 01 03 05
01 03 07*	inne odpady zawierające substancje niebezpieczne z fizycznej i chemicznej przeróbki rud metali
01 03 08	odpady w postaci pyłów i proszków inne niż wymienione w 01 03 07
01 03 09	czerwony szlam powstający przy produkcji tlenku glinu inny niż odpady wymienione w 01 03 10
01 03 10*	czerwony szlam powstający przy produkcji tlenku glinu zawierający substancje niebezpieczne inny niż odpady wymienione w 01 03 07
01 03 99	inne niewymienione odpady

**odpad niebezpieczny*

Rosnące koszty składowania odpadów hutniczych i ich niepokojący wpływ na środowisko przyczyniły się do poszukiwania wartościowych strategii zagospodarowania tych materiałów, głównie w budownictwie. Żużel wykazuje właściwości pucolanowe (reagują z wapnem w środowisku wodnym), dzięki czemu może być częściowym lub całkowitym zamiennikiem cementu portlandzkiego [69]. Powierzchnia cząstek żużla pochodzącego z wytopu i rafinacji miedzi charakteryzuje się niewielką porowatością, co sprawia, że materiał może absorbować wodę w niewielkich ilościach (0,17-0,4%). Można zatem wykorzystać odpad jako substytut piasku. Wskazano, że zaprawa z żużla może być z powodzeniem zastosowana do tynkowania podłóg i ścian [70]. Dzięki zadowalającym właściwościom mechanicznym (w tym odporność na ścieranie czy stabilność), żużel wykorzystywano jako kruszywo do budowy chodników i dróg czy ścierniwo do usuwania rdzy i osadów z powierzchni metalowych [71].

Odpady metalurgiczne zawierają cenne metale, które w odpowiedniej formie i dawce mogłyby być dostarczone do gleby, poprawiając jej żyzność i podnosząc jakość plonów. Wykorzystanie żużla w sektorze rolniczym mogłoby zaoszczędzić zasoby mineralne

wykorzystywane w produkcji tradycyjnych nawozów. Ning i in. (2014) badali różnice w uprawie ryżu z wykorzystaniem jako nawozów dwóch rodzajów żużla (stalowniczy i żelazny). Badania skupiały się głównie na absorpcji krzemu z żużla i jego wpływie na wzrost rośliny (zawartość Si w żużlu stalowniczym i żelaznym odpowiednio 7,61% i 9,35%). Dodatkowo liście ryżu zostały naturalnie zainfekowane grzybem *Bipolaris oryzae*. Brązowe plamy na liściach zaobserwowano w grupie kontrolnej 5 dni wcześniej niż w przypadku gryp nawożonych żużlem. Nawozy krzemowe oparte zarówno na żużlu stalowniczym, jak i żelaznym korzystnie wpływały na plonowanie ryżu (więcej krzemu we wszystkich częściach nadziemnych niż w kontroli). Zauważono jednak, że zawartość Si w suchej masie ziaren ryżu była większa w przypadku żużla stalowniczego niż żużla żelaznego (odpowiednio dla żużla stalowniczego 15,1-16,9% Si i żelaznego 11,8-13,7% Si) [72]. Z kolei, Zhang i in. (2017) prowadzili badania terenowe w winnicy przez 2 lata, gdzie żużel stalowniczy był źródłem ważnego dla roślin krzemu (zawartość SiO₂ w żużlu 25%). Zaobserwowano korzystny wpływ nawożenia żużlem na jakość uprawy winorośli: wyższy plon (o 10,9% więcej niż w kontroli), a owoce były twardsze i jędrniejsze. Zauważono również, że nawozy krzemowe na bazie żużla skutecznie spowalniały gnienie winogron. Nawóz żużlowy zwiększył biodostępność krzemu w glebie o ponad 30% [73]. Deus i in. (2020) sprawdzali możliwość zastosowania różnych rodzajów żużla (stalowniczy, z pieca kadziowego, z produkcji stali nierdzewnej) do korekty kwasowości gleby i nawożenia soi. Badania prowadzono przez ponad 2 lata. Wyniki wykazały, że żużel stalowniczy obniżył kwaśny odczyn gleby i zwiększył plon w pierwszym i drugim cyklu uprawy odpowiednio o 21% i 33%. W roślinie nie stwierdzono obecności pierwiastków toksycznych tj. Cd, Cr, Hg czy Pb [74].

Pomimo obiecujących wyników, żużel jest materiałem niebezpiecznym, dlatego konieczna jest ocena potencjalnego ryzyka skażenia gleby w wyniku akumulacji substancji toksycznych. Fan i in. (2018) badali wpływ toksyczności nawozów na uprawę kukurydzy. Do testów doniczkowych jako nawóz wykorzystano żużel stalowniczy w różnych dawkach (0-2g/kg). Po 100 dniach pobrano próbki roślin i gleby w celu określenia zawartości metali ciężkich (Cr, Cu, Pb). Największe zawartości miedzi i chromu zaobserwowano w liściach i korzeniach kukurydzy, a ołów akumulował się głównie w korzeniach i glebie. Do oceny ryzyka środowiskowego i konsumenckiego wykorzystano m. in. współczynnik przyswajalności (TF, ang. *Transfer Factor*). Substancje toksyczne kumulowały się głównie w glebie, ponieważ roślina pobierała nieznaczne ilości metali

ciężkich z nawozu opartego na żuźlu (TF <1). Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że najniższą akumulację metali ciężkich uzyskano w ziarnach kukurydzy, ale ich spożycie może być potencjalnie kancerogenne [75]. Z kolei, Agnello i in. (2018) ocenili wpływ żuźla pirometalurgicznego na akumulację metali w glebie i wzrost słonecznika przez 90 dni. Żużel zawierał głównie miedź oraz niewielkie ilości cynku i ołowiu. Zawartość tych metali w pędach słonecznika wynosiła odpowiednio 126 mg/kg Cu, 175 mg/kg Zn i 124 mg/kg Pb (przy zmieszaniu gleby z żużlem w stosunku masowym 1:1). Uzyskane wartości przekraczały dopuszczalne poziomy zawartości metali w roślinach. Badania wykazały, że odpady pirometalurgiczne nie są obojętne dla środowiska i potrzebne są długoterminowe badania terenowe [76]. Chen i in., 2019 badali ekotoksyczność żuźla molibdenowego stosowanego do nawożenia kapusty (*Brassica chinensis*). Sadzonki były uprawiane przez 30 dni. Najwyższą zawartość chlorofilu w roślinie odnotowano dla dawki 5% (w/w) nawozu żużlowego (o 21,6% więcej niż w kontroli). Zaobserwowano również, że sadzonki były wyższe i miały więcej liści niż grupa kontrolna. Przekroczenie 5% dawki spowodowało istotne obniżenie zawartości chlorofilu i zmniejszenie biomasy o 24,1% w porównaniu z grupą nienawożoną. Spadek plonu był ściśle związany z zawartością metali toksycznych w częściach nadziemnych rośliny. W przypadku najwyższej dawki żuźla (10% w/w) odnotowano najwyższą zawartość metali toksycznych (o 32,5% więcej As, 108,3% więcej Cd i 27,8% więcej Pb niż w kontroli) [77].

Perspektywa wykorzystania żużli w rolnictwie jest obiecująca i może stanowić tanią alternatywę dla powszechnie stosowanych agrochemikaliów. Jednakże, stosowanie "surowego" żuźla może prowadzić do wypłukiwania metali ciężkich z odpadów i skażenia środowiska, dlatego zdecydowanie zaleca się jego obróbkę w celu selektywnego odzysku cennych metali [78].

Metody odzysku metali z żużli

Aby wskazać odpowiedni kierunek zagospodarowania odpadów hutniczych, należy zbadać podatność żużli na wymywalność metali. Forma metali uwięzionych w żuźlu (tlenki, krzemiany lub siarczki) oraz skład odpadu hutniczego (duża zmienność, zależna od składu rudy i warunków technologii hutniczej) znacząco wpływają na mobilność pierwiastków [10]. „Słaba ługowalność” sprawia, że odpad hutniczy może być zamiennikiem spoiw, kruszyw, dodatków do betonów czy materiałów budowlanych. Jeśli natomiast żużel wykazuje wysoką mobilność metali, może być poddany dalszej obróbce mającej na celu ich odzysk [79].

Metody hydrometalurgiczne

W hydrometalurgii wykorzystuje się wodne roztwory do ekstrakcji metali z żużla. Ta metoda jest preferowana w przypadku, kiedy zawartość pożądanego pierwiastka w materiale jest wysoka. Obróbka hydrometalurgiczna obejmuje ługowanie żużla, zatężenie i oczyszczanie roztworu oraz odzysk metali. Medium ługujące wpływa na mobilność metali, a tym samym na wydajność procesu [80].

Literatura podaje wiele przykładów hydrometalurgicznej obróbki stosowanej do odzysku cennych metali z odpadów hutniczych. Ahmed i in. (2016) zastosowali kwas siarkowy(VI) do ekstrakcji miedzi i cynku. Zbadali czynniki wpływające na efektywność procesu (stężenie kwasu, czas i temperatura ługowania). Wyniki wykazały, że optymalne warunki ługowania prowadzące do odzysku 95% Zn i 99% Cu to stosunek fazy stałej do ciekłej wynoszący 1:5, stężenie kwasu równe 30%, temperatura 35°C i czas kontaktu $t=10$ min [81]. W wielu badaniach zaobserwowano, że ługowanie żużla kwasem siarkowym(VI) prowadziło do tworzenia się żelu krzemionkowego. Stanowiło to ogromny problem w procesach separacji, a w konsekwencji obniżyło wydajność odzysku pożądaných metali [82]. Żużel składa się głównie z faz krzemianowych, takich jak piroksen, szkło czy oliwin, dlatego ługowanie kwasem siarkowym(VI) na skalę produkcyjną może stanowić wyzwanie [83]. Aby zapobiec tworzeniu się żelu krzemionkowego, Yang i in. (2010) opracowali procedurę selektywnego ługowania kobaltu, miedzi i cynku z użyciem kwasu siarkowego i chloranu(V) sodu. Mieszaninę kontaktowano z żużlem miedziowym przez 3 h w temperaturze 95°C. Następnie zawiesinę neutralizowano wodorotlenkiem wapnia, aby utrzymać odczyn na poziomie ok. pH 2, co miało zapobiec stratom i trudnościom w filtracji. Wydajność procesu wyniosła odpowiednio dla Cu 89%, Co 98% i Zn 97% [84].

Z kolei Altundogan i in. (2004) badali wpływ stężenia kwasu siarkowego (0,1-1M) i dichromianu(VI) potasu (0-0,3M) na wydajność ługowania żużła konwertorowego. We wszystkich eksperymentach stosunek S:L był utrzymywany na tym samym poziomie (10 g żużła na 1 l mieszaniny), jak również temperatura (25°C) i czas ekstrakcji (120 min). Zaobserwowano, że im wyższe stężenie zastosowanego medium, tym wyższy odzysk miedzi. Niestety, w przypadku pozostałych metali (Co, Fe, Zn) odnotowano znaczny spadek wydajności, który był ściśle związany z obecnością $K_2Cr_2O_7$ (np. z 62,1% do 3,15% dla Fe). Związane to było z tworzeniem się nierozpuszczalnych związków i pasywacją powierzchni materiału [85]. Innym sposobem na poprawę wydajności ługowania jest prowadzenie procesu w warunkach utleniających. Banza et al. (2002) również badali możliwość odzysku miedzi, cynku i kobaltu z żużła. Początkowo wykonano doświadczenia tylko w obecności kwasu siarkowego(VI) – najlepszy odzysk Cu (60%), Co (90%) i Zn (90%) po 2 h w temperaturze 80°C. Z uwagi na problemy z filtracją pulpy, w kolejnych próbach do kwasu siarkowego(VI) dodano nadtlenek wodoru. Ułatwiło to separację zawiesiny, a nawet zwiększyło odzysk miedzi (do 80%). Badania wykazały, że można efektywnie odzyskać metale podczas ługowania kwasem, ale w obecności nadtlenu wodoru, który zapobiegał współekstrakcji żelaza i powstawaniu żelu krzemionkowego [82].

Silne kwasy mineralne (H_2SO_4 , HNO_3 , HCl) mogą podczas ługowania żużła przyczyniać się do emisji szkodliwych związków, dlatego należy poszukiwać rozwiązań bardziej przyjaznych dla środowiska. Aby zapewnić łagodniejsze warunki, można zastosować kwasy organiczne [86]. Meshram i in. (2017) badali możliwość wykorzystania kwasów organicznych w selektywnej ekstrakcji Cu, Co, Ni i Fe z żużła granulowanego. Ługowanie w kwasie cytrynowym (2M) w temperaturze 35°C trwało aż 15 h. W podobnych warunkach przeprowadzono próby ługowania z użyciem kwasu szczawiowego, w których uzyskano znikomy odzysk metali nieszlachetnych: 6,49% Cu, 8,37% Co, 6,13% Fe oraz śladowe ilości Ni. Dla porównania, jako ekstrahenta użyto kwasu siarkowego(VI) o takim samym stężeniu (2M) – po 4 godzinach odzysk Cu wynosił ok. 66-72%. Badania pokazały, że testowane kwasy organiczne są mniej nieefektywne w ługowaniu żużła niż kwasy mineralne (niższa wydajność, dłuższy czas kontaktu) [87].

Bidari i Aghazadeh (2015) donoszą, że amoniak może być alternatywnym środkiem ługującym do selektywnego ługowania cennych metali (np. Cu, Co czy Ni). Korzyścią tego rozwiązania może być ograniczenie korozji w układach. Wiadomo też, że prędkość mieszania i temperatura miały najbardziej znaczący wpływ na odzysk miedzi z żużła.

Intensywne mieszanie powodowało ścieranie powierzchni materiału, odsłaniając nowe obszary dla reakcji [88]. Z kolei, Roy i in. (2016) zaobserwowali, że pH jest istotnym parametrem wpływającym na wydajność odzysku miedzi z żużla. Stwierdzono, że podczas ługowania powstaje $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, który obniża pH (z 12,7 do 11,15). Wysokie pH negatywnie wpłynęło na efektywność procesu (po 4 h odzyskano jedynie 46,2% Cu), ale kontrolowanie pH (poprzez wkraplanie H_2SO_4) zwiększyło wydajność do 75% [89].

Pomimo wielu opublikowanych prac dotyczących ługowania, dobór optymalnych warunków i mediów do efektywnego odzysku pożądaných metali wymaga indywidualnego podejścia. Żużle to materiały niejednorodne, różniące się składem, co uniemożliwia opracowanie uniwersalnej metody ługowania.

Metody pirometalurgiczne

Pirometalurgia to jedna z najstarszych technik, która obejmuje szereg reakcji chemicznych pomiędzy ciałami stałymi czy gazami w wysokiej temperaturze wewnątrz pieca. Celem procesu jest aktywacja i przekształcenie metali obecnych w żużlu do formy zredukowanej, którą będzie można efektywnie oddzielić [80]. Ze względu na różnorodność stosowanych reagentów oraz rodzaj form chemicznych pierwiastków w żużlu, mechanizm prażenia związany jest z różnymi reakcjami [90]. Najczęściej stosuje się prażenie w obecności środków siarczkowych (H_2S) lub siarczanowych (H_2SO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ czy $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$). Siarkowodór w kontakcie z żużlem tworzy siarczki metali, które następnie są przekształcane w rozpuszczalne siarczany. Z kolei, kwas siarkowy(VI) lub sole siarczanowe ulegają rozkładowi w wysokich temperaturach, tworząc mieszaninę gazów (SO_3 , SO_2 , O_2). Reagują one z tlenkami metali, co prowadzi do powstania rozpuszczalnych w wodzie form metali [91]. Po obróbce pirometalurgicznej, żużel poddaje się ługowaniu w celu efektywnego odzysku metali.

Przeprowadzono szereg badań dotyczących wpływu warunków prażenia na efektywność ługowania metali. Stężony kwas siarkowy(VI) jest najczęściej stosowanym medium do obróbki pirometalurgicznej. Arslan i Arslan (2002) uzyskali najwyższe stężenia miedzi (88%), cynku (93%), kobaltu (87%) i żelaza (83%) podczas prażenia żużla kwasem siarkowym(VI) w temperaturze 150°C przez 2 h, gdzie stosunek S:L (żużel:kwas) wynosił 1:3. Następnie materiał ługowano wodą o temperaturze 70°C . Wyższa temperatura (250°C) i dłuższy czas procesu prażenia (do 3 h) nie wpłynęła znacząco na wymywalność kobaltu i cynku, ale zwiększyła ekstrakcję miedzi do 100% [92]. Podobne badania przeprowadzono

dla żużla z huty miedzi w Kazachstanie. Żużel prażono z użyciem kwasu siarkowego(VI) (85%) w temperaturze 370°C przez 150 min (stosunek S:L równy 2,5:1), a później poddano wodnej ekstrakcji. Wydajność wyniosła odpowiednio 80, 88,7, 81,8% dla jonów żelaza, cynku i miedzi. Aby wytrącić jony żelaza, do przesączu dodano wodę amoniakalną (usunięcie Fe na poziomie 98%) [93]. Prażenie żużla w obecności kwasu siarkowego(VI) uznaje się za szybką i skuteczną metodę, ale podczas obróbki wydzielają się tlenki siarki, które mogą być zagrożeniem dla zdrowia ludzi i środowiska. Problem emisji można rozwiązać poprzez zastosowanie skrubców [94].

Wysoką mobilność metali uzyskuje się również poprzez prażenie żużla w wysokich temperaturach, bez dodatkowych odczynników. Miganei i in. (2017) prażyli żużel w 800°C, a do sekwencyjnego ługowania zastosowali kwas chlorowodorowy (pH 2,5). Początkowe wysokie stężenie kwasu miało zapobiec wytrącaniu się krzemianów. W kolejnych etapach ługowania dodawano wodorowęglan amonu (strącanie jonów żelaza i manganu), wodę amoniakalną (kompleksowanie węglanów metali) oraz kwas siarkowy(VI). Roztwór siarczanów metali wykorzystano m. in. do elektrolitycznego odzysku czystej miedzi (wydajność ok. 80-90%) [95]. Rudnik i in. (2009) udowodnili również, że ekstremalnie wysokie temperatury prażenia (1425 - 1570°C) pozwalają na znaczne zwiększenie mobilności metali z żużla (odzysk 99,9% Cu i 92% Co) [96].

Procesy wysokotemperaturowe mogą być szybką i skuteczną metodą obróbki żużla, poprzedzającą ługowanie. Ze względu na duże zużycie energii oraz emisyjność toksycznych związków, prażenie nie jest ekonomicznym i praktycznym rozwiązaniem, które mogłoby być stosowane na skalę przemysłową. Przedstawione w literaturze metody (pirometalurgiczne i hydrometalurgiczne) umożliwiają odzysk metali z żużla, które mogą być wykorzystane do produkcji nawozów. W pracy doktorskiej przedstawiono innowacyjną technologię odzysku cennych mikroelementów nawozowych (Cu(II), Fe(II), Zn(II)), polegającą na selektywnym ługowaniu żużla wodorosiarczanem(VI) potasu i wodą amoniakalną w obecności nadtlenu wodoru. Zaproponowane metody utylizacji odpadów poekstrakcyjnych (immobilizacja w tworzywach sztucznych lub betonie) wyeliminują mobilność metali toksycznych (As, Cd) do środowiska, zgodnie ze strategią gospodarki cyrkularnej.

2.4. Hydrożele w rolnictwie

Rośliny do prawidłowego wzrostu i rozwoju potrzebują wody. Jej niedobór powoduje obniżenie zawartości chlorofilu, przedwczesne opadanie liści czy gorsze kwitnienie i owocowanie roślin, co finalnie obniży wielkość i jakość plonów. Głównymi źródłami wody w glebie są wody gruntowe, opady atmosferyczne i sztuczne nawadnianie. Rosnące zapotrzebowanie na żywność i zmiany klimatyczne spowodowały, że rolnictwo zużywa ponad 70% światowych zasobów wodnych [97]. Aby zapewnić odpowiednie nawodnienie gleby można zastosować hydrożele, które mogą magazynować wodę podczas opadów lub nawadniania pól uprawnych, a w okresie suszy będą ją stopniowo uwalniać [98].

Zdolność absorpcji wody jest ściśle związana ze strukturą hydrożeli. W kontakcie z wodą, grupy funkcyjne w polimerowym łańcuchu ulegają solwatacji, a następnie dysocjacji. Anionowe grupy karboksylowe powodują gromadzenie się ujemnego ładunku na łańcuchach, co prowadzi do ich odpychania i tworzenia przestrzeni, do której migruje woda. W tym samym czasie, tworzą się wiązania pomiędzy kationem wodorowym, a grupą karboksylową, które stabilizują spęczniały hydrożel [99]. Sivapalan (2002) wykorzystał poliakrylamid w uprawie bawełny, aby poprawić zdolności retencyjne gleby. Po dodaniu niewielkich ilości polimeru (0,07%) zauważono znaczny wzrost wody w glebie piaszczystej (więcej o 95%). Odnotowano również 84% wzrost kiełkowania bawełny przy dawce polimeru 7 kg/ha [100]. Z kolei, Owczarzak i in. (2006) uzyskali o 23% większy plon grochu po zastosowaniu poliakrylamidu (dla dawki 25 g/m²) [101]. Z badań polowych El-Hady i Wanas (2006) wynika, że zastosowanie hydrożeli na bazie mieszaniny anionowo-kationowych poliakrylamidów w dawce 2 g lub 3g (na sadzonkę ogórka) zmniejszyło ilość wody potrzebnej do nawadniania odpowiednio o 15% i 70% i jednocześnie zwiększyło plon o odpowiednio 39% i 78% w porównaniu do grupy kontrolnej [102]. Raafat i in. (2012) badali możliwość wykorzystania polimerów naturalnych (karboksymetyloceluloza) i syntetycznych (poliwinylopirolidonu) do produkcji hydrożeli. Wysoka zawartość karboksymetylocelulozy (60% wag.) umożliwiła absorpcję ok. 144 g wody (na gram suchego hydrożelu). Superchłonne struktury mogą poprawić wilgotność gleb piaszczystych [103].

Efektywne nawodnienie pól uprawnych i oszczędność zasobów wodnych to niejedyne wyzwania stawiane współczesnemu rolnictwu. Do zintensyfikowania produkcji rolnej stosuje się nawozy, które charakteryzują się wysoką rozpuszczalnością w wodzie. Składniki odżywcze są uwalniane w wysokich stężeniach na tyle szybko, że rośliny pobierają

zaledwie 20-50% azotu, ok. 50% fosforu i ok. 40% potasu. Reszta jest źródłem zanieczyszczeń środowiska (skażenie wód, emisja tlenków NO_x , zakwaszenie lub zasolenie gleb). Wolniejsze i bardziej kontrolowane uwalnianie składników pokarmowych, dopasowane do potrzeb roślin korzystnie wpłynie na wielkość i jakość plonów, a także zmniejszy negatywny wpływ rolnictwa na środowisko. Hydrożele, oprócz magazynowania wody, mogą być wykorzystane jako nawóz o kontrolowanym uwalnianiu składników odżywczych (CRF, ang. *Controlled Release Fertilizer*) [104]. Elbarbary i Ghobashy (2017) stworzyli hydrożele na bazie poliwinylpirolidonu i karboksymetylocelulozy, które umieszczono w rozpuszczonych w wodzie nawozach NPK (azotowo-fosforowo-potasowy), MPK (fosforan monopotasowy) oraz moczniku. Zaobserwowano, że wraz ze wzrostem zawartości karboksymetylocelulozy, hydrożele bardziej pęczniały. Zauważono też szybsze uwalnianie mocznika (prawie 10 razy wyższe niż w przypadku fosforanu). Mimo to, większy plon kukurydzy zaobserwowano w przypadku gleby z hydrożelami niż bez [105]. Wang i in. (2020) zastosowali nawozy do spowolnionego uwalniania z celulozy słomy kukurydzanej i alkoholu poliwinylowego. Hydrożele umieszczono w polifosforanie amonu, aby dostarczyć składniki odżywcze. Struktury polimerowe charakteryzowały się dużą chłonnością w wodzie (262-303 g/g). Po 25 dniach zaobserwowano spowolnione uwolnienie azotu (65%) i fosforu (54%), a wprowadzenie hydrożeli do gleby zmniejszyło straty wymywania składników odżywczych [106]. Perez i Francois (2016) zaproponowali biodegradowalny nawóz składający się z chitozanu i skrobi. Mieszaninę wkrapłano do roztworu tripolifosforanu sodu, aby uzyskać trójwymiarowe struktury. Po 2 tygodniach prawie 93% składników uwolniło się do wody [107]. Sarkar i Sen (2018) wykorzystali polialkohol winylowy do produkcji hydrożeli uwalniających mocznik. Desorpcję składnika badano przez 10 dni w roztworze glebowym zawierającym żelazo (6 mg/g). W ciągu doby uwolniło się 30% mocznika, a później, z każdym dniem szybkość desorpcji proporcjonalnie malała. W tym samym czasie, badano zdolność hydrożeli do usuwania żelaza(III) z roztworu glebowego. Wysoka zdolność absorpcji żelaza (80-90%) umożliwia zastosowanie tego rodzaju hydrożeli nie tylko do spowolnionego uwalniania składników odżywczych, ale również do sorpcji zanieczyszczeń z gleby [108]. Bortolin i in. (2013) zaprezentowali hydrożele składające się z metylocelulozy, poliakrylamidu i montmorylonitu. W porównaniu do czystego mocznika, hydrożele uwalniały składniki odżywcze prawie 200 razy wolniej. Najlepsze wyniki uzyskano dla 50% zawartości montmorylonitu w mieszaninie polimerów [109].

Zastosowanie hydrożeli jako nawozów CRF jest stosunkowo nowym trendem w rolnictwie. Przedstawione w literaturze rozwiązania dotyczą głównie hydrożeli na bazie polimerów syntetycznych albo mieszanin polimerów syntetycznych i naturalnych. Trudności z degradacją materiałów syntetycznych ograniczają ich zastosowanie w produkcji żywności. Hydrozele powinny składać się z materiałów naturalnych, które nie będą dodatkowym obciążeniem dla środowiska (nietoksyczne, biodegradowalne). Polimery naturalne jak np. alginian, chitozan, karboksymetyloceluloza, skrobia, agar czy żelatyna są tanie, powszechnie dostępne i spełniają wymagania środowiskowe [110]. W pracy doktorskiej przedstawiono innowacyjną technologię wytwarzania hydrożeli wyłącznie na bazie materiałów naturalnych (alginian, karboksymetyloceluloza i skrobia) jako nośników substancji odżywczych. Obecnie społeczeństwo zmaga się z problemem „ukrytego głodu” związanego z niedoborem mikroelementów, dlatego w pracy doktorskiej skupiono się na stworzeniu hydrożelu jako nośnika mikroelementów takich jak miedź, cynk i mangan.

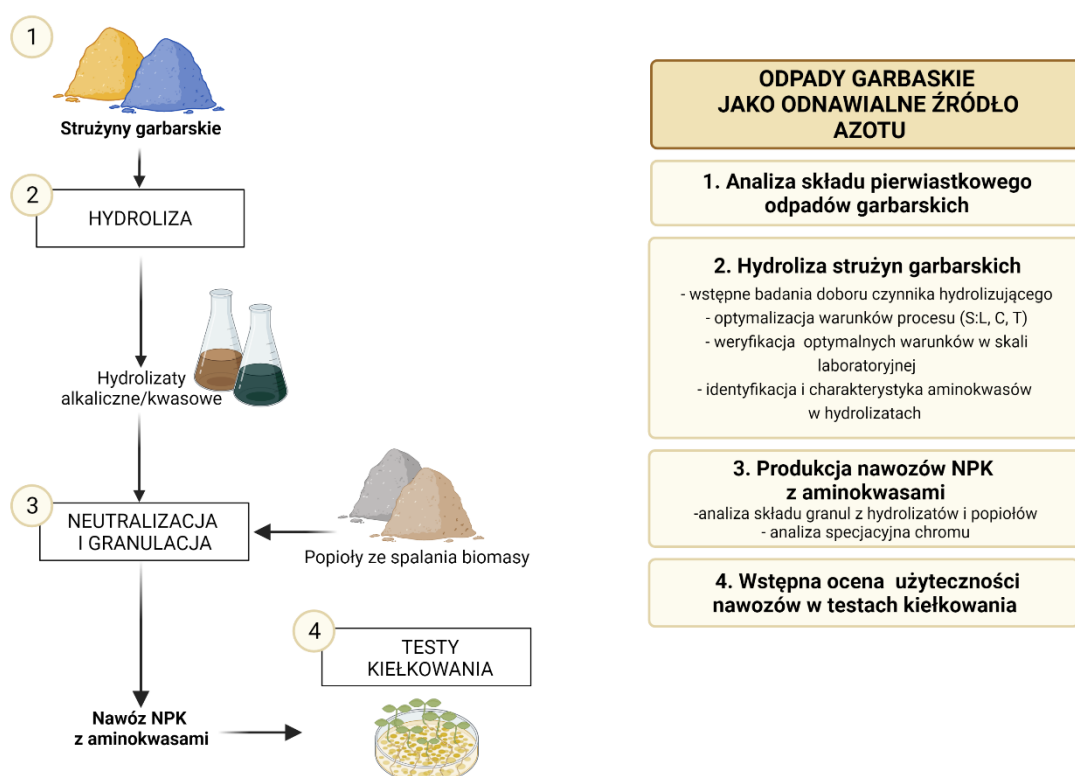
3. CEL PRACY

Celem pracy doktorskiej było opracowanie innowacyjnych technologii wytwarzania nawozów na bazie odpadów jako alternatywnych źródeł substancji odżywczych, a także stworzenie biopolimerowej matrycy hydrożelowej do kontrolowanego uwalniania mikroelementów. W pracy doktorskiej sformułowano 3 koncepcje technologiczne, dla których wyznaczono szczegółowe cele badawcze:

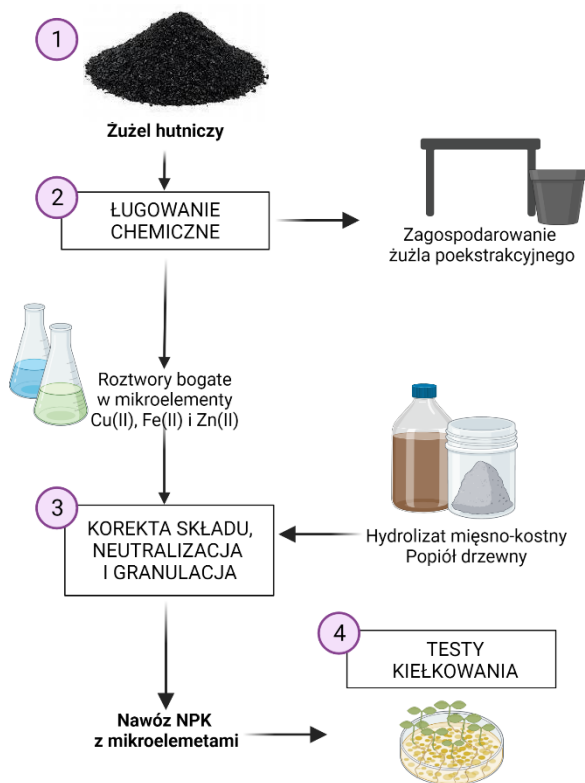
- I. Odpady garbarskie jako odnawialne źródło azotu
 - weryfikacja przydatności odpadów do produkcji nawozów – analiza składu strużyn garbarskich,
 - wstępny dobór czynników hydrolizujących,
 - optymalizacja warunków hydrolizy (S:L, C, T),
 - identyfikacja aminokwasów w hydrolizatach ze strużyn garbarskich,
 - wytworzenie formułacji nawozowych i ocena ich składu,
 - wstępna ocena użyteczności nawozów – testy kiełkowania,
- II. Odzysk mikroelementów z żużli hutniczych i wykorzystanie ich do produkcji nawozów
 - weryfikacja przydatności odpadów do produkcji nawozów – analiza składu żużla,
 - wybór metody odzysku mikroelementów z żużla – prażenie lub ługowanie chemiczne,
 - wybór ekstrahentów do selektywnego odzysku Cu(II), Fe(II) i Mn(II) z żużla
 - optymalizacja warunków ługowania chemicznego (S:L, C, T),
 - zagospodarowanie żużla poekstrakcyjnego – immobilizacja w tworzywie sztucznym lub cemencie,
 - wstępna ocena fitotoksyczności ekstraktu mikroelementów z żużla,
 - wytworzenie formułacji nawozowej NPK z mikroelementami,
 - wstępna ocena użyteczności nawozów – testy kiełkowania,
- III. Biopolimerowa matryca hydrożelowa jako nośnik mikroelementów i magazyn wody
 - wybór głównego składnika matrycy,
 - dobór substancji dodatkowych – wpływ stężenia CMC i skrobi na zdolność pęcznienia i wytrzymałość mechaniczną struktur,

- charakterystyka właściwości fizykochemicznych matryc o optymalnym składzie (FTIR, TG, XRD),
- przygotowanie hydrożelowych nośników mikroelementów – wzbogacanie kompozytów w jony Cu(II), Mn(II), Zn(II),
- wstępna ocena użyteczności hydrożelowych nawozów – testy kiełkowania.

Koncepcję badawczą poszczególnych rozwiązań przedstawiono na Rysunkach 1-3.



Rysunek 1. Koncepcja waloryzacji odpadów garbarskich do celów nawozowych (wykonano za pomocą <https://biorender.com/>)



ODZYSK MIKROELEMENTÓW Z ŻUŻLI HUTNICZYCH I WYKORZYSTANIE ICH W PRODUKCJI NAWOZÓW

1. Analiza składu pierwiastkowego odpadu hutniczego

2. Selektywny odzysk mikroelementów Cu(II), Fe(II) i Zn(II)

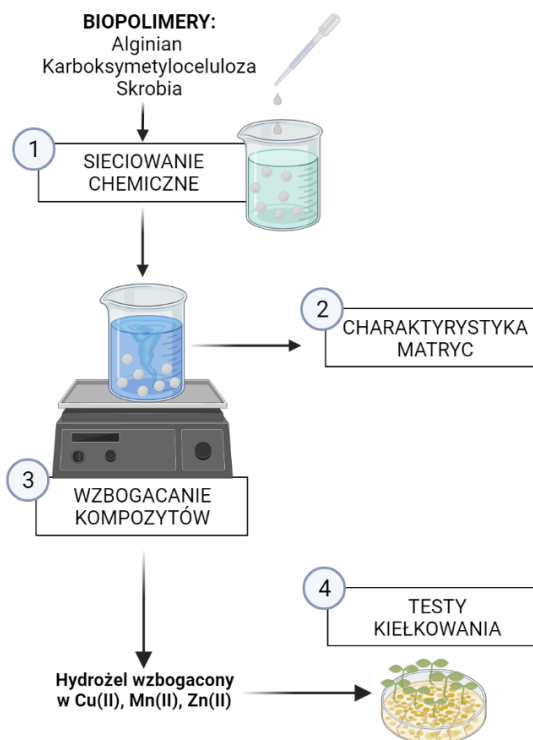
- wybór metody odzysku cennych metali z zużla
- wstępne badania doboru czynnika ługującego
- optymalizacja warunków procesu (S:L, C, T)
- weryfikacja optymalnych warunków w skali laboratoryjnej
- ocena toksyczności ekstraktów z zużla w wstępnych testach na roślinach
- zagospodarowanie zużla poekstrakcyjnego

3. Produkcja nawozów NPK z aminokwasami

- korekta składu o makroelementy NPK
- analiza składu nawozu

4. Wstępna ocena użyteczności nawozów w testach kiełkowania

Rysunek 2. Koncepcja odzysku mikroelementów z żużli hutniczych i wykorzystanie ich do produkcji nawozów (wykonano za pomocą <https://biorender.com/>)



BIOPOLIMEROWA MATRYCA POLIMEROWA JAKO NOŚNIK MIKROELEMENTÓW I MAGAZYN WODY

1. Wytwarzanie struktur hydrożelowych a) wybór głównego składnika matrycy b) dobór substancji dodatkowych

- wpływ CMC i skrobi na zdolność pęcznienia i wytrzymałość mechaniczną struktur

2. Charakterystyka matryc o optymalnym składzie

- analiza TG, XRD, FTIR

3. Przygotowanie hydrożelowych nośników mikroelementów

- wzbogacanie kompozytów w mikroelementy Cu(II), Mn(II), Zn(II)

4. Wstępna ocena użyteczności hydrożelowych nawozów w testach kiełkowania

Rysunek 3. Koncepcja wytwarzania biopolimerowej matrycy hydrożelowej jako nośnika mikroelementów i magazynu wody (wykonano za pomocą <https://biorender.com/>)

4. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały i metody

Do produkcji nawozów wykorzystano różne materiały odpadowe, które przedstawiono w Tabeli 4. Z kolei, do wytworzenia biopolimerowej matrycy użyto polimery: alginian sodu, karboksymetylocelulozę sodu oraz skrobię ziemniaczaną. Szczegółowy spis odczynników oraz sprzętu laboratoryjnego wykorzystanych w badaniach przedstawiono w Tabeli 5 i 6.

Tabela 4. Wykaz odpadów wykorzystanych do produkcji nawozów

Lp.	Odpad	Pochodzenie
1.	Strużyny garbarskie	Bader Polska Sp. z o.o., Bolesławiec
2.	Żużel hutniczy	KGHM Polska Miedź S.A., Lubin
3.	Popiół z biologicznej oczyszczalni ścieków	Oczyszczalnia ścieków, Gdynia
4.	Popiół ze spalania biomasy	Elektrociepłownia, Siechnice
5.	Popiół drzewny	Zbiory własne
6.	Odpad odzwierzęcy	Ferma drobiu „Henryk Byliński”, Koskowice

Tabela 5. Wykaz odczynników wykorzystanych w badaniach

Lp.	Odczynnik	Wzór sumaryczny	Masa molowa (g/mol)	Czystość	Producent
1.	Alginian sodu	$C_6H_7NaO_6$	-	CZDA	Sigma Aldrich
2.	Alginian sodu	$C_6H_7NaO_6$	-	-	Agnex
3.	Alginian sodu	$C_6H_7NaO_6$	-	-	Carl Roth
4.	Azotan sodu	$NaNO_3$	84,99	CZ.	POCH S.A.
5.	Chlorek wapnia bezwodny	$CaCl_2$	110,99	CZDA	POCH S.A.
6.	Karboksymetyloceluloza sodu	-	-	CZDA	Sigma Aldrich
7.	Kwas azotowy(V)	HNO_3	63,01	CZDA	CHEMPUR
8.	Kwas azotowy(V)	HNO_3	63,01	Tracepur	Merck
9.	Kwas chlorowodorowy	HCl	36,46	CZDA	POCH S.A.
10.	Kwas chlorowodorowy	HCl	36,46	Tracepur	Merck
11.	Kwas cytrynowy jednowodny	$C_6H_8O \cdot H_2O$	210,14	CZDA	STANLAB
12.	Kwas fluorowodorowy	HF	20,01	Tracepur	Merck
13.	Kwas fosforowy(V)	H_3PO_4	97,99	CZDA	CHEMPUR
14.	Kwas fosforowy(V)	H_3PO_4	97,99	Suprapur	Merck
15.	Kwas octowy	CH_3COOH	60,05	CZDA	STANLAB
16.	Kwas siarkowy(VI)	H_2SO_4	98,08	CZDA	CHEMPUR
17.	Kwas siarkowy(VI)	H_2SO_4	98,08	Suprapur	Merck
18.	Mieszanina kwasów: 35% kwasu fosforowego(V), 7% kwasu fumarowego, 5% kwasu szczawowego, 5% kwasu cytrynowego	-	-	Techniczna	Chemikal Polska
19.	Siarczan amonu	$(NH_4)_2SO_4$	132,14	CZDA	CHEMPUR

20.	Siarczan cynku(II) uwodniony	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	287,54	CZ.	CHEMPUR
21.	Siarczan manganu(II) uwodniony	MnSO ₄ ·H ₂ O	169,02	CZ.	CHEMPUR
22.	Siarczan miedzi(II) uwodniony	CuSO ₄ ·5H ₂ O	249,68	CZ.	CHEMPUR
23.	Skrobia ziemniaczana	-	-	-	PPZ „Trzemeszno”
24.	Tiosiarczan sodu	Na ₂ S ₂ O ₃	158,11	CZDA	CHEMPUR
25.	Woda amoniakalna	NH ₃ ·H ₂ O	35,04	CZDA	STANLAB
26.	Woda dejonizowana	H ₂ O	18,02	<5 μS	-
26.	Woda ultraczysta	H ₂ O	18,02	<0,5 μS	-
28.	Wodorosiarczan sodu	NaHSO ₄	120,06	CZ.	WARCHEM
29.	Wodorosiarczan potasu	KHSO ₄	136,169	CZ.	WARCHEM
30.	Wodorotlenek potasu	KOH	56,11	CZDA	CHEMPUR
31.	Wodorotlenek sodu	NaOH	39,99	CZDA	CHEMPUR

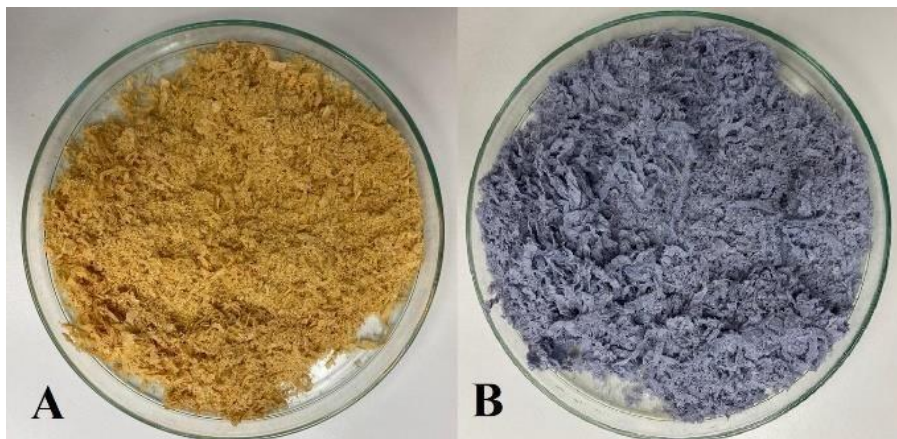
Tabela 6. Wykaz sprzętu laboratoryjnego użytego podczas badań

Lp.	Sprzęt	Model	Firma
1.	Analizator elementarny CN	Vario MACRO Cube z detektorem przewodnictwa cieplnego (TCD)	Elementar Analysensysteme
2.	Destylarka laboratoryjna do wody dejonizowanej	SILEX	EUROWATER
3.	Destylarka laboratoryjna do wody ultraczystej	Direct-QUV	Merck
4.	Granulator bębnowy	-	-
5.	Lampa LED	Modular110	LUCKYGROW
6.	Łażnia piaskowa	MT-2	EnviSense
7.	Maszyna wytrzymałościowa	5966	INSTRON
8.	Mieszadło magnetyczne z funkcją grzania	MR3001K	Heidolph, Niemcy
9.	Młyn dwuwalcowy	LRM-SCR	Labtech Engineering, Szwecja/Tajlandia
10.	Młyn ultraodśrodkowy	ZM 200	RETSCH
11.	pH-metr	CPI-505	ELMETRON
12.	Piec mikrofalowy	StartD	Milestone
13.	Reaktor laboratoryjny z mieszadłem mechanicznym	LR 1000.2	IKA POL
14.	Skaner bryły korzeniowej	Perfection V850 Pro	EPSON
15.	Spektrometr ICP-OES	Varian Vista MPX	Varian
16.	Suszarka laboratoryjna	SUP30G	WAMED
17.	Waga analityczna (z dokładnością do 0,001 g)	Quintix 224-1CEU	Sartorius
18.	Waga analityczna (z dokładnością do 0,001 mg)	M2P	Sartorius
19.	Wirówka laboratoryjna	Z 206 A	HERMLE
20.	Lepkościomierz rotacyjny	ALPHA	Fungilab
21.	Wytrząsarka orbitalna	ES-20/60	BioSan

I. ODPADY GARBARSKIE JAKO ODNAWIALNE ŹRÓDŁO AZOTU

4.1. Skład strużyn garbarskich

W badaniach wykorzystano dwa rodzaje odpadów garbarskich: mączkę ze strużyn niechromowanych (S) i chromowanych (S_{Cr}) (Rysunek 4). Oba surowce dostarczyła firma Bader Polska – producent skór dla sektora motoryzacyjnego. Aby zbadać skład odpadów, pobrano próbki materiałów do analizy wielopierwiastkowej ICP-OES oraz do oznaczenia zawartości azotu całkowitego (Rozdział 4.20.).



Rysunek 4. Odpady garbarskie: mączka ze strużyn niechromowanych (A) i chromowanych (B)

4.2. Hydroliza odpadów garbarskich

4.2.1. Dobór czynnika hydrolizującego

Aby dobrać czynnik umożliwiający uzyskanie hydrolizatu o możliwie najwyższym stężeniu azotu, do odpadów garbarskich niechromowanych (S) i chromowanych (S_{Cr}) dodawano kwasy mineralne (H_2SO_4 , H_3PO_4) o stężeniach 10-30%, zasadę (10-30% roztwory KOH) oraz mieszaniny kwasów (35% kwasu fosforowego(V), 7% kwasu fumarowego, 5% kwasu szczawowego i 5% kwasu cytrynowego) w różnych stosunkach masy odpadu do masy medium (S:L w zakresie od 1:1 do 1:4). Eksperymenty prowadzono w $100^{\circ}C$. Z otrzymanych hydrolizatów pobrano próbki, aby zbadać zawartość azotu całkowitego.

4.2.2. Optymalizacja warunków hydrolizy

Na podstawie wstępnych badań związanych z doбором czynników hydrolizujących, optymalizację procesu przeprowadzono dla hydrolizy kwaśnej strużyn garbarskich (S i S_{Cr}) z użyciem kwasu siarkowego(VI) oraz hydrolizy zasadowej strużyn S_{Cr} w obecności zasady potasowej.

Aby dobrać najkorzystniejsze warunki procesowe, do optymalizacji hydrolizy odpadów garbarskich wybrano metodologię powierzchni odpowiedzi (RSM, ang. *Response Surface Methodology*). Zgodnie z trójpoziomym planem Box'a-Behnken'a (-1,0,1), dla każdego rodzaju hydrolizy przeprowadzono po 15 eksperymentów [111, 112]. Jako zmienne niezależne wybrano: stężenie czynnika hydrolizującego (C), temperaturę procesu (T) oraz stosunek masowy strużyn do czynnika hydrolizującego (S:L). Z kolei, odpowiedzią układu było stężenie azotu w hydrolizatach. Zakresy zmiennych niezależnych dla różnych typów hydrolizy strużyn chromowanych i niechromowanych przedstawiono w Tabeli 7. Do optymalizacji procesu hydrolizy wykorzystano oprogramowanie Statistica (TIBCO Software Inc., USA).

Tabela 7. Wartości zmiennych niezależnych według planu Box'a- Behnken'a

Rodzaj strużyn	Czynnik hydrolizujący	Poziom zmiennych niezależnych	Warunki hydrolizy		
			S:L (g:g)	C (%)	T (°C)
S	H ₂ SO ₄	-1	1:2	10	100
		0	1:3	35	130
		1	1:4	60	160
S _{Cr}	H ₂ SO ₄	-1	1:1	10	100
		0	1:2	35	130
		1	1:3	60	160
	KOH	-1	1:1	10	100
		0	1:2	31,5	130
		1	1:3	53	160

4.2.3. Identyfikacja aminokwasów obecnych w hydrolizatach

Do analizy wolnych aminokwasów pobrano próbki trzech hydrolizatów otrzymanych w optymalnych warunkach (określonych metodą RSM), tj. hydrolizat ze strużyn S w obecności kwasu siarkowego(VI), hydrolizat ze strużyn S_{Cr} w obecności mieszaniny kwasu siarkowego(VI) i kwasu fosforowego(V) oraz hydrolizat ze strużyn S_{Cr} w obecności zasady potasowej. Do określenia profilu aminokwasowego zastosowano technikę wysokosprawnej chromatografii cieczowej w odwróconych układach faz (RP-HPLC). Analizę wolnych aminokwasów w hydrolizatach ze strużyn garbarskich wykonało Laboratorium firmy BioCentrum z siedzibą w Krakowie.

4.3. Formulacje nawozowe

Do produkcji nawozów wybrano hydrolizat ze strużyn S (z użyciem H_2SO_4) oraz dwa hydrolizaty ze strużyn S_{Cr} (w obecności KOH oraz mieszaniny kwasów H_2SO_4 i H_3PO_4). Z uwagi na dobre właściwości wiążące, do przygotowania nawozów granulowanych wykorzystano popiół z biologicznej oczyszczalni ścieków (P1) oraz popiół ze spalania biomasy z elektrociepłowni (P2). Próbki popiołów pobrano również do analizy wielopierwiastkowej ICP-OES.

Przygotowano pięć formułacji nawozów:

- G1 – strużyny S poddano hydrolizie kwasowej (10% H_2SO_4 , S:L 1:2, $T=160^\circ C$), następnie do hydrolizatu dodawano KOH (korekta pH do 2,5) i granulowano z popiołem P1
- G2 – strużyny S_{Cr} poddano hydrolizie kwasowej (mieszanina H_2SO_4 i H_3PO_4 , S:L 1:1, $T=160^\circ C$), następnie dodawano KOH (korekta pH hydrolizatu do wartości 2,5) i granulowano z popiołem P1
- G3 – zmieszano kwasowe hydrolizaty ze strużyn S i S_{Cr} , które następnie granulowano z popiołem P2
- G4 – zmieszano kwasowy hydrolizat ze strużyn S z alkalicznym hydrolizatem ze strużyn S_{Cr} (10% KOH, S:L 1:1, $T=160^\circ C$), a następnie mieszaninę granulowano popiołem P1
- G5 – zmieszano kwasowy hydrolizat ze strużyn S z alkalicznym hydrolizatem ze strużyn S_{Cr} (10% KOH, S:L 1:1, $T=160^\circ C$), a następnie mieszaninę granulowano popiołem P2.

Pobrano próbki wytworzonych granul do oceny zawartości azotu oraz analizy wielopierwiastkowej.

4.3.1. Analiza specjacyjna chromu

Zgodnie z Rozporządzeniem Unii Europejskiej (2019/1009/UE), zawartość Cr(VI) w produktach nawozowych nie może przekraczać 2 mg/kg suchej masy [113]. Z uwagi na stawiane wymagania jakościowe, wykonano analizę specjacyjną chromu w wytworzonych nawozach. W tym celu, próbkę nawozu (ok. 1 g) ekstrahowano w 100 ml wody. Po upływie 1 godziny, zawiesinę przefiltrowano. Do przesączu dodano 1 ml stężonego roztworu siarczanu cynku i kilka kropel fenoloftaleiny, a następnie miareczkowano roztworem NaOH (do uzyskania różowego zabarwienia).

Podczas miareczkowania wytrącono $Zn(OH)_2$ oraz $Cr(OH)_3$, a $Cr(VI)$ pozostał w roztworze, dlatego zawiesinę przefiltrowano. Frakcję ciekłą poddano analizie ICP-OES, aby oznaczyć stężenie $Cr(VI)$.

4.4. Testy kiełkowania – wstępne badania użyteczności wytworzonych nawozów

Na podstawie wyników analizy specyacyjnej chromu, do wstępnej oceny użyteczności nawozów w testach kiełkowania wytypowano formułacje G1 i G3. Testy na roślinach prowadzono przez 10 dni w temperaturze 25°C. Na szalkę Petriego (wyłożoną zwilżoną watą) ułożono po 50 nasion ogórka (*Cornichon de Paris*). Po dwóch dniach stratyfikacji (w 4°C) nasiona przeniesiono pod źródło światła (równomierne naświetlanie 2400 lux, cykl dzień: noc 16 h:8 h). Nasiona nawożono preparatami G1 i G3 zgodnie ze schematem zawartym w Tabeli 8. W testach na roślinach wykorzystano również mineralny nawóz Yara Hydrocote (przeznaczony do uprawy młodych roślin), aby móc zaobserwować wpływ azotu organicznego na uprawę ogórka. Grupę kontrolną stanowiły nasiona podlewane tylko wodą dejonizowaną. Po upływie 10 dni zważono wykiełkowane rośliny i dokonano oceny jakościowej – zmierzono zawartość chlorofilu w kiełkach, długość łodygi oraz parametry korzenia (długość, średnicę oraz jego powierzchnię). Następnie kiełki wysuszono i poddano analizie wielopierwiastkowej ICP-OES. Do statystycznej analizy wyników wykorzystano oprogramowanie Statistica (TIBCO Software Inc., USA, test RIR Turkey'a).

Tabela 8. Dawki preparatów G1 i G3 w testach kiełkowania

Roślina		Ogórek (<i>Cornichon de Paris</i>)	
Okres wegetacji		10 dni	
Nawóz referencyjny		Nawóz Yara Hydrocote – NPK (13:13:13)	
Ilość nasion na szalkę		50	
Testowane formułacje		G1	G3
Dawka azotu na szalkę	N (%)	G1 (g)	G3 (g)
	1	0,0566	0,0826
	5	0,283	0,413
	10	0,566	0,826
	20	1,13	1,65
	50	2,83	4,13
	100	5,66	8,26
	200	11,3	16,5

4.5. Wstępne próby usuwania chromu z hydrolizatu ze strużyn S_{Cr}

Strużyny chromowane (S_{Cr}) poddano hydrolizie alkalicznej w optymalnych warunkach (10% KOH, stosunek S:L 1:1, 160°C). Następnie, otrzymany hydrolizat rozdzielono na frakcję stałą i ciekłą z użyciem wirówki, aby zbadać, w której fazie gromadzi się chrom podczas hydrolizy odpadów garbarskich. Próbki fazy ciekłej i stałej pobrano do analiz na zawartość azotu (analizator CN) i chromu (ICP-OES).

II. ODZYSK MIKROELEMENTÓW Z ŻUŻLI HUTNICZYCH

4.6. Skład żużła

Próbki żużła hutniczego z produkcji ołowiu pozyskano z KGHM Polska Miedź (światowego producenta miedzi i srebra rafinowanego). W celu sprawdzenia jednorodności odpadu oraz zbadania jego składu, otrzymany materiał wymieszano, a próbki z sześciu losowo wybranych miejsc przekazano do analizy wielopierwiastkowej (Rozdział 4.20.).

4.7. Odzysk mikroelementów z żużła

4.7.1. Prażenie żużła

Do prażenia żużła zastosowano kwas siarkowy(VI) (96%) oraz sole siarczanowe, tj. siarczan amonu i siarczan żelaza(III). Próbkę żużła (100 g) zmieszano z każdym reagentem (w stosunku masowym 1:1) i umieszczano w piecu na 1 h. Proces prażenia prowadzono dla trzech różnych temperatur: 200, 400 i 600°C. Po prażeniu, próbki żużła poddano ekstrakcji wodnej w temperaturze pokojowej (stosunek masy żużła do masy wody 1:1). Ekstrakt oddzielano od frakcji stałej za pomocą bibuły filtracyjnej. Próbkę przesącza poddano analizie wielopierwiastkowej (ICP-OES).

4.7.2. Ługowanie chemiczne

4.7.2.1. Dobór czynnika ługującego

Celem badań było wytypowanie czynnika ługującego, który umożliwi selektywny odzysk mikroelementów (Cu(II), Fe(II) i Zn(II) w ilości co najmniej 0,2% m/v każdego) bez uwalniania pierwiastków toksycznych (As, Pb) z żużła. W związku z tym, odważono po 100 g żużła do kolb Erlenmeyera i dodano 200 ml różnych ekstrahentów (Tabela 9). Kolby umieszczono na wytrząsarce orbitalnej na 1 h. Po tym czasie, zawiesiny odwirowano, a próbki fazy ciekłej pobrano do analizy wielopierwiastkowej.

Tabela 9. Wykaz ekstrahentów wykorzystanych we wstępnych badaniach ługowania żuźla

	Medium	Stężenie
KWASY	kwask chlorowodorowy	35%
	kwask azotowy(V)	65%
	kwask siarkowy(VI)	30%
	kwask siarkowy(VI)	96%
	kwask fosforowy(V)	50%
	kwask chlorowy(VII)	5%
	kwask cytrynowy	10%
	kwask octowy	10%
WODOROTLENKI	wodorotlenek potasu	25%
	woda amoniakalna	25%
ROZTWORY SOLI	cytrynian amonu (pH=7)*	0,1M
	tiosiarczan sodu	5%
	wodorosiarczan sodu	5%
	siarczan amonu	5%
MIESZANINY	woda amoniakalna (25%) + siarczan amonu (0,5 g) + nadtlenuk wodoru (10%)	
	kwask fosforowy(V) (10%) + tiosiarczan sodu (15%)	
	wodorosiarczan potasu (5%) + nadtlenuk wodoru (10%)	

*Obojętny roztwór cytrynianu amonu otrzymano poprzez zmieszanie wody amoniakalnej i kwasu cytrynowego

4.7.2.2. Optymalizacja warunków ługowania

Na podstawie wyników wstępnych badań związanych z doбором ekstrahentów, do dalszych eksperymentów wytypowano wodorosiarczan(VI) potasu (umożliwiający odzysk Fe(II) i Zn(II)) oraz wodę amoniakalną (umożliwiający odzysk Cu(II)). W obecności nadtlenuku wodoru wykazują one zdolność do selektywnego ługowania Cu(II), Fe(II) i Zn(II) z żuźla przy niewielkiej mobilności metali toksycznych (As, Pb). W związku z tym, optymalizację procesu ługowania wykonano dla mieszaniny wodorosiarczanu potasu i nadtlenuku wodoru oraz mieszaniny wody amoniakalnej i nadtlenuku wodoru.

Celem optymalizacji było określenie najkorzystniejszych warunków ługowania żuźla. Metodologia powierzchni odpowiedzi (RSM) jest powszechnie stosowanym narzędziem

do modelowania procesu ługowania żużla, gdzie wydajność zależy od wielu czynników [114]. Wybrano trzy parametry wpływające na przebieg ługowania żużla: stosunek masy odpadu hutniczego do masy czynnika ługującego (S:L), stężenie ekstrahenta (C) oraz temperaturę (T). Dla każdej mieszaniny przeprowadzono serię 15 doświadczeń według schematu Box'a-Behnken'a [111]. Zakresy wartości parametrów ługowania żużla oraz odpowiedzi układu dla poszczególnych mieszanin przedstawiono w Tabeli 10 i Tabeli 11. Do optymalizacji procesu ługowania wykorzystano oprogramowanie Statistica (TIBCO Software Inc., USA, test RIR Turkey'a).

Tabela 10. Zakres optymalizowanych parametrów procesowych ługowania żużla za pomocą mieszaniny wodorosiarczanu(VI) potasu i nadtlenu wodoru (10%)

Zmienne niezależne				Odpowiedź układu
Parametry procesowe	Poziom			
	0	0,5	1	
Stosunek S:L (g:g)	1:1	1:5,5	1:10	Stężenie Zn(II) i Fe(II) (mg/l)
Stężenie wodorosiarczanu(VI) potasu (%)	5	10	15	
Temperatura (°C)	20	35	50	

Tabela 11. Zakres optymalizowanych parametrów procesowych ługowania żużla za pomocą mieszaniny wody amoniakalnej i nadtlenu wodoru (10%)

Zmienne niezależne				Odpowiedź układu
Parametry procesowe	Poziom			
	0	0,5	1	
Stosunek S:L (g:g)	1:1	1:5.5	1:10	Stężenie Cu(II) (mg/l)
Stężenie wody amoniakalnej (%)	5	15	25	
Temperatura (°C)	20	35	50	

4.7.2.3. Zagospodarowanie żużla po ługowaniu

a) Immobilizacja w polimerze LDPE

Podjęto próbę wytworzenia materiału kompozytowego celem zagospodarowania żużla po ługowaniu chemicznym. W związku z tym, wysuszoną próbkę żużla poekstrakcyjnego (70 g) zmieszano z polietylenem z recyklingu (30 g LDPE). Do otrzymania kompozytów na bazie żużla i LDPE wykorzystano młyn dwuwalcowy LRM-SCR o średnicy walców

110 mm (parametry procesu: temperatura 150°C oraz prędkość obrotowa walca czołowego 20 obr./min). Otrzymano kompozyt w kształcie łopatki 5A zgodnie z normą PN-EN ISO 527-2. Wykonano dodatkowo dwa kompozyty, w których dodano kompatybilizator RX6100IM lub R6000. W Tabeli 12 podano skład wytłaczanych mieszanek. Dla każdego ekstrudatu wykonano próbę wmywania pierwiastków toksycznych z materiału – „łopatki” umieszczono w wodzie (w stosunku 1:10 m/v) na 24 h. Po tym czasie, pobrano próbki wody do analizy wielopierwiastkowej w celu oznaczenia stężenia pierwiastków toksycznych (As i Pb).

Tabela 12. Masy żużla poekstrakcyjnego, LDPE i kompatybilizatorów użytych do wytłaczania kompozytów

Komponent	Wariant		
	1	2	3
Żużel poekstrakcyjny	70 g	65 g	65 g
Polietylen (LDPE)	30 g	30 g	30 g
Kompatybilizator RX6100IM	-	5 g	-
Kompatybilizator R6000	-	-	5 g

b) Immobilizacja żużla w cemencie

Podjęto próbę wytworzenia materiału budowlanego celem zagospodarowania żużla po ługowaniu chemicznym. W związku z tym, próbki żużla poekstrakcyjnego mieszano z cementem budowlanym w różnych ilościach (Tabela 13), do których dodawano niewielką ilość wody i mieszano. Mieszaniny wylewano do form i zraszano wodą w trakcie wiązania cementu. Wykonano testy wmywania pierwiastków toksycznych (As i Pb) z otrzymanych form – umieszczono je w wodzie na 24 h (w stosunku 1:10 m/v). Po tym czasie, pobrano próbki wody do analizy wielopierwiastkowej.

Tabela 13. Masy żużla poekstrakcyjnego i cementu

Komponent	Kontrola (K)	30%	40%	50%
Żużel	-	60 g	80 g	100 g
Cement	200g	140 g	120 g	100 g

4.8. Wstępna ocena fitotoksyczności ekstraktów mikroelementów z żużla

Roztwory wodorosiarczynu(VI) potasu i wody amoniakalnej z dodatkiem nadtlenu wodoru uzyskane po ługowaniu żużla zmieszano ze sobą w stosunku 1:1 (v/v). Następnie mieszaninę zneutralizowano niewielką ilością kwasu fosforowego(V) do pH=5. Aby dokonać wstępnej oceny fitotoksyczności, uzyskany ekstrakt bogaty w mikroelementy Cu(II), Fe(II), Zn(II) testowano na nasionach ogórka (*Cornichon de Paris*). Na szalki Petriego, wyłożone wcześniej zwilżoną watą, umieszczono po 50 nasion. Stratyfikację nasion prowadzono przez 2 dni w temperaturze 4°C. Testy kiełkowania prowadzono przez 10 dni (równomierne oświetlenie o natężeniu 2400 lx, cykl dzień:noc 16 h:8 h, temperatura 25°C). Z uwagi na wstępny charakter badań, odniesieniem była grupa podlewana wyłącznie wodą dejonizowaną (W). Zastosowane dawki ekstraktów ustalono na podstawie zapotrzebowania roślin na miedź – do prawidłowego wzrostu i rozwoju potrzebują mniej Cu(II) niż Fe(II) czy Zn(II) (Tabela 14). Po 10 dniach zakończono testy kiełkowania – zważono kielki, wykonano pomiary zawartości chlorofilu oraz długości łodygi i korzenia. Do statystycznej analizy wyników wykorzystano oprogramowanie Statistica (TIBCO Software Inc., USA, test RIR Turkey'a).

Tabela 14. Dawki ekstraktów z żużla we wstępnych testach kiełkowania

Roślina		Ogórek (<i>Cornichon de Paris</i>)
Okres wegetacji		10 dni
Nawóz referencyjny		-
Ilość nasion na szalkę		50
Testowane formułacje		Ekstrakt uzyskany po ługowaniu żużla
Dawka miedzi na szalkę	Cu(II) (%)	Cu(II) (µg)
	1	2,00
	10	20,0
	20	40,0
	50	100
	100	200
	200	400

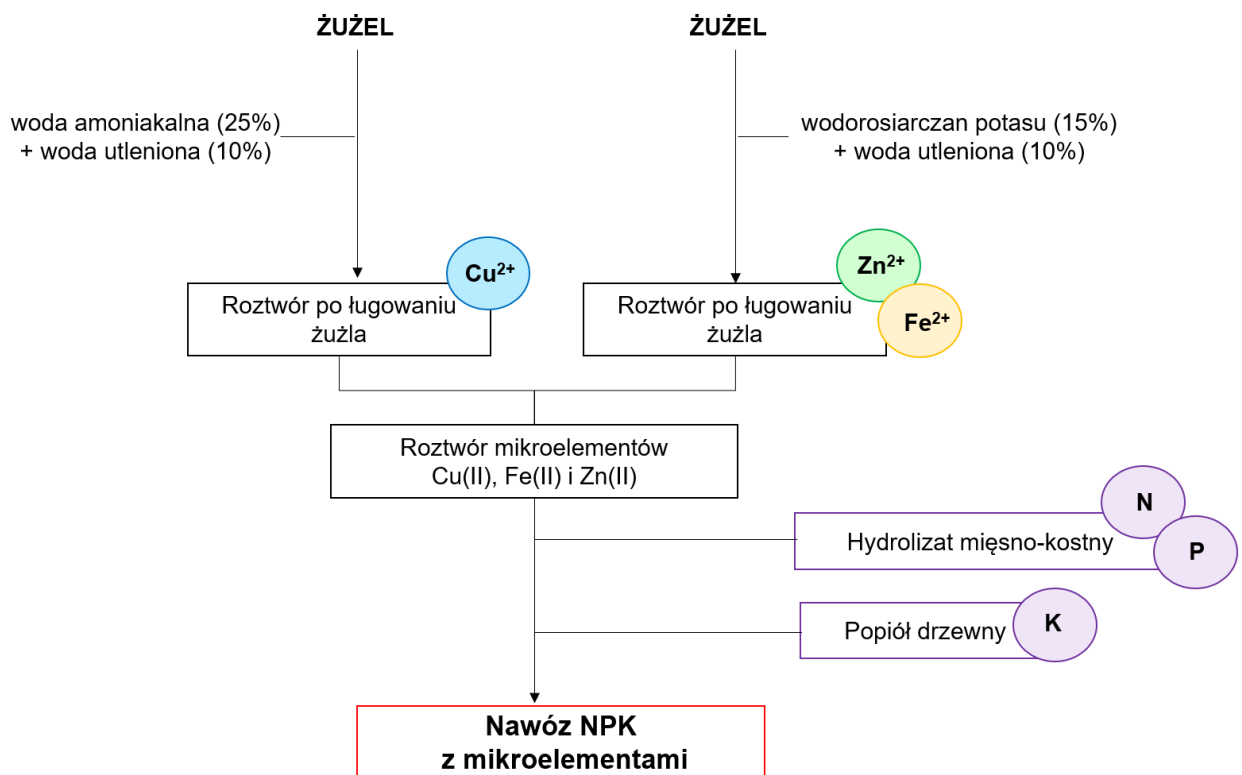
4.9. Wytwarzanie nawozów NPK z mikroelementami

Roztwory wodorosiarczynu(VI) potasu i wody amoniakalnej z dodatkiem nadtlenu wodoru, uzyskane po ługowaniu żużla, wykorzystano jako bazę mikroelementów Cu(II), Fe(II) i Zn(II) do produkcji nawozów. Dodatkowo, hydrolizat mięsno-kostny oraz popiół drzewny stanowiły surowce alternatywne, będące źródłami makroelementów NPK (próbki surowców pobrano do analizy azotu całkowitego i analizy ICP-OES). Hydrolizat mięsno-

koszty uzyskano poprzez solubilizację kwasową odpadów z produkcji zwierzęcej z użyciem kwasu siarkowego(VI) i fosforowego(V) [115]. Procedurę wytwarzania nawozów NPK z wykorzystaniem roztworów po ługowaniu żużla można podzielić na 5 etapów (Rysunek 5):

- 1) ługowanie chemiczne żużla wodorosiarczanem(VI) potasu i wodą amoniakalną z dodatkiem nadtlenku wodoru (w optymalnych warunkach wyznaczonych metodą RSM),
- 2) oddzielenie roztworów od żużla (filtracja lub odwirowanie),
- 3) zmieszanie roztworów po ługowaniu chemicznym żużla – baza mikroelementów Cu(II), Fe(II) i Zn(II),
- 4) korekta składu nawozu o makroelementy – dodanie do roztworu mikroelementów hydrolizatu mięsno-kostnego (źródło N i P),
- 5) neutralizacja i granulacja mieszaniny z popiołem drzewnym (źródło K).

Próbkę otrzymanego nawozu pobrano do oceny zawartości azotu oraz analizy wielopierwiastkowej.



Rysunek 5. Schemat otrzymywania nawozów NPK z mikroelementami

4.10. Testy kiełkowania – wstępne badania użyteczności wytworzonych nawozów

Zboża takie jak pszenica, jęczmień, owies czy żyto są wrażliwe na niedobór mikroelementów [116]. Aby sprawdzić właściwości użyteczne nawozu NPK z mikroelementami, przeprowadzono testy kiełkowania na pszenicy, której ziarna pozyskano od lokalnego rolnika. W tym celu, po 50 ziaren umieszczono na wyłożone zwilżoną watą szalki Petriego. Po dwudniowej stratyfikacji (w 4°C), nasiona przeniesiono pod źródło światła (równomierne oświetlenie o natężeniu 2400 lx, cykl dzień:noc 16 h:8 h, temperatura 25°C). Testy kiełkowania prowadzono przez 10 dni. Jako nawóz referencyjny wykorzystano mineralny nawóz Yara Hydrocote o składzie NPK 13:13:13, Cu 0,05%, 0,2% Fe i 0,015% Zn. Kontrolę stanowiła grupa podlewana tylko wodą dejonizowaną. Dawki zastosowanego preparatu przedstawiono w Tabeli 15. Po 10 dniach kiełki pszenicy zważono, zmierzono zawartość chlorofilu i długość łodyg, a także wyznaczono parametry bryły korzeniowej (tj. długość, średnicę oraz powierzchnię korzeni). Następnie kiełki wysuszono i poddano analizie wielopierwiastkowej ICP-OES. Do statystycznej analizy wyników wykorzystano oprogramowanie Statistica (TIBCO Software Inc., USA, test RIR Turkey'a).

Tabela 15. Dawki nawozu NPK z mikroelementami w testach kiełkowania

Roślina		Pszenica
Okres wegetacji		10 dni
Nawóz referencyjny		Nawóz Yara Hydrocote NPK (13:13:13) 0,05% Cu, Fe 0,2%, Zn 0,015%
Ilość nasion na szalkę		50
Testowane formułacje		Nawóz NPK z mikroelementami
Dawka azotu na szalkę	N (%)	dawka (g)
	5	0,355
	10	0,710
	20	1,42
	50	3,54
	100	7,08
	200	14,2

III. BIOPOLIMEROWA MATRYCA HYDROŻELOWA

4.11. Wytwarzanie struktur hydrożelowych

4.11.1. Dobór głównego składnika matrycy

Alginian sodu zakupiono od 3 różnych producentów: Sigma Aldrich, Carl Roth i Agnex. Aby sprawdzić użyteczność każdego z odczynników do produkcji struktur hydrożelowych, zbadano:

- a) rozkład masy cząsteczkowej – próbki alginianu sodu przekazano do laboratorium EkotechLAB w Gdańsku, gdzie wykonano analizę z wykorzystaniem chromatografii żelowej (HPLC-SEC)
- b) gęstość oraz lepkość wodnych roztworów alginianu sodu o stężeniach 1%, 2% i 4%.

Następnie roztwory ALG1, ALG2 i ALG3 wkraplano do 0,2M chlorku wapnia, aby wytypować mieszaniny, które tworzą hydrożele o powtarzalnych, kulistych kształtach.

Aby wyznaczyć gęstość, do cylindra miarowego odmierzone 10 cm³ roztworu, zważono na wadze analitycznej, a następnie obliczono znając masę roztworu oraz jego objętość. Do pomiaru lepkości dynamicznej wykorzystano lepkościomierz rotacyjny ALPHA. Pomiary gęstości i lepkości wykonywano w 5 powtórzeniach dla każdego rodzaju roztworu.

4.11.2. Dobór dodatkowych składników matrycy

Aby zbadać wpływ karboksymetylocelulozy (CMC) i skrobi (SB) na właściwości hydrożeli, przygotowano roztwory algianu o różnych stężeniach substancji dodatkowych, które następnie wkraplano do 0,2M chlorku wapnia (Tabela 16). Hydrożele H1-H9 wykorzystano w testach pęcznienia oraz zbadano ich wytrzymałość mechaniczną.

Tabela 16. Rodzaje hydrożeli na bazie alginianu (ALG), karboksymetylocelulozy (CMC) i skrobi (SB)

	SKŁAD HYDROŻELI		
	ALG (%)	CMC (%)	SB (%)
H1	2	-	-
H2		0,5	-
H3		1	-
H4		2	-
H5		-	1
H6		-	5
H7		-	10
H8		2	1
H9		0,5	5

4.11.2.1. Testy pęcznienia

Aby zbadać różnice w uwodnieniu struktur H1-H9, umieszczono po 1 g każdego z rodzaju hydrożeli w 1% roztworze azotanu sodu (50 ml). Mając na uwadze potencjalne zastosowanie hydrożeli w rolnictwie jako źródło wody (szczególnie w okresie suszy), kompozyty zostały wysuszone i umieszczono je w roztworze NaNO₃ w ilości 0,5 g/50 ml. Pomiar mas H1-H9 dokonywano po upływie 24 h, 48 h, po 7 dniach i 2 tygodniach. Do wyznaczenia zmiany masy hydrożeli wykorzystano poniższe równanie:

$$\Delta m = \frac{m_t - m_0}{m_0} \cdot 100\% \quad (1)$$

gdzie: Δm – zmiana masy hydrożelu (%), m_t – masa po czasie t (g), m_0 – masa początkowa (g).

4.11.2.2. Wytrzymałość mechaniczna

Do zbadania wytrzymałości hydrożeli (H1-H9) na ściskanie wykorzystano maszynę INSTRON o stałej prędkości głowicy (6 mm/min). Maksymalną wytrzymałość na ściskanie wyznaczono w momencie pęknięcia hydrożelu, zakładając zmianę przyłożonej siły > 5%. W badaniach uzyskano moduł Younga dla każdego typu hydrożelu, wartość maksymalnej siły przy ścisaniu (F_{max}), a także odkształcenie i przemieszczenie badanej próbki przy F_{max} . Pomiar wytrzymałościowy wykonywano w 10 powtórzeniach dla danego rodzaju hydrożelu.

4.11.3. Wzbogacanie hydrożeli w mikroelementy Cu(II), Mn(II) i Zn(II)

Do wzbogacenia struktur hydrożelowych w jony mikroelementów Cu(II), Mn(II) i Zn(II) wykorzystano metodę jednoetapową, czyli bezpośrednio wkraplanie mieszaniny polimerów do roztworu mikroelementów oraz metodę dwuetapową polegającą na usieciowaniu mieszaniny polimerów i późniejszej sorpcji mikroelementów.

Metoda jednoetapowa:

Przygotowano roztwór alginianu (2% m/m), karboksymetylocelulozy (2% m/m) i skrobi (10% m/m). Za pomocą pipety Pasteura wkrapiono po 20 kropli mieszaniny do 5 kolb zawierających 50 ml roztworu mikroelementów o stężeniu 12 000 mg/l (stosunek Cu(II):Zn(II):Mn(II) 1:1,7:3,3). Kolby umieszczono na wytrząsarce. W odpowiednim czasie (po upływie 30 min, 1 h, 2 h, 3 h, 24 h), z każdej zlewki wyjmowano hydrożele. Zmierzono wytrzymałość mechaniczną 10 wzbogaconych kompozytów, a pozostałe przekazano do analizy wielopierwiastkowej.

Metoda dwuetapowa:

Roztwór alginianu (2% m/m), karboksymetylocelulozy (2% m/m) i skrobi (10% m/m) wkrapiano do 0,2M chlorku wapnia. Następnie umieszczono po 20 hydrożeli w 5 kolbach zawierających 50 ml roztworu mikroelementów o stężeniu 12 000 mg/l (stosunek Cu(II):Zn(II):Mn(II) 1:1,7:3,3). Kolby umieszczono na wytrząsarce. Dalsze pomiary prowadzono analogicznie jak w przypadku jednoetapowej metody wzbogacania.

4.11.3.1. Charakterystyka nośników mikroelementów

Aby wyznaczyć maksymalną pojemność sorpcyjną struktur hydrożelowych, przygotowano roztwór alginianu (2% m/m), karboksymetylocelulozy (2% m/m) i skrobi (10% m/m), który wkrapiono do 0,2M chlorku wapnia. Następnie odważono 0,5 g hydrożeli i umieszczono je w 7 kolbach zawierających roztworów mikroelementów (Cu(II), Zn(II) i Mn(II) o stężeniach 500 – 12000 mg/l. Kolby umieszczono na wytrząsarce na 24 h. Po tym czasie, hydrożele oddzielono od roztworu i poddano analizie wielopierwiastkowej. Dodatkowo zlecono analizę wzbogaconych hydrożeli, tj. spektroskopię FTIR, termogravimetrię (TG) oraz dyfraktometrię rentgenowską (XRD). Badania zostały przeprowadzone przez Centrum Transferu Technologii CITTRU w Krakowie.

4.12. Testy kiełkowania – wstępne badania użyteczności hydrożeli wzbogaconych w mikroelementy Cu(II), Mn(II) i Zn(II)

Do wstępnej oceny użyteczności nawozów w testach kiełkowania wytypowano hydrożele wzbogacone w mikroelementy metodą sorpcji. Testy na roślinach prowadzono przez 10 dni w temperaturze 25°C. Na szalki Petriego (wyłożone zwilżoną watą) ułożono po 50 nasion pszenicy. Po dwóch dniach stratyfikacji (w 4°C) nasiona przeniesiono pod źródło światła (równomierne naświetlanie 2400 lux, cykl dzień:noc 16 h:8 h). Dawki mikroelementów ustalono na podstawie zapotrzebowania roślin na miedź, ponieważ rośliny wykazują mniejsze zapotrzebowanie pokarmowe na Cu(II) niż Fe(II) czy Zn(II) (Tabela 17). Jako materiał odniesienia zastosowano roztwór zawierający 100% dawkę mikrometrów, a kontrolę stanowiła grupa podlewana tylko wodą dejonizowaną. Co więcej, aby zbadać wpływ samej matrycy hydrożelowej na kiełkowanie roślin, jedną grupę roślin nawożono hydrożelami niewzbogaconymi w składniki odżywcze. Po upływie 10 dni zważono kiełki pszenicy i dokonano oceny jakościowej – zmierzono zawartość chlorofilu w kiełkach, długość łodygi oraz parametry korzenia (długość, średnicę oraz jego powierzchnię). Następnie kiełki wysuszono i poddano analizie wielopierwiastkowej ICP-OES. Do statystycznej analizy wyników wykorzystano oprogramowanie Statistica (TIBCO Software Inc., USA, test RIR Turkey'a).

Tabela 17. Dawki hydrożeli wzbogaconych w jony Cu(II), Mn(II) i Zn(II) w testach kiełkowania

Roślina		Pszenica
Okres wegetacji		10 dni
Odniesienie		Roztwór mikroelementów zawierający Cu(II), Mn(II) i Zn(II) w stosunku 1:1,7:3,3 (dawka 100%)
Ilość nasion na szalkę		50
Testowane formułacje		Hydrożele wzbogacone w jony Cu(II), Mn(II), Zn(II)
Dawka miedzi na szalkę	Cu(II) (%)	Cu(II) (µg)
	0	-
	10	17,0
	20	34,0
	50	85,0
	100	170
	200	340
	300	510

4.13. ANALIZA POTENCJAŁU KOMERCYJNEGO

Wykonano wstępną analizę ekonomiczną surowców oraz oszacowano poziom gotowości technologicznej do określenia stopnia zaawansowania badań związanych z waloryzacją strużyn garbarskich, odzyskiem mikroelementów z żużli hutniczych oraz produkcją biopolimerowej matrycy jako nośnika mikroelementów i magazynu wody.

4.14. METODY ANALITYCZNE

a) Analiza wielopierwiastkowa

Analizę składu pierwiastkowego wykonano w Akredytowanym Laboratorium Chemicznym Analiz Wielopierwiastkowych na Politechnice Wrocławskiej (PCA nr AB 696). Próbki materiałów odpadowych (strużyny garbarskie, żużel, popioły), hydrolizatów, nawozów czy kiełków poddano trawieniu mikrofalowemu z użyciem różnych reagentów (Tabela 18). Otrzymane mineralizaty filtrowano i rozcieńczano do objętości 50 ml, a następnie analizowano za pomocą optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą indukcyjnie sprzężonej (ICP-OES) na spektrometrze Vista-MPX.

Tabela 18. Przygotowanie próbek do rozkładu mikrofalowego

Rodzaj próbki	Masa próbki	Reagent
Odpady (popioły, strużyny)	0,5 g	10 ml wody królewskiej
Żużel	0,5 g	5 ml HNO ₃ (69% Tracepur)
		10 ml wody królewskiej
		1,5 ml H ₂ SO ₄ (96% Suprapur) + 3 ml HCl (36% Tracepur) + 3 ml HNO ₃ (69% Tracepur)
		1 ml HF (48% Tracepur) + 1,5 ml HCl (36% Tracepur) + 0,5 ml HNO ₃ (69% Tracepur)
Hydrolizaty	0,5 g	10 ml wody królewskiej
Nawozy		
Kiełki	0,5 g	5 ml HNO ₃ (69% Tracepur)

*woda królewska – 2,5 ml HNO₃ (69% Tracepur) i 7,5 ml HCl (36% Tracepur)

b) Zawartość azotu całkowitego

Analizę azotu całkowitego materiałów odpadowych (strużyny garbarskie, popioły) hydrolizatów, nawozów oraz kielków wykonano w Akredytowanym Laboratorium Chemicznym Analiz Wielopierwiastkowych na Politechnice Wrocławskiej (PCA nr AB 696). Do oznaczenia azotu całkowitego wykorzystano metodę konduktometryczną, stosując analizator elementarny CN Vario MACRO Cube z detektorem przewodnictwa cieplnego (TCD). Próbkę materiału (ok. 50 mg) zamykano w kapsułkach z folii cynowej i umieszczano w aparacie, gdzie ulegały spalaniu na sucho w temperaturze około 900°C w obecności tlenu.

c) Zewnętrzne usługi analityczne

- analiza wolnych aminokwasów w hydrolizatach ze strużyn garbarskich: Laboratorium firmy BioCentrum w Krakowie,
- spektroskopia FTIR, termogravimetria (TG) oraz dyfraktometria rentgenowska (XRD) kapsuł hydrożelowych: Centrum Transferu Technologii CITTRU w Krakowie,
- rozkład masy cząsteczkowej alginianu sodu – EkotechLAB w Gdańsku.

4.15. OPROGRAMOWANIE

Do opracowania wyników analiz z przeprowadzonych eksperymentów wykorzystano poniższe programy komputerowe:

- Origin (wersja 19, OriginLab, USA) – wizualizacja wyników analiz w formie wykresów, modelowanie matematyczne kinetyki i izotermy wzbogacania hydrożeli w mikroelementy,
- Statistica (TIBCO Software Inc., USA) – opracowanie wyników optymalizacji procesów hydrolizy strużyn garbarskich i ługowania żużla, a także analiza statystyczna testów kiełkowania.

5. WYNIKI I DYSKUSJA

I. ODPADY GARBARSKIE JAKO ODNAWIALNE ŹRÓDŁO AZOTU

5.1. Skład strużyn garbarskich

Powszechnie wiadomo, że azot jest podstawowym makroelementem regulującym wzrost roślin, a jego niedostateczna podaż może ograniczać wielkość i jakość plonów. Azot w glebie występuje głównie w formie azotanowej (NO_3^-) lub amonowej (NH_4^+), rzadziej w formie aminokwasów [117]. Organiczne formy azotu są poszukiwane w przemyśle nawozowym ze względu na ich właściwości biostymulujące oraz możliwość chelatowania aminokwasów z mikroelementami, dzięki czemu są lepiej przyswajane przez rośliny [59]. Hydrolizaty aminokwasowe jako źródło azotu organicznego mogą być ekonomiczną, przyjazną dla środowiska alternatywą dla nawozów mineralnych, szczególnie jeśli do ich produkcji wykorzystana się materiały odpadowe [118].

Opady garbarskie w postaci strużyn niechromowanych (S) i chromowanych (S_{Cr}) są niewątpliwie bogatym źródłem azotu (ok. 8%) (Tabela 19). Zawierają również fosfor (0,023-0,030%), który podobnie jak azot, jest niezbędnym składnikiem kwasów nukleinowych i nośnika energii – ATP [119]. W strużynach obecny jest także potas (0,032% i 0,035% dla S_{Cr} i S), który odpowiada m.in. za regulację pH w komórkach organizmów żywych [120]. Składniki pokarmowe dostarczane w paszy są częściowo akumulowane w skórze zwierząt, stąd śladowe ilości mikroelementów tj. Cu, Fe czy Zn w odpadach z garbarni [121].

Z uwagi na wysoką zawartość azotu, hydroliza odpadów skórzanych może dostarczyć cennych aminokwasów, o dużym potencjale wykorzystania w sektorze agrochemicznym. Jednakże, konieczne jest monitorowanie poziomu toksycznych metali (zwłaszcza chromu) podczas przetwarzania odpadów. Chrom obecny w strużynach pochodzi z garbników stosowanych w obróbce skór – zawartość Cr całkowitego wynosi dla S 22 mg/kg i S_{Cr} 1,42%. Szczególnie w przypadku strużyn S_{Cr} , wysoka zawartość chromu może stanowić problem w recyklingu materiałowym.

Tabela 19. Skład pierwiastkowy strużyn niechromowanych (S) i chromowanych (S_{Cr})

		S _{Cr}	S
Makroelementy (%)	N	8,09±0,81	8,86±0,90
	P	0,030±0,005	0,023±0,004
	K	0,032±0,005	0,035±0,005
	S	0,65±0,09	0,59±0,09
	Ca	0,17±0,03	0,40±0,06
	Mg	0,053±0,008	0,030±0,005
	Na	0,57±0,09	1,24±0,19
Mikroelementy (mg/kg)	Cu	7,2±1,1	3,4±0,5
	Fe	83±13	233±34
	Mn	0,51±0,08	1,0±0,2
	Mo	<LOD	<LOD
	Zn	18±3	16±2
Pierwiastki toksyczne (mg/kg)	As	<LOD	<LOD
	Ba	<LOD	<LOD
	Cd	<LOD	<LOD
	Cr	14200±2130	22±3
	Ni	<LOD	<LOD
	Pb	<LOD	<LOD
Inne (mg/kg)	Al	8,9±1,3	10300±1550
	Co	<LOD	<LOD
	Se	<LOD	<LOD

*<LOD – poniżej limitu detekcji: Mo<1,9 mg/kg, As<6,6 mg/kg, Ba<0,049 mg/kg, Cd<0,18 mg/kg, Ni<1,5 mg/kg, Pb<0,44 mg/kg, Co<0,54 mg/kg, Se<1,4 mg/kg

5.2. Hydroliza odpadów garbarskich

5.2.1. Dobór czynnika hydrolizującego

Waloryzacja odpadów z garbarstwa skupia się głównie na odzysku kolagenu jako składnika leków czy kosmetyków, ale pozyskane substancje mogą być także wykorzystywane w rolnictwie do produkcji wysokobiałkowych pasz czy nawozów z aminokwasami [43]. Aby uzyskać aminokwasy jako organiczne źródło azotu, materiał poddaje się hydrolizie kwasowej, zasadowej lub enzymatycznej. Proces chemiczny oparty na działaniu kwasów lub alkaliów jest prostszy, szybszy i tańszy niż stosowanie enzymów, dlatego też jest częściej stosowany w przemyśle [43]. Do przeprowadzenia hydrolizy kwasowej odpadów garbarskich stosuje się kwasy mineralne (H₂SO₄, HCl) i organiczne (kwas cytrynowy lub octowy) [122]. Z kolei, do procesu alkalicznego wykorzystuje się wodne roztwory NaOH czy Ca(OH)₂ [123].

W skład nawozów komercyjnych wchodzi fosfor i potas, które podobnie jak azot, są niezbędnymi makroelementami o działaniu plonotwórczym [124]. Mając na uwadze nawozowy kierunek waloryzacji odpadów garbarskich, do procesu hydrolizy użyto roztworów KOH i H₃PO₄. Wykorzystano również mieszaninę kwasu fosforowego(V) z kwasem fumarowym, szczawiowym i cytrynowym, aby sprawdzić skuteczność kwasów organicznych, a także zastosowano typowy czynnik hydrolizujący - roztwór H₂SO₄. Aby zwiększyć wydajność procesu, wszystkie eksperymenty prowadzono w podwyższonej temperaturze (100°C). W trakcie wstępnych badań zaobserwowano, że strużyny chromowane (S_{Cr}) wymagały zużycia mniejszej ilości medium do zainicjowania hydrolizy (S:L 1:1) w porównaniu do strużyn niechromowanych (S) (S:L od 1:2 do 1:4). Zwiększenie stosunku masy odpadu do masy kwasu fosforowego(V) (1:2 lub 1:4) nie przyniosło oczekiwanych rezultatów – zauważono jedynie spęczenie materiału.

O wyborze medium do chemicznej obróbki strużyn S i S_{Cr} zdecydowało stężenie azotu w otrzymanych hydrolizatach (Tabela 20). Dla obu typów strużyn, największe stężenie azotu uzyskano stosując 10% kwas siarkowy(VI) – 6,21% N dla hydrolizatu ze strużyn S_{Cr} oraz 3,69% N dla hydrolizatu ze strużyn S. Do dalszych badań wytypowano także zasadę potasową, aby zbadać wpływ czynnika hydrolizującego (kwas lub zasada) na profil aminokwasów (stężenie N w hydrolizacie ze strużyn S_{Cr} w zakresie 4,48-5,07%).

Tabela 20. Hydroliza strużyn garbarskich – badania wstępne

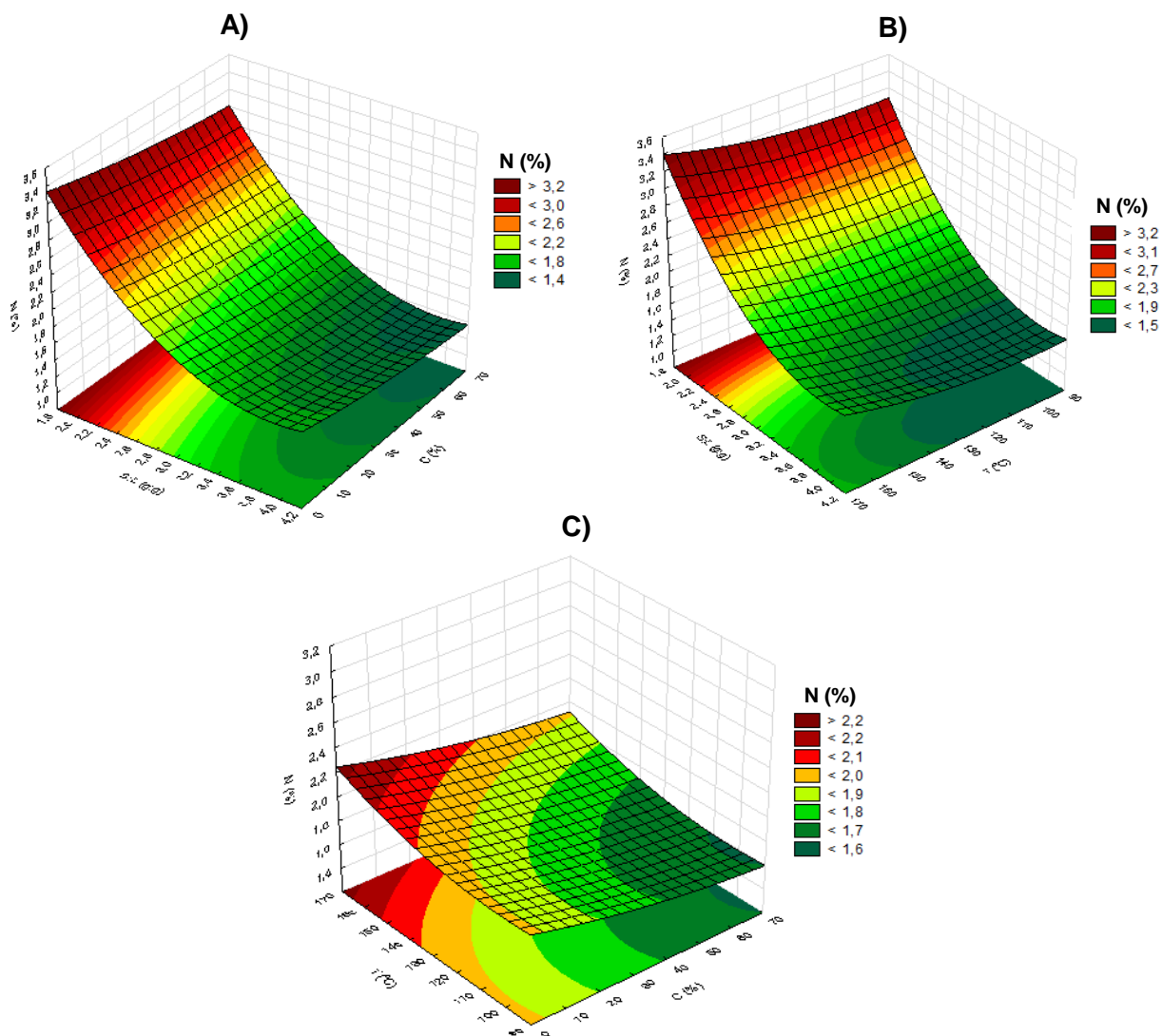
Typ strużyn	Czynnik hydrolizujący	Warunki procesu			N (%)
		C (%)	S:L (g:g)	T (°C)	
S	KOH	10	1:2	100	-
		30	1:2		2,90±0,29
	H ₂ SO ₄	10	1:2		3,69±0,37
		30	1:2		3,35±0,34
	H ₃ PO ₄	10	1:4		-
		30	1:2		-
	mieszanina kwasów*		1:3		3,18±0,32
S _{Cr}	KOH	10	1:1	100	4,48±0,45
		30	1:1		5,07±0,51
	H ₂ SO ₄	10	1:1		6,21±0,62
		30	1:1		5,46±0,55
	H ₃ PO ₄	10	1:1		-
		30	1:1		5,54±0,55
	mieszanina kwasów*		1:1		5,49±0,55

* 35% kwas fosforowy (V), 7% kwas fumarowy, 5% kwas szczawiowy oraz 5% kwas cytrynowy

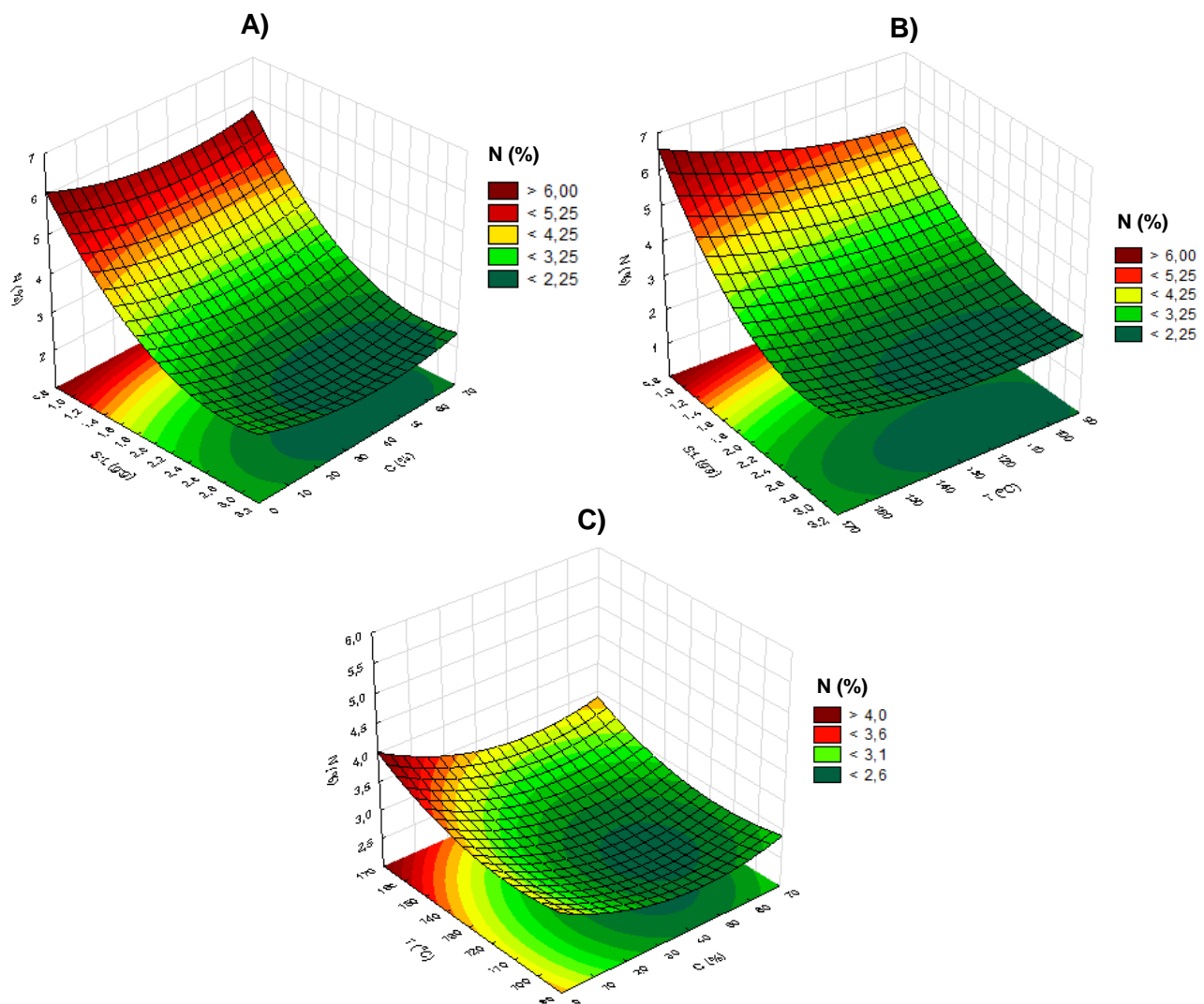
5.2.2. Optymalizacja warunków hydrolizy

Metodologia powierzchni odpowiedzi (RSM) jest często stosowana do modelowania i analizy procesów, w tym przetwarzania odpadów garbarskich. Optymalizacja RSM okazała się pomocną metodą do wyznaczenia warunków procesowych mających na celu wytworzenie wartościowych produktów z odpadów garbarskich, np. w oczyszczaniu ścieków garbarskich metodą adsorpcji [125], produkcji biodiesla z odpadów stałych [122], czy odzysku chromu podczas hydrolizy [126].

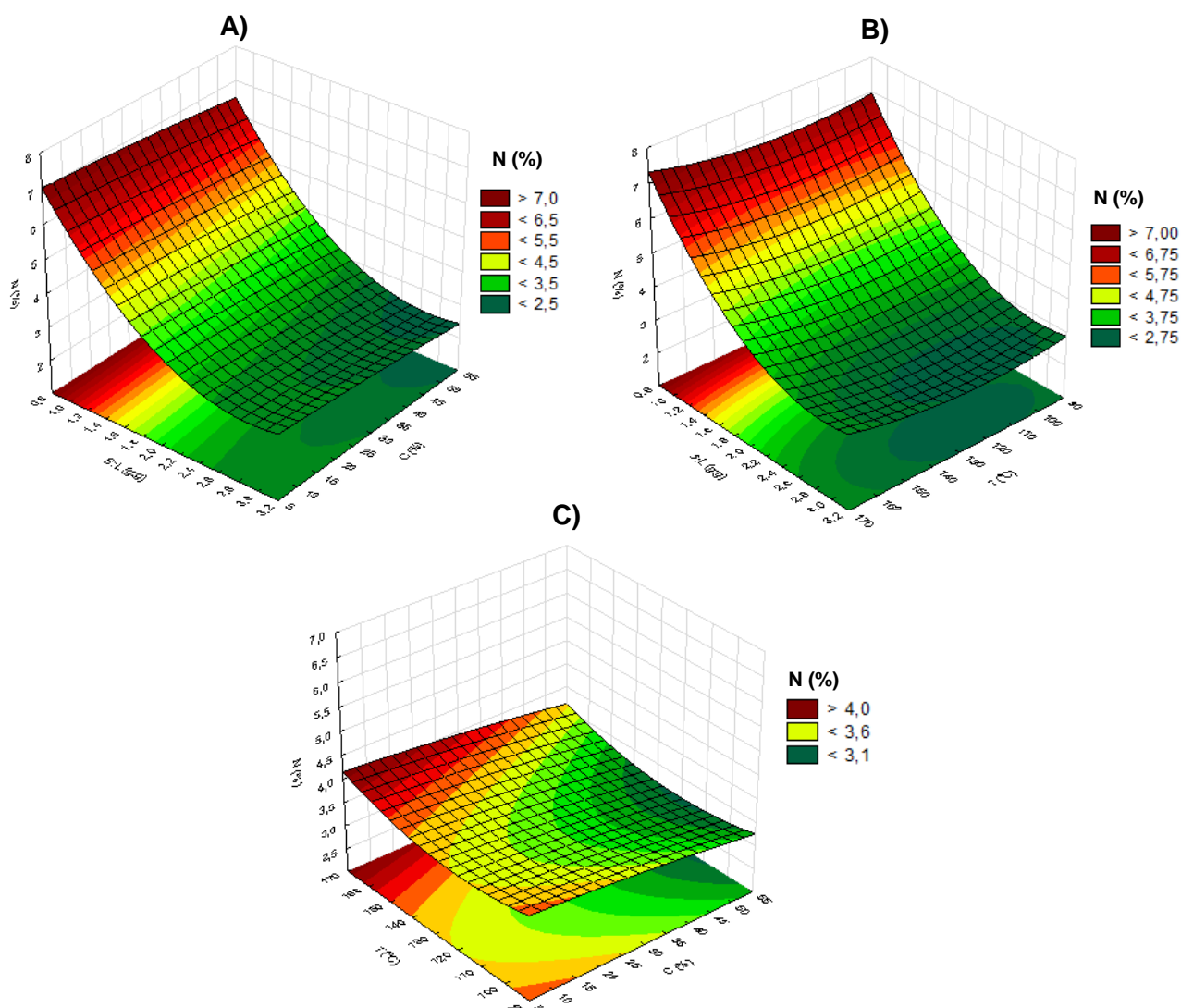
Kluczowym elementem optymalizacji RSM jest dobór zmiennych niezależnych. Na podstawie wyników wstępnych badań (Rozdział 5.2.1), wybrano zakres stosunków masy odpadów do masy czynnika hydrolizującego (S:L) - dla strużyn S od 1:2 do 1:4, a dla S_{Cr} od 1:1 do 1:3. Wydajność hydrolizy jest ściśle związana z temperaturą. Im wyższa temperatura, tym większa wydajność procesu, jednak powyżej 185°C część aminokwasów ulega rozkładowi [127]. Ze względu na stosowanie silnych chemikaliów (H_2SO_4 , KOH) przyjęto zakres temperatur od 100 do 160°C. Do hydrolizy kwasowej dla obu rodzajów strużyn wykorzystano roztwory H_2SO_4 o stężeniach od 10 do 60%. Maksymalne stężenie roztworu KOH do hydrolizy strużyn S_{Cr} wyniosło ok. 53% (z uwagi na ograniczoną rozpuszczalność w wodzie). Wykresy 3D przedstawiające wpływ poszczególnych parametrów (S:L, C, T) na stężenie azotu w hydrolizatach ze strużyn S i S_{Cr} przedstawiono na Rysunkach 6-8.



Rysunek 6. Wykresy 3D interakcji poszczególnych parametrów procesowych (S:L, C, T) na stężenie azotu w hydrolizatach ze strużyn S w obecności kwasu siarkowego(VI)



Rysunek 7. Wykresy 3D interakcji poszczególnych parametrów procesowych (S:L, C, T) na stężenie azotu w hydrolizatach ze strużyn Sc_r w obecności kwasu siarkowego(VI)



Rysunek 8. Wykresy 3D interakcji poszczególnych parametrów procesowych (S:L, C, T) na stężenie azotu w hydrolizatach ze strużyn S_{Cr} w obecności wodorotlenku potasu

Z optymalizacji RSM wynika, że najwyższe stężenie azotu (ok. 6,80%) można uzyskać w hydrolizacie ze strużyn S_{Cr} , kiedy proces prowadzi się w temperaturze 160°C z użyciem 10% roztworu KOH w stosunku 1:1. Natomiast w przypadku strużyn S, optymalne warunki (10% H_2SO_4 w stosunku 1:2 w temperaturze 160°C) pozwolą na otrzymanie 3,16% azotu w hydrolizacie (Tabela 21). Literatura podaje, że najlepsze wyniki hydrolizy chemicznej uzyskuje się dla kwasu siarkowego(VI) w temperaturze 40°C, a dla wodorotlenku potasu w temperaturze 50°C. Rozbieżności mogą wynikać z różnic w składzie odpadów, zastosowaniu obróbki wstępnej przed hydrolizą, a także z rodzaju pożądanego produktu końcowego (kolagen lub aminokwasy) [59].

Tabela 21. *Optymalne parametry procesu hydrolizy wraz z przewidywanym stężeniem azotu*

Typ strużyn	Czynnik hydrolizujący	Optymalne warunki			Przewidywane stężenie azotu (%)
		S:L (g:g)	C (%)	T (°C)	
S	H ₂ SO ₄	1:2	10	160	3,16
S _{Cr}	H ₂ SO ₄	1:1	10	160	6,01
	KOH	1:1	10	160	6,80

Do weryfikacji modelu wykorzystano analizę wariancji (ANOVA), której celem jest dostarczenie informacji o dopasowaniu modelu do danych eksperymentalnych oraz określeniu istotności poszczególnych parametrów (gdzie: X_1 – stosunek masowy S:L, X_2 – stężenie czynnika hydrolizującego, X_3 – temperatura) na odpowiedź układu, czyli stężenie azotu w hydrolizatach (Y) [128]. Współczynnik R^2 jest powszechnie znaną miarą dopasowania wartości przewidywanych do rzeczywistych – im wartość jest bliższa 1, tym lepsze dopasowanie [129]. Uzyskane wartości R^2 dla wszystkich modeli procesu hydrolizy są do siebie zbliżone: 0,994 dla kwasowej hydrolizy strużyn S (Tabela 22), 0,990 dla alkalicznej hydrolizy strużyn S_{Cr} (Tabela 23) oraz 0,989 dla kwasowej hydrolizy strużyn S_{Cr} (Tabela 23).

Tabela 22. *Wyniki analizy wariancji – hydroliza strużyn S z kwasem siarkowym(VI)*

	Suma kwadratów (SS)	Średni kwadrat (MS)	Stopnie swobody (df)	Wartość F	Wartość p
<i>Regresja</i>	4,49	0,499	9,00	13,5	0,0067
<i>Reszta</i>	0,0217	0,00430	5,00	-	-
<i>Ogółem</i>	4,51	-	14,0	-	-
R^2	0,994	-	-	-	-
Czynnik	β	t	P (>95%)	Istotność	
Stała	1,76	574	0,000	+	
X_1	-0,683	-145	0,000	+	
X_2	-0,118	-57,9	0,000	+	
X_3	0,117	-22,0	0,002	+	
X_1X_2	0,0112	-3,75	0,065	-	
X_1X_3	-0,0584	25,9	0,002	+	
X_2X_3	0,0230	-9,48	0,001	+	
X_1^2	0,377	1,80	0,214	-	
X_2^2	0,0244	-3,94	0,059	-	
X_3^2	0,0617	-10,7	0,009	+	

Tabela 23. Wyniki analizy wariancji – hydroliza strużyn S_{Cr} z wodorotlenkiem potasu

	Suma kwadratów (SS)	Średni kwadrat (MS)	Stopnie swobody (df)	Wartość F	Wartość p
<i>Regresja</i>	27,1	3,01	9,00	42,9	0,0045
<i>Reszta</i>	0,284	0,0568	5,00		
<i>Ogółem</i>	27,4	-	14,0	-	-
R^2	0,990	-	-	-	-
Czynnik	β	t	P (>95%)	Istotność	
Stała	3,39	61,8	0,000	+	
X_1	-1,69	-19,5	0,003	+	
X_2	-0,232	-7,88	0,016	+	
X_3	0,139	-2,20	0,009	+	
X_1X_2	0,0655	0,304	0,790	-	
X_1X_3	-0,0393	1,34	0,003	+	
X_2X_3	-0,126	-1,59	0,004	+	
X_1^2	0,951	0,566	0,628	-	
X_2^2	-0,0366	-0,435	0,705	-	
X_3^2	0,191	-1,54	0,040	+	

Tabela 24. Wyniki analizy wariancji – hydroliza strużyn S_{Cr} z kwasem siarkowym(VI)

	Suma kwadratów (SS)	Średni kwadrat (MS)	Stopnie swobody (df)	Wartość F	Wartość p
<i>Regresja</i>	18,4	2,0403	9,00	51,3	0,0001
<i>Reszta</i>	0,112	0,0224	5,00	-	-
<i>Ogółem</i>	18,4	-	14,0	-	-
R^2	0,989	-	-	-	-
Czynnik	β	t	P (>95%)	Istotność	
Stała	2,64	82,7	0,000	+	
X_1	-1,36	-25,6	0,001	+	
X_2	-0,144	-10,5	0,009	+	
X_3	0,283	-2,38	0,008	+	
X_1X_2	0,162	-2,89	0,101	-	
X_1X_3	-0,186	5,70	0,003	+	
X_2X_3	-0,0189	-2,57	0,001	+	
X_1^2	0,791	2,25	0,153	-	
X_2^2	0,217	0,76	0,526	-	
X_3^2	0,194	-0,93	0,004	+	

Wysokie dopasowanie modelu do danych empirycznych potwierdzają również niskie wartości sum kwadratów (ang. *sum of squares* – SS) oraz niskie wartości średniego kwadratu (ang. *mean square* – MS). Uzyskane wysokie wartości F dla testu Fishera i niskie wartości liczby prawdopodobieństwa ($p < 0,05$) świadczą o istotności statystycznej modelu, który ogólnie ma postać wielomianu drugiego stopnia (Równanie 2):

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{13} X_1 X_3 + \beta_{23} X_2 X_3 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{33} X_3^2 \quad (2)$$

Jednakże, po eliminacji parametrów nieistotnych statystycznie (dla których $p > 0,05$), stężenie azotu w kwasowym hydrolizacie strużyn S (Równanie 3), a także w alkalicznym (Równanie 4) i kwasowym (Równanie 5) hydrolizacie strużyn S_{Cr} można przedstawić jako następujące funkcje:

$$Y_{S(H_2SO_4)} = 1,76 - 0,683X_1 - 0,118X_2 + 0,117X_3 - 0,0584X_1X_3 + 0,0230X_2X_3 + 0,0617X_3^2 \quad (3)$$

$$Y_{S_{Cr}(KOH)} = 3,39 - 1,69X_1 - 0,232X_2 + 0,139X_3 - 0,03934X_1X_3 - 0,126X_2X_3 + 0,191X_3^2 \quad (4)$$

$$Y_{S_{Cr}(H_2SO_4)} = 2,64 - 1,36X_1 - 0,144X_2 + 0,117X_3 - 0,186X_1X_3 - 0,0189X_2X_3 + 0,194X_3^2 \quad (5)$$

Znaki plus/minus w równaniach świadczą o wpływie poszczególnych parametrów na odpowiedzi układów [130]. Stosunek S:L (X_1) oraz stężenie czynnika hydrolizującego (X_2) oddziałują antagonistycznie na stężenie azotu we wszystkich rodzajach hydrolizatów. Z kolei, temperatura (X_3) wpływa synergicznie na wydajność procesu – im wyższa, tym więcej azotu w hydrolizatach.

Wyniki optymalizacji RSM zweryfikowano w skali laboratoryjnej – odpady garbarskie poddano hydrolizie w optymalnych warunkach (Tabela 25). Najwięcej azotu (6,59%) uzyskano podczas hydrolizy alkalicznej strużyn S_{Cr} . Z kolei w hydrolizatach kwasowych z odpadów S i S_{Cr} stężenie azotu wyniosło odpowiednio 4,08% i 5,76%. Z uwagi na początkową wysoką zawartość chromu w strużynach S_{Cr} i konieczność monitorowania jego poziomu, zbadano także stężenie chromu w hydrolizatach. Stężenia Cr w kwaśnym i alkalicznym hydrolizacie ze strużyn S_{Cr} wyniosły odpowiednio ok. 0,81% i 0,95%. Z związku z tym, przeprowadzono dodatkowy eksperyment – wykonano hydrolizę strużyn S_{Cr} z użyciem mieszaniny kwasu siarkowego(VI) i fosforowego(V) w stosunku 1:1. Proces prowadzono w warunkach optymalnych wyznaczonych dla hydrolizy strużyn w obecności wyłącznie H_2SO_4 . Stężenie chromu w otrzymanym hydrolizacie było nieco niższe (0,81%) niż w hydrolizacie z samym kwasem siarkowym(VI), ale nieoczekiwanie okazało się, że stężenie azotu było wyższe (6,41%). Z tego względu, do produkcji nawozów

wybrano dwa hydrolizaty ze strużyn S_{Cr} z użyciem KOH oraz mieszaniny kwasów H₂SO₄ i H₃PO₄ oraz hydrolizat kwasowy ze strużyn S (o niskim stężeniu Cr: 15 mg/kg).

Tabela 25. Weryfikacja optymalnych warunków hydrolizy strużyn w skali laboratoryjnej

Typ strużyn	Czynnik hydrolizujący	N (%)	Cr (mg/kg)
S	H ₂ SO ₄	4,08±0,41	15±2
S _{Cr}	H ₂ SO ₄	5,76±0,58	8121±1218
	KOH	6,59±0,66	9483±1422
	H ₂ SO ₄ i H ₃ PO ₄ (w stosunku masowym 1:1)	6,41±0,64	8057±1229

5.2.3. Identyfikacja aminokwasów obecnych w hydrolizatach

Produkty nawozowe bogate w aminokwasy zwiększają aktywność enzymów roślinnych, przyspieszając wzrost roślin. Wzmacniają także odporność roślin na warunki stresowe (susza, mróz, zasolenie gleby czy choroby). Aminokwasy odpowiadają też za lepszą przepuszczalność ścian komórkowych dla innych składników pokarmowych, dzięki czemu roślina jest „lepiej odżywiona” [9].

Do analizy aminokwasów wytypowano dwa hydrolizaty ze strużyn S_{Cr} z użyciem KOH oraz mieszaniny kwasów H₂SO₄ i H₃PO₄ oraz hydrolizat kwaśny ze strużyn S. We wszystkich badanych hydrolizatach, największe stężenia odnotowano dla glicyny (prekursor chlorofilu i czynnik chelatujący), alaniny (odporność na niskie temperatury) i proliny (żywołność i płodność pyłku). Szczegółowy skład wykrytych aminokwasów oraz ich rolę w odżywianiu roślin przedstawiono w Tabeli 26. Najwięcej aminokwasów (sumarycznie ok. 6,7%) posiada hydrolizat alkaliczny ze strużyn S_{Cr}, ale ma on uboższy skład w porównaniu do pozostałych (nie wykryto asparaginy oraz glutaminy). Niższe stężenia aminokwasów w pozostałych hydrolizatach może wskazywać na obecność peptydów, a tym samym na częściową hydrolizę białka do aminokwasów. Stężenie aminokwasów w hydrolizatach kwasowych strużyn S i S_{Cr} wynoszą odpowiednio około 1,3% i 1,6%.

Tabela 26. Profil aminokwasowy hydrolizatów ze strużyn garbarskich

Aminokwasy	Kwasowy hydrolizat ze strużyn S	Kwasowy hydrolizat ze strużyn S _{Cr}	Alkaliczny hydrolizat ze strużyn S _{Cr}	Funkcje w roślinie
	Stężenie aminokwasów (mg/l)			
Alanina	1597±240	1606±241	7196±1079	Odporność na zimno [131]
Arginina	1284±193	1531±230	1449±217	Magazynowanie i dystrybucja azotu w roślinach [132]
Asparagina	857±129	990±149	-	Prekursor do biosyntezy aminokwasów i metabolitów [133]
Kwas asparaginowy	449±67	407±61	2699±405	Stymulacja kiełkowania [134]
Cysteina	798±120	1040±156	621±93	Czynnik chelatujący [135]
Glutamina	555±83	661±99	-	Asymilacja azotu [136]
Kwas glutaminowy	343±51	383±57	3221±483	Wspomaga adaptację roślin do warunków stresowych [137]
Glicyna	2114±317	2116±317	22240±3336	Prekursor chlorofilu [138]
Histydyna	201±30	202±30	1196±179	Czynnik chelatujący [139]
Izoleucyna	119±18	146±22	186±28	Przeciwdziałanie inhibicji waliny i pobudzanie wzrostu roślin [140]
Leucyna	230±35	317±48	1147±172	Biosynteza białek [141]
Lizyna	50,0±7,5	81,7±12,3	1703±255	Czynnik chelatujący [142]
Metionina	311±47	459±69	709±106	Stymulacja kiełkowania [143]
Fenylalanina	444±67	517±78	1021±153	Prekursor tworzenia ligniny i drewnienie tkanek [144]
Prolina	992±149	947±142	10315±1547	Żywotność i płodność pyłku kwiatowego [145]
Seryna	255±38	296±44	2601±390	Regulacja gospodarki wodnej [146]
Treonina	783±117	2147±322	9618±1143	Stymulacja kiełkowania [147]
Tyrozyna	760±114	1033±155	938±141	Dawca elektronów w fotosyntezie [148]
Walina	708±106	823±123	561±84	Prekursor auksyn [149]
SUMA:	12849	15704	67422	

5.3. Formulacje nawozowe

Z powodzeniem wyprodukowano nawozy na bazie hydrolizatów ze strużyn garbarskich. W procesie granulacji jako substancje wiążące wykorzystano popioły z biologicznej oczyszczalni ścieków (P1) oraz ze spalania biomasy z elektrociepłowni (P2), które różnią się składem (Tabela 27). Popioły są alternatywnym źródłem cennych składników nawozowych, w tym azotu (ok. 0,9% dla P1 i P2), fosforu (10,1% dla P1), potasu (1,79% dla P2) czy mikroelementów (np. odpowiednio 0,1% Cu, 6,8% Fe, 0,4% Zn dla popiołu P1 lub 1,2% Fe i 0,2% Mn dla popiołu P2).

Tabela 27. Skład popiołów z biologicznej oczyszczalni ścieków (P1) oraz ze spalania biomasy z elektrociepłowni (P2)

		P1	P2
Makroelementy (%)	N	0,94±0,09	0,91±0,09
	P	10,1±1,5	0,24±0,04
	K	1,30±0,20	1,79±0,27
	C	0,11±0,02	2,01±0,30
	Ca	13,70±2,01	13,50±2,03
	Mg	2,75±0,41	0,45±0,07
	S	8,29±1,24	0,31±0,05
Mikroelementy (mg/kg)	Cu	1010±151	80±12
	Fe	67500±10125	12000±1800
	Mn	879±132	1950±293
	Se	70±11	43±6
	Zn	3920±588	372±55,8
Metale toksyczne (mg/kg)	As	49±7	32±5
	Cd	1,8±0,3	6,5±1,0
	Cr	113±17	23±4
	Ni	62±9	16±3
	Pb	104±16	60±9
Inne (mg/kg)	Al	25600±3840	13500±2025

Popioły wykazują właściwości alkalizujące, dlatego dodanie ich do hydrolizatów kwasowych pozwala na uzyskanie granulatu o odpowiednim pH, bezpiecznym dla gleby i roślin. Wykorzystanie tych odpadów jako zamienników tradycyjnych związków granulotwórczych niesie za sobą wiele korzyści, w szczególności obniżenie kosztów produkcji nawozów [26].

Skład pięciu formułacji nawozowych wytworzonych z hydrolizatów i popiołów przedstawiono w Tabeli 28. Zawartość azotu w granulach waha się od 1,04 do 1,90%.

Nawozy G1 i G4 charakteryzują się wysoką zawartością fosforu pochodzącego z popiołu P1 (19,80% i 20,40% P₂O₅ odpowiednio dla G1 i G2). W granulacie G4 uzyskano najwyższe zawartości NPK, które są podstawowymi i niezbędnymi składnikami pokarmowymi. Mikroelementy, mimo mniejszego zapotrzebowania, są również niezbędne w fizjologii roślin, a ich niedobór może hamować plonowanie. Żelazo, które odpowiada za syntezę chlorofilu, jest obecne w granulach w dużych ilościach (około 3,7% w G1 i G4 oraz około 1,2% w pozostałych preparatach), co może być toksyczne dla roślin. Nawozy G1-G5 zawierają również cynk (ok. 0,2% dla G1 i G4), mangan (najwięcej na poziomie 0,1% dla G2 i G3) oraz miedź (ok. 0,08% dla G4 i 0,07% dla G1). Obecność Zn, Mn lub Cu w roślinach wspomaga syntezę hormonów regulujących wzrost łodyg, chroni przed stresem oksydacyjnym i podtrzymuje procesy metaboliczne komórek [150].

Tabela 28. Skład nawozów na bazie hydrolizatów ze strużyn i popiołów

		G1	G2	G3	G4	G5
Makroelementy (%)	N	1,77±0,18	1,90±0,19	1,21±0,12	1,46±0,15	1,04±0,10
	P ₂ O ₅	19,80±3,00	2,90±0,44	1,10±0,17	20,40±3,10	0,55±0,08
	K ₂ O	1,30±0,19	1,19±0,18	1,08±0,16	2,45±0,37	0,44±0,07
	C	5,03±0,75	6,45±0,97	4,77±0,71	4,52±0,68	4,85±0,73
	SO ₃	4,60±0,69	3,98±0,60	3,41±0,51	3,03±0,45	2,43±0,37
	CaO	10,10±1,50	9,07±1,36	8,80±1,32	10,30±1,60	11,30±1,70
	MgO	3,20±0,48	0,50±0,08	0,51±0,08	3,37±0,50	0,60±0,09
Mikroelementy (mg/kg)	Cu	774±116	71±11	55±8	801±120	67±10
	Fe	37189±5580	12027±1804	11986±1798	37821±5673	12455±1868
	Mn	542±81	1120±168	1131±170	552±83	1313±197
	Mo	2,5±0,4	<LOD	<LOD	5,9±0,9	<LOD
	Zn	1978±297	210±31	192±29	2065±310	235±35
Toksyczne metale (mg/kg)	As	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
	Ba	452±68	139±21	144±22	462±69	163±24
	Cd	<LOD	1,9±0,3	2,7±0,4	<LOD	4,4±0,7
	Cr	79±12	2933±440	827±124	911±137	736±110
	Ni	52±8	13±2	13±2	57±9	14±2
	Pb	57±9	29±4	34±5	52±8	30±5
Inne (mg/kg)	Al	34446±5167	5089±763	6666±1000	34479±5172	6936±1040
	Co	13±2	4,3±0,7	2,2±0,3	12±2	3,9±0,6
	Se	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD

*<LOD – poniżej limitu detekcji: Mo<1,9 mg/kg, As<6,6 mg/kg, Cd<0,18mg/kg, Se<1,4 mg/kg

Chrom, jako główne źródło zanieczyszczeń w przemyśle skórzanym, musi być monitorowany podczas przekształcania odpadów w produkty użyteczne i wprowadzania ich na rynek. Zgodnie z Rozporządzeniem UE w sprawie zasad udostępniania na rynku

produktów nawozowych (2019/1009/UE), zawartość chromu(VI) w nawozach organiczno-mineralnych nie może przekraczać 2 mg/kg s. m. [113]. Aby sprawdzić, czy nawozy z odpadów garbarskich spełniają wymagania jakościowe UE, przeprowadzono analizę specyficzną chromu obecnego w granulach (Tabela 29). Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że dopuszczalny poziom Cr(VI) osiągnięto tylko w granulacie G1 (0,0055 mg/kg) i G3 (0,94 mg/kg). Najwięcej Cr(VI) zawierał granulak G4 (54 mg/kg). Poza nawozami organiczno-mineralnymi, rozporządzenie UE definiuje biostymulator jako produkt charakteryzujący się efektywnym wykorzystaniem składników pokarmowych lub tolerancją na stres abiotyczny, który ma za zadanie stymulować procesy odżywcze roślin. Ze względu na obecność aminokwasów i ich szerokie spektrum działania na rośliny, wyprodukowane granulaty można zaliczyć do biostymulatorów. Dla tego typu produktów zanieczyszczenie w postaci Cr(VI) również nie może przekraczać 2 mg/kg, co wyklucza potencjalne wprowadzenie na rynek granulaków G2, G4 i G5. Wymagania jakościowe stawiane przez UE mają na celu ochronę ludzi i środowiska przed toksycznymi zanieczyszczeniami, dlatego należy dążyć do obniżenia zawartości toksycznego Cr(VI) w produktach nawozowych.

Tabela 29. Wyniki analizy specyficjnej chromu w nawozach z odpadów garbarskich

	G1	G2	G3	G4	G5
Cr_{całkowity} (mg/kg)	79±12	2933±440	827±124	911±137	736±110
Cr(VI) (mg/kg)	0,0055±0,0008	4,2±0,6	0,94±0,14	54±8	11±2

5.4. Testy kiełkowania – wstępne badania użyteczności wytworzonych nawozów

Testy kiełkowania są stosowane do oceny fitotoksyczności i doboru optymalnej dawki produktów nawozowych [115]. Do badań wykorzystano formułacje G1 i G3, a pozostałe (G2, G4 i G5) zostały odrzucone z powodu wysokiej zawartości Cr(VI). Dawkę nawozu w uprawie ogórka ustalono uwzględniając 100% zapotrzebowanie na azot (140 kg/ha). Kontrolę stanowiła grupa podlewana tylko wodą, a grupę referencyjną ("RF") nawożono produktem handlowym (Yara Hydrocote).

Wyniki badań aplikacyjnych dla formułacji G1 przedstawiono w Tabeli 30 oraz w Załączniku 1. Najwyższy plon uzyskano dla 50% dawki G1 (14,6 g), który był nieco mniejszy niż plon grupy nawożonej produktem komercyjnym (15,8 g). Parametry biometryczne kiełków ogórka, takie jak długość łodygi i powierzchnia części podziemnej,

były natomiast wyższe niż w grupie referencyjnej (odpowiednio o 29% dłuższa łodyga i 39% większa powierzchnia korzenia). Wszystkie zastosowane dawki G1 (aż do 100% zapotrzebowania na azot) przyczyniły się do zwiększenia zawartości chlorofilu w ogórku. Nawet w grupie nawożonej najmniejszą ilości preparatu (G1/1), zawartość chlorofilu była o 8% wyższa niż w przypadku grupy RF i wyniosła 543 mg/m².

Większe plony uzyskano przy zastosowaniu G3 niż G1 w stosunku do grupy referencyjnej. Dla 50% dawki G3 uzyskano o 13% więcej kiełków w porównaniu do grupy nawożonej produktem handlowym (świeża masa 17,8 g dla G3/50, a dla RF 15,8 g). Kiełki w grupie G3/50 miały dłuższe korzenie (różnica 53%), a ich powierzchnia była ponad dwukrotnie większa niż w grupie RF (Tabela 31 oraz Załącznik 2).

Tabela 30. Parametry wzrostu ogórka – testy kiełkowania (nawóz G1)

Grupa	Zawartość chlorofilu (mg/m ²)	Długość łodygi (cm)	Długość korzeni (cm)	Powierzchnia korzeni (cm ²)	Objętość korzeni (cm ³)	Świeża masa (g)
G1/1	543±31	2,13±0,17 ^{a,b,c,d,e}	47,5±7,5 ^{a,b,c,d,e}	6,96±1,14 ^{a,b,c,d}	0,0815±0,0160 ^{a,b,c}	10,3721
G1/5	551±36	2,72±0,18 ^{f,g,h,i,j,k,l}	42,5±8,6 ^{f,g,h,i}	6,82±1,50 ^{e,f,g,h}	0,0876±0,0231 ^{d,e,f}	13,0381
G1/10	548±63	3,71±0,37 ^{a,f,m,n,o,p,r}	37,1±12,0 ^{j,k,l,m}	5,94±2,14 ^{i,j,k,l}	0,0769±0,0317 ^{g,h,i}	13,2605
G1/20	578±48	4,89±0,49 ^{b,g,m,s,t,u}	32,3±9,0 ^{a,n,o,p,r,s}	5,77±1,55 ^{m,n,o,p}	0,0844±0,0292 ^{j,k,l}	13,3652
G1/50	595±68 ^{a,b}	5,80±1,13 ^{c,h,n,s,w,x,y}	19,7±8,8 ^{b,f,j,n,t,u}	3,34±1,06 ^{a,e,i,m,r,s}	0,0470±0,0125 ^{a,d,g,j}	14,566
G1/100	550±47	4,40±1,04 ^{d,i,w,z,A}	13,2±7,4 ^{c,g,k,o,w,x}	3,08±1,33 ^{b,f,j,n,t,u}	0,0609±0,0277 ^{m,n}	12,9802
G1/200	497±96 ^a	1,67±0,20 ^{j,o,t,x,z,B}	1,94±1,19 ^{d,h,l,p,t,w,y,z}	0,643±0,333 ^{c,g,k,o,r,t,w,x}	0,0182±0,0092 ^{b,e,h,k,m,o}	5,0185
W	534±68	1,82±0,22 ^{k,p,u,y,A,C}	47,9±14,4 ^{r,u,x,y,A}	6,66±2,41 ^{s,u,w,y}	0,0751±0,0353 ^{o,p}	8,2630
RF	501±47 ^b	5,03±0,26 ^{e,l,r,B,C}	15,2±8,0 ^{e,i,m,s,z,A}	2,41±1,02 ^{d,h,l,p,x,y}	0,0320±0,0134 ^{c,f,i,l,n,p}	15,7583

a,b,c... - wyniki oznaczone tą samą literą różnią się istotnie statystycznie - test Tukey'a (p<0,05, porównanie w pionie)

Tabela 31. Parametry wzrostu ogórka – testy kiełkowania (nawóz G3)

Grupa	Zawartość chlorofilu (mg/m ²)	Długość łodygi (cm)	Długość korzeni (cm)	Powierzchnia korzeni (cm ²)	Objętość korzeni (cm ³)	Świeża masa (g)
G3/1	575±51 ^a	1,57±0,13 ^{a,b,c,d,e}	46,2±7,7 ^{a,b,c,d}	7,47±1,07 ^{a,b,c}	0,0973±0,0200 ^{a,b}	10,7266
G3/5	595±29 ^{b,c}	1,79±0,32 ^{f,g,h}	36,6±5,1 ^{e,f,g,h}	6,15±1,10 ^{d,e}	0,0831±0,0214 ^c	13,1334
G3/10	581±42 ^{d,e}	2,41±0,28 ^{a,i,j,k}	37,0±6,7 ^{i,j,k}	6,09±1,20 ^{f,g}	0,0809±0,0223 ^d	13,7605
G3/20	576±44 ^f	3,66±0,57 ^{b,f,i,l,m,n,o}	35,1±12,6 ^{a,l,m,n,o}	5,98±1,99 ^{h,i}	0,0821±0,0284 ^e	14,3704
G3/50	580±52 ^g	5,25±1,11 ^{c,g,j,l,p,r}	23,3±6,6 ^{b,e,i,l,p,r}	5,10±1,51 ^{a,j,k}	0,0915±0,0360 ^f	17,8390
G3/100	289±81 ^{a,b,d,f,g,h,i}	2,55±0,85 ^{d,m,p,s}	10,1±2,9 ^{c,f,j,m,p,s}	2,66±0,74 ^{b,d,f,h,j,l}	0,0573±0,0205 ^a	7,5127
W	534±68 ^h	1,82±0,22 ^{n,r,t}	47,9±14,4 ^{g,n,r,s,t}	6,66±2,41 ^{l,m}	0,0751±0,0353 ^g	8,2630
RF	501±47 ^{c,e,i}	5,03±0,26 ^{e,h,k,o,s,t}	15,2±7,95 ^{d,h,k,o,t}	2,41±1,02 ^{c,e,g,i,k,m}	0,0320±0,0134 ^{b,c,d,e,f,g}	15,7583

a,b,c... - wyniki oznaczone tą samą literą różnią się istotnie statystycznie - test Tukey'a ($p < 0,05$, porównanie w pionie)

Wyniki analiz składu kiełków wskazują na wysoki transfer makro- (NPK) i mikroelementów (Cu, Fe, Mn, Zn) z badanych formułacji nawozowych do rośliny (Tabela 32). Przyszłe zastosowanie tych preparatów ma potencjał w biofortyfikacji żywności w składniki odżywcze, co może zmniejszyć problem „ukrytego głodu”, spowodowanego niedoborami mikroelementów [151]. Zawartość chromu całkowitego w suchej masie kiełków wahała się od 7,9 do 25 mg/kg dla grupy nawożonej G1, a dla grupy G3 wyniosła od 74 do 508 mg/kg. W literaturze istnieją jednak badania sugerujące, że chrom jest ważnym składnikiem odżywczym biorącym udział w metabolizmie lipidów lub insuliny, a jego suplementacja może wspomagać leczenie cukrzycy typu 2, hiperlipidemii, insulinooporności, a nawet depresji [152–156].

Testy na roślinach wstępnie potwierdziły stymulujące działanie aminokwasów. Więcej chlorofilu w roślinach, dłuższe łodygi czy bardziej rozwinięta powierzchnia systemu korzeniowego to efekt stymulującego działania aminokwasów, a w szczególności glicyny, proliny czy alaniny, których było najwięcej w otrzymanych hydrolizatach ze strużyn garbarskich.

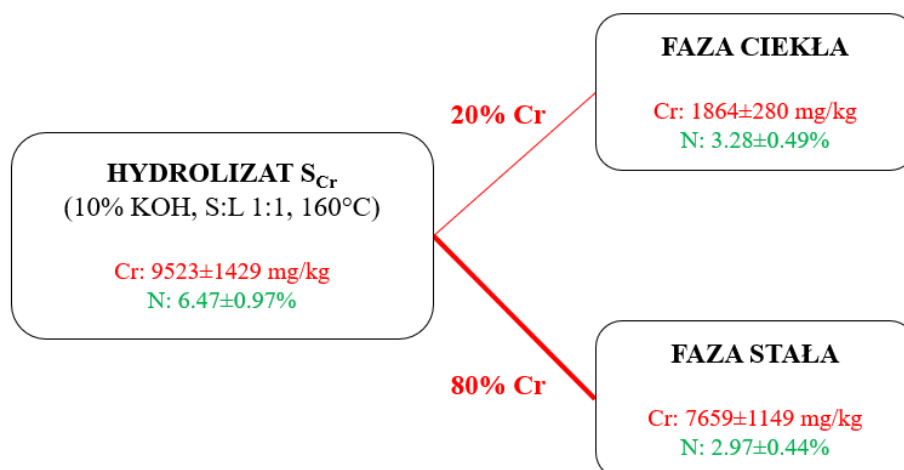
Tabela 32. Zawartość wybranych makro- i mikroelementów oraz pierwiastków toksycznych w kielkach ogórka (w przeliczeniu na suchą masę)

Grupa	Makroelementy (%)						Mikroelementy (mg/kg)				Metale toksyczne (mg/kg)			
	N	P	K	S	Ca	Mg	Cu	Fe	Mn	Zn	As	Cd	Cr	Pb
G1/1	9,44±0,94	3,38±0,51	2,45±0,37	1,22±0,18	1,94±0,29	1,66±0,25	123±18	2510±377	175±26	554±83	<LOD	<LOD	7,9±1,2	<LOD
G1/5	8,69±0,87	4,18±0,63	2,11±0,32	2,43±0,36	2,93±0,44	2,72±0,41	145±22	3611±542	300±45	839±126	<LOD	<LOD	15±2	<LOD
G1/10	8,76±0,88	4,52±0,68	2,22±0,33	3,43±0,51	3,12±0,47	3,14±0,47	206±31	5522±828	325±49	759±114	<LOD	<LOD	17±3	0,094±0,014
G1/20	8,91±0,89	4,85±0,73	2,49±0,37	3,96±0,59	3,20±0,48	3,19±0,48	264±40	6750±1013	407±61	751±113	<LOD	<LOD	20±3	2,0±0,3
G1/50	10,30±1,03	3,87±0,58	3,45±0,52	3,87±0,58	2,76±0,41	1,90±0,28	315±47	5531±830	299±45	591±89	<LOD	<LOD	29±4	4,8±0,7
G1/100	10,70±1,07	3,50±0,53	2,86±0,43	4,02±0,60	2,29±0,34	1,95±0,29	359±54	4841±726	248±37	511±77	<LOD	<LOD	16±3	29±4
G1/200	10,80±1,08	4,10±0,62	1,43±0,21	3,66±0,55	3,66±0,55	3,07±0,46	511±77	5287±793	386±58	567±85	<LOD	<LOD	25±4	44±7
G3/1	8,20±0,82	2,30±0,35	2,12±0,32	1,07±0,16	2,27±0,34	1,22±0,18	81±12	1016±152	218±33	335±50	<LOD	5,4±0,8	74±11	<LOD
G3/5	8,01±0,80	2,38±0,36	2,43±0,36	2,11±0,32	4,10±0,62	1,51±0,23	99±15	778±117	273±41	259±39	<LOD	4,0±0,6	105±16	<LOD
G3/10	8,19±0,82	2,20±0,33	2,71±0,41	2,47±0,37	4,54±0,68	1,60±0,24	70±11	1826±274	424±64	272±41	<LOD	3,7±0,6	203±30	<LOD
G3/20	8,80±0,88	2,04±0,31	3,28±0,49	2,92±0,44	4,44±0,67	1,96±0,29	90±13	1920±288	384±58	261±39	<LOD	5,2±0,8	188±28	3,0±0,5
G3/50	10,20±1,02	1,94±0,29	5,55±0,83	3,44±0,52	4,58±0,69	1,35±0,20	100±15	1391±209	929±139	238±36	<LOD	4,9±0,7	224±34	11±2
G3/100	7,05±0,71	2,25±0,34	2,85±0,43	2,49±0,37	8,14±1,22	1,33±0,20	128±19	5325±799	1101±165	390±59	<LOD	3,3±0,5	508±76	21±3

*<LOD – poniżej limitu detekcji: As<6,6 mg/kg, Cd<0,18 mg/kg, Pb<0,44 mg/kg

5.5. Wstępne próby usuwania chromu z hydrolizatu ze strużyn S_{Cr}

W założeniach badawczych technologia waloryzacji strużyn garbarskich do produkcji nawozów wieloskładnikowych miała być stosunkowo prosta, przy jak najmniejszym zużyciu surowców mineralnych i bez generowania dodatkowych odpadów, dlatego nie podejmowano prób usuwania chromu z odpadów garbarskich czy hydrolizatów. Co więcej, do granulacji wykorzystano popioły (ze elektrociepłowni i oczyszczalni ścieków), aby zminimalizować koszty produkcji nawozów i spełnić wymagania jakościowe (obniżając zawartość chromu w produkcie końcowym). Niestety, hydrolizaty ze strużyn S_{Cr} zawierają za dużo chromu, który musi być całkowicie lub częściowo usunięty, aby te odpady można było wykorzystać do produkcji nawozów. W związku z tym, alkaliczny hydrolizat ze strużyn S_{Cr} rozdzielono na frakcję stałą i ciekłą, aby zbadać, gdzie gromadzi się toksyczny chrom (Rysunek 9).



Rysunek 9. Schemat separacji alkalicznego hydrolizatu S_{Cr} na fazę stałą i ciekłą

Wyniki wskazują, że chrom gromadzi się głównie w fazie stałej (80%). Pozostałość stała po hydrolizie jest bogata w chrom i może być zawracana do kąpieli garbarskich [157]. Pozostałe 20% chromu przechodzi do filtratu, który po usunięciu Cr, mógłby stanowić płynny nawóz azotowy (3,28% N). Literatura podaje różne techniki umożliwiające oczyszczanie odpadów garbarskich z toksycznego chromu, w tym adsorpcję, strącanie chemiczne, koagulację i flokulację, metody elektrochemiczne (elektrokoagulacja, elektroflotacja, elektrotlenianie) czy procesy membranowe [42]. Badania nad usuwaniem chromu z hydrolizatów ze strużyn S_{Cr} będą kontynuowane w ramach projektu badawczego POIR.04.01.04-00-0071/20-00: „Opracowanie technologii racjonalnego zagospodarowania strużyn z przetwórstwa skór (MIZDRA 2.0)”.

II. ODZYSK MIKROELEMENTÓW Z ŻUŻLI HUTNICZYCH

5.6. Skład żużla

Żużle nieżelazne to materiały odpadowe pochodzące z wydobycia metali takich jak Cu, Mn, P, Ni, Zn czy Pb. Wiązanie żużli z cementem w celu zmniejszenia mobilności pierwiastków toksycznych zmniejsza negatywny wpływ na środowisko. Nie jest to jednak wartościowy kierunek waloryzacji, ponieważ ich potencjał jako zasobów cennych metali nie jest w pełni wykorzystany [158]. Żużel ołowiowy to głównie krzemian żelaza, stąd wysoka zawartość żelaza w badanym materiale (20,90%) (Tabela 33). Odpady hutnicze są materiałami niejednorodnymi, a ich zmienność składu jest uwarunkowana zawartością wydobytej rudy oraz warunkami procesu metalurgicznego (również rodzajem pieca) [159].

Szacuje się, że jedynie 3% żużli jest obecnie waloryzowanych na cele nawozowe [80]. Może to być spowodowane obecnością metali toksycznych, takich jak As i Pb. W analizowanym odpadzie hutniczym jest znacznie więcej ołowiu (6,42%) niż arsenu (0,82%). Rozwiązaniem może być selektywne ługowanie w celu uzyskania cennych jonów metali, takich jak Cu(II), Fe(II) i Zn(II), przy jednoczesnym zatrzymaniu w żużlu toksycznych elementów. Zawartość miedzi i cynku w badanym materiale wynosiła odpowiednio 3,25% i 6,96%. W żywieniu roślin miedź, żelazo i cynk są niezbędnymi mikroelementami. Dostarczanie ich z alternatywnych źródeł odciążałoby naturalne zasoby i zmniejszyłoby skalę "ukrytego głodu" spowodowanego niedoborem mikroelementów w żywności [160].

Tabela 33. Skład żużla ołowiowego

Makroelementy (%)			
Ca	3,65±0,55	Na	2,67±0,40
K	1,85±0,28	P	0,012±0,002
Mg	1,12±0,17	S	5,45±0,82
Mikroelementy (%)			
Cu	3,25±0,488	Mn	0,32±0,05
Cr	0,17±0,03	Si	6,54±0,98
Fe	20,90±3,10	Zn	6,96±1,04
Pierwiastki toksyczne (%)			
Al	1,01±0,15	Ni	0,059±0,009
As	0,82±0,12	Pb	6,42±0,96

Pierwiastki ziem rzadkich (mg/kg)				
Pierwiastki	Rozkład mikrofalowy			
	HNO₃	HCl + HNO₃	H₂SO₄ + HCl + HNO₃	HF + HCl + HNO₃
Ce	11±2	19±3	-	-
Dy	3,7±0,6	13±2	5,8±0,9	10±2
Er	3,3±0,5	2,9±0,4	5,0±0,8	5,4±0,8
Eu	0,23±0,03	0,15±0,02	0,016±0,002	0,25±0,04
Gd	1,1±0,2	4,4±0,7	6,3±0,9	7,0±1,1
La	8,7±1,3	8,0±1,2	5,3±0,8	11±2
Lu	0,32±0,05	1,4±0,2	0,98±0,15	0,027±0,004
Nd	4,4±0,7	0,38±0,06	-	0,51±0,08
Pr	4,1±1,0	4,0±0,6	4,2±0,6	10±2
Sc	1,2±0,2	0,88±0,13	1,0±0,2	1,0±0,2
Sm	1,6±0,2	1,7±0,3	0,95±0,14	-
Sr	85±13	94±14	76 ±11	119±18
Tb	0,41±0,06	2,1±0,3	0,16±0,02	1,3±0,2
Tm	3,5±0,5	13±2	5,1±0,8	7,7±1,2
Y	4,7±0,7	4,4±0,7	4,1±0,6	5,1±0,8
Yb	1,1±0,2	2,2±0,3	1,4±0,2	1,7±0,3
Metale szlachetne (mg/kg)				
Au	0,59±0,09	-	3,3±0,5	5,3±0,8
Os	-	19±3	8,6±1,3	3,1±0,5
Pd	-	14±2	-	-
Rh	-	25±4	-	-
Re	6,2 ±0,9	5,4±0,8	5,5±0,8	5,2±0,8
Ru	2,0±0,3	14±2	5,7 ±0,9	0,38±0,06
Inne pierwiastki (mg/kg)				
Ga	10±2	16±2	-	-
Ge	9,4±1,4	19±3	19±3	31±5
Hf	0,38±0,06	2,4±0,4	3,6±0,5	-
In	29±4	20±3	53±8	59±9
Nb	7,0±1,1	15±3	30±4	49±7
Sn	132±20	1120±168	1301±195	1200±180
W	353±53	349±52	816±122	-
Zr	24±4	24±4	27±4	31±5

5.7. Odzysk mikroelementów z żużla

5.7.1. Prażenie i wodna ekstrakcja żużla

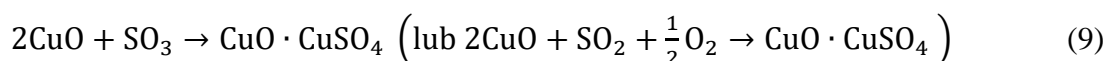
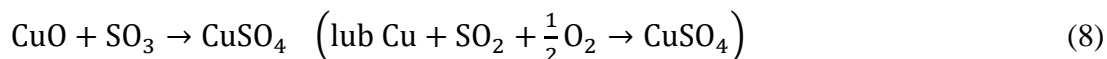
Silnie korozyjne media (H_2SO_4 lub SO_2) oraz sole siarczanowe (Na_2SO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) są często stosowane do prażenia żużli [90]. W tej pracy odpady metalurgiczne poddano działaniu stężonego kwasu siarkowego(VI) i soli $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ oraz $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. W celu zbadania wpływu temperatury prażenia na efektywność odzysku metali, proces prowadzono w temperaturach 200, 400 i 600°C. Stężenia metali pożądaných (Cu, Fe, Zn) i toksycznych (As i Pb) w otrzymanych ekstraktach wodnych przedstawiono w Tabeli 34 i Załączniku 3.

Tabela 34. Stężenia wybranych metali w wodzie po ługowaniu żużla prażonego w różnych temperaturach (200, 400 i 600°C)

T (°C)	Reagent	Stężenie (mg/l)				
		Cu	Fe	Zn	As	Pb
200	H_2SO_4	5152±773	35370±5306	9289±1393	730±110	10±2
	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	3760±564	16137±2421	8208±1231	978±147	38±6
	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	311±47	4,1±0,6	263±39	<LOD	11±2
400	H_2SO_4	7936±1190	43166±6475	14153±2123	885±133	68±10
	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	60,4±9,1	211±32	137±21	7,9±1,2	0,36±0,05
600	H_2SO_4	8678±1302	42251±6338	16877±2523	714±107	49±7
	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	3137±471	29157±4374	5572±836	181±27	35±5

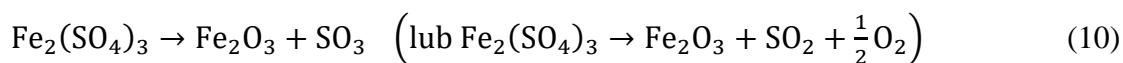
*<LOD – poniżej limitu detekcji: As<6,6mg/l

Najwyższe stężenia miedzi, żelaza i cynku uzyskano dla stężonego kwasu siarkowego(VI) (odpowiednio 0,87% Cu(II) w 600°C, 4,32% Fe(II) w 400°C i 1,68% Zn(II) w 600°C). Odzysk miedzi z żużla podczas prażenia w obecności kwasu siarkowego(VI) może zachodzić zgodnie z następującymi reakcjami chemicznymi [94]:



Podobny mechanizm reakcji można przypisać ekstrakcji cynku i żelaza z materiału hutniczego. Ponadto, prażenie żużla może prowadzić do rozkładu związków żelaza

ferrytycznego (np. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) lub tworzenia ferrytów, zgodnie z następującymi równaniami (gdzie: M – metal, np. Cu) [91]:



Sole siarczanowe jako dodatki do prażenia są uważane za bardziej przyjazne dla środowiska niż kwas siarkowy(VI) [90]. Jednakże, wyniki tych badań sugerują, że są one mało efektywne. Ponadto, największą ilość arsenu (978 mg/l w 200°C) wyekstrahowano po prażeniu żużla w obecności siarczanu amonu. Arsen wykazywał wyższą mobilność niż ołów (we wszystkich badanych warunkach prażenia). Najwyższą zawartość Pb (68 mg/l) zaobserwowano w przypadku prażenia żużla z kwasem H_2SO_4 w temperaturze 400°C.

Temperatura prażenia ma wpływ na odzysk jonów metali z żużla – im wyższa temperatura, tym wyższe stężenia miedzi i cynku w ekstraktach wodnych. Po wstępnej obróbce żużla kwasem siarkowym(VI) w najwyższej badanej temperaturze (600°C) wyekstrahowano odpowiednio o 68% więcej Cu(II) i o 82% więcej Zn(II) w porównaniu do prażenia w temperaturze 200°C. W przypadku odzysku jonów żelaza, po prażeniu żużla z H_2SO_4 , początkowo zaobserwowano wzrost stężenia w zakresie temperatury 200-400°C, ale w 600°C nastąpił niewielki spadek stężenia (o 2,12% mniej Fe(II) niż w 400°C). Może to być spowodowane przemianą siarczanów w formy nierozpuszczalne w wodzie (rozkład siarczanu żelazawego zachodzi w temperaturze 480°C) lub częściowym odparowaniem kwasu podczas prażenia [94].

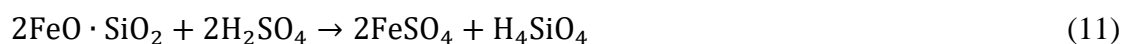
Uzyskane wyniki potwierdzają, że prażenie w kwasie siarkowym(VI) jest najbardziej skuteczną metodą wstępnej obróbki żużla w porównaniu z innymi badanymi dodatkami do prażenia – solami siarczanowymi. Jednakże, dominacja jonów Fe(II) w otrzymanych ekstraktach jest niekorzystna ze względu na przyszłe zastosowanie roztworu jako bazy mikroelementowej do produkcji nawozów.

5.7.2. Ługowanie chemiczne

5.7.2.1. Dobór czynnika ługującego

Ze względu na niższą energochłonność, zastosowanie technik hydrometalurgicznych do odzysku jonów metali z żużla jest bardziej preferowanym podejściem niż obróbka pirometalurgiczna. Ponadto, prażenie może być źródłem emisji toksycznych gazów [80]. Zastosowano różne czynniki ługujące (kwasy, wodorotlenki, roztwory soli i ich mieszaniny), aby wybrać taki, który umożliwi najbardziej efektywne i selektywne wymywanie jonów Cu(II), Fe(II) i Zn(II) do roztworu przy jednoczesnym zatrzymaniu pierwiastków toksycznych (As, Pb) w żużlu. Wyniki badań przedstawiono w Tabeli 35.

Podczas ługowania z użyciem kwasu HNO₃ zaobserwowano emisję gazów i proces został przerwany. Natomiast zastosowanie w obróbce hydrometalurgicznej kwasu siarkowego(VI) (30% i 96%) oraz kwasu solnego spowodowało powstanie żelu krzemionkowego i uniemożliwiło proces separacji ekstraktu od ciała stałego. Wytrącanie się krzemionki podczas ługowania żużla z użyciem kwasów (Równanie 11) jest częstym zjawiskiem utrudniającym odzysk metali z żużli [82]:



Spośród wszystkich badanych kwasów mineralnych, tylko ługowanie kwasem fosforowym(V) i kwasem chlorowym(VII) było skuteczne (Załącznik 4A). W wyniku ługowania żużla tymi kwasami wyekstrahowano głównie jony Fe(II) i w niewielkim stopniu Zn(II), przy czym kwas H₃PO₄ był znacznie skuteczniejszy (prawie 40-krotnie wyższe stężenie Fe(II) niż w przypadku ługowania z użyciem HClO₄). Kwasy organiczne okazały się zbyt słabe (kwas octowy) lub wykazywały wysoką mobilność pierwiastków toksycznych z żużla do roztworu (kwas cytrynowy: odpowiednio 3550 mg/l Pb i 150 mg/l As).

Tabela 35. Stężenia wybranych metali w ekstraktach uzyskanych z chemicznego ługowania żużla przy użyciu różnych czynników ługujących

CZYNNIK ŁUGUJĄCY		Stężenie (mg/l)				
		Cu	Fe	Zn	As	Pb
KWASY	kwas fosforowy(V)	26±4	8240±1236	737±111	79±12	555±83
	kwas chlorowy(VII)	22±3	211±32	379±57	3,8±0,6	37±6
	kwas cytrynowy	14±2	3920±588	1180±177	150±23	3550±533
	kwas octowy	0,29±0,04	276±41	105±16	0,64±0,10	301±45
WODOROTLENKI	wodorotlenek potasu	0,27±0,04	0,34±0,05	1020±153	813±122	972±146
	woda amoniakalna	501±75	1,5±0,2	406±61	0,92±0,14	1,2±0,2
ROZTWORY SOLI	cytrynian amonu (pH=7)	260±39	90±13	618±93	49±7	5800±870
	tiosiarczan sodu	704±106	0,022±0,003	11±2	60±9	14±2
	wodorosiarczan sodu	11±2	1480±222	991±149	20±3	24±4
	siarczan amonu	241±36	<LOD	157±24	<LOD	<LOD
MIESZANINY	woda amoniakalna + siarczan amonu + nadtlenek wodoru	2090±314	0,89±0,13	800±120	19±3	9,6±1,5
	kwas fosforowy(V) + tiosiarczan sodu	193±29	1440±216	25±4	122±18	2,2±0,3
	wodorosiarczan potasu + nadtlenek wodoru	1894±284	2859±429	2239±336	15±2	12±2

*<LOD – poniżej limitu detekcji: Fe<0,72 mg/l, As<6,6 mg/l, Pb<0,44 mg/l

Najwyższe stężenie jonów miedzi (0,21% Cu(II)) uzyskano w wyniku ekstrakcji żużła wodą amoniakalną, przy niewielkim uwolnieniu arsenu i ołowiu (Załącznik 4B). Obecne w żużlu siarczki miedzi ulegają przekształceniu w rozpuszczalne sole miedzi, a proces ten można zintensyfikować w warunkach silnie utleniających stosując H₂O₂ (ponad 4-krotnie wyższe stężenie Cu(II) w mieszaninie zawierającej wodę amoniakalną i nadtlenek wodoru niż w samym amoniaku) [82]. Wysokie stężenie jonów Cu(II) (0,19%) odnotowano również w przypadku ługowania żużła przy użyciu mieszaniny wodorosiarczanu potasu i nadtlenu wodoru (Załącznik 4D). Mieszanina ta była również skuteczna w ekstrakcji jonów Fe(II) i Zn(II) – odpowiednio 0,29% i 0,22%. Z kolei stężenie metali toksycznych (As, Pb) było bardzo niskie w otrzymanym ekstrakcie (wahało się w granicach 12-14 mg/l).

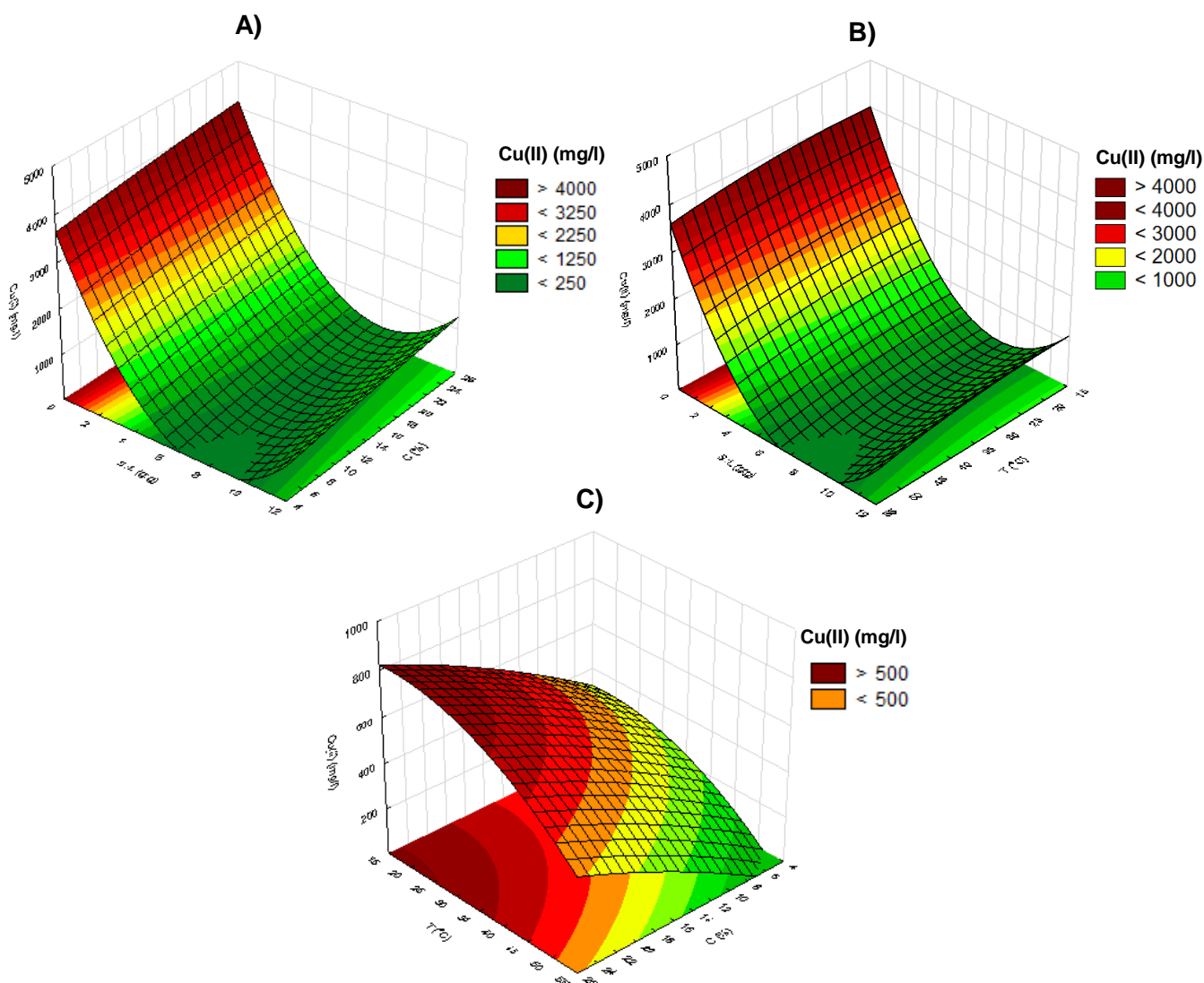
Z uwagi na wytrącanie się krzemionki i dużą mobilność pierwiastków toksycznych, ługowanie żużła z użyciem silnych reagentów (większość kwasów mineralnych czy KOH) nie jest korzystnym rozwiązaniem do odzysku pierwiastków śladowych z odpadu hutniczego. Na podstawie uzyskanych wyników, do dalszych badań wybrano dwa czynniki ługujące, które w obecności nadtlenu wodoru wykazują największy potencjał do selektywnego odzysku jonów metali, tj. wodorosiarczan(VI) potasu (jako źródło jonów Fe(II) i Zn(II)) oraz woda amoniakalna (źródło Cu(II)). Siarczan amonu nie wpłynął znacząco na efektywność ługowania (Załącznik 4C), dlatego w dalszych etapach nie dodawano tej soli do mieszaniny amoniaku i nadtlenu wodoru.

5.7.2.2. Optymalizacja warunków ługowania

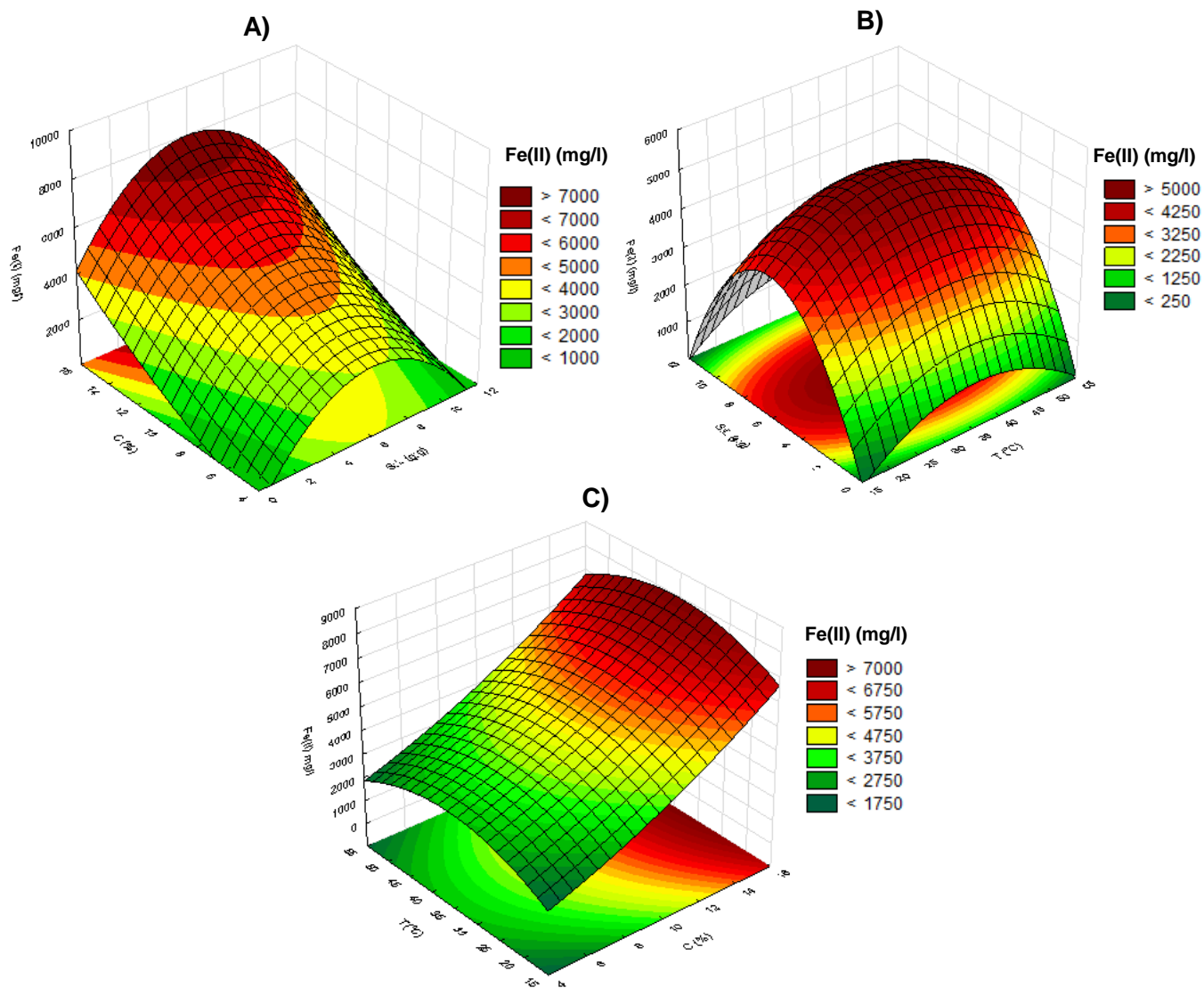
W celu zwiększenia efektywności ługowania chemicznego można modyfikować podstawowe parametry procesu takie jak stężenie ekstrahenta, temperaturę procesu czy stosunek masowy żużła do czynnika ługującego (S:L). We wstępnych badaniach nad doбором odpowiedniego ekstrahenta, stosunek S:L wynosił 1:2. Wiele badań wskazuje jednak, że wyższe proporcje S:L mogą być bardziej korzystne [85, 161, 162]. Prowadzenie ługowania w wyższych temperaturach wiąże się z dodatkowymi kosztami, ale można osiągnąć wyższą wydajność odzysku cennych metali z żużła [88, 163].

Metodologia powierzchni odpowiedzi (RSM) jest z powodzeniem wykorzystywana do optymalizacji procesów ługowania żużła. Może ona pomóc w określeniu najbardziej korzystnych parametrów procesu i jednocześnie zmniejszyć liczbę eksperymentów [114]. W niniejszej pracy optymalizację przeprowadzono dla 3 zmiennych parametrów procesowych: stężenia ekstrahentów (zakresy dla wody amoniakalnej: 5-25%

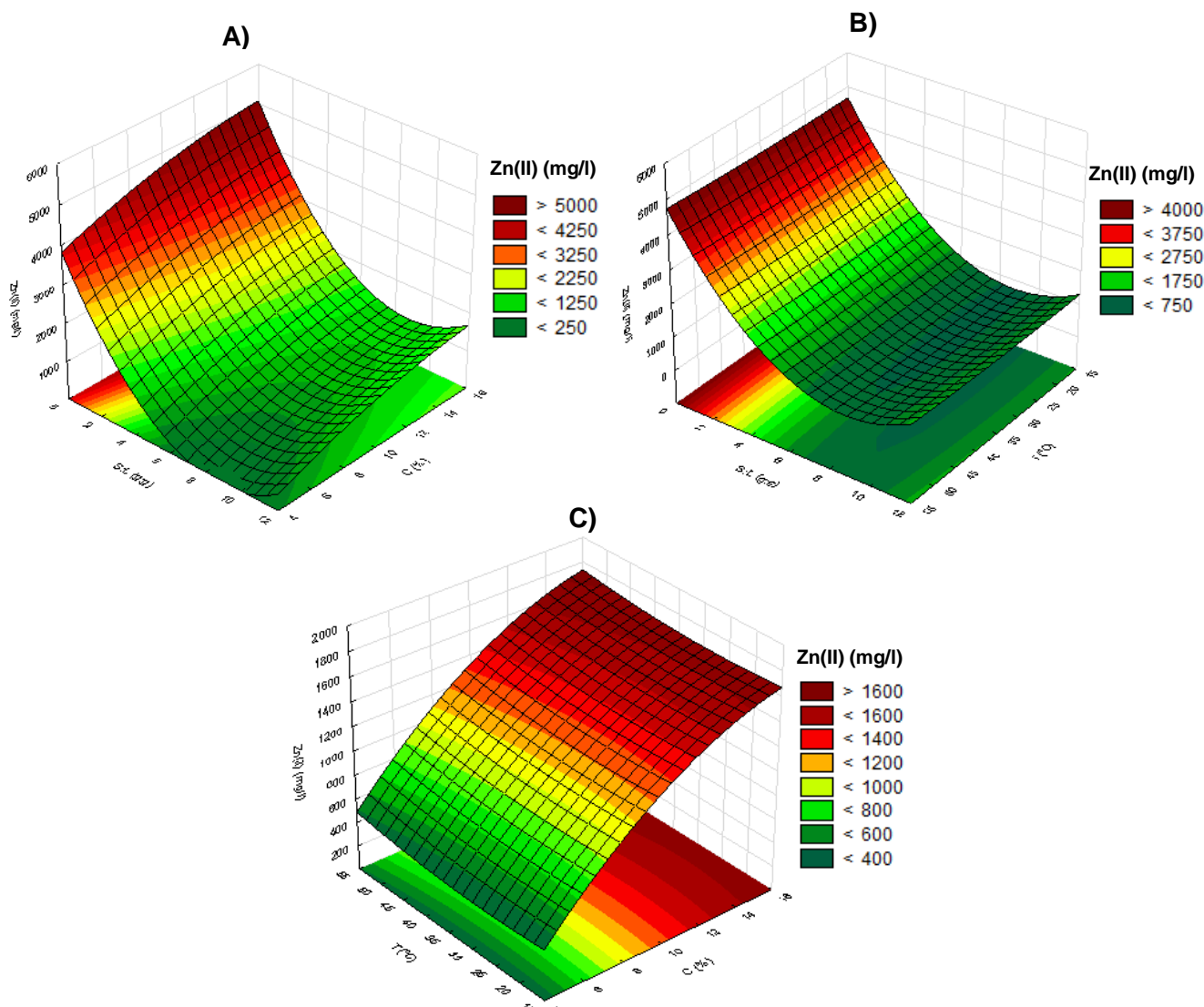
i dla wodorosiarczanu potasu: 5-15%), stosunku S:L (w obu przypadkach w zakresie od 1:1 do 1:10) oraz temperatury procesu (w obu przypadkach od 20 do 50°C). Ługowanie prowadzono w takich samych warunkach utleniających, czyli w obecności 10% roztworu nadtlenku wodoru. Na Rysunkach 10-12 przedstawiono wykresy 3D obrazujące wpływ optymalizowanych parametrów (C, S:L, T) na stężenie jonów metali (Cu(II), Zn(II), Fe(II)) w wybranych mediach podczas ługowania żużla.



Rysunek 10. Wykresy 3D interakcji wybranych parametrów procesowych (S:L, C, T) na odzysk jonów Cu(II) z żużla przy użyciu mieszanki wody amoniakalnej i nadtlenku wodoru (10%)



Rysunek 11. Wykresy 3D interakcji wybranych parametrów procesowych (S:L, C, T) na odzysk jonów Fe(II) z żużla przy użyciu mieszanki wodorosiarczanu potasu i nadtlenku wodoru (10%)



Rysunek 12. Wykresy 3D interakcji wybranych parametrów procesowych (S:L, C, T) na odzysk jonów Zn(II) z żużla przy użyciu mieszanki wodorosiarczanu potasu i nadtlenu wodoru (10%)

W Tabeli 36 przedstawiono warunki ługowania wyznaczone dzięki optymalizacji RSM. Na podstawie uzyskanych wyników, aby selektywnie odzyskać jony Cu(II) z żużla najkorzystniej jest zastosować 25% roztwór wody amoniakalnej z 10% roztworem nadtlenu wodoru jako mieszanki ługującej w temperaturze 25°C (gdzie stosunek masowy żużel:ekstrahent wynosi 1:1). Z kolei, najwyższe przewidywane stężenia jonów Fe(II) (7495 mg/l) i Zn(II) (5074 mg/l) uzyskano dla 15% roztworu wodorosiarczanu potasu w obecności 10% nadtlenu wodoru. Pozostałe optymalne parametry wynosiły: dla jonów Fe(II) stosunek S:L 1:4,7 i T=39°C, a dla jonów Zn(II) stosunek S:L 1:1 i T=50°C.

Tabela 36. *Optymalne parametry procesu ługowania wraz z przewidywaną odpowiedzią – stężeniem odzyskanych z żużla jonów Cu(II), Fe(II) i Zn(II)*

Czynniki ługujące	Warunki optymalne			Przewidywane stężenie odzyskanych metali z żużla (mg/l)
	S:L (g:g)	C (%)	T (°C)	
wodorosiarczan potasu i nadtlenek wodoru (10%)	1:1	15	50	5074 mg/l Zn(II)
	1:4,7	15	39	7495 mg/l Fe(II)
woda amoniakalna i nadtlenek wodoru (10%)	1:1	25	20	3913 mg/l Cu(II)

Analizę wariancji (ANOVA) zastosowano do zbadania istotności każdego z parametrów (X_1 – stosunek masowy S:L, X_2 – stężenie czynnika ługującego, X_3 – temperatura) oraz do oceny dopasowania modeli odzysku Cu(II), Fe(II) i Zn(II) z żużla (Tabela 37-39).

Tabela 37. *Wyniki analizy wariancji – odzysk Cu(II) z żużla*

	Suma kwadratów (SS)	Średni kwadrat (MS)	Stopnie swobody (df)	Wartość F	Wartość p
<i>Regresja</i>	$3,83 \cdot 10^5$	$723 \cdot 10^5$	9,00	30,4	0,0008
<i>Reszta</i>	$210 \cdot 10^5$	$7,77 \cdot 10^5$	5,00	-	-
<i>Ogółem</i>	$214 \cdot 10^5$	-	14,0	-	-
R^2	0,985	-	-	-	-
Czynnik	β		t	p (>95%)	Istotność
Stała	1242		15,6	0,000	+
X_1	-2676		-13,7	0,000	+
X_2	-1182		-8,21	0,000	+
X_3	455		2,32	0,068	-
X_1X_2	24,5		0,170	0,871	-
X_1X_3	-305		-1,56	0,179	-
X_2X_3	64,9		0,450	0,671	-
X_1^2	-477		-1,72	0,145	-
X_2^2	712		2,57	0,049	+
X_3^2	9,90		0,0400	0,973	-

Tabela 38. Wyniki analizy wariancji – odzysk Fe(II) z żużla

	Suma kwadratów (SS)	Średni kwadrat (MS)	Stopnie swobody (df)	Wartość F	Wartość p
<i>Regresja</i>	$611 \cdot 10^5$	$67,9 \cdot 10^5$	9,00	16,0	0,0036
<i>Reszta</i>	$12,3 \cdot 10^5$	$4,26 \cdot 10^5$	5,00	-	-
<i>Ogółem</i>	$622 \cdot 10^5$	-	14,0	-	-
R^2	0,966	-	-	-	-
Czynnik	β		t	p (>95%)	Istotność
Stała	3343		17,8	0,000	+
X ₁	1005		2,18	0,081	-
X ₂	2159		6,36	0,001	+
X ₃	4119		8,93	0,000	+
X ₁ X ₂	-307,9		-0,910	0,406	-
X ₁ X ₃	115		0,250	0,813	-
X ₂ X ₃	696		2,05	0,096	-
X ₁ ²	-2278		-3,49	0,017	+
X ₂ ²	-743		-1,14	0,307	-
X ₃ ²	432		0,660	0,537	-

Tabela 39. Wyniki analizy wariancji – odzysk Zn(II) z żużla

	Suma kwadratów (SS)	Średni kwadrat (MS)	Stopnie swobody (df)	Wartość F	Wartość p
<i>Regresja</i>	$265 \cdot 10^5$	$29,4 \cdot 10^5$	9,00	36,1	0,0005
<i>Reszta</i>	$4,07 \cdot 10^5$	$0,810 \cdot 10^5$	5,00	-	-
<i>Ogółem</i>	$269 \cdot 10^5$	-	14,0	-	-
R^2	0,982	-	-	-	-
Czynnik	β		t	p (>95%)	Istotność
Stała	1867		22,6	0,0000	+
X ₁	-3015		-14,9	0,0000	+
X ₂	-1055		-7,09	0,0009	+
X ₃	1041		5,15	0,0036	+
X ₁ X ₂	149		1,00	0,3623	-
X ₁ X ₃	50,0		0,25	0,8144	-
X ₂ X ₃	-27,4		-0,180	0,8614	-
X ₁ ²	-1335		-4,67	0,0055	+
X ₂ ²	-259		-0,910	0,4063	-
X ₃ ²	92,5		0,320	0,7594	-

W tym badaniu, odpowiedziami układu są stężenia Cu(II), Fe(II) i Zn(II) w roztworach po chemicznym ługowaniu żużla. Wartości R^2 dla modeli odzysku Cu(II) i Zn(II) są bardzo podobne (odpowiednio 0,982 i 0,985) i bliskie 1, co wskazuje na lepsze dopasowanie niż w przypadku modelu odzysku Fe(II) ($R^2=0,966$) [129]. ANOVA ujawnia również statystyczną istotność modelu i jego parametrów [130]. Wysokie wartości F i niskie wartości p w modelach odzysku Cu(II) ($F=30,4$; $p=0,0008$) i odzysku Zn(II) ($F=36,1$; $p=0,0005$) oznaczają, że są one bardziej istotne statystycznie niż model odzysku Fe(II) ($F=16,0$; $p=0,0036$). Dodatkowo, jeśli optymalizowany parametr charakteryzuje się niskim prawdopodobieństwem ($p<0,005$) to uznaje się go za statystycznie istotny [164]. Zgodnie z tym stwierdzeniem, parametry takie jak stosunek S:L (X_1), stężenie wody amoniakalnej (X_2) i kwadrat stężenia tego czynnika ługującego (X_2^2) są istotne w selektywnym odzysku Cu(II) z żużla. Wydajność ekstrakcji Fe(II) jest istotnie związana ze stężeniem wodorosiarczany potasu (X_2), temperaturą procesu ługowania (X_3) oraz kwadratem stosunku S:L (X_1^2). Podobnie, na wydajność odzysku Zn(II) mają wpływ parametry X_2 , X_3 , X_1^2 , ale istotny statystycznie jest również stosunek masowy S:L (X_1). Po wyeliminowaniu statystycznie nieistotnych parametrów, odzysk Cu(II) (Równanie 12), Fe(II) (Równanie 13) i Zn(II) (Równanie 14) można przedstawić jako następujące funkcje:

$$R_{\text{Cu(II)}} = 1242 - 2676X_1 - 1182X_2 + 712X_2^2 \quad (12)$$

$$R_{\text{Fe(II)}} = 3343 + 2159X_2 + 4119X_3 - 2278X_1^2 \quad (13)$$

$$R_{\text{Zn(II)}} = 1867 - 3015X_1 - 1055X_2 + 1041X_3 - 1335X_1^2 \quad (14)$$

Uzyskane wartości optymalne zweryfikowano w skali laboratoryjnej. Sprawdzono również poziom arsenu i ołowiu w roztworach (Tabela 40). Na podstawie wyników analizy wariancji stwierdzono, że model odzysku Zn(II) jest lepiej dopasowany do danych eksperymentalnych i bardziej istotny statystycznie niż model odzysku Fe(II). W związku z tym, ekstrakt bogaty w Fe(II) i Zn(II) otrzymano stosując 15% roztwór wodorosiarczany potasu w obecności nadtlenu wodoru o stosunku S:L 1:1 w temperaturze 50°C.

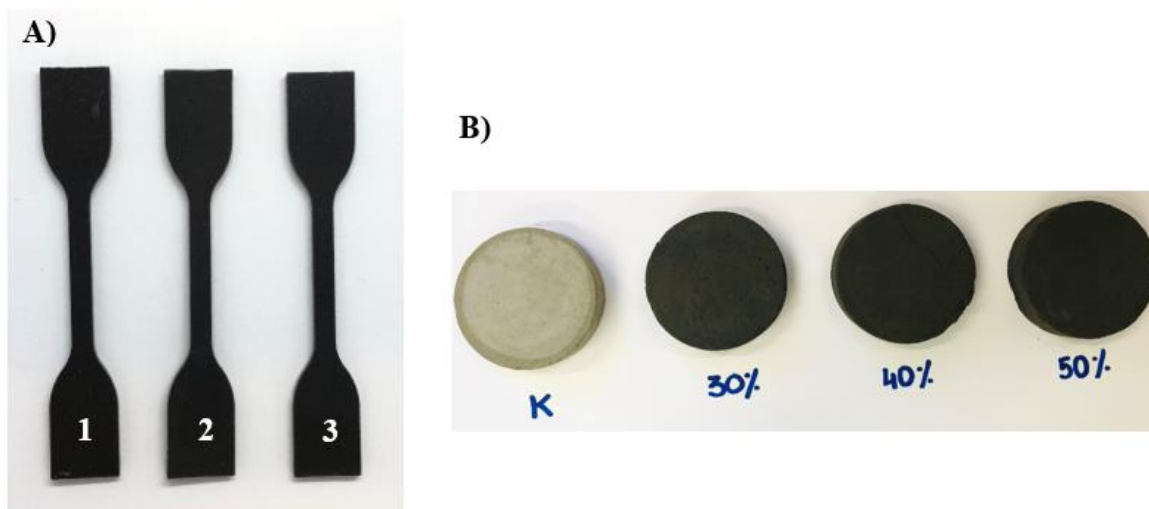
Tabela 40. Weryfikacja optymalizacji RSM w skali laboratoryjnej

Czynnik ługujący	Stężenie (mg/l)				
	Cu	Fe	Zn	As	Pb
wodorosiarczan(VI) potasu i nadtlenek wodoru (10%)	<LOD	4738±711	6102±915	72±11	<LOD
woda amoniakalna i nadtlenek wodoru (10%)	3751±563	7,9±1,2	1796±269	65±10	<LOD

*<LOD – poniżej limitu detekcji: Cu<0,27 mg/l, Pb, 0,44 mg/l

5.7.2.3. Zagospodarowanie żużla po ługowaniu

Zaproponowano dwie metody zagospodarowania żużla po ługowaniu chemicznym – immobilizację odpadu w tworzywie sztucznym lub cemencie (Rysunek 13). Zaletą tych metod jest możliwość produkcji szerokiej gamy produktów użytkowych (np. donic ogrodowych czy elementów małej architektury ogrodowej – ławki, krzesła, stoły) z jednoczesnym wykorzystaniem odpadów poekstrakcyjnych jako surowców wtórnych, zgodnie ze strategią gospodarki cyrkularnej.



Rysunek 13. Propozycja zagospodarowania żużla po ługowaniu chemicznym: immobilizacja w LDPE (A) lub cemencie (B)

Przeprowadzono badania wymywalności pierwiastków toksycznych (As i Pb), aby sprawdzić czy wytworzone formy nie będą stanowiły zagrożenia dla środowiska i przyszłych konsumentów. Wyniki wstępnych badań przedstawione w Tabeli 41 wskazują, że zaproponowane metody zagospodarowania żużla poekstrakcyjnego zahamowały dalszą mobilność pierwiastków toksycznych.

Tabela 41. Stężenia arsenu i ołowiu w wodzie po badaniach wymywalności

Potencjalny kierunek zagospodarowania żużla po ługowaniu chemicznym	Wariant	Stężenie (mg/l)	
		As	Pb
Immobilizacja w polimerze LDPE	Żużel + LDPE	<LOD	<LOD
	Żużel + LDPE+ kompatybilizator RX6100IM	<LOD	<LOD
	Żużel + LDPE+ kompatybilizator R6000	<LOD	<LOD
Immobilizacja w cemencie	Żużel poekstrakcyjny (30%) + Cement	<LOD	<LOD
	Żużel poekstrakcyjny (40%) + Cement	<LOD	<LOD
	Żużel poekstrakcyjny (50%) + Cement	<LOD	<LOD

*<LOD – poniżej limitu detekcji (As<6,6 mg/l, Pb<0,44 mg/l)

Dla wszystkich badanych wariantów, stężenie Pb w wodzie po testach wymywalności wynosiło poniżej 0,44 mg/l (poniżej granicy wykrywalności zastosowanej metody analitycznej). Immobilizacja żużla w polietylenie (LDPE) powoduje również zahamowanie mobilności arsenu (stężenie arsenu w wodzie poniżej 6,6 mg/l). Związanie żużla z cementem w różnych ilościach (30, 40, 50% m/m odpadów z ługowania) unieruchomiło toksyczny arsen i ołów wewnątrz form, a ich stężenia były poniżej granicy wykrywalności zastosowanej metody analitycznej (ICP-OES).

Uzyskane wyniki są obiecujące, a wstępnie wskazane kierunki mogą być potencjalnym rozwiązaniem dla zagospodarowania żużla po ługowaniu chemicznym. W celu potwierdzenia bezpieczeństwa i trwałości immobilizacji należy powtórzyć badania wymywalności i przeprowadzić je w dłuższym okresie. Ponadto, wytworzone formy powinny zostać przebadane pod kątem właściwości mechanicznych (takich jak wytrzymałość na ściskanie i rozciąganie).

5.8. Wstępna ocena fitotoksyczności ekstraktu mikroelementów z żużla

Przeprowadzone wstępne testy kiełkowania miały na celu zbadanie możliwości wykorzystania roztworów (po selektywnym ługowaniu żużla) bogatych w jony Cu(II), Zn(II) i Fe(II) do produkcji nawozów z mikroelementami. W tym celu zmieszano ekstrakty wodorosiarczanu potasu i wody amoniakalnej z dodatkiem nadtlenku wodoru po ługowaniu żużla. Zneutralizowaną mieszaninę (do pH=5) testowano na nasionach ogórka (*Cornichon de Paris*). Zgodnie z prawem minimum Liebiga, miedź może być czynnikiem

ograniczającym wzrost i rozwój roślin (w stosunku do żelaza i cynku), dlatego dawkę badanego preparatu przeliczono na zapotrzebowanie roślin na miedź (1-200%) [165]. W Tabeli 42 przedstawiono świeżą masę kielków, zawartość chlorofilu, a także długość ich łodyg i korzeni.

Tabela 42. Podstawowe parametry kielków ogórka we wstępnych testach kiełkowania

Grupa	Zawartość chlorofilu (mg/m ²)	Długość łodygi (cm)	Długość korzenia (cm)	Świeża masa (g)
W	501±50 ^{a,b,c,d,e,f}	3,28±0,76	16,7±8,9 ^{a,b,c}	6,9680
F/1	597±38 ^a	2,94±0,35	34,3±9,0 ^{a,d,e,f}	8,6195
F/10	624±40 ^b	3,04±0,43	40,5±10,0 ^{b,g,h,i}	8,8316
F/20	607±36 ^c	3,35±0,67	36,5±10,5 ^{c,j,k,l}	9,8839
F/50	611±37 ^d	3,06±0,31	18,5±6,7 ^{d,g,j}	8,9934
F/100	589±44 ^e	2,85±0,49	17,5±7,3 ^{e,h,k}	8,2734
F/200	607±48 ^f	3,30±0,21	20,1±8,3 ^{f,i,l}	6,8049

Wszystkie grupy (z wyjątkiem dawki 200%) miały wyższy plon niż grupa kontrolna (podlewana tylko wodą). Największą masę kielków (ok. 9,88 g) uzyskano dla dawki 20% (F/20) – o ponad 40% więcej w porównaniu do kontroli. Część podziemna kielków z grupy F/20 była dłuższa nawet o 119% niż w grupie kontrolnej. Wyniki wstępnych badań na roślinach są obiecujące. Brak fitotoksycznego efektu na roślinach (w dawce 100 % i poniżej) sugerują, że roztwory po selektywnym ługowaniu żużla można wykorzystać do produkcji nawozów wieloskładnikowych.

5.9. Wytwarzanie nawozów NPK z mikroelementami

Hydrolizat mięsno-kostny i popiół drzewny zostały wybrane jako alternatywne surowce NPK do produkcji nawozów (Tabela 43). Hydroliza pozostałości odzwierzęcych jest bezpieczną metodą utylizacji odpadów rzeźniczych, a otrzymany hydrolizat stanowi źródło cennych dla roślin białek, aminokwasów i makroskładników (NPK) [115]. Oprócz zadowalających właściwości granulotwórczych, popiół drzewny zawiera potas (4,51%), magnez (13,40%) oraz wapń (24,80%), a także mikroelementy (Mn 1,36% oraz Fe 0,21%). Produkcja nawozów z przeważającym wykorzystaniem surowców odpadowych niesie za sobą wiele korzyści ekonomicznych (niższe koszty produkcji) oraz środowiskowych (redukcja zanieczyszczeń i ilości odpadów).

Tabela 43. Skład pierwiastkowy popiołu drzewnego oraz hydrolizatu mięsno-kostnego jako alternatywne źródła NPK do produkcji nawozów

		Popiół drzewny	Hydrolizat mięsno-kostny
Makroelementy (%)	N	0,92±0,09	2,06±0,21
	P	0,81±0,12	5,32±,080
	K	4,51±0,68	3,63±0,54
	C	2,51±0,38	8,13±1,21
	Ca	24,80±3,70	0,039±0,006
	Mg	13,40±2,0	0,017±0,003
	S	0,57±0,09	3,04±0,46
Mikroelementy (mg/kg)	Cu	144±22	2,0±0,3
	Fe	2140±321	64±10
	Mn	13580±2037	2,7±0,4
	Se	109±16	31±5
	Zn	468±70	45±7
Metale toksyczne (mg/kg)	As	77±12	<LOD
	Cd	1,9±0,3	0,24±0,04
	Cr	3,7±0,5	0,52±0,08
	Ni	41±6	13±2
	Pb	66±10	44±7
Inne (mg/kg)	Al	5180±777	31±5

*<LOD – poniżej limitu detekcji: As<6,6 mg/kg

Z sukcesem wytworzono nawóz NPK z mikroelementami pozyskanymi z ługowania żużła hutniczego – skład formułacji przedstawiono w Tabeli 44. Zawartość makroelementów NPK wyniosła odpowiednio 2,09%, 4,12% oraz 2,77%, a ilość mikroelementów wyekstrahowanych z żużła (Cu, Fe, Zn) wahała się w przedziale 0,15 do 0,32 %. Nieoczekiwanie uzyskano w granulacie również wysoką zawartość manganu (ok. 0,57%), który jest ważnym mikroskładnikiem odpowiadającym m.in. za prawidłowy przebieg fotosyntezy [11].

Zgodnie z Rozporządzeniem Unii Europejskiej w sprawie zasad udostępniania na rynku produktów nawozowych (2019/1009/UE), zanieczyszczenia w stałym nawozie organiczno-mineralnym nie mogą przekroczyć następujących wartości: 3 mg/kg Cd (jeśli zawartość fosforu jest mniejsza niż 5% w przeliczeniu na P₂O₅), 2 mg/kg Cr(VI), 60 mg/kg Ni, 120 mg/kg Pb oraz 40 mg/kg As [113]. Otrzymany produkt nawozowy spełnia powyższe wymagania jakościowe stawiane przez ustawodawstwo UE.

Tabela 44. Skład nawozu NPK z mikroelementami

Makroelementy (%)	N	2,09±0,31
	P₂O₅	4,12±0,62
	K₂O	2,77±0,42
	C	7,58±1,13
	SO₃	1,43±0,21
	CaO	28,10±4,20
	MgO	1,62±0,24
Mikroelementy (mg/kg)	Cu	1480±222
	Fe	2670±400
	Mn	5695±854
	Mo	150±23
	Zn	3160±474
Toksyczne metale (mg/kg)	As	29±4
	Cd	1,8±0,3
	Cr	1,5±0,2
	Ni	37±6
	Pb	27±4

5.10. Testy kiełkowania – wstępne badania użyteczności wytworzonych nawozów

Naukowcy testowali żużle jako nawozy na różnych uprawianych roślinach, w tym ryżu [166], kukurydzy [167], soi [168], melonie [169], winogronach [170] czy słonecznikach [83]. Badania potwierdziły potencjał obranego kierunku zagospodarowania odpadów metalurgicznych, jednak obecność toksycznych metali prowadziła do ich akumulacji w glebie i roślinach [167]. Przedstawiona w pracy technologia selektywnego odzysku mikroelementów z żużla i wykorzystanie ich w produkcji wieloskładnikowych nawozów może być zatem odpowiednim rozwiązaniem. Z jednej strony pozwoli na dostarczenie roślinom cennych składników pokarmowych, a z drugiej rozwiąże problem środowiskowej mobilności toksycznych elementów.

Przeprowadzone testy kiełkowania udowodniły, że wytworzony w warunkach laboratoryjnych nawóz wieloskładnikowy może być równie skuteczny co produkt komercyjny (Tabela 45 oraz Załącznik 5). Najwyższy plon (8,7013g) uzyskano dla grupy P/5 (dawka N: 10,5 kg/ha), który był odpowiednio o 9% większy niż w grupie nawożonej produktem handlowym (RF) oraz o 14% w porównaniu do kontroli (W). Nie tylko ilość, ale jakość uzyskanych kiełków w grupie P/5 była zadowalająca – o 4,7% dłuższe łodygi i o ok. 30% dłuższe korzenie niż w grupie RF. Rozwinięty system korzeni może być również wynikiem biostymulującego działania azotu aminokwasowego pochodzącego z hydrolizatu

mięsno-kostnego (o 30% większa powierzchnia korzenia w kielkach P/5 niż RF). Uzyskane wyniki parametrów biometrycznych roślin są istotne statystycznie, a więc ich przypadkowość jest mało prawdopodobna ($p < 0,05$).

Aplikacja badanego nawozu NPK z mikroelementami w dużych ilościach (od 105 do 210 kg N/ha) nie wpłynęła korzystnie na plonowanie pszenicy, ponieważ zaobserwowano w grupach P/50, P/100 i P/200 przesuszenie oraz żółknięcie czubków łodyg. Na podstawie analizy składu kielków można przypuszczać, że było to spowodowane rosnącą w tych grupach zawartością pierwiastków toksycznych (As, Cd, Cr czy Pb) (Tabela 46). Metale ciężkie zaburzają biosyntezę chlorofilu oraz aktywność enzymów z cyklu Calvina w procesie fotosyntezy, co objawia się chlorozą i więdnieniem roślin, a także mniejszym plonem [171]. Zboża są wrażliwe na niedobór mikroelementów, ale ich za wysokie stężenie w podłożu również może być toksyczne, np. w grupie o najniższym plonie (P/200) zawartość Cu w kielkach była 14-krotnie wyższa niż w grupie P/5.

Tabela 45. Parametry wzrostu pszenicy– testy kielkowania

Grupa	Zawartość chlorofilu (mg/m ²)	Długość łodygi (cm)	Długość korzeni (cm)	Powierzchnia korzeni (cm ²)	Objętość korzeni (cm ³)	Świeża masa (g)
P/5	390±33	13,3±1,0 ^{a,b,c,d,e}	37,5±6,9 ^{a,b,c,d,e,f}	6,92±0,90 ^{a,b,c,d}	0,103±0,019 ^{a,b}	8,7013
P/10	401±26	12,8±1,4 ^{f,g,h,i,j}	27,1±6,6 ^{a,g,h,i,j}	5,55±0,92 ^{e,f,g,h}	0,0923±0,0175	7,0111
P/20	404±19	10,7±1,2 ^{a,f,k,l,m,n}	10,9±3,3 ^{b,g,k,l}	3,42±0,67 ^{a,e,i,j}	0,0928±0,0356	3,8570
P/50	427±101	8,60±0,76 ^{b,g,k,o,p,r,s}	11,8±2,3 ^{c,h,m,n}	3,72±1,07 ^{b,f,k,l}	0,0979±0,0431 ^{c,d}	2,8883
P/100	432±70	6,20±1,07 ^{c,h,l,o,t,u,w}	10,3±3,7 ^{d,i,o,p}	2,63±0,94 ^{c,g,m,n}	0,0555±0,0278 ^{a,c,e}	1,8222
P/200	399±82	4,70±1,04 ^{d,i,m,p,t,x,y}	10,8±2,2 ^{e,j,r,s}	2,75±0,41 ^{d,h,o,p}	0,0569±0,0132 ^{b,d,f}	2,7155
W	368±31	10,9±1,2 ^{e,j,r,u,x,z}	34,2±9,3 ^{k,m,n,o,r}	6,46±1,66 ^{i,k,m,o}	0,0980±0,0255 ^{e,f}	7,6614
RF	383±18	12,7±0,7 ^{n,s,w,y,z}	28,4±8,8 ^{f,l,n,p,s}	5,51±1,61 ^{j,l,n,p}	0,0863±0,0274	7,9994

a,b,c... - wyniki oznaczone tą samą literą różnią się istotnie statystycznie - test Tukey'a (p<0,05, porównanie w pionie)

Tabela 46. Zawartość wybranych makro- i mikroelementów oraz pierwiastków toksycznych w kielkach pszenicy (w przeliczeniu na suchą masę)

Grupa	Makroelementy (%)						Mikroelementy (mg/kg)				Metale toksyczne (mg/kg)			
	N	P	K	S	Ca	Mg	Cu	Fe	Mn	Zn	As	Cd	Cr	Pb
P/5	4,04±0,61	0,44±0,07	2,09±0,31	0,38±0,06	0,35±0,05	0,13±0,02	42±6	115±17	93±14	76±11	<LOD	0,46±0,07	<LOD	<LOD
P/10	4,40±0,66	0,40±0,06	3,34±0,50	0,44±0,06	0,42±0,06	0,11±0,02	86±13	114±16	122±18	77±12	<LOD	0,55±0,08	<LOD	<LOD
P/20	5,05±0,76	0,39±0,06	3,01±0,45	0,39±0,06	0,35±0,05	0,11±0,02	119±18	105±16	110±17	87±13	<LOD	0,99±0,15	<LOD	<LOD
P/50	5,78±0,87	0,41±0,06	2,52±0,38	0,58±0,09	0,67±0,10	0,15±0,02	298±45	153±23	183±27	128±19	<LOD	1,1±0,2	<LOD	4,5±0,7
P/100	6,34±0,95	0,49±0,07	2,59±0,39	0,61±0,09	0,96±0,14	0,17±0,03	422±63	206±31	276±41	184±28	<LOD	1,1±0,2	1,0±0,2	10±2
P/200	6,90±1,04	0,58±0,09	2,86±0,43	0,63±0,09	1,43±0,21	0,20±0,03	582±87	279±42	413±62	275±41	9,4±1,4	1,3±0,2	1,3±0,2	17±3

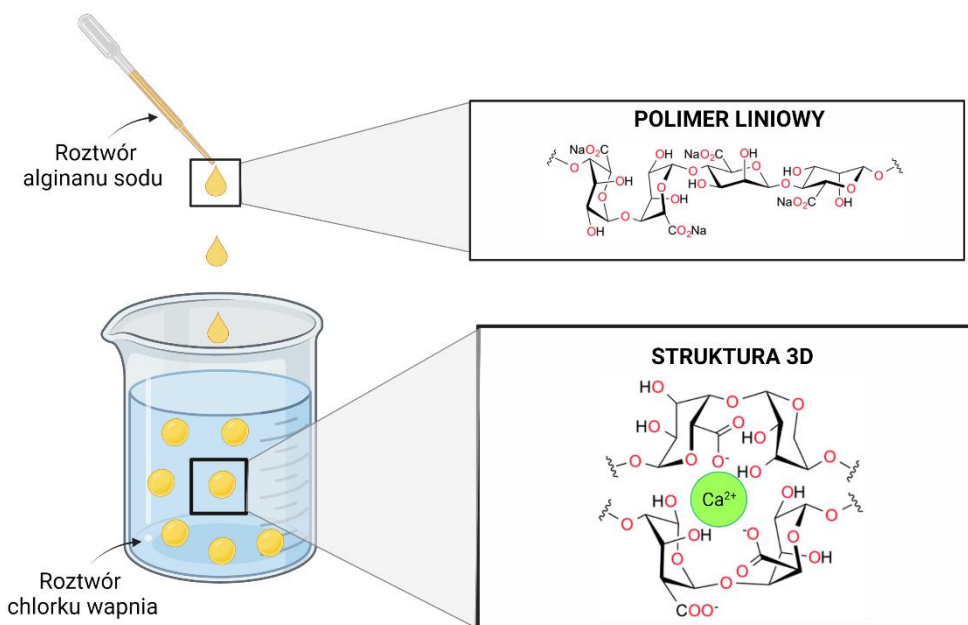
*<LOD – poniżej limitu detekcji: As<6,6 mg/kg, Cr<0,53 mg/kg, Pb<0,44 mg/kg

III. BIOPOLIMEROWA MATRYCA DO SPOWOLNIONEGO UWALNIANIA MIKROELEMENTÓW

5.11. Wytwarzanie struktur hydrożelowych

5.11.1. Dobór głównego składnika matrycy

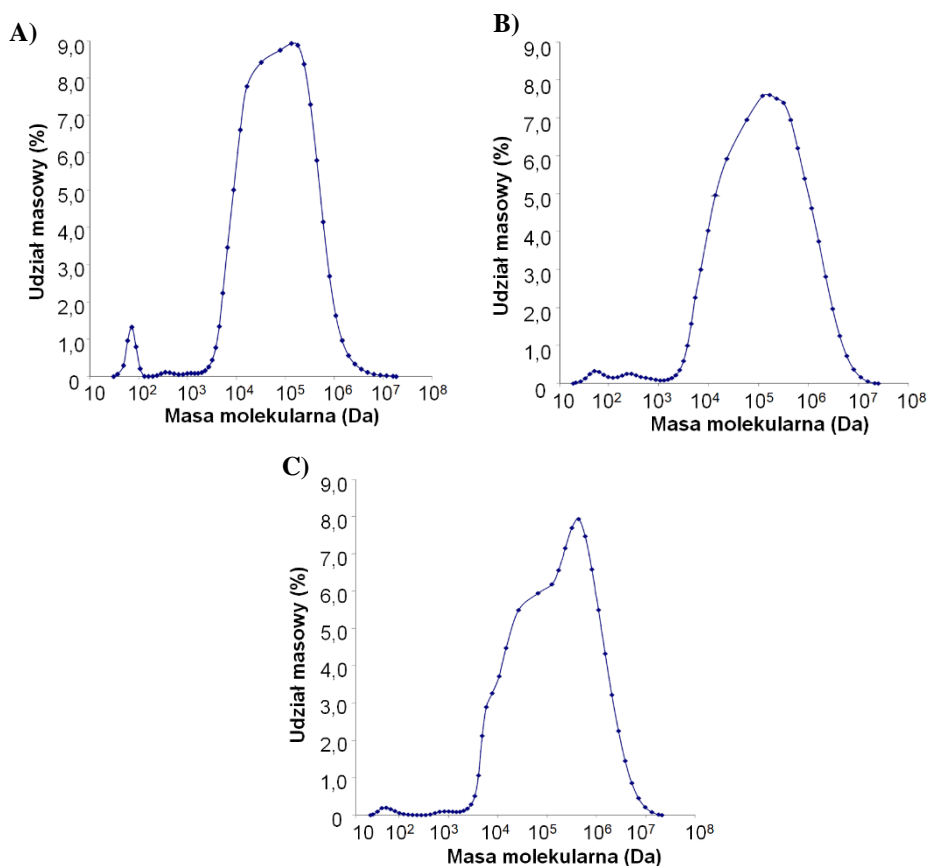
Alginiian sodu to biopolimer składający się z dwóch kopolimerów (kwas mannuronowy i guluronowy), który w obecności jonów dwuwartościowych (np. wapnia) tworzy trójwymiarowe struktury hydrożelowe (Rysunek 14). Alginiiany mogą różnić się rozmieszczeniem monomerów w łańcuchu polimerowym i jego długością, dlatego że są ekstrahowane z rozmaitych gatunków alg brunatnych (np. *Ascophillum*, *Laminaria*, *Macrocistys* czy *Sargassum*). Różnice w masie cząsteczkowej mają wpływ na właściwości fizykochemiczne alginianu [172].



Rysunek 14. Żelowanie alginianu sodu w obecności jonów wapnia
(wykonano za pomocą <https://biorender.com/>)

Aby zbadać różnice w strukturach polimerów, zlecono analizę rozkładu mas molekularnych soli alginianu sodu zakupionych od trzech różnych producentów: Sigma Aldrich (ALG1), Carl Roth (ALG2) oraz Agnex (ALG3). Największe zróżnicowanie odnotowano dla próbek ALG2 i ALG3 (Rysunek 15). Średnie wagowe masy cząsteczkowe (M_w) wyniosły 232 kDa dla ALG1, 580 kDa dla ALG2 oraz 629 kDa ALG3 (Tabela 47). Oznacza to, że ALG2 i ALG3 mają odpowiednio 2,5-krotnie oraz 2,7-krotnie dłuższe łańcuchy polimerowe w porównaniu do ALG1. Stosunki M_w/M_n dla wszystkich badanych próbek są większe niż 1,1 – podobnie jak w przypadku innych polisacharydów,

które są układami polidispersyjnymi o charakterystycznym szerokim rozkładzie mas cząsteczkowych [173].



Rysunek 15. Rozkład masy molekularnej alginianu sodu różnych producentów: Sigma Aldrich (A), Carl Roth (B) oraz Agnex (C)

Tabela 47. Średnia wagowa masa cząsteczkowa (M_w), średnia liczbowa masa cząsteczkowa (M_n) oraz polidispersyjność (M_w/M_n) alginianu od różnych producentów: Sigma Aldrich (ALG1), Carl Roth (ALG2) oraz Agnex (ALG3)

	M_w (kDa)	M_n (kDa)	M_w/M_n
ALG1	232	170	1,36
ALG2	580	258	2,24
ALG3	629	108	5,82

Zbadano również lepkość i gęstość roztworów soli ALG1, ALG2 oraz ALG3 o stężeniach 1%, 2% oraz 4% m/m (Tabela 48). Badane właściwości roztworów ALG2 i ALG3 ponownie okazały się być dużo wyższe niż w przypadku roztworów ALG1,

np. lepkości 1% roztworów ALG2 i ALG3 były ok.14-krotnie i 21-krotnie wyższe niż w ALG1.

Tabela 48. *Lepkość i gęstość roztworów alginianu sodu*

		Lepkość (mPa·s)	Gęstość (g/cm ³)
ALG1	1%	17,7±2,1	0,9859±0,0608
	2%	40,1±2,9	0,9975±0,0450
	4%	198±4	1,009±0,037
ALG2	1%	240±12	1,001±0,078
	2%	1138±26	1,014±0,039
	4%	2049±86	1,023±0,025
ALG3	1%	372±12	1,004±0,026
	2%	1577±10	1,023±0,022
	4%	2105±18	1,041±0,051

Polimery o większej masie cząsteczkowej posiadają dłuższe łańcuchy, a tym samym mają więcej grup funkcyjnych, do których mogą przyłączyć jony dwuwartościowe. Dzięki temu, żele alginianowe charakteryzują się większą lepkością i szybciej tworzą stabilne struktury 3D [172]. Jednakże, wysoka lepkość roztworów ALG2 i ALG3 stanowiła problem podczas wkrapiania do 0,2 M chlorku wapnia i uniemożliwiła wytworzenie hydrożeli o jednakowym kształcie (Rysunek 16). W związku z tym, do dalszym badań wykorzystywano 2% roztwór alginianu sodu zakupionego w Sigma Aldrich (ALG1).

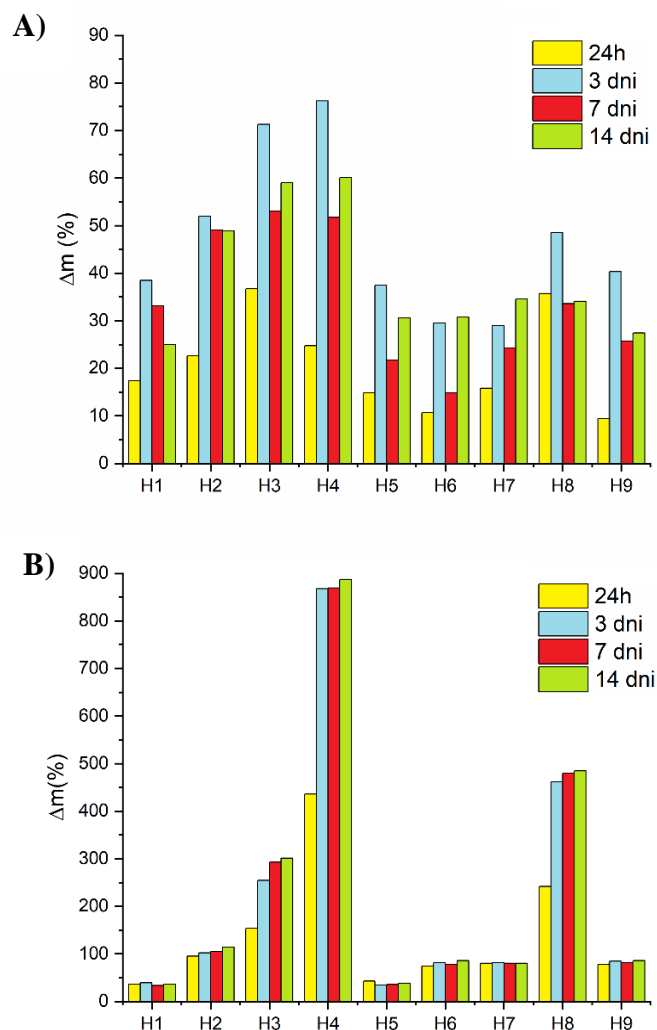


Rysunek 16. *Hydrożele na bazie 2% (m/m) roztworu ALG1 (A), ALG2 (B) i ALG3 (C)*

5.11.2. Dobór dodatkowych składników matrycy

Właściwości struktur hydrożelowych można modyfikować poprzez wprowadzenie dodatkowych polimerów do matrycy alginianu. Karboksymetyloceluloza (CMC), podobnie jak alginian, należy do grupy polisacharydów, które wykazują zdolność do tworzenia trójwymiarowych struktur hydrożelowych w obecności kationów metali. Co więcej, hydrożele na bazie CMC mogą absorbować ogromne ilości wody. Daje to więc możliwość produkcji matrycy polimerowej o zwiększonej pojemności sorpcyjnej [174].

Mając na uwadze potencjalne zastosowanie hydrożeli w rolnictwie, zbadano zdolność hydrożeli do absorpcji cieczy w środowisku imitującym warunki glebowe, czyli w 1% roztworze azotanu sodu (Rysunek 17A). Po 2 tygodniach eksperymentów zaobserwowano, że hydrozele z dodatkiem CMC (H2, H3, H4) znacznie zwiększyły swoją masę (o ok. 96 - 140%) w porównaniu do struktur z samego alginianu (H1). Do testów pęcznienia wykorzystano również wysuszone kompozyty, aby sprawdzić, czy w takim stanie również będą potencjalnym magazynem wody dla roślin. Ponownie, najlepsze wyniki uzyskano dla kompozytu H4 – już po 3 dniach badań odnotowano wzrost masy o ponad 800% (Rysunek 17B). Grupy karboksylowe obecne w alginianie i CMC mogą silnie oddziaływać z jonami sodu obecnymi w roztworze, co mogłoby doprowadzić do zniszczenia struktury [175]. Nie zaobserwowano jednak pęknięcia czy jakiegokolwiek uszkodzenia żadnego z badanych hydrożeli, co świadczy o ich wytrzymałości i stabilności.



Rysunek 17. Wyniki testów pęcznienia hydrożeli przed (A) i po ich wysuszeniu (B)

Z kolei, badania wytrzymałościowe wykazały, że im większa zawartość CMC, tym niższy moduł Younga, np. 22,5 MPa dla hydrożelu H4 o najwyższej zawartości CMC (2% m/m), a 34,6 MPa dla H2 zawierającego 0,5% m/m CMC (Tabela 49). Wartość modułu Younga charakteryzuje wytrzymałość mechaniczną hydrożeli – im większy, tym mniejsze odkształcenie materiału, a tym samym lepsza odporność na deformację. Aby zwiększyć wytrzymałość hydrożeli alginianu i CMC, należy do mieszaniny polimerowej dodać skrobię (SB). W przeciwieństwie do pozostałych badanych biopolimerów, skrobia nie sieciuje w obecności jonów metali, ale może być zastosowana jako tani wypełniacz matrycy polimerowej, zwiększając jej wytrzymałość mechaniczną [176]. Spośród wszystkich badanych kompozytów te, które zawierały od 1 do 10% m/m skrobi (H5-H7) charakteryzowały się najwyższym modułem Younga – 52,9 MPa, 55,3 MPa oraz 57,6 MPa odpowiednio dla H5, H6 i H7.

Tabela 49. Parametry wytrzymałościowe hydrożeli o różnych stężeniach alginianu, CMC i skrobi

	SKŁAD HYDROŻELI			F_{\max} (N)	Przemieszczenie dla F_{\max} (mm)	Odkształcenie dla F_{\max}	Moduł Younga (MPa)
	ALG (%)	CMC (%)	SB (%)				
H1	2	-	-	2,99±0,27	2,32±0,18	2,41±0,19	51,2±10,6
H2		0,5	-	2,49±0,19	2,18±0,16	2,24±0,13	34,6±7,8
H3		1	-	2,23±0,17	2,25±0,12	2,33±0,12	34,1±9,6
H4		2	-	2,18±0,18	2,42±0,10	2,51±0,12	22,5±12,0
H5		-	1	3,03±0,24	2,46±0,30	2,59±0,30	52,9±11,0
H6		-	5	3,26±0,27	2,41±0,31	2,50±0,32	55,3±12,6
H7		-	10	3,58±0,29	2,36±0,17	2,45±0,16	57,6±12,1
H8		2	1	2,53±0,17	2,37±0,18	2,52±0,27	39,7±10,3
H9		0,5	5	2,88±0,20	2,22±0,19	2,37±0,25	48,4±11,1

Uzyskane wyniki pokazują, że CMC i skrobia są ważnymi składnikami matrycy polimerowej, które nadadzą hydrożelom pożądane właściwości takie jak wysoka chłonność wody i zwiększona wytrzymałość mechaniczna. Dlatego też w dalszych badaniach, do wytworzenia hydrożelowych nośników mikroelementów wykorzystano roztwór o możliwie najwyższym stężeniu alginianu (2% m/m), karboksymetylocelulozy (2% m/m) oraz skrobi (10%), które umożliwiły wytworzenie struktur o powtarzalnym, kulistym kształcie.

5.11.3. Wzbogacanie hydrożeli w mikroelementy Cu(II), Mn(II) i Zn(II)

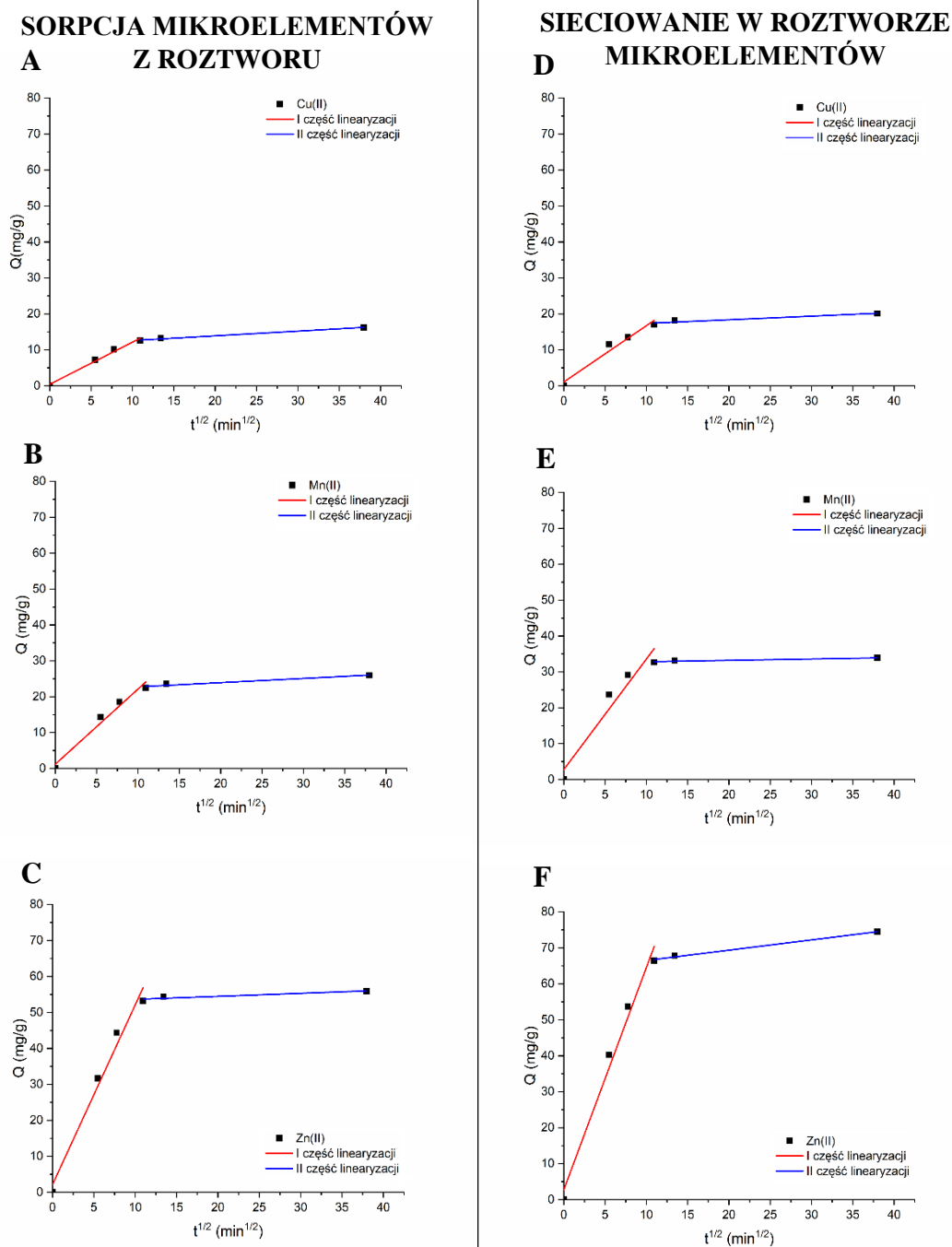
Mikroelementy Cu(II), Mn(II), Zn(II) jako kluczowe składniki enzymów, odgrywają ważną rolę w procesach metabolicznych roślin, a w konsekwencji mają wpływ na wielkość i jakość plonów. Co więcej, niedobór mikroelementów może być czynnikiem limitującym plonowanie, nawet przy dostarczeniu roślinie niezbędnych składników NPK [116]. Deficyt mikroelementów można uzupełnić poprzez nawożenie dolistne, ale będzie ono skuteczne tylko w danym okresie wegetacyjnym. Z kolei, nawozy stosowane dogłębowo mogą powodować wzrost stężenia jonów mikroelementów w strefie korzeniowej, co może zaburzyć prawidłowy wzrost i rozwój. Przy obfitych opadach może nastąpić migracja jonów do dalszych stref gleby, a w późniejszym okresie również wymywanie do wód powierzchniowych. Rozwiązaniem mogą okazać się hydrożele wzbogacone w cenne mikroelementy, które „zamkną” składniki pokarmowe wewnątrz matrycy biopolimerowej i będą je uwalniać w tempie dopasowanym do potrzeb roślin w pobliżu miejsca docelowego (korzeni) [177].

Do wzbogacenia struktur hydrożelowych w mikroelementy wykorzystano roztwór, w którym stosunek Cu(II):Mn(II):Zn(II) wynosił 1:3,3:1,7. Stosunek mikroelementów wybrano na podstawie dawek mikroelementów stosowanych w nawożeniu dolistnym: 300 g/ha Cu(II), 1000 g/ha Mn(II) i 500 g/ha Zn(II) – rekomendowanych przez Instytut Uprawy Nawożenia i Gleboznawstwa (IUNG) [116]. Wiedząc, że alginian i karboksymetyloceluloza posiadają zdolności do tworzenia sieci 3D w obecności kationów metali, przygotowany roztwór mikroelementów użyto jako czynnik sieciujący do wytworzenia i jednocześnie wzbogacenia hydrożeli [178]. Do wprowadzenia Cu(II), Mn(II) i Zn(II) do matrycy kompozytu zastosowano również proces sorpcji, który polega na wiązaniu jonów z wodnych roztworów do grup funkcyjnych biopolimerów [179]. W tym celu hydrożele, usieciowane wcześniej w 0,2M CaCl₂, umieszczono w przygotowanym roztworze mikroelementów. Aby zbadać różnice w metodach wzbogacania hydrożeli, zbadano kinetykę wiązania jonów Cu(II), Mn(II) i Zn(II) z matrycą polimerową (Rysunek 18 oraz Załącznik 6). Przedstawione profile kinetyczne wskazują, że struktury sieciowane w roztworze Cu(II), Mn(II), Zn(II) mają większą pojemność sorpcyjną, czyli mogą „immobilizować” więcej mikroelementów w matrycy polimerowej niż te wzbogacane metodą sorpcji. Może być to związane z dodatkowymi oporami dyfuzyjnymi – matryca polimerowa usieciowana jonami wapnia stanowi barierę utrudniającą przenikanie jonów do jej wnętrza. Mając na uwadze fakt, że dyfuzja może

znacząco ograniczać wzbogacanie hydrożeli w jony mikroelementów, do wyznaczenia parametrów kinetycznych wykorzystano model Webbera-Morrisa:

$$Q = k_{WM} \cdot t^{\frac{1}{2}} + C \quad (15)$$

gdzie: Q – pojemność sorpcyjna (mg/g), k_{WM} – stała szybkości (mg/g·min^{1/2}), t – czas (min), C – stała.



Rysunek 18. Kinetyka wzbogacania hydrożeli w mikroelementy Cu(II), Zn(II) i Mn(II) za pomocą sorpcji (A-C) lub poprzez sieciowanie struktur w roztworze mikroelementów (D-F) – model Webbera-Morrisa

Niezależnie od metody wzbogacania, mechanizm wiązania mikroelementów z matrycą polimerową jest dwuetapowy. W przypadku klasycznej sorpcji, obejmuje transport jonów Cu(II), Zn(II) i Mn(II) z roztworu do powierzchni hydrożelu (I część linearyzacji) oraz ich dyfuzję wewnętrzną (II część linearyzacji). W przypadku sieciowania z roztworze mikroelementów, pierwszy etap obejmuje tworzenie struktury podczas wiązania Cu(II), Mn(II) i Zn(II) z łańcuchami algianinu i CMC (I część linearyzacji), a w drugim dyfuzję jonów do wnętrza sieci 3D (II część linearyzacji). Dla wszystkich badanych jonów mikroelementów, pierwszy etap wzbogacania zachodzi szybciej podczas sieciowania (np. dla Cu(II) $k_{WM} = 1,56 \text{ mg/g}\cdot\text{min}^{1/2}$) niż w procesie sorpcji ($k_{WM} = 1,17 \text{ mg/g}\cdot\text{min}^{1/2}$) (Tabela 50). Z uwagi na różnice w powinowactwie jonów do algianinu, oczekiwano, że jony Cu(II) będą najszybciej i najłatwiej wiązać się z matrycą polimerową, a najwolniej jony Mn(II) [180]. Jednakże, najwyższe wartości szybkości wiązania uzyskano dla jonów Zn(II), a najniższe dla jonów Cu(II). Nieoczekiwane fluktuacje mogły być wynikiem konkurencji jonowej.

Tabela 50. Parametry kinetyki wzbogacania hydrożeli w mikroelementy Cu(II), Mn(II) i Zn(II) – model Webbera-Morrisa

a) wzbogacanie hydrożeli metodą sorpcji

		Cu(II)	Mn(II)	Zn(II)
I część linearyzacji	k_{WM} ($\text{mg/g}\cdot\text{min}^{1/2}$)	1,17±0,10	2,09±0,26	5,00±0,52
	C	0,426±0,740	1,18±0,19	2,12±0,37
	R ²	0,981	0,985	0,989
II część linearyzacji	k_{WM} ($\text{mg/g}\cdot\text{min}^{1/2}$)	0,130±0,012	0,118±0,029	0,0838±0,0317
	C	11,3±0,3	21,6±1,7	52,8±4,6
	R ²	0,991	0,982	0,985

b) wzbogacanie hydrożeli podczas sieciowania

		Cu(II)	Mn(II)	Zn(II)
I część linearyzacji	k_{WM} ($\text{mg/g}\cdot\text{min}^{1/2}$)	1,56±0,23	3,08±0,60	6,18±0,61
	C	1,07±0,16	2,78±0,43	2,85±0,54
	R ²	0,989	0,991	0,994
II część linearyzacji	k_{WM} ($\text{mg/g}\cdot\text{min}^{1/2}$)	0,100±0,031	0,0386±0,013	0,286±0,026
	C	16,4±0,8	32,4±0,3	63,6±0,7
	R ²	0,981	0,984	0,992

Biopolimery sieciowane jonami alkalicznymi (np. wapnia) charakteryzują się bardziej zwartą strukturą trójwymiarową niż te, które sieciowano jonami metali przejściowych (np. Zn(II)) [181]. Co więcej, w trakcie badań zauważono, że hydrożele po procesie sorpcji (H.M1) są mniej elastyczne niż te sieciowane roztworem mikroelementów (H.M2). W związku z tym, zbadano wytrzymałość mechaniczną wzbogaconych kompozytów (Tabela 51). Badania wykazały, że korzystniejszym rozwiązaniem jest wytworzenie hydrożeli z użyciem chlorku wapnia i późniejsze wzbogacanie w jony mikroelementów metodą sorpcji niż bezpośrednie wkraplanie roztworu biopolimerów do roztworu Cu(II), Mn(II) i Zn(II). Potwierdzają to wartości modułu Younga, które wskazują, że hydrożele HM.1 (63,8 MPa) są bardziej wytrzymałe niż H.M2 (14,6 MPa). Na podstawie uzyskanych wyników, do dalszych badań wytypowano hydrożele o lepszych parametrach wytrzymałościowych.

Tabela 51. Parametry wytrzymałościowe hydrożeli wzbogaconych w mikroelementy Cu(II), Zn(II) i Mn(II) metodą sorpcji (H.M1) oraz poprzez sieciowanie struktur w roztworze mikroelementów (H.M2)

	F_{\max} (N)	Przemieszczenie dla F_{\max} (mm)	Odształcenie dla F_{\max} (%)	Moduł Younga (MPa)
H.M1	3,62±0,43	1,77±0,31	1,97±0,36	63,8±4,4
H.M2	2,15±0,30	4,44±0,35	4,28±0,29	14,6±1,9

5.11.3.1. Charakterystyka nośników mikroelementów

Aby scharakteryzować biopolimerowe nośniki mikroelementów, zbadano równowagę procesu wiązania jonów Cu(II), Mn(II) i Zn(II) do struktury hydrożelowej (Rysunek 19). Izotermny opisują interakcje pomiędzy matrycą polimerową (pełniącą funkcję sorbentu), a jonami mikroelementów (sorbaty) w stanie równowagi termodynamicznej. Pozwalają również określić maksymalną pojemność sorpcyjną (Q_{\max}), czyli możliwie największą ilość jonów metali związanych z grupami funkcyjnymi matrycy przypadającą na jednostkę masy hydrożeli. Do opisu danych eksperymentalnych wykorzystano izotermę Langmuira (Równanie 16), Freundlicha (Równanie 17) oraz Sipsa (Równanie 18):

$$Q_e = Q_{\max} \frac{K_b \cdot C_e}{1 + K_b \cdot C_e} \quad (16)$$

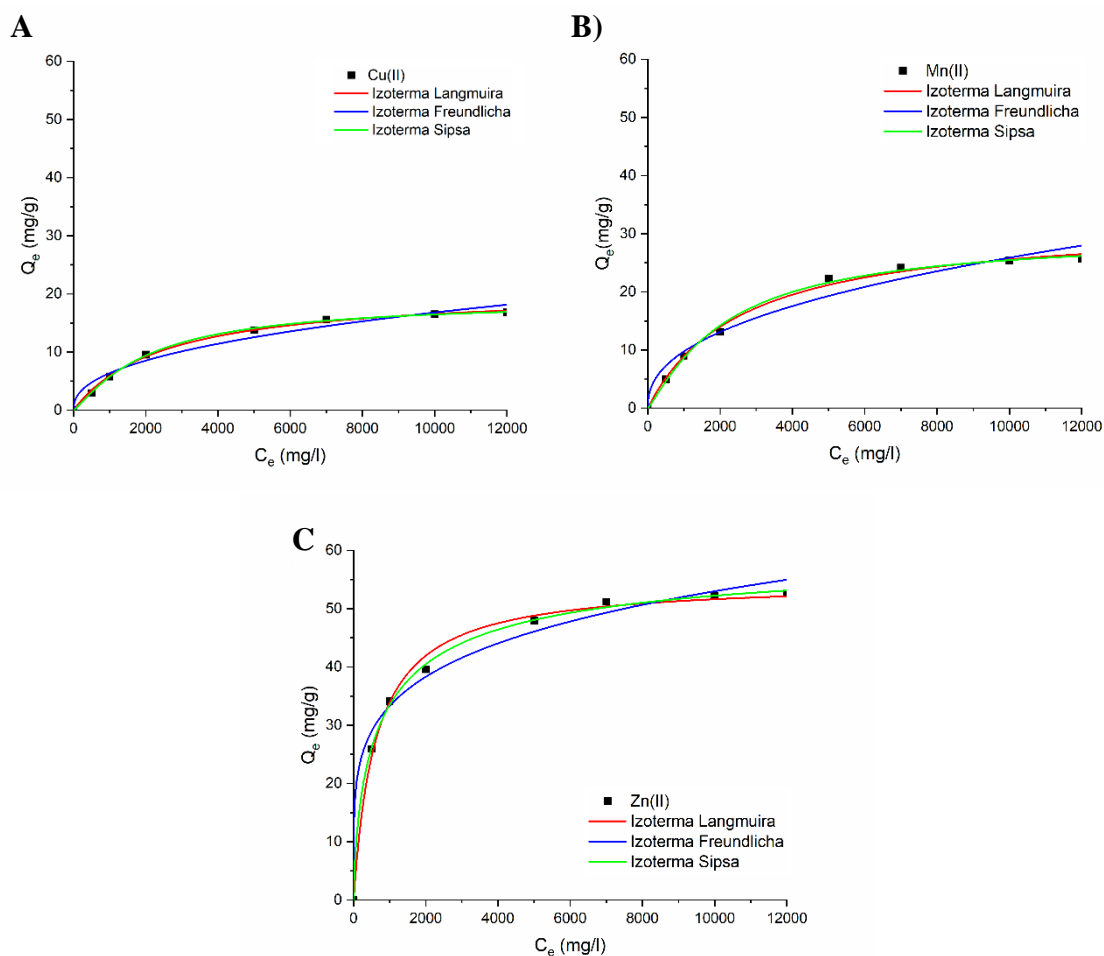
$$Q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n_F}} \quad (17)$$

$$Q_e = Q_{\max} \frac{K_s \cdot C_e^{\frac{1}{n_s}}}{1 + K_s \cdot C_e^{\frac{1}{n_s}}} \quad (18)$$

gdzie: Q_e – równowagowa pojemność sorpcyjna (mg/g), Q_{\max} – maksymalna pojemność sorpcyjna (mg/g), C_e – stężenie równowagowe (mg/l), K_b – stała w izotermie Langmuira (l/mg), n_F , K_F – stałe w izotermie Freundlicha (l/mg), n_s , K_s – stałe w izotermie Sipsa (l/mg)

Izoterma Langmuira to model zakładający sorpcję jednowarstwową (o grubości jednej cząsteczki) na jednorodnej powierzchni, gdzie brak jest bocznych interakcji i migracji pomiędzy sąsiadującymi cząsteczkami związanymi na powierzchni sorbentu. W przeciwieństwie do izotermi Langmuira, model Freundlicha nie ogranicza się do tworzenia monowarstwy. Zakłada on niejednorodność powierzchni oraz wykładniczy rozkład miejsc aktywnych na sorbencie. Połączenie modeli Langmuira i Freundlicha doprowadziło do utworzenia izotermi Sipsa, która z jednej strony służy do przewidywania niejednorodnych układów sorpcyjnych, a z drugiej pokonuje ograniczenia modelu Freundlicha związane z wysokim stężeniem sorbatu [182].

Mechanizm wiązania jonów przez matryce hydrożelowe jest dużo bardziej skomplikowany niż w przypadku zwykłej sorpcji. To proces złożony, uwzględniający wiązanie jonów przez łańcuchy polimerowe oraz dyfuzję w uwodnionych przestrzeniach sieci polimerowej. Parametry równowagowe dla wzbogacania hydrożeli w mikroelementy, wyznaczone za pomocą wyżej omówionych modeli izoterm, przedstawiono w Tabeli 52. Otrzymane współczynniki determinacji R^2 sugerują, że izoterma Sipsa najlepiej opisuje wiązanie jonów mikroelementów Cu(II), Mn(II), Zn(II) z grupami funkcyjnymi matrycy polimerowej ($R^2 \geq 0,997$). Według modelu Sipsa, powierzchnia hydrożeli składających się z algianinu, CMC i skrobi jest niejednorodna, a maksymalna pojemność sorpcyjna struktur wyniosła odpowiednio 18,9 mg/g Cu(II), 29,7 mg/g Mn(II) i 60,6 mg/Zn (II) (w przeliczeniu na suchą masę kompozytów).

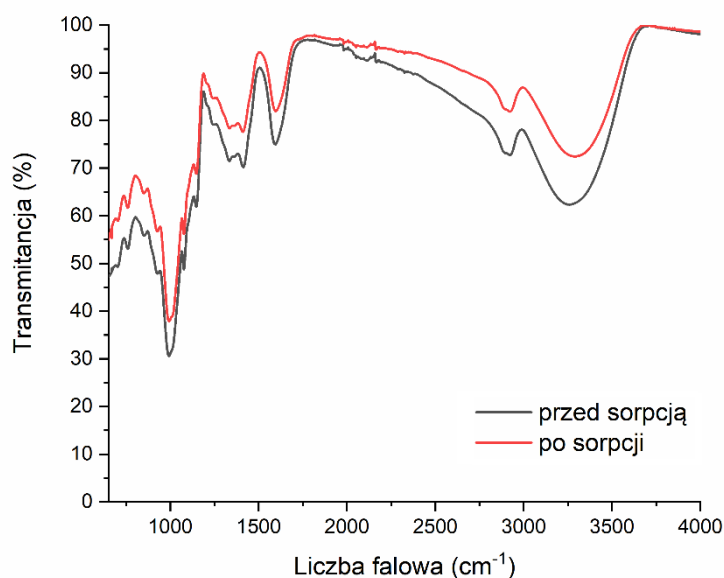


Rysunek 19. Równowaga procesu wzbogacania hydrożeli w mikroelementy Cu(II) (A), Mn(II) (B) i Zn(II) (C) za pomocą sorpcji

Tabela 52. Parametry równowagowe wiązania jonów Cu(II), Mn(II), Zn(II) z matrycą polimerową – izoterma Langmuira, izoterma Freundlicha oraz izoterma Sipsa

		Cu(II)	Mn(II)	Zn(II)
Izoterma Langmuira	K_b (l/mg)	$3,99 \cdot 10^{-4} \pm 0,27 \cdot 10^{-4}$	$3,83 \cdot 10^{-4} \pm 0,38 \cdot 10^{-4}$	$1,63 \cdot 10^{-3} \pm 0,14 \cdot 10^{-3}$
	Q_{max} (mg/g)	$20,7 \pm 0,4$	$32,3 \pm 1,0$	$54,8 \pm 0,8$
	R^2	0,996	0,995	0,996
Izoterma Freundlicha	K_F (l/mg)	$0,346 \pm 0,161$	$0,521 \pm 0,256$	$8,27 \pm 1,30$
	n_F	$2,37 \pm 0,30$	$2,36 \pm 0,31$	$4,96 \pm 0,45$
	R^2	0,969	0,961	0,989
Izoterma Sipsa	K_S (l/mg)	$1,25 \cdot 10^{-4} \pm 0,42 \cdot 10^{-4}$	$1,33 \cdot 10^{-4} \pm 1,03 \cdot 10^{-4}$	$9,52 \cdot 10^{-3} \pm 3,0 \cdot 10^{-3}$
	n_S	$0,847 \pm 0,037$	$0,860 \pm 0,088$	$1,42 \pm 0,15$
	Q_{max} (mg/g)	$18,9 \pm 0,45$	$29,7 \pm 1,8$	$60,6 \pm 2,5$
	R^2	0,998	0,997	0,997

Do identyfikacji grup funkcyjnych struktur hydrożelowych, odpowiedzialnych za wiązanie jonów Cu(II), Mn(II) i Zn(II), wykorzystano spektroskopię w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR, ang. *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) (Rysunek 20). Największe różnice w sygnałach przed i po sorpcji mikroelementów zaobserwowano przy pasmach 3241 cm^{-1} oraz 2987 cm^{-1} dla drgań rozciągających O–H i COO^- grup karboksylowych. Grupy zidentyfikowane powyżej 3000 cm^{-1} są charakterystyczne dla wszystkich polisacharydów wchodzących w skład matrycy, czyli alginianu, CMC i skrobi [183–185]. Co więcej, pasmo w obszarze 2987 cm^{-1} może być związane z rozciągającą wibracją –CH w pierścieniu CMC [184]. Pasma poniżej 1500 cm^{-1} stanowią obszar daktyloskopowy (ang. *fingerprint region*), który jest charakterystyczny dla danej substancji. Pasma przy 1479 cm^{-1} i 805 cm^{-1} odpowiadają za deformację reszt kwasu mannuronowego w alginianie [186]. Z kolei, występują charakterystyczne drgania w szkielecie CMC przy 1189 cm^{-1} , a dla skrobi przy 981 cm^{-1} [184, 185]. Grupy funkcyjne na powierzchni hydrożeli zidentyfikowane za pomocą spektroskopii FTIR przedstawiono w Tabeli 53.

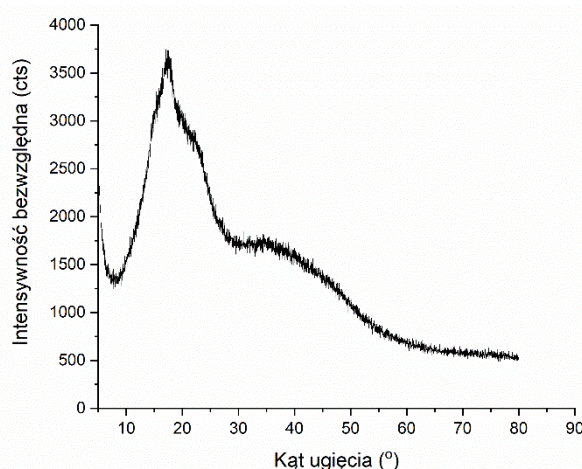


Rysunek 20. Widmo FTIR dla hydrożeli przed i po sorpcji mikroelementów Cu(II), Mn(II) i Zn(II)

Tabela 53. Grupy funkcyjne na powierzchni hydrożeli zidentyfikowane za pomocą spektroskopii FTIR

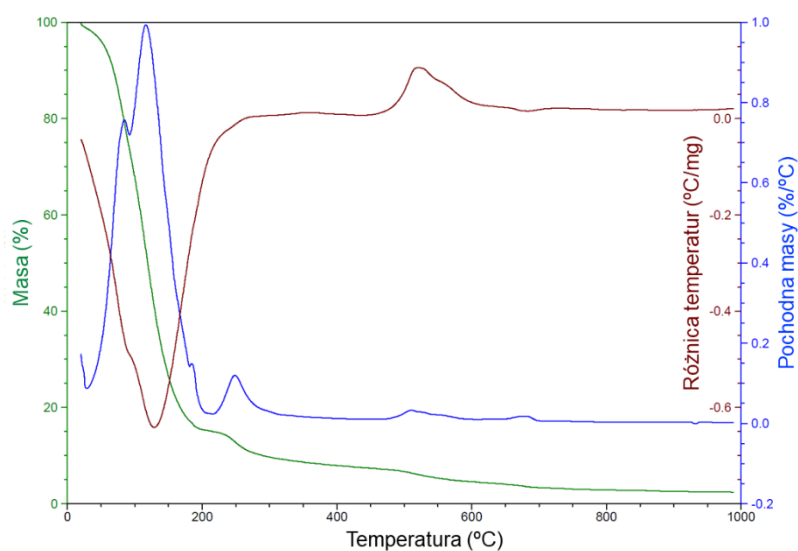
Liczba falowa (cm ⁻¹)	Przed sorpcją	Po sorpcji	Różnica	Wiązanie	Grupa funkcyjna
2987-3635/2992-3665	3241	3282	41	O–H rozciągające	Alkohole
2868-3241/2889-3262	2987	2992	5	C–H rozciągające	Alkany
1396-1562/1417-1583	1479	1508	29	COO ⁻ rozciągające	Kwasy karboksylowe
1124-1198/1138-1209	1189	1194	5	C–O–C rozciągające	Etery
935-1060/940-1063	981	1002	21	C–O–C rozciągające	Etery
753-836/ 761-842	805	812	7	–CH deformacyjne	Alkany

Do analizy strukturalnej hydrożeli wykorzystano również dyfrakcję promieniowania rentgenowskiego (XRD, *ang. X-ray diffraction*). Dyfraktogram rentgenowski przedstawiono na Rysunku 21. Jeśli materiał posiada krystaliczną strukturę, to na wykresie są widoczne ostre piki dyfrakcyjne. W przeciwnym wypadku, ma się do czynienia z materiałem amorficznym. Hydrożele sieciowane chemiczne zawierają zarówno obszary krystaliczne jak i amorficzne [187]. Pik dyfrakcyjny przy 20° może zatem świadczyć o częściowym uporządkowaniu struktury badanego materiału. Ze względu na obecność wiązań wodorowych pomiędzy grupami hydroksylowymi, alginian i CMC wykazują częściową krystaliczność [188]. Z kolei, skrobia jest semikrystalicznym polimerem składającym się z amyłazy i amylopektyny. Im większa zawartość amylopektyny tym bardziej krystaliczna struktura skrobi [189].



Rysunek 21. Dyfraktogram rentgenowski hydrożelu zawierającego alginian, karboksymetylocelulozę i skrobię

Analiza termogravimetryczna (TGA, ang. *Thermogravimetric analysis*) jest techniką analityczną stosowaną do określania stabilności termicznej materiału. Krzywa termogravimetryczna (Rysunek 22) przedstawia zmiany masy hydrożelu zachodzące podczas ogrzewania próbki ze stałą szybkością (20 °C/min). Termiczną degradację kompozytu można podzielić na odparowanie fizycznie związanej wody (25-100°C), dehydratację grup hydroksylowych (100-200°C) i rozkład matrycy polimerowej powyżej 200°C (rozerwanie wiązań glikozydowych, dekarboksylacja grup funkcyjnych, utrata CO₂) [190, 191]. Stosunkowo szybka utrata wody z hydrożelu była spowodowana dobrą hydrofilowością struktury 3D [192]. Mając na uwadze potencjalne zastosowanie hydrożeli w rolnictwie, hydrożele posiadają zadowalającą stabilność termiczną, a w okresie suszy mogą z łatwością usunąć nagromadzoną wodę do gleby.



Rysunek 22. Krzywa termogravimetryczna

5.12. Testy kiełkowania – wstępne badania użyteczności hydrożeli wzbogaconych w mikroelementy Cu(II), Mn(II) i Zn(II)

Przeprowadzone testy kiełkowania (Tabela 54 i 55) wykazały, że zastosowanie roztworu w dawce odpowiadającej 100% zapotrzebowaniu pszenicy na Cu(II), Zn(II) i Mn(II), nie wpłynęło korzystnie na wzrost i rozwój roślin. Może być to spowodowane tym, że pszenica we wczesnych fazach wzrostu nie potrzebuje tak wysokiej dawki mikrośladników i w konsekwencji uzyskano zaledwie 4,8560 g świeżej masy w grupie MO o najniższej zawartości mikroelementów (13 mg/kg Cu, 35 mg/kg Mn, 58 mg/kg Zn).

Badania sugerują, że dzięki spowolnionemu uwalnianiu składników odżywczych z matrycy hydrożelowej można uzyskać ponad 70% więcej kiełków niż w grupie MO (8,5660 g dla H/50). Jednakże, w grupach, gdzie zaaplikowano hydrożelowe nośniki

mikroelementów w dawkach 100%, 200% i 300% zaobserwowano efekt fitotoksyczny – kiełki o niższych parametrach biometrycznych niż w kontroli. Najlepsze wyniki uzyskano dla grupy H/50, gdzie średnia długość łodygi i korzenia wyniosła odpowiednio 12,2 cm i 47,9 cm. Co więcej, stwierdzono, że obecność samej matrycy polimerowej działa stymulująco na strefę korzeniową roślin. Odnotowano, że w grupie H/0 uzyskano ponad 20% dłuższe korzenie w porównaniu do grupy kontrolnej podlewanej tylko wodą. Wyniki badań aplikacyjnych na roślinach są obiecujące, a kiełki bogate w mikroelementy Cu(II), Mn(II) i Zn(II) mogą stanowić żywność biofortyfikowaną o zwiększonej wartości odżywczej w diecie człowieka [193]. Wykresy analizy statystycznej kiełków umieszczono w Załączniku 7.

Tabela 54. Parametry wzrostu pszenicy– testy kielkowania

Grupa	Zawartość chlorofilu (mg/m ²)	Długość łodygi (cm)	Długość korzeni (cm)	Powierzchnia korzeni (cm ²)	Objętość korzeni (cm ³)	Świeża masa (g)
H/0	492±79	13,0±0,3 ^{a,i}	44,8±4,7 ^{a,b,c,d}	6,90±0,57 ^{a,b,c,d}	0,0849±0,0091 ^{a,b,c}	6,3500
H/10	484±74	12,0±1,5 ^{b,c,e}	39,2±7,8 ^{e,f,g}	5,69±1,30 ^{e,f,g,h}	0,0657±0,0175 ^d	6,5857
H/20	493±58	13,1±1,4 ^{d,j}	40,2±8,8 ^{h,i,j}	6,05±1,44 ^{i,j,k,l}	0,0740±0,0242	7,6880
H/50	438±60	14,2±1,3 ^{b,e,f,g,h,k,m,o}	47,9±7,7 ^{k,l,m,n}	7,77±1,23 ^{e,i,m,n,o,p}	0,1009±0,0199 ^{d,e,f,g,h}	8,5660
H/100	509±58	12,8±1,0	30,0±12,0 ^{a,k,o,p,r}	4,75±1,64 ^{a,m}	0,0608±0,0193 ^e	4,4688
H/200	455±93	11,1±2,2 ^{a,d,f,i,j,k,l}	16,8±6,0 ^{b,e,h,l,o,s}	3,24±0,94 ^{b,f,j,n,r}	0,0510±0,0170 ^{a,f,i}	4,1122
H/300	437±55	11,4±1,0 ^{g,m,n}	17,0±2,8 ^{c,f,i,m,p,t}	3,33±0,98 ^{c,g,k,o,s}	0,0540±0,0266 ^{b,g}	3,1620
MO	476±53	11,9±1,1 ^{h,o,p}	17,4±10,0 ^{d,g,j,n,r,u}	3,44±1,34 ^{d,h,l,p,t}	0,0552±0,0167 ^{c,h}	4,8560
W	433±28	14,5±1,1 ^{c,l,n,p}	36,8±5,7 ^{s,t,u}	6,05±0,93 ^{t,s,t}	0,0798±0,0148 ⁱ	7,4432

a,b,c... - wyniki oznaczone tą samą literą różnią się istotnie statystycznie - test Tukey'a ($p < 0,05$, porównanie w pionie)

Tabela 55. Zawartość mikroelementów Cu(II), Mn(II) i Zn(II) w kielkach pszenicy (w przeliczeniu na suchą masę)

Grupa	Mikroelementy [mg/kg]		
	Cu	Mn	Zn
H/10	21±3	111±17	108±16
H/20	26±4	130±19	116±17
H/50	39±6	224±34	161±24
H/100	72±11	379±57	254±38
H/200	122±18	547±82	366±55
H/300	209±31	600±90	439±66
MO	13±2	35±5	58±9

5.13. ANALIZA POTENCJAŁU KOMERCYJNEGO

Przemysł nawozów mineralnych stoi w obliczu poważnego kryzysu. Ceny nawozów azotowych w 2021 roku wzrosły o 300% [26]. Według Krajowej Rady Izb Rolniczych, na niepokojącą sytuację na rynku nawozów miało wpływ wiele czynników, w szczególności:

- dynamiczny wzrost cen gazu ziemnego (prawie 4-krotny od 2020 r.) – surowca niezbędnego w produkcji nawozów,
- wzrost cen nawozów importowanych (głównie mocznika i fosforanu amonu),
- zakaz stosowania mocznika w formie granulowanej,
- wyższe koszty transportu surowców ze względu na podwyżki cen paliw,
- wzrost cen uprawnień do emisji CO₂ [194].

Obecna sytuacja na rynku stwarza możliwość wykorzystania materiałów odpadowych jako alternatywnych źródeł makro- i mikrośladników w produkcji nawozów. Oprócz korzyści ekonomicznych (niższe koszty produkcji), waloryzacja odpadów przyczyni się do redukcji zanieczyszczeń środowiskowych związanych z ich składowaniem. W Tabeli 56 przedstawiono wstępny kosztorys surowców potrzebnych do produkcji 1 tony nawozów z wykorzystaniem strużyn garbarskich jako odnawialnego źródła azotu, a także żużli hutniczych – źródła mikroelementów. Cena wyprodukowania nawozów zależy od ilości operacji jednostkowych oraz od ilości użytych nieodnawialnych surowców mineralnych. Opracowana technologia waloryzacji strużyn niechromowanych jest bezodpadowa, co stanowi jej ogromną zaletę. Z kolei odpad, powstający podczas odzysku mikroelementów z żużli hutniczych, można ponownie wykorzystać do produkcji elementów małej architektury ogrodowej jak donice, ławki czy stoliki, co wpisuje się w założenia gospodarki cyrkularnej.

Tabela 56. Koszty surowców do wyprodukowania 1 tony nawozów z wykorzystaniem materiałów odpadowych

a) nawóz G1 z aminokwasami (N:P:K 1,4:15:1)– waloryzacja strużyn garbarskich

Surowiec	Cena (1 kg surowca)	Cena (1 tona nawozu)
Strużyny niechromowane	-	-
Stężony kwas siarkowy(VI)	2,36 zł	56,60 zł
Woda	0,01 zł	2,20 zł
Popiół z biologicznej oczyszczalni ścieków	-	-
	Suma	58,80 zł

b) nawóz G3 z aminokwasami (N:P:K 1:1:1) – waloryzacja strużyn garbarskich

Surowiec	Cena (1 kg surowca)	Cena (1 tona nawozu)
Strużyny niechromowane	-	-
Strużyny chromowane	-	-
Stężony kwas siarkowy(VI)	2,36 zł	33,10 zł
Kwas fosforowy(V)	20,56 zł	52,50 zł
Woda	0,01 zł	1,40 zł
Popiół ze spalania biomasy z elektrociepłowni	-	-
	Suma	87,00 zł

c) nawóz NPK z mikroelementami (N:P:K 1:2:1,3 oraz 0,15% Cu, 0,27% Fe, 0,32% Zn) – waloryzacja żużli hutniczych

Surowiec	Cena (1 kg surowca)	Cena (1 tona nawozu)
Żużel hutniczy	-	-
Woda amoniakalna	22,03 zł	339,88 zł
Wodorosiarczan potasu	95,02 zł	1064,70 zł
Nadtlenek wodoru	4,02 zł	66,74 zł
Odpady odzwierzęcy	-	-
Kwas siarkowy(VI)	2,36 zł	40,55 zł
Kwas fosforowy(V)	20,56 zł	5682,56 zł
Woda	0,01 zł	0,60 zł
Popiół drzewny	-	-
	Suma	7559,40 zł

W Tabeli 57 przedstawiono oszacowane koszty niezbędnych surowców do produkcji biopolimerowej matrycy hydrożelowej. Koszt wytworzenia 1 tony hydrożeli niewzbogaconych w mikroelementy to w przybliżeniu zaledwie 176 zł. Najwięcej kosztują składniki mineralne, niezbędne do przygotowania roztworu Cu(II), Mn(II), Zn(II). Jednakże, ten roztwór może być stosowany wielokrotnie, zachowując parametry jakościowe kompozytów. Co więcej, może być on również zagospodarowany w kierunku fertygacji, czyli nawadniania pól uprawnych składnikami odżywczymi w systemie kropelkowym. W przeciwieństwie do tradycyjnych nawozów, nośniki hydrożelowe nie wymagają kilkukrotnej aplikacji w trakcie jednego sezonu wegetacyjnego. Dodatkowo, stanowią one rezerwuar wody, z których roślina może korzystać nawet w okresie suszy.

Tabela 57. Koszty surowców do wyprodukowania 1 tony nawozów hydrożelowych, zawierających 2434 mg/kg Cu(II), 3897 mg/kg Mn(II) i 8390 mg/kg Zn(II) (w przeliczeniu na mokrą masę)

Surowiec	Cena (1 kg surowca)	Cena (1 tona nawozu)
Alginian sodu	129,90 zł	109,20 zł
Karboksymetyloceluloza	49,90 zł	42,00 zł
Skrobia	4,64 zł	19,50 zł
Chlorek wapnia	2,32 zł	4,30 zł
Siarczan miedzi(II)	17,43 zł	166,81 zł
Siarczan cynku(II)	9,68 zł	357,22 zł
Siarczan manganu(II)	9,52 zł	114,14 zł
Woda	0,01 zł	12,80 zł
	Suma	825,47 zł

Do określenia stopnia zaawansowania prac badań wykorzystano poziomy gotowości technologicznej (TRL, *ang. Technology Readiness Levels*). Każda z opracowanych technologii spełnia wymagania 4 poziomu TRL: zaobserwowano i opisano podstawowe zasady danego zjawiska, określono koncepcję technologii oraz jej przyszłe zastosowanie, a także potwierdzono analitycznie i eksperymentalnie krytyczne funkcje technologii. Aby osiągnąć kolejny poziom TRL, konieczne są testy aplikacyjne na roślinach trwające dłużej niż testy kiełkowania (10 dni), które zweryfikują optymalne dawki preparatów (testy wazonowe), a także dostarczają informacji o długoterminowym wpływie nawozów również na środowisko, w szczególności na glebę (badania polowe). W przypadku waloryzacji

odpadów skórzanych warto również podjąć badania w kierunku doboru i optymalizacji procesu umożliwiającego usunięcie chromu z hydrolizatów.

6. WNIOSKI

I. ODPADY GARBARSKIE JAKO ODNAWIALNE ŹRÓDŁO AZOTU

- 1) Opracowano nową metodę otrzymywania nawozów NPK z aminokwasami jako gotowymi blokami do wzrostu roślin na 4 poziomie gotowości technologicznej. Technologia obejmuje hydrolizę kwaśną i alkaliczną strużyn garbarskich oraz granulację hydrolizatów z wykorzystaniem popiołów pochodzących z oczyszczalni ścieków i elektrociepłowni.
- 2) Zoptymalizowano warunki prowadzenia hydrolizy (C, T, S:L) oraz wytypowano media umożliwiające uzyskanie możliwie najwyższego stężenia azotu z jednocześnie najniższym stężeniem chromu w hydrolizatach – dla strużyn niechromowanych (S): 10% roztwór H_2SO_4 w stosunku 1:2 dla $T=160^{\circ}C$, a dla strużyn chromowanych (S_{Cr}): 10% roztwór KOH w stosunku 1:1 dla $T=160^{\circ}C$ lub mieszanina 10% H_2SO_4 i 10% H_3PO_4 w stosunku 1:1 dla $T=160^{\circ}C$.
- 3) Zidentyfikowano aminokwasy obecne w hydrolizatach ze strużyn S i S_{Cr} , w których największe stężenia odnotowano dla glicyny, alaniny i proliny. Udowodniono, że rodzaj czynnika hydrolizującego ma wpływ na stężenie aminokwasów – ok. 5-krotnie wyższe stężenie aminokwasów uzyskano w hydrolizacie zasadowym.
- 4) Analiza składu nawozów wykazała, że chrom musi zostać usunięty z hydrolizatów S_{Cr} przed procesem granulacji, aby preparaty mogły spełniać wymagania jakościowe stawiane przez UE.
- 5) W testach kiełkowania potwierdzono biostymulujące działanie preparatów.

II. ODZYSK MIKROELEMENTÓW Z ŻUŻLI HUTNICZYCH

- a) Opracowano nową hydrometalurgiczną metodę odzysku jonów mikroelementów nawozowych (Cu(II), Fe(II) Zn(II) na 4 poziomie gotowości technologicznej, polegającą na selektywnym ługowaniu żużla przy użyciu wodorosiarczanu potasu i wody amoniakalnej. Zastosowanie nadtlenku wodoru zwiększyło efektywność procesu.
- b) Zoptymalizowano warunki ługowania chemicznego (S:L, C, T), co pozwoliło na efektywny odzysk mikroelementów. Aby selektywnie odzyskać jony Cu(II) z żużla najkorzystniej jest zastosować 25% roztwór wody amoniakalnej z 10% roztworem nadtlenku wodoru jako mieszaniny ługującej w temperaturze $25^{\circ}C$ (gdzie stosunek masowy żużel:ekstrahent wynosi 1:1). W przypadku mieszaniny

15% roztworu wodorosiarczanu potasu w obecności 10% nadtlenu wodoru najlepsze wyniki (najwyższe stężenie Fe(II) i Zn(II) uzyskano dla stosunku S:L 1:1 i T=50°C.

- c) Zaproponowano dwie metody zagospodarowania żużla po ługowaniu chemicznym – immobilizacja odpadu w tworzywie sztucznym lub cemencie. Badania wymywalności wykazały brak mobilności pierwiastków toksycznych.
- d) Wstępne badania kiełkowania wykazały brak fitotoksycznego efektu, tak więc roztwory po ługowaniu chemicznym żużla mogą stanowić bazę mikroelementów w produkcji nawozów.
- e) Nawóz NPK z mikroelementami na bazie roztworów mikroelementów (pochodzących z ługowania chemicznego żużla), hydrolizatu mięsno-kostnego i popiołu drzewnego jest równie skuteczny, co produkt komercyjny.

III. BIOPOLIMEROWA MATRYCA DO SPOWOLNIONEGO UWALNIANIA MIKROELEMENTÓW

- a) Opracowano innowacyjną technologię wytwarzania nośników mikroelementów Cu(II), Mn(II), Zn(II) na 4 poziomie gotowości technologicznej, z wykorzystaniem wyłącznie naturalnych polimerów. Technologia obejmuje tworzenie matryc polimerowych z użyciem alginianu sodu, karboksymetylocelulozy (CMC) i skrobi ziemniaczanej.
- b) Alginiany sodu dostępne na rynku różnią się masą cząsteczkową, co z kolei wpływa na lepkość i gęstość roztworów. Sieciowanie roztworów alginianu charakteryzujących się wysoką lepkością jest utrudnione – problemy z wkraplaniem do roztworu sieciującego lub brak możliwości tworzenia powtarzalnych, kulistych struktur.
- c) CMC i skrobia nadają hydrożelom pożądanych właściwości jak wysoka chłonność wody i zwiększona wytrzymałość mechaniczna.
- d) Analizy FTIR, XRD i TGA wykazały, że hydrozele zawierające alginian, karboksymetylocelulozę i skrobię posiadają strukturę semikrystaliczną, są stabilne termicznie, a w procesie wzbogacania biorą udział głównie grupy kwasów karboksylowych.

- e) Udowodniono, że korzystniej jest wzbogacać hydrożele metodą sorpcji niż bezpośrednio sieciować biopolimery z jonami mikroelementów (lepsze parametry wytrzymałościowe). Niezależnie od metody wzbogacania, mechanizm wiązania mikroelementów z matrycą polimerową jest dwuetapowy; (1) dla sorpcji obejmuje on transport jonów Cu(II), Zn(II) i Mn(II) z roztworu do powierzchni hydrożelu i ich dyfuzję wewnętrzną, a (2) podczas bezpośredniego sieciowania w roztworze mikroelementów, pierwszy etap obejmuje tworzenie struktury podczas wiązania Cu(II), Mn(II) i Zn(II) z łańcuchami algianinu i CMC, a w drugim dyfuzję jonów do wnętrza sieci trójwymiarowej.
- f) Hydrożele wykazują właściwości spowolnionego uwalniania mikroskładników, a otrzymane kielki mogą stanowić żywność biofortyfikowaną o zwiększonej zawartości mikroelementów.

7. SPIS TABEL

Tabela 1. <i>Potencjał gospodarki cyrkularnej – korzyści i ograniczenia [23]</i>	16
Tabela 2. <i>Klasyfikacja odpadów z przemysłu skórzanego i futrzarskiego [25]</i>	20
Tabela 3. <i>Klasyfikacja odpadów powstających przy poszukiwaniu, wydobyciu, wzbogacaniu oraz przeróbce fizycznej i chemicznej minerałów [25]</i>	26
Tabela 4. <i>Wykaz odpadów wykorzystanych do produkcji nawozów</i>	39
Tabela 5. <i>Wykaz odczynników wykorzystanych w badaniach</i>	39
Tabela 6. <i>Wykaz sprzętu laboratoryjnego użytego podczas badań</i>	40
Tabela 7. <i>Wartości zmiennych niezależnych według planu Box 'a- Behnken 'a</i>	42
Tabela 8. <i>Dawki preparatów G1 i G3 w testach kiełkowania</i>	44
Tabela 9. <i>Wykaz ekstrahentów wykorzystanych we wstępnych badaniach ługowania żużla</i>	46
Tabela 10. <i>Zakres optymalizowanych parametrów procesowych ługowania żużla za pomocą mieszaniny wodorosiarczynu(VI) potasu i nadtlenu wodoru (10%)</i>	47
Tabela 11. <i>Zakres optymalizowanych parametrów procesowych ługowania żużla za pomocą mieszaniny wody amoniakalnej i nadtlenu wodoru (10%)</i>	47
Tabela 12. <i>Masy żużla poekstrakcyjnego, LDPE i kompatybilizatorów użytych do wytłaczania kompozytów</i>	48
Tabela 13. <i>Masy żużla poekstrakcyjnego i cementu</i>	48
Tabela 14. <i>Dawki ekstraktów z żużla we wstępnych testach kiełkowania</i>	49
Tabela 15. <i>Dawki nawozu NPK z mikroelementami w testach kiełkowania</i>	51
Tabela 16. <i>Rodzaje hydrożeli na bazie alginianu (ALG), karboksymetylocelulozy (CMC) i skrobi (SB)</i>	53
Tabela 17. <i>Dawki hydrożeli wzbogaconych w jony Cu(II), Mn(II) i Zn(II) w testach kiełkowania</i>	55
Tabela 18. <i>Przygotowanie próbek do rozkładu mikrofalowego</i>	56
Tabela 19. <i>Skład pierwiastkowy strużyn niechromowanych (S) i chromowanych (S_{Cr})</i>	59
Tabela 20. <i>Hydroliza strużyn garbarskich – badania wstępne</i>	60
Tabela 21. <i>Optymalne parametry procesu hydrolizy wraz z przewidywanym stężeniem azotu</i>	65

Tabela 22. Wyniki analizy wariancji – hydroliza strużyn S z kwasem siarkowym(VI).....	65
Tabela 23. Wyniki analizy wariancji – hydroliza strużyn S _{Cr} z wodorotlenkiem potasu.....	66
Tabela 24. Wyniki analizy wariancji – hydroliza strużyn S _{Cr} z kwasem siarkowym(VI).....	66
Tabela 25. Weryfikacja optymalnych warunków hydrolizy strużyn w skali laboratoryjnej.....	68
Tabela 26. Profil aminokwasowy hydrolizatów ze strużyn garbarskich.....	69
Tabela 27. Skład popiołów z biologicznej oczyszczalni ścieków (P1) oraz ze spalania biomasy z elektrociepłowni (P2).....	70
Tabela 28. Skład nawozów na bazie hydrolizatów ze strużyn i popiołów.....	71
Tabela 29. Wyniki analizy specjacyjnej chromu w nawozach z odpadów garbarskich.....	72
Tabela 30. Parametry wzrostu ogórka – testy kiełkowania (nawóz G1).....	74
Tabela 31. Parametry wzrostu ogórka – testy kiełkowania (nawóz G3).....	75
Tabela 32. Zawartość wybranych makro- i mikroelementów oraz pierwiastków toksycznych w kiełkach ogórka (w przeliczeniu na suchą masę).....	77
Tabela 33. Skład żużla ołowiowego.....	79
Tabela 34. Stężenia wybranych metali w wodzie po ługowaniu żużla prażonego w różnych temperaturach (200, 400 i 600°C).....	81
Tabela 35. Stężenia wybranych metali w ekstraktach uzyskanych z chemicznego ługowania żużla przy użyciu różnych czynników ługujących.....	84
Tabela 36. Optymalne parametry procesu ługowania wraz z przewidywaną odpowiedzią – stężeniem odzyskanych z żużla jonów Cu(II), Fe(II) i Zn(II).....	89
Tabela 37. Wyniki analizy wariancji – odzysk Cu(II) z żużla.....	89
Tabela 38. Wyniki analizy wariancji – odzysk Fe(II) z żużla.....	90
Tabela 39. Wyniki analizy wariancji – odzysk Zn(II) z żużla.....	90
Tabela 40. Weryfikacja optymalizacji RSM w skali laboratoryjnej.....	92
Tabela 41. Stężenia arsenu i ołowiu w wodzie po badaniach wymywalności.....	93
Tabela 42. Podstawowe parametry kiełków ogórka we wstępnych testach kiełkowania.....	94
Tabela 43. Skład pierwiastkowy popiołu drzewnego oraz hydrolizatu mięsno-kostnego jako alternatywne źródła NPK do produkcji nawozów.....	95
Tabela 44. Skład nawozu NPK z mikroelementami.....	96
Tabela 45. Parametry wzrostu pszenicy– testy kiełkowania.....	98

Tabela 46. Zawartość wybranych makro- i mikroelementów oraz pierwiastków toksycznych w kielkach pszenicy (w przeliczeniu na suchą masę).....	98
Tabela 47. Średnia wagowa masa cząsteczkowa (M_w), średnia liczbowa masa cząsteczkowa (M_n) oraz polidispersyjność (M_w/M_n) alginianu od różnych producentów: Sigma Aldrich (ALG1), Carl Roth (ALG2) oraz Agnex (ALG3).....	100
Tabela 48. Lepkość i gęstość roztworów alginianu sodu.....	101
Tabela 49. Parametry wytrzymałościowe hydrożeli o różnych stężeniach alginianu, CMC i skrobi.....	103
Tabela 50. Parametry kinetyki wzbogacania hydrożeli w mikroelementy Cu(II), Mn(II) i Zn(II) – model Webbera-Morrisa.....	106
Tabela 51. Parametry wytrzymałościowe hydrożeli wzbogaconych w mikroelementy Cu(II), Zn(II) i Mn(II) metodą sorpcji (H.M1) oraz poprzez sieciowanie struktur w roztworze mikroelementów (H.M2).....	107
Tabela 52. Parametry równowagowe wiązania jonów Cu(II), Mn(II), Zn(II) z matrycą polimerową – izoterma Langmuira, izoterma Freundlicha oraz izoterma Sipsa.....	109
Tabela 53. Grupy funkcyjne na powierzchni hydrożeli zidentyfikowane za pomocą spektroskopii FTIR.....	111
Tabela 54. Parametry wzrostu pszenicy – testy kiełkowania.....	114
Tabela 55. Zawartość mikroelementów Cu(II), Mn(II) i Zn(II) w kielkach pszenicy (w przeliczeniu na suchą masę).....	114
Tabela 56. Koszty surowców do wyprodukowania 1 tony nawozów z wykorzystaniem materiałów odpadowych.....	116
Tabela 57. Koszty surowców do wyprodukowania 1 tony nawozów hydrożelowych, zawierających 2434 mg/kg Cu(II), 3897 mg/kg Mn(II) i 8390 mg/kg Zn(II) (w przeliczeniu na mokrą masę).....	117

8. SPIS RYSUNKÓW

Rysunek 1. <i>Koncepcja waloryzacji odpadów garbarskich do celów nawozowych (wykonano za pomocą https://biorender.com/).....</i>	37
Rysunek 2. <i>Koncepcja odzysku mikroelementów z żużli hutniczych i wykorzystanie ich do produkcji nawozów (wykonano za pomocą https://biorender.com/).....</i>	38
Rysunek 3. <i>Koncepcja wytwarzania biopolimerowej matrycy hydrożelowej jako nośnika mikroelementów i magazynu wody (wykonano za pomocą https://biorender.com/).....</i>	38
Rysunek 4. <i>Odpady garbarskie: mączka ze strużyn niechromowanych (A) i chromowanych (B).....</i>	41
Rysunek 5. <i>Schemat otrzymywania nawozów NPK z mikroelementami.....</i>	50
Rysunek 6. <i>Wykresy 3D interakcji poszczególnych parametrów procesowych (S:L, C, T) na stężenie azotu w hydrolizatach ze strużyn S w obecności kwasu siarkowego(VI).....</i>	62
Rysunek 7. <i>Wykresy 3D interakcji poszczególnych parametrów procesowych (S:L, C, T) na stężenie azotu w hydrolizatach ze strużyn S_{Cr} w obecności kwasu siarkowego(VI).....</i>	63
Rysunek 8. <i>Wykresy 3D interakcji poszczególnych parametrów procesowych (S:L, C, T) na stężenie azotu w hydrolizatach ze strużyn S_{Cr} w obecności wodorotlenku potasu.....</i>	64
Rysunek 9. <i>Schemat separacji alkalicznego hydrolizatu S_{Cr} na fazę stałą i ciekłą.....</i>	78
Rysunek 10. <i>Wykresy 3D interakcji wybranych parametrów procesowych (S:L, C, T) na odzysk jonów Cu(II) z żużla przy użyciu mieszaniny wody amoniakalnej i nadtlenu wodoru (10%).....</i>	86
Rysunek 11. <i>Wykresy 3D interakcji wybranych parametrów procesowych (S:L, C, T) na odzysk jonów Fe(II) z żużla przy użyciu mieszaniny wodorosiarczanu potasu i nadtlenu wodoru (10%).....</i>	87
Rysunek 12. <i>Wykresy 3D interakcji wybranych parametrów procesowych (S:L, C, T) na odzysk jonów Zn(II) z żużla przy użyciu mieszaniny wodorosiarczanu potasu i nadtlenu wodoru (10%).....</i>	88
Rysunek 13. <i>Propozycja zagospodarowania żużla po ługowaniu chemicznym: immobilizacja w LDPE (A) lub cementie (B).....</i>	92
Rysunek 14. <i>Żelowanie alginianu sodu w obecności jonów wapnia (wykonano za pomocą https://biorender.com/).....</i>	99
Rysunek 15. <i>Rozkład masy molekularnej alginianu sodu różnych producentów: Sigma Aldrich (A), Carl Roth (B) oraz Agnex (C).....</i>	100
Rysunek 16. <i>Hydrożele na bazie 2% (m/m) roztworu ALG1 (A), ALG2 (B) i ALG3 (C).....</i>	101

Rysunek 17. Wyniki testów pęcznienia hydrożeli przed (A) i po ich wysuszeniu (B).....	102
Rysunek 18. Kinetyka wzbogacania hydrożeli w mikroelementy Cu(II), Zn(II) i Mn(II) za pomocą sorpcji (A-C) lub poprzez sieciowanie struktur w roztworze mikroelementów (D-F) – model Webbera-Morrisa.....	105
Rysunek 19. Równowaga procesu wzbogacania hydrożeli w mikroelementy Cu(II) (A), Zn(II) (B) i Mn(II) (C) za pomocą sorpcji.....	109
Rysunek 20. Widmo FTIR dla hydrożeli przed i po sorpcji mikroelementów Cu(II), Mn(II) i Zn(II).....	110
Rysunek 21. Dyfraktogram rentgenowski hydrożelu zawierającego alginian, karboksymetylocelulozę i skrobię.....	111
Rysunek 22. Krzywa termograwimetryczna.....	112

9. SPIS ZAŁĄCZNIKÓW

Załącznik 1. Parametry wzrostu kielków ogórka (nawóz G1): świeża masa (A), zawartość chlorofilu (B), długość łodygi (C) długość korzenia (D) oraz objętość korzenia (E).....	148
Załącznik 2. Parametry wzrostu kielków ogórka (nawóz G1): świeża masa (A), zawartość chlorofilu (B), długość łodygi (C) długość korzenia (D) oraz objętość korzenia (E).....	149
Załącznik 3. Stężenia wybranych metali w wodzie po ługowaniu żużla prażonego w różnych temperaturach (200, 400 i 600°C).....	150
Załącznik 4. Stężenia wybranych metali w ekstraktach uzyskanych z chemicznego ługowania żużla przy użyciu kwasów (A), wodorotlenków (B), roztworów soli (C) i mieszanin (D).....	151
Załącznik 5. Parametry wzrostu kielków pszenicy (nawóz NPK z mikroelementami): świeża masa (A), zawartość chlorofilu (B), długość łodygi (C) długość korzenia (D) oraz objętość korzenia (E).....	152
Załącznik 6a. Kinetyka wzbogacania hydrożeli w mikroelementy Cu(II), Zn(II) i Mn(II) za pomocą sorpcji (A-C) lub poprzez sieciowanie struktur w roztworze mikroelementów (D-F) – model pseudo pierwszorzędowy (PFO), model pseudo drugorzędowy (PSO) oraz model uogólniony.....	153
Załącznik 6b. Parametry kinetyki wzbogacania hydrożeli w mikroelementy Cu(II), Mn(II) i Zn(II) – model pseudo pierwszorzędowy (PFO), model pseudo drugorzędowy (PSO) oraz model uogólniony.....	154
Załącznik 7. Parametry wzrostu kielków pszenicy (hydrożele wzbogacone w mikroelementy Cu, Mn i Zn): świeża masa (A), zawartość chlorofilu (B), długość łodygi (C) długość korzenia (D) oraz objętość korzenia (E).....	155

10. BIBLIOGRAFIA

1. Chojnacka K, Moustakas K, Witek-Krowiak A (2020) Bio-based fertilizers: A practical approach towards circular economy. *Bioresource Technology* 295:122223. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122223>
2. Kaza S, Yao L, Bhada-Tata P, Woerden F van (2018) What a waste 2.0: A Global Snapshot of Solid Waste Management to 2050. <https://doi.org/10.1596/978-1-4648-1329-0>
3. First circular economy action plan. https://ec.europa.eu/environment/topics/circular-economy/first-circular-economy-action-plan_pl. Accessed 12 Dec 2021
4. Circular Economy Action Plan. https://ec.europa.eu/environment/strategy/circular-economy-action-plan_pl?etrans=pl#ecl-inpage-875. Accessed 12 Dec 2021
5. EUR-Lex - 52020DC0098 - PL - EUR-Lex. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?qid=1583933814386&uri=COM:2020:98:FIN>. Accessed 12 Dec 2021
6. Fortunati S, Morea D, Mosconi EM (2020) Circular economy and corporate social responsibility in the agricultural system: Cases study of the Italian agri-food industry. *Agricultural Economics* 66 (2020):489–498. <https://doi.org/10.17221/343/2020-AGRICECON>
7. Duque-Acevedo M, Belmonte-Ureña LJ, Plaza-Úbeda JA, Camacho-Ferre F (2020) The Management of Agricultural Waste Biomass in the Framework of Circular Economy and Bioeconomy: An Opportunity for Greenhouse Agriculture in Southeast Spain. *Agronomy* 2020, Vol 10, Page 489 10:489. <https://doi.org/10.3390/AGRONOMY10040489>
8. Chojnacka K, Skrzypczak D, Mikula K, et al (2021) Progress in sustainable technologies of leather wastes valorization as solutions for the circular economy. *Journal of Cleaner Production* 313:127902. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2021.127902>
9. Popko M, Michalak I, Wilk R, et al (2018) Effect of the New Plant Growth Biostimulants Based on Amino Acids on Yield and Grain Quality of Winter Wheat. *Molecules* 2018, Vol 23, Page 470 23:470. <https://doi.org/10.3390/MOLECULES23020470>
10. Mikula K, Izydorczyk G, Skrzypczak D, et al (2021) Value-added strategies for the sustainable handling, disposal, or value-added use of copper smelter and refinery wastes. *Journal of Hazardous Materials* 403:123602. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2020.123602>
11. Mikula K, Izydorczyk G, Skrzypczak D, et al (2020) Controlled release micronutrient fertilizers for precision agriculture – A review. *Science of The Total Environment* 712:136365. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2019.136365>
12. Mikula K, Skrzypczak D, Ligas B, Witek-Krowiak A (2019) Preparation of hydrogel composites using Ca²⁺ and Cu²⁺ ions as crosslinking agents. *SN Applied Sciences* 1:1–15. <https://doi.org/10.1007/S42452-019-0657-3/FIGURES/10>
13. Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO) How to Feed the World in 2050 https://www.fao.org/fileadmin/templates/wsfs/docs/expert_paper/How_to_Feed_the_World_in_2050.pdf. Accessed 14 Apr 2022

14. Głodowska M, Gałązka A (2018) Intensyfikacja rolnictwa a środowisko naturalne. *Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych* 3–13. <https://doi.org/10.22630/ZPPNR.2018.592.1>
15. Savci S (2012) Investigation of Effect of Chemical Fertilizers on Environment. *APCBEE Procedia* 1:287–292. <https://doi.org/10.1016/J.APCBEE.2012.03.047>
16. Aziz T, Maqsood MA, Kanwal S, et al (2015) Fertilizers and environment: Issues and challenges. *Crop Production and Global Environmental Issues* 575–598. https://doi.org/10.1007/978-3-319-23162-4_21/TABLES/1
17. Khan MN, Mobin M, Abbas ZK, Alamri SA (2018) Fertilizers and Their Contaminants in Soils, Surface and Groundwater. *Encyclopedia of the Anthropocene* 1–5:225–240. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809665-9.09888-8>
18. Sadhukhan J, Dugmore TIJ, Matharu A, et al (2020) Perspectives on “Game Changer” Global Challenges for Sustainable 21st Century: Plant-Based Diet, Unavoidable Food Waste Biorefining, and Circular Economy. *Sustainability* 2020, Vol 12, Page 1976 12:1976. <https://doi.org/10.3390/SU12051976>
19. Smol M (2021) Transition to Circular Economy in the Fertilizer Sector—Analysis of Recommended Directions and End-Users’ Perception of Waste-Based Products in Poland. *Energies* 2021, Vol 14, Page 4312 14:4312. <https://doi.org/10.3390/EN14144312>
20. Korhonen J, Honkasalo A, Seppälä J (2018) Circular Economy: The Concept and its Limitations. *Ecological Economics* 143:37–46. <https://doi.org/10.1016/J.ECOLECON.2017.06.041>
21. Korhonen J, Niutanen V (2004) What is the potential of the ecosystem metaphor in agricultural and food industry systems? *International Journal of Agricultural Resources, Governance and Ecology* 3:33–57. <https://doi.org/10.1504/IJARGE.2004.004644>
22. Korhonen J, Snäkin JP (2015) Quantifying the relationship of resilience and eco-efficiency in complex adaptive energy systems. *Ecological Economics* 120:83–92. <https://doi.org/10.1016/J.ECOLECON.2015.09.006>
23. Korhonen J, Honkasalo A, Seppälä J (2018) Circular Economy: The Concept and its Limitations. *Ecological Economics* 143:37–46. <https://doi.org/10.1016/J.ECOLECON.2017.06.041>
24. Rozporządzenie Ministra Klimatu z dnia 2 stycznia 2020 r. w sprawie katalogu odpadów. <https://isap.sejm.gov.pl/isap.nsf/DocDetails.xsp?id=WDU20200000010>. Accessed 18 Apr 2022
25. EUR-Lex - 32014D0955 - EN - EUR-Lex. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PL/TXT/?uri=celex%3A32014D0955>. Accessed 14 Apr 2022
26. Chojnacka K, Mikula K, Skrzypczak D, et al (2022) Practical aspects of biowastes conversion to fertilizers. *Biomass Conversion and Biorefinery* 1:1–19. <https://doi.org/10.1007/S13399-022-02477-2/TABLES/5>
27. Svanbäck A, McCrackin ML, Swaney DP, et al (2019) Reducing agricultural nutrient surpluses in a large catchment – Links to livestock density. *Science of The Total Environment* 648:1549–1559. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2018.08.194>

28. Mikula K, Gersz A, Witek-Krowiak A, et al (2022) Agrochemicals in view of circular economy. *Smart Agrochemicals for Sustainable Agriculture* 57–80. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817036-6.00004-2>
29. Loss A, Da R, Couto R, et al (2019) Animal manure as fertilizer: changes in soil attributes, productivity and food composition. *International Journal of Research-Granthaalayah* 7:307. <https://doi.org/10.29121/granthaalayah.v7.i9.2019.615>
30. Hamm AC, Tenuta M, Krause DO, et al (2016) Bacterial communities of an agricultural soil amended with solid pig and dairy manures, and urea fertilizer. *Applied Soil Ecology* 103:61–71. <https://doi.org/10.1016/J.APSOIL.2016.02.015>
31. Elouear Z, Bouhamed F, Boujelben N, Bouzid J (2016) Application of sheep manure and potassium fertilizer to contaminated soil and its effect on zinc, cadmium and lead accumulation by alfalfa plants. *Sustainable Environment Research* 26:131–135. <https://doi.org/10.1016/J.SERJ.2016.04.004>
32. vanden Nest T, Amery F, Fryda L, et al (2021) Renewable P sources: P use efficiency of digestate, processed animal manure, compost, biochar and struvite. *Science of The Total Environment* 750:141699. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2020.141699>
33. Sharrock P, Fiallo M, Nzihou A, Chkir M (2009) Hazardous animal waste carcasses transformation into slow release fertilizers. *Journal of Hazardous Materials* 167:119–123. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2008.12.090>
34. Lanzerstorfer C (2019) Potential of industrial de-dusting residues as a source of potassium for fertilizer production – A mini review. *Resources, Conservation and Recycling* 143:68–76. <https://doi.org/10.1016/J.RESCONREC.2018.12.013>
35. Tavano OL (2013) Protein hydrolysis using proteases: An important tool for food biotechnology. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* 90:1–11. <https://doi.org/10.1016/J.MOLCATB.2013.01.011>
36. Andriamananjara A, Rabeharisoa L, Prud'homme L, Morel C (2016) Drivers of Plant-Availability of Phosphorus from Thermally Conditioned Sewage Sludge as Assessed by Isotopic Labeling. *Frontiers in Nutrition* 3:19. <https://doi.org/10.3389/FNUT.2016.00019/BIBTEX>
37. Martín-Díaz J, Ruiz-Hernando M, Astals S, Lucena F (2017) Assessing the usefulness of clostridia spores for evaluating sewage sludge hygienization. *Bioresource Technology* 225:286–292. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2016.11.075>
38. Izydorczyk G, Mikula K, Skrzypczak D, et al (2022) Valorization of poultry slaughterhouse waste for fertilizer purposes as an alternative for thermal utilization methods. *J Hazard Mater* 424:. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2021.127328>
39. Famielec S (2020) Chromium Concentrate Recovery from Solid Tannery Waste in a Thermal Process. *Materials* 2020, Vol 13, Page 1533 13:1533. <https://doi.org/10.3390/MA13071533>
40. Yeh C, Perng DB (2001) Establishing a Demerit Count Reference Standard for the Classification and Grading of Leather Hides. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 2001 18:10 18:731–738. <https://doi.org/10.1007/S001700170016>

41. China CR, Maguta MM, Nyandoro SS, et al (2020) Alternative tanning technologies and their suitability in curbing environmental pollution from the leather industry: A comprehensive review. *Chemosphere* 254:126804. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2020.126804>
42. Nur-E-Alam Md, Mia MdAS, Ahmad F, Rahman MdM (2020) An overview of chromium removal techniques from tannery effluent. *Applied Water Science* 2020 10:9 10:1–22. <https://doi.org/10.1007/S13201-020-01286-0>
43. Yorgancioglu A, Başaran B, Sancakli A (2020) Value Addition to Leather Industry Wastes and By-Products: Hydrolyzed Collagen and Collagen Peptides. *Waste in Textile and Leather Sectors*. <https://doi.org/10.5772/INTECHOPEN.92699>
44. Li Y, Guo R, Lu W, Zhu D (2019) Research progress on resource utilization of leather solid waste. *Journal of Leather Science and Engineering* 2019 1:1 1:1–17. <https://doi.org/10.1186/S42825-019-0008-6>
45. Forero-Núñez CA, Méndez-Velásquez JA, Sierra-Vargas FE (2015) Energetic improvement of tanned leather solid wastes by thermal treatment. *Ingeniería y Desarrollo* 33:1–17. <https://doi.org/10.14482/INDE.33.L5353>
46. Kluska J, Turzyński T, Kardaś D (2018) Experimental tests of co-combustion of pelletized leather tannery wastes and hardwood pellets. *Waste Management* 79:22–29. <https://doi.org/10.1016/J.WASMAN.2018.07.023>
47. Arcibar-Orozco JA, Barajas-Elias BS, Caballero-Briones F, et al (2019) Hybrid Carbon Nanochromium Composites Prepared from Chrome-Tanned Leather Shavings for Dye Adsorption. *Water, Air, and Soil Pollution* 230:1–17. <https://doi.org/10.1007/S11270-019-4194-X/FIGURES/11>
48. Agustini C, da Costa M, Gutterres M (2018) Biogas production from tannery solid wastes – Scale-up and cost saving analysis. *Journal of Cleaner Production* 187:158–164. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2018.03.185>
49. Bayrakdar A (2020) Anaerobic Co-digestion of Tannery Solid Wastes: A Comparison of Single and Two-Phase Anaerobic Digestion. *Waste and Biomass Valorization* 11:1727–1735. <https://doi.org/10.1007/S12649-019-00902-8/FIGURES/3>
50. Yuliana M, Santoso SP, Soetaredjo FE, et al (2020) A one-pot synthesis of biodiesel from leather tanning waste using supercritical ethanol: Process optimization. *Biomass and Bioenergy* 142:105761. <https://doi.org/10.1016/J.BIOMBIOE.2020.105761>
51. Puhazhselvan P, Aparna R, Ayyadurai N, et al (2017) Enzyme based cleaner process for enhanced recovery of lipids from tannery fleshing waste. *Journal of Cleaner Production* 144:187–191. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2016.12.148>
52. Ravindran B, Wong JWC, Selvam A, et al (2016) Microbial biodegradation of proteinaceous tannery solid waste and production of a novel value added product – Metalloprotease. *Bioresource Technology* 217:150–156. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2016.03.033>
53. Kumar AG, Nagesh N, Prabhakar TG, Sekaran G (2008) Purification of extracellular acid protease and analysis of fermentation metabolites by *Synergistes* sp. utilizing proteinaceous solid waste from tanneries. *Bioresource Technology* 99:2364–2372. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2007.05.001>

54. Masilamani D, Madhan B, Shanmugam G, et al (2016) Extraction of collagen from raw trimming wastes of tannery: a waste to wealth approach. *Journal of Cleaner Production* 113:338–344. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2015.11.087>
55. Murali R, Anumary A, Ashokkumar M, et al (2011) Hybrid biodegradable films from collagenous wastes and natural polymers for biomedical applications. *Waste and Biomass Valorization* 2:323–335. <https://doi.org/10.1007/S12649-011-9072-8/FIGURES/9>
56. Dwivedi SP, Saxena A (2020) Extraction of collagen powder from chrome containing leather waste and its composites with alumina employing different casting techniques. *Materials Chemistry and Physics* 253:123274. <https://doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2020.123274>
57. Ding X, Shan Z, Long Z, Chen Z (2020) Utilization of collagen protein extracted from chrome leather scraps as a set retarders in gypsum. *Construction and Building Materials* 237:117584. <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2019.117584>
58. Selvaraj S, Ramalingam S, Parida S, et al (2021) Chromium containing leather trimmings valorization: Sustainable sound absorber from collagen hydrolysate intercalated electrospun nanofibers. *Journal of Hazardous Materials* 405:124231. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2020.124231>
59. Khatoon M, Kashif S-R, Saad S, et al (2017) Extraction of amino acids and proteins from chrome leather waste . *Journal of Waste Recycling* 2:6. Accessed: Apr. 16, 2022. [Online]. Available: <https://www.imedpub.com/articles/extraction-of-amino-acids-and-proteins-from-chrome-leather-waste.php?aid=21057>
60. Pahlawan IF, Sutyasmi S, Griyanitasari G (2019) Hydrolysis of leather shavings waste for protein binder. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* 230:012083. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/230/1/012083>
61. Thazeem B, Preethi K, Umesh M, Radhakrishnan S (2018) Nutritive Characterization of Delimed Bovine Tannery Fleshings for Their Possible Use as a Proteinaceous Aqua Feed Ingredient. *Waste and Biomass Valorization* 9:1289–1301. <https://doi.org/10.1007/S12649-017-9922-0/TABLES/9>
62. Silva JDC, Leal TTB, Araújo ASF, et al (2010) Effect of different tannery sludge compost amendment rates on growth, biomass accumulation and yield responses of Capsicum plants. *Waste Management* 30:1976–1980. <https://doi.org/10.1016/J.WASMAN.2010.03.011>
63. Araujo ASF, de Melo WJ, Araujo FF, van den Brink PJ (2020) Long-term effect of composted tannery sludge on soil chemical and biological parameters. *Environmental Science and Pollution Research* 27:41885–41892. <https://doi.org/10.1007/S11356-020-10173-9/FIGURES/2>
64. Majee S, Halder G, Mandal T (2019) Formulating nitrogen-phosphorous-potassium enriched organic manure from solid waste: A novel approach of waste valorization. *Process Safety and Environmental Protection* 132:160–168. <https://doi.org/10.1016/J.PSEP.2019.10.013>
65. Rai VK (2002) Role of Amino Acids in Plant Responses to Stresses. *Biologia Plantarum* 2002 45:4 45:481–487. <https://doi.org/10.1023/A:1022308229759>

66. Izydorczyk G, Mikula K, Skrzypczak D, et al (2022) Granulation as the method of rational fertilizer application. *Smart Agrochemicals for Sustainable Agriculture* 163–184. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817036-6.00003-0>
67. Fan Y (2019) Development of electromagnetic interference materials from metallurgical wastes. *Minerals, Metals and Materials Series* 229–233. https://doi.org/10.1007/978-3-030-10386-6_27/TABLES/1
68. Piatak NM, Parsons MB, Seal RR (2015) Characteristics and environmental aspects of slag: A review. *Applied Geochemistry* 57:236–266. <https://doi.org/10.1016/J.APGEOCHEM.2014.04.009>
69. Esmaeili J, Aslani H (2019) Use of copper mine tailing in concrete: strength characteristics and durability performance. *Journal of Material Cycles and Waste Management* 21:729–741. <https://doi.org/10.1007/S10163-019-00831-7/TABLES/6>
70. Srivastava A, Singh SK (2020) Utilization of alternative sand for preparation of sustainable mortar: A review. *Journal of Cleaner Production* 253:119706. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2019.119706>
71. Gorai B, Jana RK, Premchand (2003) Characteristics and utilisation of copper slag—a review. *Resources, Conservation and Recycling* 39:299–313. [https://doi.org/10.1016/S0921-3449\(02\)00171-4](https://doi.org/10.1016/S0921-3449(02)00171-4)
72. Ning D, Song A, Fan F, et al (2014) Effects of Slag-Based Silicon Fertilizer on Rice Growth and Brown-Spot Resistance. *PLOS ONE* 9:e102681. <https://doi.org/10.1371/JOURNAL.PONE.0102681>
73. Zhang M, Liang Y, Chu G (2017) Applying silicate fertilizer increases both yield and quality of table grape (*Vitis vinifera* L.) grown on calcareous grey desert soil. *Scientia Horticulturae* 225:757–763. <https://doi.org/10.1016/J.SCIENTA.2017.08.019>
74. Deus ACF, Büll LT, Guppy CN, et al (2020) Effects of lime and steel slag application on soil fertility and soybean yield under a no till-system. *Soil and Tillage Research* 196:104422. <https://doi.org/10.1016/J.STILL.2019.104422>
75. Fan Y, Li Y, Li H, Cheng F (2018) Evaluating heavy metal accumulation and potential risks in soil-plant systems applied with magnesium slag-based fertilizer. *Chemosphere* 197:382–388. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2018.01.055>
76. Agnello AC, Potysz A, Fourdrin C, et al (2018) Impact of pyrometallurgical slags on sunflower growth, metal accumulation and rhizosphere microbial communities. *Chemosphere* 208:626–639. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2018.06.038>
77. Chen D, Meng Z wen, Chen Y ping (2019) Toxicity assessment of molybdenum slag as a mineral fertilizer: A case study with pakchoi (*Brassica chinensis* L.). *Chemosphere* 217:816–824. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2018.10.216>
78. WANG X bin, YAN X, LI X ying (2020) Environmental risks for application of magnesium slag to soils in China. *Journal of Integrative Agriculture* 19:1671–1679. [https://doi.org/10.1016/S2095-3119\(19\)62835-2](https://doi.org/10.1016/S2095-3119(19)62835-2)
79. Potysz A, van Hullebusch ED, Kierczak J (2018) Perspectives regarding the use of metallurgical slags as secondary metal resources – A review of bioleaching approaches.

80. Habib A, Bhatti HN, Iqbal M (2020) Metallurgical Processing Strategies for Metals Recovery from Industrial Slags. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 234:201–231. <https://doi.org/10.1515/ZPCH-2019-0001/MACHINEREADABLECITATION/RIS>
81. Ahmed IM, Nayl AA, Daoud JA (2016) Leaching and recovery of zinc and copper from brass slag by sulfuric acid. *Journal of Saudi Chemical Society* 20:S280–S285. <https://doi.org/10.1016/J.JSCS.2012.11.003>
82. Banza AN, Gock E, Kongolo K (2002) Base metals recovery from copper smelter slag by oxidising leaching and solvent extraction. *Hydrometallurgy* 67:63–69. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(02\)00138-X](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(02)00138-X)
83. Agnello AC, Potysz A, Fourdrin C, et al (2018) Impact of pyrometallurgical slags on sunflower growth, metal accumulation and rhizosphere microbial communities. *Chemosphere* 208:626–639. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2018.06.038>
84. Yang Z, Rui-Lin M, Wang-Dong N, Hui W (2010) Selective leaching of base metals from copper smelter slag. *Hydrometallurgy* 103:25–29. <https://doi.org/10.1016/J.HYDROMET.2010.02.009>
85. Altundogan HS, Boyrazli M, Tumen F (2004) A study on the sulphuric acid leaching of copper converter slag in the presence of dichromate. *Minerals Engineering* 17:465–467. <https://doi.org/10.1016/J.MINENG.2003.11.002>
86. Habbache N, Alane N, Djerad S, Tifouti L (2009) Leaching of copper oxide with different acid solutions. *Chemical Engineering Journal* 152:503–508. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2009.05.020>
87. Meshram P, Bhagat L, Prakash U, et al (2017) Organic acid leaching of base metals from copper granulated slag and evaluation of mechanism. <http://dx.doi.org/101080/0008443320171293900> 56:168–178. <https://doi.org/10.1080/00084433.2017.1293900>
88. Bidari E, Aghazadeh V (2015) Investigation of Copper Ammonia Leaching from Smelter Slags: Characterization, Leaching and Kinetics. *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science* 46:2305–2314. <https://doi.org/10.1007/S11663-015-0394-Y/FIGURES/13>
89. Roy S, Sarkar S, Datta A, Rehani S (2015) Importance of mineralogy and reaction kinetics for selecting leaching methods of copper from copper smelter slag. <http://dx.doi.org/101080/0149639520151073309> 51:135–146. <https://doi.org/10.1080/01496395.2015.1073309>
90. Li G, Xiong X, Wang L, et al (2019) Sulfation Roasting of Nickel Oxide–Sulfide Mixed Ore Concentrate in the Presence of Ammonium Sulfate: Experimental and DFT Studies. *Metals* 2019, Vol 9, Page 1256 9:1256. <https://doi.org/10.3390/MET9121256>
91. Altundoğan HS, Tümen F (1997) Metal recovery from copper converter slag by roasting with ferric sulphate. *Hydrometallurgy* 44:261–267. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(96\)00038-2](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(96)00038-2)

92. Arslan C, Arslan F (2002) Recovery of copper, cobalt, and zinc from copper smelter and converter slags. *Hydrometallurgy* 67:1–7. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(02\)00139-1](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(02)00139-1)
93. Nadirov RK (2019) Recovery of Valuable Metals from Copper Smelter Slag by Sulfation Roasting. *Transactions of the Indian Institute of Metals* 72:603–607. <https://doi.org/10.1007/S12666-018-1507-5/FIGURES/6>
94. Dimitrijevic MD, Urosevic DM, Jankovic ZD, Milic SM (2016) Recovery of copper from smelting slag by sulphation roasting and water leaching. *Physicochem Probl Miner Process* 52. <https://doi.org/10.5277/ppmp160134>
95. Miganei L, Gock E, Achimovičová M, et al (2017) New residue-free processing of copper slag from smelter. *Journal of Cleaner Production* 164:534–542. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2017.06.209>
96. Rudnik E, Burzyńska L, Gumowska W (2009) Hydrometallurgical recovery of copper and cobalt from reduction-roasted copper converter slag. *Minerals Engineering* 22:88–95. <https://doi.org/10.1016/J.MINENG.2008.04.016>
97. Wallace JS (2000) Increasing agricultural water use efficiency to meet future food production. *Agriculture, Ecosystems & Environment* 82:105–119. [https://doi.org/10.1016/S0167-8809\(00\)00220-6](https://doi.org/10.1016/S0167-8809(00)00220-6)
98. Skrzypczak D, Mikula K, Kosińska N, et al (2020) Biodegradable hydrogel materials for water storage in agriculture-review of recent research. *Desalination and Water Treatment* 194:324–332. <https://doi.org/10.5004/DWT.2020.25436>
99. Grabowska-Polanowska B, Garbowski T, Bar-Michalczyk D, Kowalczyk A (2021) The benefits of synthetic or natural hydrogels application in agriculture: An overview article. *Journal of Water and Land Development* 51:208–224. <https://doi.org/10.24425/JWLD.2021.139032>
100. Sivapalan S (2002) Potential Use Of Polyacrylamides (Pam) In Australian Irrigated Agriculture . In: *Proceedings Irrigation Australia 2002 Conference*. pp 339–346
101. Owczarzak W, Kaczmarek Z, Szukała J (2006) The influence of stockosorb hydrogel on selected structureforming properties of Gray-Brown Podzolic Soil and Black Earth. *Journal of Research and Applications in Agricultural Engineering* 51:55–61
102. El-Hady OA, Wanas SA (2006) Water and Fertilizer Use Efficiency by Cucumber Grown under Stress on Sandy Soil Treated with Acrylamide Hydrogels. *Journal of Applied Sciences Research* 2:1293–1297
103. Raafat AI, Eid M, El-Arnaouty MB (2012) Radiation synthesis of superabsorbent CMC based hydrogels for agriculture applications. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 283:71–76. <https://doi.org/10.1016/J.NIMB.2012.04.011>
104. Skrzypczak D, Mikula K, Izydorczyk G, et al (2022) Smart fertilizers—toward implementation in practice. *Smart Agrochemicals for Sustainable Agriculture* 81–102. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817036-6.00010-8>

105. Elbarbary AM, Ghobashy MM (2017) Controlled release fertilizers using superabsorbent hydrogel prepared by gamma radiation. *Radiochimica Acta* 105:865–876. <https://doi.org/10.1515/RACT-2016-2679/MACHINEREADABLECITATION/RIS>
106. Wang W, Yang S, Zhang A, Yang Z (2020) Preparation and properties of novel corn straw cellulose-based superabsorbent with water-retaining and slow-release functions. *Journal of Applied Polymer Science* 137:48951. <https://doi.org/10.1002/APP.48951>
107. Perez JJ, Francois NJ (2016) Chitosan-starch beads prepared by ionotropic gelation as potential matrices for controlled release of fertilizers. *Carbohydrate Polymers* 148:134–142. <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2016.04.054>
108. Sarkar K, Sen K (2018) Polyvinyl alcohol based hydrogels for urea release and Fe(III) uptake from soil medium. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 6:736–744. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2018.01.004>
109. Bortolin A, Aouada FA, Mattoso LHC, Ribeiro C (2013) Nanocomposite PAAm/methyl cellulose/montmorillonite hydrogel: Evidence of synergistic effects for the slow release of fertilizers. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 61:7431–7439. https://doi.org/10.1021/JF401273N/SUPPL_FILE/JF401273N_SI_001.PDF
110. Skrzypczak D, Mikula K, Witek-Krowiak A (2019) Hydrogel capsules with alfalfa as micronutrients carrier. *SN Applied Sciences* 1:. <https://doi.org/10.1007/S42452-019-0575-4>
111. Ferreira SLC, Bruns RE, Ferreira HS, et al (2007) Box-Behnken design: An alternative for the optimization of analytical methods. *Analytica Chimica Acta* 597:179–186. <https://doi.org/10.1016/J.ACA.2007.07.011>
112. Dean A, Voss D, Draguljić D (2017) Response Surface Methodology. In: *Design and Analysis of Experiments*. . Springer, Cham
113. EUR-Lex - 32019R1009 - EN - EUR-Lex. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A32019R1009>. Accessed 29 Apr 2021
114. Khosravi R, Fatahi R, Siavoshi H, Molaei F (2020) Recovery of Manganese from Zinc Smelter Slag. *American Journal of Engineering and Applied Sciences Original Research Paper*. <https://doi.org/10.3844/ajeassp.2020.748.758>
115. Izydorczyk G, Mikula K, Skrzypczak D, et al (2022) Valorization of poultry slaughterhouse waste for fertilizer purposes as an alternative for thermal utilization methods. *Journal of Hazardous Materials* 424:127328. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2021.127328>
116. Korzeniowska J, Stanisławska-Głubiak E, Jadczyzyn T, Lipiński W (2021) Nawożenie upraw rolniczych mikroelementami. Nowe liczby graniczne do oceny zawartości mikroelementów w glebie. Puławy, 2021.
117. Miller AJ, Fan X, Shen Q, Smith SJ (2008) Amino acids and nitrate as signals for the regulation of nitrogen acquisition. *Journal of Experimental Botany* 59:111–119. <https://doi.org/10.1093/JXB/ERM208>
118. Corte L, Dell’Abate MT, Magini A, et al (2014) Assessment of safety and efficiency of nitrogen organic fertilizers from animal-based protein hydrolysates-a laboratory multidisciplinary approach. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 94:235–245. <https://doi.org/10.1002/JSFA.6239>

119. Guignard MS, Leitch AR, Acquisti C, et al (2017) Impacts of nitrogen and phosphorus: From genomes to natural ecosystems and agriculture. *Frontiers in Ecology and Evolution* 5:70. <https://doi.org/10.3389/FEVO.2017.00070/BIBTEX>
120. Preston RL, John LR (2015) Potassium in Animal Nutrition. *Potassium in Agriculture* 595–617. <https://doi.org/10.2134/1985.POTASSIUM.C26>
121. Kalu E, Nwanta JA, Anaga AO (2015) Determination of the presence and concentration of heavy metal in cattle hides singed in Nsukka abattoir. *Journal of Veterinary Medicine and Animal Health* 7:9–17. <https://doi.org/10.5897/JVMAH2014.0283>
122. Nur-E-Alam M, Akter N, Fatema K, et al (2020) Acid hydrolysis of untanned proteinous wastes from tannery industry in Bangladesh. *Journal of Scientific and Innovative Research* 9:83–86
123. Elsayed HM, Attia RZ, Mohamed OA, et al (2018) High bloom gelatin strength from white leather shavings. *Leather and Footwear Journal* 18:259–274. <https://doi.org/10.24264/LFJ.18.4.2>
124. Zewide I, Reta Y (2021) Review on the role of soil macronutrient (NPK) on the improvement and yield and quality of agronomic crops. *Journal of Agriculture and Food Research* 9:7–11. <https://doi.org/10.26765/DRJAFS23284767>
125. Gomes CS, Piccin JS, Gutterres M (2016) Optimizing adsorption parameters in tannery-dye-containing effluent treatment with leather shaving waste. *Process Safety and Environmental Protection* 99:98–106. <https://doi.org/10.1016/J.PSEP.2015.10.013>
126. Beltrán-Prieto JC, Veloz-Rodríguez R, Pérez-Pérez MC, et al (2012) Chromium recovery from solid leather waste by chemical treatment and optimisation by response surface methodology. *Chemistry and Ecology* 28:89–102. <https://doi.org/10.1080/02757540.2011.628016>
127. Weiss IM, Muth C, Drumm R, Kirchner HOK (2018) Thermal decomposition of the amino acids glycine, cysteine, aspartic acid, asparagine, glutamic acid, glutamine, arginine and histidine. *BMC Biophysics* 11:1–15. <https://doi.org/10.1186/S13628-018-0042-4/FIGURES/21>
128. Witek-Krowiak A, Chojnacka K, Podstawczyk D, et al (2014) Application of response surface methodology and artificial neural network methods in modelling and optimization of biosorption process. *Bioresource Technology* 160:150–160. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2014.01.021>
129. Çoruh S, Eleveli S, Ergun ON, Demir G (2013) Assessment of leaching characteristics of heavy metals from industrial leach waste. *International Journal of Mineral Processing* 123:165–171. <https://doi.org/10.1016/J.MINPRO.2013.06.005>
130. Podstawczyk D, Witek-Krowiak A, Dawiec A, Bhatnagar A (2015) Biosorption of copper(II) ions by flax meal: Empirical modeling and process optimization by response surface methodology (RSM) and artificial neural network (ANN) simulation. *Ecological Engineering* 83:364–379. <https://doi.org/10.1016/J.ECOLENG.2015.07.004>
131. Parthasarathy A, Savka MA, Hudson AO (2019) The synthesis and role of β -alanine in plants. *Frontiers in Plant Science* 10:921. <https://doi.org/10.3389/FPLS.2019.00921/BIBTEX>

132. Winter G, Todd CD, Trovato M, et al (2015) Physiological implications of arginine metabolism in plants. *Frontiers in Plant Science* 6:534. <https://doi.org/10.3389/FPLS.2015.00534/BIBTEX>
133. de La Torre F, Cañas RA, Pascual MB, et al (2014) Plastidic aspartate aminotransferases and the biosynthesis of essential amino acids in plants. *Journal of Experimental Botany* 65:5527–5534. <https://doi.org/10.1093/JXB/ERU240>
134. Alfosea-Simón M, Simón-Grao S, Zavala-Gonzalez EA, et al (2021) Physiological, Nutritional and Metabolomic Responses of Tomato Plants After the Foliar Application of Amino Acids Aspartic Acid, Glutamic Acid and Alanine. *Frontiers in Plant Science* 11:2138. <https://doi.org/10.3389/FPLS.2020.581234/BIBTEX>
135. Romero LC, Aroca MÁ, Laureano-Marín AM, et al (2014) Cysteine and Cysteine-Related Signaling Pathways in *Arabidopsis thaliana*. *Molecular Plant* 7:264–276. <https://doi.org/10.1093/MP/SST168>
136. Kan CC, Chung TY, Juo YA, Hsieh MH (2015) Glutamine rapidly induces the expression of key transcription factor genes involved in nitrogen and stress responses in rice roots. *BMC Genomics* 16:1–15. <https://doi.org/10.1186/S12864-015-1892-7/FIGURES/5>
137. Qiu XM, Sun YY, Ye XY, Li ZG (2020) Signaling Role of Glutamate in Plants. *Frontiers in Plant Science* 10:1743. <https://doi.org/10.3389/FPLS.2019.01743/BIBTEX>
138. Hayes MA, Shor AC, Jesse A, et al (2020) The role of glycine betaine in range expansions; protecting mangroves against extreme freeze events. *Journal of Ecology* 108:61–69. <https://doi.org/10.1111/1365-2745.13243>
139. Ingle RA (2011) Histidine Biosynthesis. <https://doi.org/10.1199/tab0141> 2011:e0141. <https://doi.org/10.1199/TAB.0141>
140. Yu H, Zhang F, Wang G, et al (2013) Partial deficiency of isoleucine impairs root development and alters transcript levels of the genes involved in branched-chain amino acid and glucosinolate metabolism in *Arabidopsis*. *Journal of Experimental Botany* 64:599–612. <https://doi.org/10.1093/JXB/ERS352>
141. Padmanabhan M, Cournoyer P, Dinesh-Kumar SP (2009) The leucine-rich repeat domain in plant innate immunity: a wealth of possibilities. *Cellular Microbiology* 11:191–198. <https://doi.org/10.1111/J.1462-5822.2008.01260.X>
142. Yang Q, Zhao D, Liu Q (2020) Connections Between Amino Acid Metabolisms in Plants: Lysine as an Example. *Frontiers in Plant Science* 11:928. <https://doi.org/10.3389/FPLS.2020.00928/BIBTEX>
143. Amir R, Hacham Y (2015) Methionine Metabolism in Plants. *Sulfur: A Missing Link between Soils, Crops, and Nutrition* 251–279. <https://doi.org/10.2134/AGRONMONOGR50.C16>
144. Pascual MB, El-Azaz J, Torre FN de la, et al (2016) Biosynthesis and Metabolic Fate of Phenylalanine in Conifers. *Frontiers in Plant Science* 7:. <https://doi.org/10.3389/FPLS.2016.01030>
145. Biancucci M, Mattioli R, Forlani G, et al (2015) Role of proline and GABA in sexual reproduction of angiosperms. *Frontiers in Plant Science* 6:680. <https://doi.org/10.3389/FPLS.2015.00680/BIBTEX>

146. Ros R, Muñoz-Bertomeu J, Krueger S (2014) Serine in plants: biosynthesis, metabolism, and functions. *Trends in Plant Science* 19:564–569. <https://doi.org/10.1016/J.TPLANTS.2014.06.003>
147. Joshi V, Joung JG, Fei Z, Jander G (2010) Interdependence of threonine, methionine and isoleucine metabolism in plants: accumulation and transcriptional regulation under abiotic stress. *Amino Acids* 2010 39:4 39:933–947. <https://doi.org/10.1007/S00726-010-0505-7>
148. Schenck CA, Maeda HA (2018) Tyrosine biosynthesis, metabolism, and catabolism in plants. *Phytochemistry* 149:82–102. <https://doi.org/10.1016/J.PHYTOCHEM.2018.02.003>
149. Li S, Peng F, Xiao Y, et al (2020) Mechanisms of High Concentration Valine-Mediated Inhibition of Peach Tree Shoot Growth. *Frontiers in Plant Science* 11:1690. <https://doi.org/10.3389/FPLS.2020.603067/BIBTEX>
150. Tripathi DK, Singh S, Singh S, et al (2015) Micronutrients and their diverse role in agricultural crops: advances and future prospective. *Acta Physiologiae Plantarum* 2015 37:7 37:1–14. <https://doi.org/10.1007/S11738-015-1870-3>
151. Majumder S, Datta K, Datta SK (2019) Rice Biofortification: High Iron, Zinc, and Vitamin-A to Fight against “Hidden Hunger.” *Agronomy* 2019, Vol 9, Page 803 9:803. <https://doi.org/10.3390/AGRONOMY9120803>
152. Cefalu WT, Wang ZQ, Zhang XH, et al (2002) Oral Chromium Picolinate Improves Carbohydrate and Lipid Metabolism and Enhances Skeletal Muscle Glut-4 Translocation in Obese, Hyperinsulinemic (JCR-LA Corpulent) Rats. *The Journal of Nutrition* 132:1107–1114. <https://doi.org/10.1093/JN/132.6.1107>
153. Król E, Krejpcio Z (2011) Evaluation of anti-diabetic potential of chromium(III) propionate complex in high-fat diet fed and STZ injected rats. *Food and Chemical Toxicology* 49:3217–3223. <https://doi.org/10.1016/J.FCT.2011.09.006>
154. Sadri H, Larki NN, Kolahian S (2017) Hypoglycemic and Hypolipidemic Effects of Leucine, Zinc, and Chromium, Alone and in Combination, in Rats with Type 2 Diabetes. *Biological Trace Element Research* 180:246–254. <https://doi.org/10.1007/S12011-017-1014-2/FIGURES/7>
155. Khodavirdipour A, Haddadi F, Keshavarzi S (2020) Chromium Supplementation; Negotiation with Diabetes Mellitus, Hyperlipidemia and Depression. *Journal of Diabetes and Metabolic Disorders* 19:585–595. <https://doi.org/10.1007/S40200-020-00501-8/TABLES/2>
156. Asbaghi O, Naeini F, Ashtary-Larky D, et al (2021) Effects of chromium supplementation on lipid profile in patients with type 2 diabetes: A systematic review and dose-response meta-analysis of randomized controlled trials. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology* 66:126741. <https://doi.org/10.1016/J.JTEMB.2021.126741>
157. Cabeza LF, Taylor MM, Dimaio GL, et al (1998) Processing of leather waste: pilot scale studies on chrome shavings. Isolation of potentially valuable protein products and chromium. *Waste Management* 18:211–218. [https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(98\)00032-4](https://doi.org/10.1016/S0956-053X(98)00032-4)

158. Criado M, Ke X, Provis JL, Bernal SA (2017) Alternative inorganic binders based on alkali-activated metallurgical slags. *Sustainable and Nonconventional Construction Materials using Inorganic Bonded Fiber Composites* 185–220. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102001-2.00008-5>
159. Shi C, Meyer C, Behnood A (2008) Utilization of copper slag in cement and concrete. *Resources, Conservation and Recycling* 52:1115–1120. <https://doi.org/10.1016/J.RESCONREC.2008.06.008>
160. Ibeanu VN, Edeh CG, Ani PN (2020) Evidence-based strategy for prevention of hidden hunger among adolescents in a suburb of Nigeria. *BMC Public Health* 20:1–10. <https://doi.org/10.1186/S12889-020-09729-8/FIGURES/5>
161. Ahmed IM, Nayl AA, Daoud JA (2016) Leaching and recovery of zinc and copper from brass slag by sulfuric acid. *Journal of Saudi Chemical Society* 20:S280–S285. <https://doi.org/10.1016/J.JSCS.2012.11.003>
162. Karshigina Z, Abisheva Z, Bochevskaya Y, et al (2015) Recovery of rare earth metals and precipitated silicon dioxide from phosphorus slag. *Minerals Engineering* 77:159–166. <https://doi.org/10.1016/J.MINENG.2015.03.013>
163. Kim E, Spooren J, Broos K, et al (2016) New method for selective Cr recovery from stainless steel slag by NaOCl assisted alkaline leaching and consecutive BaCrO₄ precipitation. *Chemical Engineering Journal* 295:542–551. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2016.03.073>
164. Vittinghoff E, Glidden D v., Shiboski SC, McCulloch CE (2012) *Basic Statistical Methods. In: Regression Methods in Biostatistics. Statistics for Biology and Health.* . Springer, Boston, MA
165. Kabata-Pendias A, Mukherjee AB (2007) *Trace Elements from Soil to Human.* Springer
166. Ning D, Song A, Fan F, et al (2014) Effects of Slag-Based Silicon Fertilizer on Rice Growth and Brown-Spot Resistance. *PLOS ONE* 9:e102681. <https://doi.org/10.1371/JOURNAL.PONE.0102681>
167. Fan Y, Li Y, Li H, Cheng F (2018) Evaluating heavy metal accumulation and potential risks in soil-plant systems applied with magnesium slag-based fertilizer. *Chemosphere* 197:382–388. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2018.01.055>
168. Deus ACF, Büll LT, Guppy CN, et al (2020) Effects of lime and steel slag application on soil fertility and soybean yield under a no till-system. *Soil and Tillage Research* 196:104422. <https://doi.org/10.1016/J.STILL.2019.104422>
169. Ferreira Preston HA, Henrique de Sousa Nunes G, Preston W, et al (2021) Slag-based silicon fertilizer improves the resistance to bacterial fruit blotch and fruit quality of melon grown under field conditions. *Crop Protection* 147:105460. <https://doi.org/10.1016/J.CROPRO.2020.105460>
170. Zhang M, Liang Y, Chu G (2017) Applying silicate fertilizer increases both yield and quality of table grape (*Vitis vinifera* L.) grown on calcareous grey desert soil. *Scientia Horticulturae* 225:757–763. <https://doi.org/10.1016/J.SCIENTA.2017.08.019>
171. Gomes MP, Cristina T, Lanza De Sá L, et al Ecophysiological and anatomical changes due to uptake and accumulation of heavy metal in *Brachiaria decumbens*. *Sci Agric* 566

172. Cao L, Lu W, Mata A, et al (2020) Egg-box model-based gelation of alginate and pectin: A review. *Carbohydrate Polymers* 242:116389. <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2020.116389>
173. Guarino V, Caputo T, Altobelli R, Ambrosio L (2015) Degradation properties and metabolic activity of alginate and chitosan polyelectrolytes for drug delivery and tissue engineering applications. <https://doi.org/10.3934/matricsci.2015.4.497>
174. Ren H, Gao Z, Wu D, et al (2016) Efficient Pb(II) removal using sodium alginate–carboxymethyl cellulose gel beads: Preparation, characterization, and adsorption mechanism. *Carbohydrate Polymers* 137:402–409. <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2015.11.002>
175. Matyash M, Despang F, Ikonomidou C, Gelinsky M (2014) Swelling and mechanical properties of alginate hydrogels with respect to promotion of neural growth. *Tissue Eng Part C Methods* 20:401–411. <https://doi.org/10.1089/TEN.TEC.2013.0252>
176. Perez JJ, Francois NJ (2016) Chitosan-starch beads prepared by ionotropic gelation as potential matrices for controlled release of fertilizers. *Carbohydrate Polymers* 148:134–142. <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2016.04.054>
177. Mikula K, Izydorczyk G, Skrzypczak D, et al (2020) Controlled release micronutrient fertilizers for precision agriculture – A review. *Science of The Total Environment* 712:136365. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2019.136365>
178. Shi F, Mu L, Yu P, et al (2014) Liquid-phase catalytic hydroxylation of phenol using metal crosslinked alginate catalysts with hydrogen peroxide as an oxidant. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 391:66–73. <https://doi.org/10.1016/J.MOLCATA.2014.04.006>
179. Michalak I, Chojnacka K, Witek-Krowiak A (2013) State of the Art for the Biosorption Process—a Review. *Applied Biochemistry and Biotechnology* 170:1389. <https://doi.org/10.1007/S12010-013-0269-0>
180. Bierhalz ACK, da Silva MA, Braga MEM, et al (2014) Effect of calcium and/or barium crosslinking on the physical and antimicrobial properties of natamycin-loaded alginate films. *LWT - Food Science and Technology* 57:494–501. <https://doi.org/10.1016/J.LWT.2014.02.021>
181. Brus J, Urbanova M, Czernek J, et al (2017) Structure and Dynamics of Alginate Gels Cross-Linked by Polyvalent Ions Probed via Solid State NMR Spectroscopy. *Biomacromolecules* 18:2478–2488. https://doi.org/10.1021/ACS.BIOMAC.7B00627/ASSET/IMAGES/LARGE/BM-2017-00627Y_0011.JPEG
182. Al-Ghouti MA, Da'ana DA (2020) Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. *Journal of Hazardous Materials* 393:122383. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2020.122383>
183. Kondaveeti S, Bueno PV de A, Carmona-Ribeiro AM, et al (2018) Microbicidal gentamicin-alginate hydrogels. *Carbohydrate Polymers* 186:159–167. <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2018.01.044>

184. Rozali MLH, Ahmad Z, Isa MIN (2015) Interaction between Carboxy Methylcellulose and Salicylic Acid Solid Biopolymer Electrolytes. *Advanced Materials Research* 1107:223–229. <https://doi.org/10.4028/WWW.SCIENTIFIC.NET/AMR.1107.223>
185. Abdullah AHD, Chalimah S, Primadona I, Hanantyo MHG (2018) Physical and chemical properties of corn, cassava, and potato starches. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* 160:012003. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/160/1/012003>
186. Lim GP, Ahmad MS (2017) Development of Ca-alginate-chitosan microcapsules for encapsulation and controlled release of imidacloprid to control dengue outbreaks. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 56:382–393. <https://doi.org/10.1016/J.JIEC.2017.07.035>
187. Aswathy SH, Narendrakumar U, Manjubala I (2020) Commercial hydrogels for biomedical applications. *Heliyon* 6:. <https://doi.org/10.1016/J.HELIYON.2020.E03719>
188. Mandal B, Ray SK (2013) Synthesis of interpenetrating network hydrogel from poly(acrylic acid-co-hydroxyethyl methacrylate) and sodium alginate: Modeling and kinetics study for removal of synthetic dyes from water. *Carbohydrate Polymers* 98:257–269. <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2013.05.093>
189. Saleh M, Abdel-Naby A, Al-Ghamdi A, Al-Shahrani N (2021) Graft copolymerization of Diallylamine onto starch for water treatment use characterization, removal of Cu (II) cations and antibacterial activity. *Journal of Polymer Research* 28:1–14. <https://doi.org/10.1007/S10965-021-02558-2/TABLES/2>
190. El-Sakhawy M, Tohamy H-AS, Salama A, Kamel S (2019) Thermal properties of carboxymethyl cellulose acetate butyrate. *Cellulose Chem Technol* 53:667–675.
191. Kusktham B, Prasertgul J, Srinun P (2014) Morphology and Property of Calcium Silicate Encapsulated with Alginate Beads. *Silicon* 6:191–197. <https://doi.org/10.1007/S12633-013-9173-Z>
192. Xu X, Che L, Xu L, et al (2020) Green preparation of anti-inflammation an injectable 3D porous hydrogel for speeding up deep second-degree scald wound healing. *RSC Advances* 10:36101–36110. <https://doi.org/10.1039/D0RA04990E>
193. Garg M, Sharma N, Sharma S, et al (2018) Biofortified Crops Generated by Breeding, Agronomy, and Transgenic Approaches Are Improving Lives of Millions of People around the World. *Frontiers in Nutrition* 5:12. <https://doi.org/10.3389/FNUT.2018.00012/BIBTEX>
194. Dlaczego rosną ceny nawozów i co dalej? <http://www.krir.pl/2014-01-03-03-24-03/produkcja-roslinna/7461-dlaczego-rosna-ceny-nawozow-i-co-dalej>. Accessed 17 May 2022

11. DOROBEK NAUKOWY

Publikacje z listy filadelfijskiej:

- 1) K. Mikula, M. Konieczka, R. Taf, D. Skrzypczak, G. Izydorczyk, K. Moustakas, M. Kułażyński, K. Chojnacka, A. Witek-Krowiak: *Tannery waste as a renewable source of nitrogen for production of multicomponent fertilizers with biostimulating properties*. Environmental Science and Pollution Research. 2022, s. 1-19. **(IF 4,223)**
- 2) G. Izydorczyk, K. Mikula, D. Skrzypczak, A. Witek-Krowiak, M. Mironiuk, K. Furman, M. Gramza, K. Moustakas, K. Chojnacka: *Valorization of poultry slaughterhouse waste for fertilizer purposes as an alternative for thermal utilization methods*. Journal of Hazardous Materials. 2022, vol. 424, Pt. A, art. 127328, s. 1-9 **(IF 10,588)**
- 3) D. Skrzypczak, D. Szopa, K. Mikula, G. Izydorczyk, S. Baśladyńska, V. Hoppe, K. Pstrowska, Z. Wzorek, H. Kominko, M. Kułażyński, K. Moustakas, K. Chojnacka, A. Witek-Krowiak: *Tannery waste-derived biochar as a carrier of micronutrients essential to plants*. Chemosphere. 2022, vol. 294, art. 133720, s. 1-12 **(IF 7,086)**
- 4) K. Chojnacka, D. Skrzypczak, G. Izydorczyk, K. Mikula, D. Szopa, K. Moustakas, A. Witek-Krowiak: *Biodegradation of pharmaceuticals in photobioreactors - a systematic literature review*. Bioengineered. 2022, vol. 13, nr 2, s. 4537-4556 **(IF 3,269)**
- 6) M. Samoraj, M. Mironiuk, A. Witek-Krowiak, G. Izydorczyk, D. Skrzypczak, K. Mikula, S. Baśladyńska, K. Moustakas, K. Chojnacka: *Biochar in environmental friendly fertilizers - prospects of development products and technologies*. Chemosphere. 2022, vol. 296, art. 133975, s. 1-19 **(IF 7,086)**
- 7) D. Szopa, M. Mielczarek, D. Skrzypczak, G. Izydorczyk, K. Mikula, K. Chojnacka, A. Witek-Krowiak: *Encapsulation efficiency and survival of plant growth-promoting microorganisms in an alginate-based matrix – a systematic review and protocol for a practical approach*. Industrial Crops and Products. 2022, vol. 181, art. 114846, s. 1-15 **(IF 5,645)**
- 8) K. Mikula, D. Skrzypczak, G. Izydorczyk, S. Baśladyńska, K. Szustakiewicz, K. Gorazda, K. Moustakas, K. Chojnacka, A. Witek-Krowiak: *From hazardous waste to fertilizer: recovery of high-value metals from smelter slags*. Chemosphere. 2022, vol. 297, art. 134226, s. 1-8 **(IF 7,086)**
- 9) K. Chojnacka, K. Mikula, D. Skrzypczak, G. Izydorczyk, K. Gorazda, J. Kulczycka, H. Kominko, K. Moustakas, A. Witek-Krowiak: *Practical aspects of biowastes conversion to fertilizers*. Biomass Conversion and Biorefinery. 2022, s. 1-19 **(IF 4,987)**
- 10) D. Skrzypczak, B. Ligas, K. Mikula, A. Witek-Krowiak, M. Samoraj, K. Moustakas, K. Chojnacka: *Valorization of post-extraction biomass residues as carriers of bioavailable micronutrients for plants and livestock*. Biomass Conversion and Biorefinery. 2021, vol. 11, s. 3037-3052 **(IF 4,987)**
- 11) K. Mikula, G. Izydorczyk, D. Skrzypczak, K. Moustakas, A. Witek-Krowiak, K. Chojnacka: *Value-added strategies for the sustainable handling, disposal, or value-*

- added use of copper smelter and refinery wastes*. Journal of Hazardous Materials. 2021, vol. 403, art. 123602, s. 1-13 (IF 10,588)
- 12) K. Mikula, D. Skrzypczak, G. Izydorczyk, J. Warchoń, K. Moustakas, K. Chojnacka, A. Witek-Krowiak: *3D printing filament as a second life of waste plastics—a review*. Environmental Science and Pollution Research. 2021, vol. 28, s. 12321-12333 (IF 4,223)
 - 13) G. Izydorczyk, B. Ligas, K. Mikula, A. Witek-Krowiak, K. Moustakas, K. Chojnacka: *Biofortification of edible plants with selenium and iodine – a systematic literature review*. Science of the Total Environment. 2021, vol. 754, art. 141983, s. 1-15 (IF 7,963)
 - 14) P. Kowalczyk, B. Ligas, D. Skrzypczak, K. Mikula, G. Izydorczyk, A. Witek-Krowiak, K. Moustakas, K. Chojnacka: *Biosorption as a method of biowaste valorization to feed additives: RSM optimization*. Environmental Pollution. 2021, vol. 268, pt. B, vol. 115937, s. 1-12 (IF 8,071)
 - 15) G. Izydorczyk, K. Mikula, D. Skrzypczak, K. Moustakas, A. Witek-Krowiak, K. Chojnacka: *Potential environmental pollution from copper metallurgy and methods of management*. Environmental Research. 2021, vol. 197, art. 11050, s. 1-11 (IF 6,498)
 - 16) K. Chojnacka, K. Mikula, G. Izydorczyk, D. Skrzypczak, A. Witek-Krowiak, A. Gersz, K. Moustakas, J. Iwaniuk, M. Grzędzicki, M. Korczyński: *Innovative high digestibility protein feed materials reducing environmental impact through improved nitrogen-use efficiency in sustainable Agriculture*. Journal of Environmental Management. 2021, vol. 291, art. 112693, s. 1-11 (IF 6,789)
 - 17) K. Chojnacka, D. Skrzypczak, K. Mikula, A. Witek-Krowiak, G. Izydorczyk, K. Kuligowski, P. Bandrów, M. Kułazyński: *Progress in sustainable technologies of leather wastes valorization as solutions for the circular economy*. Journal of Cleaner Production. 2021, vol. 313, art. 127902, s. 1-12 (IF 9,297)
 - 18) G. Izydorczyk, K. Mikula, D. Skrzypczak, K. Trzaska, K. Moustakas, A. Witek-Krowiak, K. Chojnacka: *Agricultural and non-agricultural directions of bio-based sewage sludge valorization by chemical conditioning*. Environmental Science and Pollution Research. 2021, vol. 28, s. 47725-47740 (IF 4,223)
 - 19) B. Ligas, G. Izydorczyk, K. Mikula, D. Skrzypczak, D. Konkol, M. Korczyński, A. Witek-Krowiak, K. Chojnacka: *Valorization of post-extraction residues - analysis of the influence of new feed additives with micronutrients on eggs quality parameters*. Poultry Science. 2021, vol. 100, nr 11, art. 101416, s. 1-37 (IF 3,352)
 - 20) K. Chojnacka, K. Mikula, G. Izydorczyk, D. Skrzypczak, A. Witek-Krowiak, K. Moustakas, W. Ludwig, M. Kułazyński: *Improvements in drying technologies - efficient solutions for cleaner production with higher energy efficiency and reduced emission*. Journal of Cleaner Production. 2021, vol. 320, art. 128706, s. 1-45 (IF 9,297)
 - 21) D. Skrzypczak, K. Mikula, G. Izydorczyk, A. Dawiec-Liśniewska, K. Moustakas, K. Chojnacka, A. Witek-Krowiak: *New directions for agricultural wastes valorization as hydrogel biocomposite fertilizers*. Journal of Environmental Management. 2021, vol. 299, art. 113480, s. 1-12 (IF 6,789)

- 22) K. Chojnacka, D. Skrzypczak, G. Izydorczyk, K. Mikula, D. Szopa, A. Witek-Krowiak: *Antiviral properties of polyphenols from plants*. Foods. 2021, vol. 10, nr 10, art. 2277, s. 1-28 (**IF 4,350**)
- 23) D. Skrzypczak, Ł. Jarzembowski, G. Izydorczyk, K. Mikula, V. Hoppe, K. Mielko, N. Pudełko-Malik, P. Młynarz, K. Chojnacka, A. Witek-Krowiak: *Hydrogel alginate seed coating as an innovative method for delivering nutrients at the early stages of plant growth*. Polymers. 2021, vol. 13, nr 23, art. 4233, s. 1-20 (**IF 4,329**)
- 24) K. Mikula, G. Izydorczyk, D. Skrzypczak, M. Mironiuk, K. Moustakas, A. Witek-Krowiak, K. Chojnacka: *Controlled release micronutrient fertilizers for precision agriculture – a review*. Science of the Total Environment. 2020, vol. 712, art. 136365, s. 1-9 (**IF 7,963**)
- 25) K. Chojnacka, A. Witek-Krowiak, K. Moustakas, D. Skrzypczak, K. Mikula, M. Loizidou: *A transition from conventional irrigation to fertigation with reclaimed wastewater: prospects and challenges*. Renewable & Sustainable Energy Reviews. 2020, vol. 130, art. 109959, s. 1-14 (**IF 14,982**)
- 26) K. Chojnacka, A. Witek-Krowiak, D. Skrzypczak, K. Mikula, P. Młynarz: *Phytochemicals containing biologically active polyphenols as an effective agent against Covid-19-inducing coronavirus*. Journal of Functional Foods. 2020, vol. 73, art. 104146, s. 1-8 (**IF 4,451**)
- 27) D. Skrzypczak, K. Mikula, N. Kosińska, B. Widera, J. Warchoł, K. Moustakas, K. Chojnacka, A. Witek-Krowiak: *Biodegradable hydrogel materials for water storage in agriculture - review of recent research*. Desalination and Water Treatment. 2020, vol. 194, s. 324-332 (**IF 1,254**)
- 28) D. Skrzypczak, K. Mikula, A. Witek-Krowiak: *Hydrogel capsules with alfalfa as micronutrients carrier*. SN Applied Sciences. 2019, vol. 1, nr 6, art. 573, s. 1-9
- 29) K. Mikula, D. Skrzypczak, B. Ligas, A. Witek-Krowiak: *Preparation of hydrogel composites using Ca²⁺ and Cu²⁺ ions as crosslinking agents*. SN Applied Sciences. 2019, vol. 1, art. 643, s. 1-15
- 30) D. Skrzypczak, A. Witek-Krowiak, A. Dawiec-Liśniewska, D. Podstawczyk, K. Mikula, K. Chojnacka: *Immobilization of biosorbent in hydrogel as a new environmentally friendly fertilizer for micronutrients delivery*. Journal of Cleaner Production. 2019, vol. 241, art. 118387, s. 1-12 (**IF 7,246**)

H-index:7 ∑IF=176,622; liczba cytowań:216

Rozdziały w książkach i monografiach:

1. K. Mikula, A. Gersz, A. Witek-Krowiak, D. Skrzypczak, G. Izydorczyk, K. Chojnacka: *Agrochemicals in view of circular economy*. W: Smart agrochemicals for sustainable agriculture / ed. Katarzyna Chojnacka, Agnieszka Saeid. London [i in.]: Academic Press, Elsevier, cop. 2022. s. 57-79, poz. ISBN: 978-0-12-817036-6; 978-0-12-817037-3
2. G. Izydorczyk, K. Mikula, D. Skrzypczak, A. Witek-Krowiak, K. Chojnacka: *Granulation as the method of rational fertilizer application*. W: Smart agrochemicals for sustainable agriculture / ed. Katarzyna Chojnacka, Agnieszka Saeid. London [i in.]: Academic Press, Elsevier, cop. 2022. s. 163-184, poz. ISBN: 978-0-12-817036-6; 978-0-12-817037-3
3. D. Skrzypczak, K. Mikula, G. Izydorczyk, R. Taf, A. Gersz, A. Witek-Krowiak, K. Chojnacka: *Smart fertilizers - toward implementation in practice*. W: Smart agrochemicals for sustainable agriculture / ed. Katarzyna Chojnacka, Agnieszka Saeid. London [i in.] : Academic Press, Elsevier, cop. 2022. s. 81-102, poz. ISBN: 978-0-12-817036-6; 978-0-12-817037-3
4. D. Skrzypczak, K. Mikula, D. Kocek, G. Izydorczyk, R. Taf, A. Witek-Krowiak: *Adsorption of phosphates on modified eggshells - batch and fixed-bed column process*. W: Practical aspects of chemical engineering : selected contributions from PAIC 2019 / Eds. Marek Ochowiak [i in.]. Cham : Springer, cop. 2020. s. 412-422, poz. ISBN: 978-3-030-39866-8; 978-3-030-39867-5

Materiały konferencyjne:

1. D. Skrzypczak, K. Mikula, D. Podstawczyk, B. Ligas, A. Witek-Krowiak: *Hydrogel biocomposites as eco-friendly fertilizers for slow release of micronutrients*. W: HERAKLION 2019, 7th International Conference on Sustainable Solid Waste Management, 26-29 June 2019, Heraklion, Greece. Athens : National Technical University of Athens, [2019]. s. 1-10
2. K. Mikula, A. Witek-Krowiak, K. Chojnacka: *Controlled release micronutrient fertilizers for precision Agriculture*. W: HERAKLION 2019, 7th International Conference on Sustainable Solid Waste Management, 26-29 June 2019, Heraklion, Greece. Athens : National Technical University of Athens, [2019]. s. 1-7
3. D. Skrzypczak, K. Mikula, B. Ligas, B. Widera, A. Witek-Krowiak: *Hydrogel composites as eco-friendly materials for water storage*. W: 2nd International Conference ADAPTtoCLIMATE, 24-25 June 2019, Heraklion, Crete Island. Athens : National Technical University of Athens, [2019]. s. 1-6

Zgłoszenia patentowe:

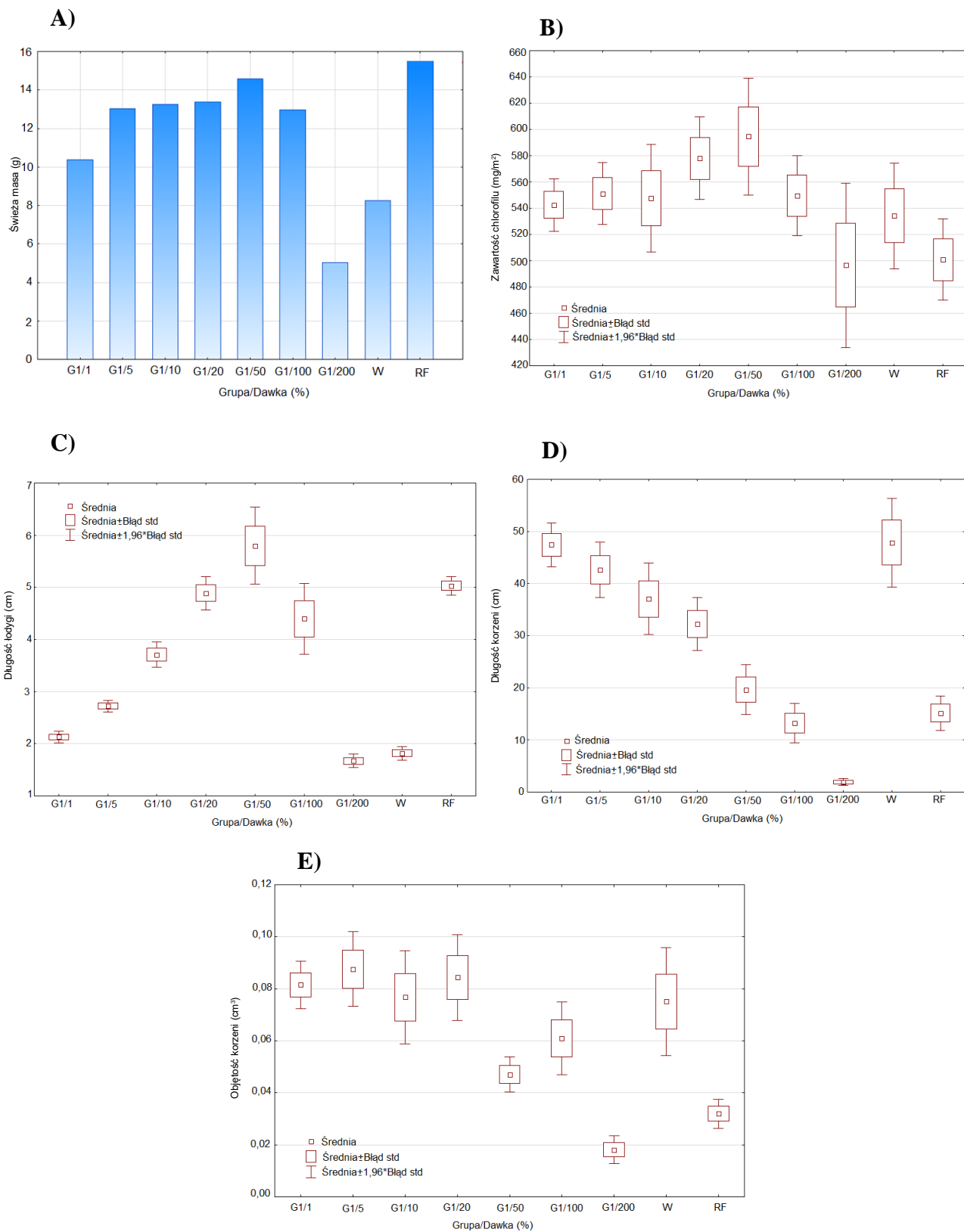
1. K. Chojnacka, A. Witek-Krowiak, D. Skrzypczak, G. Izydorzycy, K. Mikula, B. Ligas: *Kompozycja do otoczkowania nasion oraz sposób otoczkowania nasion*. Zgłosz. pat. nr P 437118 z 25.02.2021. 5 s.
2. K. Chojnacka, A. Witek-Krowiak, D. Skrzypczak, G. Izydorzycy, K. Mikula, P. Młynarz: *Sposób biofortyfikacji owoców pomidora*. Zgłosz. pat. nr P 437166 z 01.03.2021. 4 s.
3. K. Chojnacka, P. Młynarz, A. Witek-Krowiak, D. Skrzypczak, G. Izydorzycy, K. Mikula, M. Gramza: *Sposób wytwarzania formulacji zawierającej aminokwasy i jej zastosowanie*. Zgłosz. pat. nr P 437262 z 10.03.2021. 9 s.
4. K. Chojnacka, A. Witek-Krowiak, D. Skrzypczak, K. Mikula, G. Izydorzycy, M. Konieczka, Marek Kułazyński: *Sposób wytwarzania nawozu z aminokwasami*. Zgłosz. pat. nr P 438751 z 16.08.2021. 4 s.
5. K. Chojnacka, A. Witek-Krowiak, D. Skrzypczak, K. Mikula, G. Izydorzycy, D. Szopa, M. Kułazyński: *Sposób wytwarzania nawozu azotowego z mikroelementami*. Zgłosz. pat. nr P 438750 z 16.08.2021. 7 s.
6. K. Chojnacka, D. Skrzypczak, M. Korczyński, A. Witek-Krowiak, K. Mikula, G. Izydorzycy: *Biopreparation to stimulate plant growth and its production*. Zgłosz. pat. nr P 434435 z 24.06.2020. 9 s.
7. K. Chojnacka, M. Gramza, M. Korczyński, A. Witek-Krowiak, D. Skrzypczak, K. Mikula, G. Izydorzycy: *Method of fertilizer preparation*. Zgłosz. pat. nr P 433987 z 18.05.2020. 14 s.
8. D. Skrzypczak, A. Witek-Krowiak, K. Mikula, K. Lewandowska, A. Kłak: *Sposób wytwarzania hydrożelowego nośnika mikroelementów w postaci kapsulek kompozytowych oraz hydrożelowy nośnik mikroelementów w postaci kapsulek kompozytowych*. Zgłosz. pat. nr P 430871 z 14.08.2019. 11 s.
9. K. Chojnacka, A. Witek-Krowiak, D. Skrzypczak, K. Mikula, G. Izydorzycy, M. Mironiuk: *Sposób wytwarzania hydrożelowych nawozów NPK na bazie alginianu sodu oraz soli*. Zgłosz. pat. nr P 432395 z 24.12.2019. 10 s.
10. K. Chojnacka, A. Witek-Krowiak, D. Skrzypczak, K. Mikula, G. Izydorzycy, M. Mironiuk: *Sposób otrzymywania biodegradowalnej otoczki do powlekania granul nawozowych*. Zgłosz. pat. nr P 432402 z 24.12.2019. 8 s.

Raporty serii SPR:

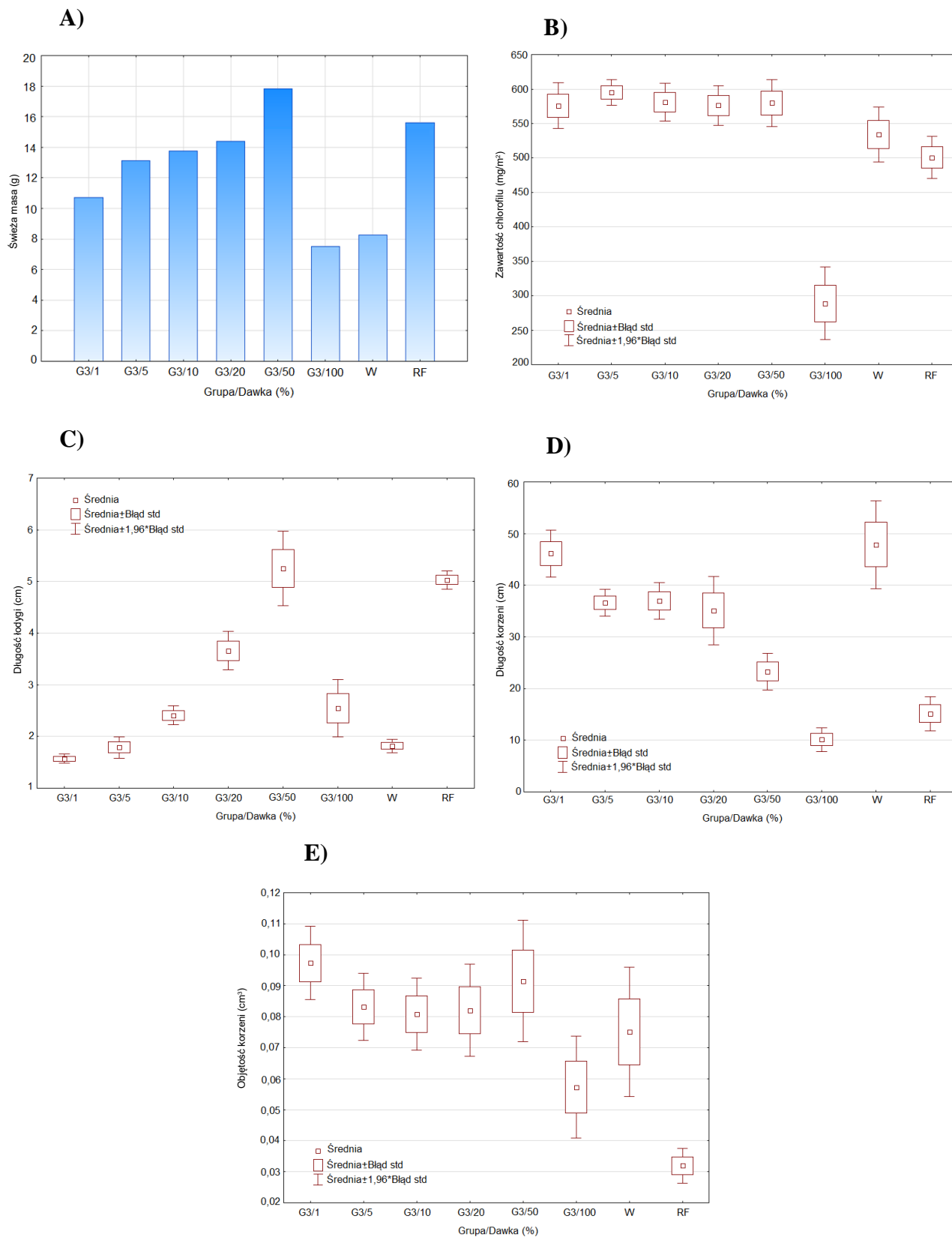
1. K. Chojnacka, A. Witek-Krowiak, M. Mironiuk, S. Baśladyńska, G. Izydorzycy, D. Kocek, K. Mikula, D. Skrzypczak: *Opracowanie "Napoju Q" wraz ze sposobem otrzymywania na bazie ekstraktu z żołądki, który stanowił będzie podstawę dla napojów o szczególnych, wysoce pożądanym przez konsumentów właściwościach prozdrowotnych: energia + dbałość o szczupłą sylwetkę + dodatkowe własności funkcjonalne*. Raporty Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej. 2019, Ser. SPR nr 6, 53 s.

ZAŁĄCZNIKI

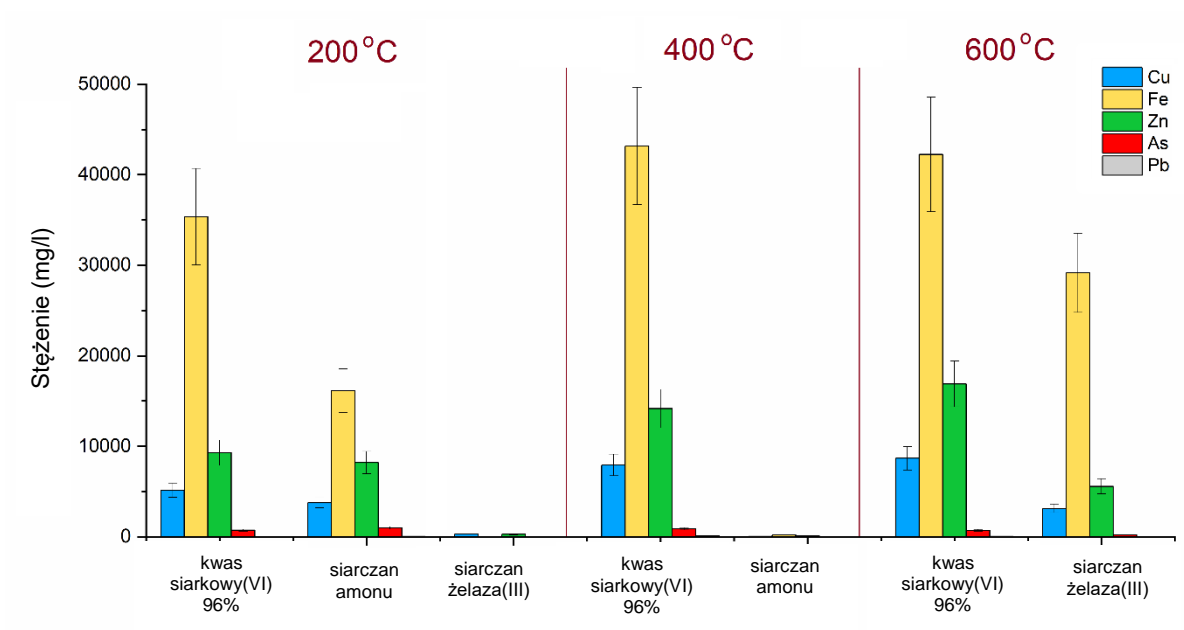
Załącznik 1. Parametry wzrostu kielków ogórka (nawóz G1): świeża masa (A), zawartość chlorofilu (B), długość łodygi (C) długość korzenia (D) oraz objętość korzenia (E)



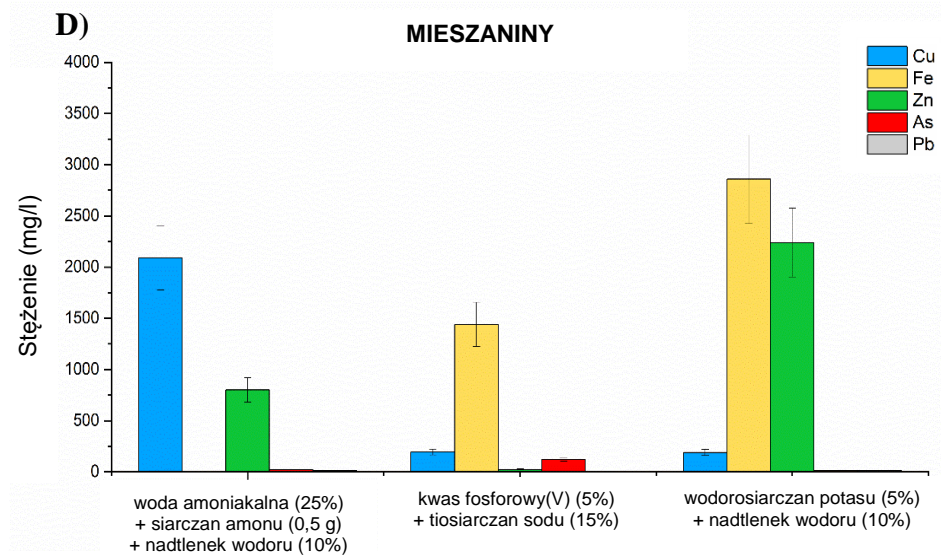
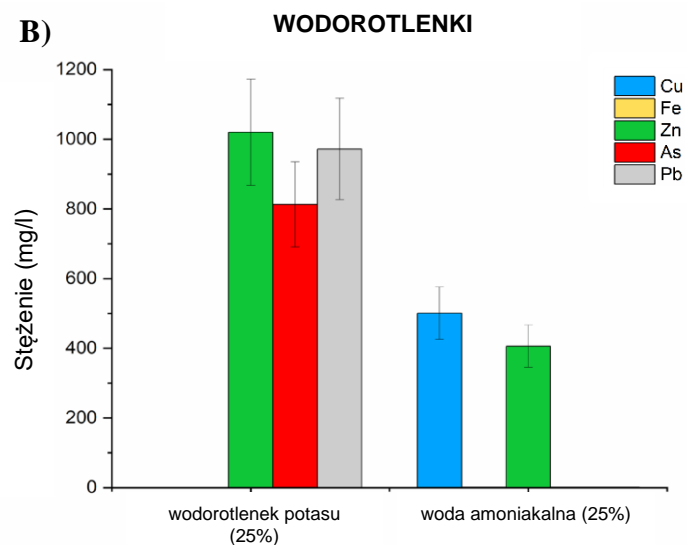
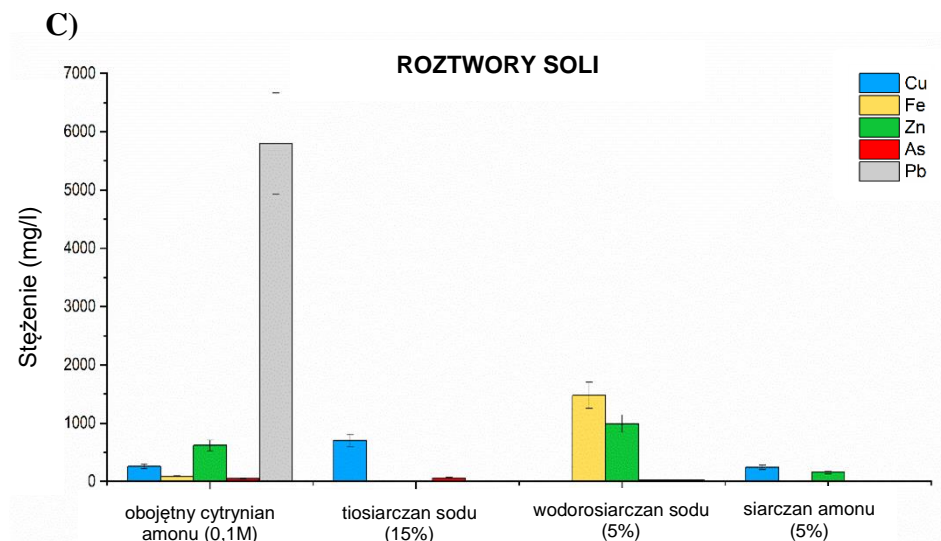
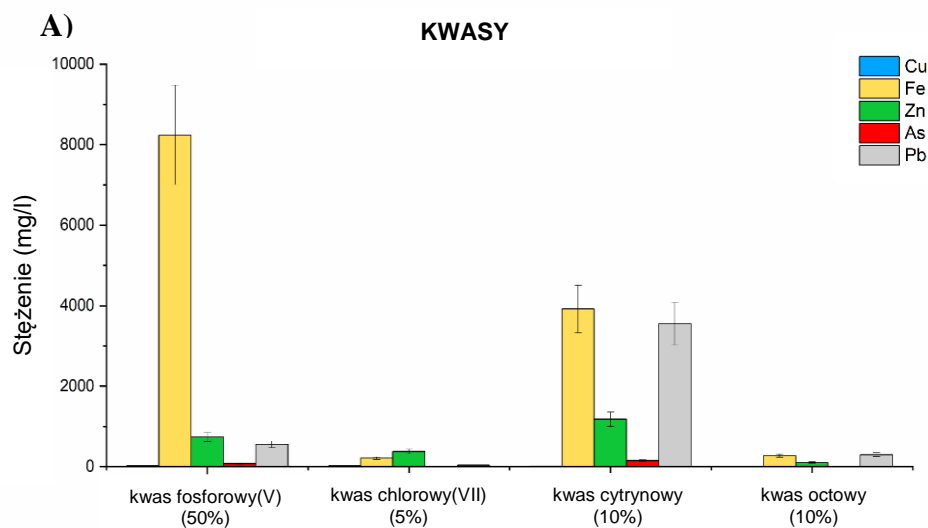
Załącznik 2. Parametry wzrostu kielków ogórka (nawóz G3): świeża masa (A), zawartość chlorofilu (B), długość łodygi (C) długość korzenia (D) oraz objętość korzenia (E)



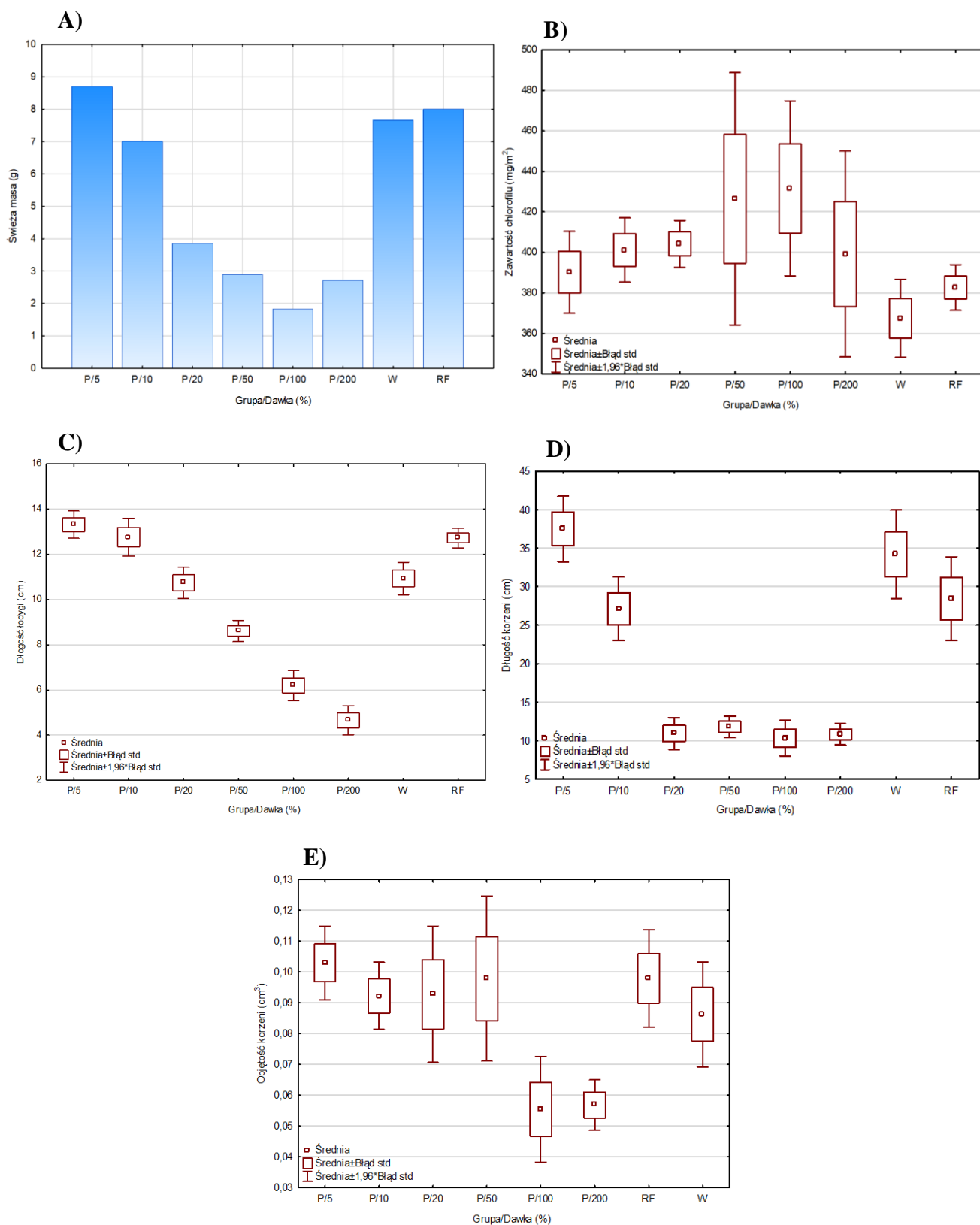
Załącznik 3. Stężenia wybranych metali w wodzie po ługowaniu żużla prażonego w różnych temperaturach (200, 400 i 600°C)



Załącznik 4. Stężenia wybranych metali w ekstraktach uzyskanych z chemicznego ługowania żużla przy użyciu kwasów (A), wodorotlenków (B), roztworów soli (C) i mieszanin (D)

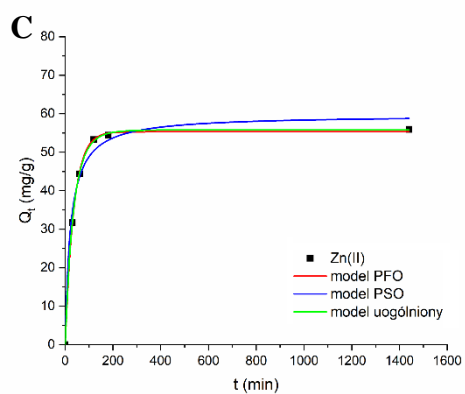
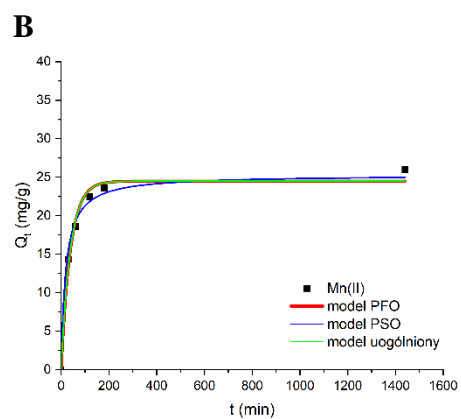
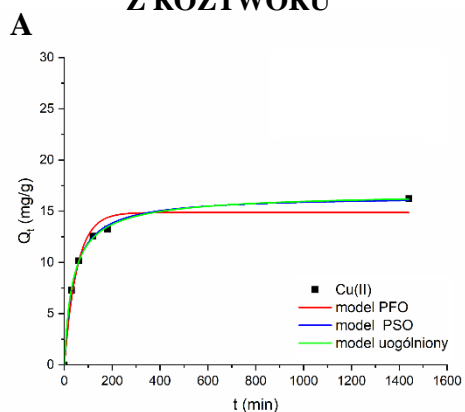


Załącznik 5. Parametry wzrostu kielków pszenicy (nawóz NPK z mikroelementami):
 świeża masa (A), zawartość chlorofilu (B), długość łodygi (C) długość korzenia (D)
 oraz objętość korzenia (E)

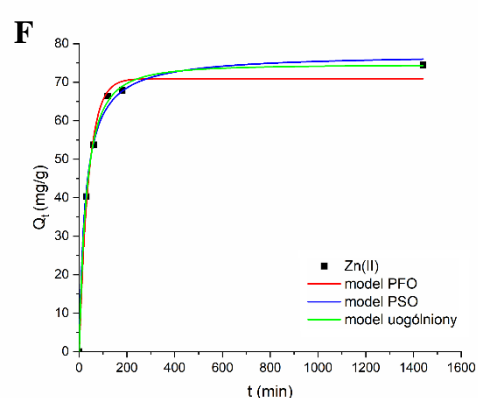
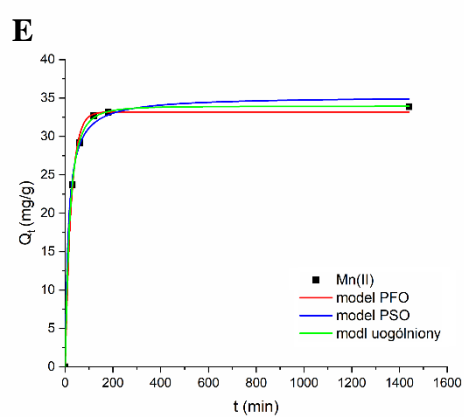
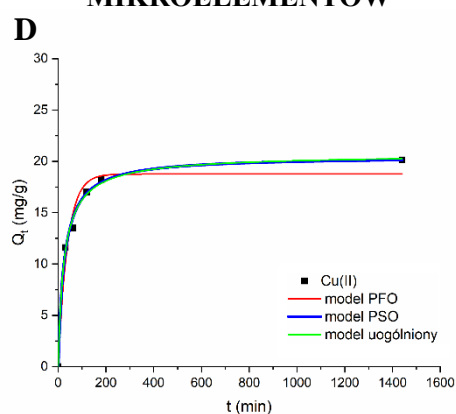


Załącznik 6a. Kinetyka wzbogacania hydrożeli w mikroelementy Cu(II), Zn(II) i Mn(II) za pomocą sorpcji (A-C) lub poprzez sieciowanie struktur w roztworze mikroelementów (D-F) – model pseudo pierwszorzędowy (PFO), model pseudo drugorzędowy (PSO) oraz model uogólniony

SORPCJA MIKROELEMENTÓW Z ROZTWORU



SIECIOWANIE W ROZTWORZE MIKROELEMENTÓW



Załącznik 6b. Parametry kinetyki wzbogacania hydrożeli w mikroelementy Cu(II), Mn(II) i Zn(II) – model pseudo pierwszorzędowy (PFO), model pseudo drugorzędowy (PSO) oraz model uogólniony

a) wzbogacanie hydrożeli metodą sorpcji

		Cu(II)	Mn(II)	Zn(II)
Model PFO	k_1 (1/min)	$18,9 \cdot 10^{-3} \pm 3,4 \cdot 10^{-3}$	$25,9 \cdot 10^{-3} \pm 3,1 \cdot 10^{-3}$	$27,7 \cdot 10^{-3} \pm 0,67 \cdot 10^{-3}$
	Q_e (mg/g)	14,9±0,8	24,5±0,8	55,3±0,3
	R^2	0,972	0,988	0,998
Model PSO	k_2 (1/min)	$1,59 \cdot 10^{-3} \pm 0,91 \cdot 10^{-4}$	$2,09 \cdot 10^{-3} \pm 0,38 \cdot 10^{-4}$	$7,54 \cdot 10^{-3} \pm 1,64 \cdot 10^{-4}$
	Q_e (mg/g)	16,5±0,2	25,3±0,1	59,6±2,2
	R^2	0,997	0,934	0,988
Model uogólniony	k_n (1/min)	$7,89 \cdot 10^{-4} \pm 4,02 \cdot 10^{-4}$	$25,6 \cdot 10^{-3} \pm 4,87 \cdot 10^{-3}$	$18,3 \cdot 10^{-3} \pm 3,33 \cdot 10^{-3}$
	n	2,26±0,19	1,09±0,08	1,12±0,05
	Q_e (mg/g)	16,9±0,4	24,6±0,5	55,8±0,3
	R^2	0,999	0,999	0,999

b) wzbogacanie hydrożeli podczas sieciowania

		Cu(II)	Mn(II)	Zn(II)
Model PFO	k_1 (1/min)	$25,6 \cdot 10^{-3} \pm 4,5 \cdot 10^{-3}$	$39,7 \cdot 10^{-3} \pm 2,3 \cdot 10^{-3}$	$25,4 \cdot 10^{-3} \pm 2,4 \cdot 10^{-3}$
	Q_e (mg/g)	18,8±0,9	33,2±0,4	70,9±1,7
	R^2	0,975	0,997	0,993
Model PSO	k_2 (1/min)	$1,91 \cdot 10^{-3} \pm 2,41 \cdot 10^{-4}$	$2,14 \cdot 10^{-3} \pm 3,04 \cdot 10^{-4}$	$5,01 \cdot 10^{-3} \pm 5,47 \cdot 10^{-4}$
	Q_e (mg/g)	20,5±0,5	35,2±0,6	77,3±1,5
	R^2	0,994	0,996	0,997
Model uogólniony	k_n (1/min)	$1,22 \cdot 10^{-3} \pm 1,59 \cdot 10^{-4}$	$12,9 \cdot 10^{-3} \pm 2,4 \cdot 10^{-4}$	$2,88 \cdot 10^{-3} \pm 1,49 \cdot 10^{-4}$
	n	2,16±0,47	1,39±0,06	1,56±0,13
	Q_e (mg/g)	20,8±1,0	33,9±0,2	74,5±1,2
	R^2	0,997	0,999	0,999

Załącznik 7. Parametry wzrostu kielków pszenicy (hydrozele wzbogacone w mikroelementy Cu, Mn i Zn): świeża masa (A), zawartość chlorofilu (B), długość łodygi (C) długość korzenia (D) oraz objętość korzenia (E)

