



dr hab. inż. Łukasz Kłapiszewski, prof. PP

WYDZIAŁ TECHNOLOGII CHEMICZNEJ
ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań, tel.: +48 61 665 37 48
e-mail: lukasz.klapiszewski@put.poznan.pl, www.put.poznan.pl

Poznań, 23.08.2022 r.

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

mgr inż. Katarzyny MIKULI

zatytułowanej

„Wytwarzanie formulacji nawozowych zgodnie ze strategią zrównoważonego rolnictwa”

Podstawa: Uchwała nr 197/26/RDND05/2021-2024 Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Chemiczna Politechniki Wrocławskiej z dnia 6 lipca 2022 r. oraz stosowne pismo nr 08/RDND05/2022 Pani Przewodniczącej Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Chemiczna prof. dr hab. inż. Grażyny Gryglewicz z dnia 11 lipca 2022 r.

Podstawa prawna: zgodność z elementami uwzględnionymi w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2021 r., poz. 478 z późn. zm.).

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr inż. Katarzyny Mikuli została zrealizowana w Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej. Pracę wykonano pod kierunkiem Pani prof. PWr dr hab. inż. Anny Witek – Krowiak, specjalistki w zakresie wytwarzania materiałów hybrydowych z pozostałości rolnych; materiałów funkcjonalnych na bazie biomasy; procesów adsorpcji, biosorpcji; technologii oczyszczania wody i ścieków czy procesów membranowych.

Dokonując recenzji pracy doktorskiej brano pod uwagę przede wszystkim: (i) oryginalność badań i ich nowatorski charakter, (ii) trafność wyboru problemu badawczego, (iii) metodologię, (iv) dobór wykorzystanych metod i technik badawczych, a także (v) poprawność interpretacji wyników oraz ich dyskusji z uwzględnieniem aktualnego stanu wiedzy. Istotny, aczkolwiek dodatkowy, aspekt oceny to osiągnięcia naukowe Doktorantki.

Wraz z postępowaniem cywilizacyjnym, który w ostatnich latach jest niezwykle intensywny, obserwuje się istotną potrzebę dbałości o otaczające środowisko. Niezwykłą rolę w tej perspektywie odgrywać powinno tzw. rolnictwo zrównoważone. To taka właśnie perspektywa nowoczesnego rolnictwa ma stać się cennym wsparciem dla wszystkich rolników, którzy w swojej pracy chcą

łączyć cele środowiskowe, społeczne i ekonomiczne, czyli trzy filary przywołanego rolnictwa zrównoważonego. Zatem, zgodnie z tą strategią, niezwykle cenne i istotne stają się działania ograniczające wpływ rolnictwa na środowisko, umożliwiające bardziej efektywne i przyjazne dla środowiska wykorzystanie zasobów, np. gleby, ziemi, wody, maszyn, środków ochrony roślin, nasion, nawozów czy energii, przy zachowaniu opłacalności produkcji rolnej i jej społecznej akceptacji.

Kluczowe zagadnienia z wyżej wspomnianego obszaru, w szczególności projektowanie nowatorskich formułacji nawozowych zgodnie ze strategią zrównoważonego rolnictwa stanowią domenę ewaluowanej dysertacji doktorskiej, co świadczy pośrednio o aktualności problemu badawczego, jak i umiejętności doboru tematyki badawczej. O znaczeniu wyżej nakreślonych kierunków badań świadczą dane statystyczne zaczerpnięte z bazy SCOPUS, z dnia 22.08.2022 roku. I tak dla poszczególnych obszarów tematycznych wynoszą one odpowiednio (jeśli chodzi o ilość odsłon): *sustainable agriculture* – 529 941, *fertilizer* – 384 473 czy *biopolymer hydrogel* – 38 474.

Oceniana rozprawa doktorska została przedstawiona na 155 stronach maszynopisu w języku polskim. Dodatkowo, Doktorantka w pracy zaprezentowała 57 tabel i 22 rysunki. Pełen tytuł osiągnięcia naukowego zdefiniowanego przez Doktorantkę brzmi: *Wytwarzanie formułacji nawozowych zgodnie ze strategią zrównoważonego rolnictwa*. Został on sformułowany poprawnie (choć jest według recenzenta nieco ogólny) i w pełni odnosi się do prezentowanych w rozprawie wyników badań i całego zawartego w niej materiału naukowego.

Rozprawę doktorską otwiera *Spis treści*, kolejno Autorka zamieściła *Spis symboli i skrótów* oraz *Streszczenie* i *Abstract* tj. streszczenie w języku angielskim. Dalsza część pracy to: *Wstęp* oraz *Przegląd piśmiennictwa*. Kolejno, Pani mgr inż. Katarzyna Mikula uwzględniła: *Cel pracy*, *Część doświadczalną*, *Wyniki i dyskusję* oraz *Wnioski*. Pracę domyka: *Spis tabel*, *Spis rysunków*, *Spis załączników*, *Bibliografia* oraz spis *Dorobku naukowego* Doktorantki. Dziwi nieco uwzględnienie *Streszczenia* i *Abstractu* na samym początku pracy, uważam, że te rozdziały powinny zamykać, niejako spinać całą pracę, i być zamieszczone na końcu dysertacji.

Przedstawione przez Panią mgr inż. Katarzynę Mikulę elementy pracy są poprawnie ułożone i oznaczone, umożliwiając czytelnikowi właściwą orientację oraz przebrnięcie przez materiał badawczy w niej zawarty. Chciałbym w tym miejscu wyraźnie podkreślić, że recenzowana dysertacja zasługuje na słowa pochwały, jest ona estetycznie zredagowana, a każdy element szczegółowo dopracowany.

W części literaturowej dysertacji doktorskiej, Pani mgr inż. Katarzyna Mikula zaprezentowała cztery główne rozdziały: (i) *Intensywne rolnictwo a środowisko*, (ii) *Koncepcja gospodarki cyrkularnej*, (iii) *Waloryzacja odpadów do celów nawozowych* oraz (iv) *Hydrożele w rolnictwie*.

W tejże części Doktorantka nawiązała do 110 pozycji bibliograficznych, opublikowanych głównie w uznanych czasopismach o cyrkulacji międzynarodowej. Dla lepszego zrozumienia przez czytelnika podjętej tematyki (nie każdy potencjalny czytelnik musi być inżynierem chemikiem) szkoda, że Autorka nie uwzględniła jakiś ciekawych rysunków lub tabel porównawczych. Z pewnością stanowiłoby to ciekawe podsumowanie niektórych podjętych przez Autorkę kwestii.

Dokonana analiza literaturowa była główną podstawą do zdefiniowania celu naukowego pracy. W ramach rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Katarzyna Mikula podjęła próbę opracowania innowacyjnych technologii wytwarzania nawozów z udziałem odpadów, jako alternatywnych źródeł substancji odżywczych, a także stworzenie biopolimerowej matrycy hydrożelowej do kontrolowanego uwalniania mikroelementów. W ramach dysertacji doktorskiej Autorka sformułowała trzy koncepcje technologiczne, dla których wyznaczyła szczegółowe cele badawcze; są to: (i) odpady garbarskie jako odnawialne źródło azotu, (ii) odzysk mikroelementów z żużli hutniczych i wykorzystanie ich do produkcji nawozów oraz (iii) biopolimerowa matryca hydrożelowa jako nośnik mikroelementów i magazyn wody. Wskazane przez Panią mgr inż. Katarzynę Mikulę cele/koncepcje są ambitne, a zrealizowane przez Doktorantkę badania w pełni potwierdzają, że zostały one osiągnięte.

W ramach pierwszej koncepcji Doktorantka dokonała weryfikacji przydatności odpadów do produkcji nawozów analizując skład pierwiastkowy wykorzystanych strużyn garbiarskich. Następnie przeprowadziła hydrolizę strużyn garbiarskich, dokonując: (i) wstępnych badań czynnika hydrolizującego, (ii) optymalizacji warunków procesu (stosunku masowego strużyn do czynnika hydrolizującego – S:L, stężenia czynnika hydrolizującego – C oraz temperatury procesu – T), (iii) weryfikacji optymalnych warunków w skali laboratoryjnej oraz (iv) identyfikacji i charakterystyki aminokwasów w hydrolizatach. W kolejnym etapie waloryzacji odpadów garbiarskich do celów nawozowych Doktorantka wytworzyła właściwe formułacje nawozowe i oceniła ich skład. W konsekwencji dokonała wstępnej oceny użyteczności zaproponowanych formułacji w testach kiełkowania. W kolejnej, drugiej koncepcji, dotyczącej odzysku mikroelementów z żużli hutniczych, Pani mgr inż. Katarzyna Mikula dokonała analizy składu pierwiastkowego zastosowanego odpadu hutniczego. Następnie wskazała na najlepszą metodę odzysku cennych metali z użytego odpadu oraz przeprowadziła wstępne badania doboru czynnika ługującego. Ważnym punktem tejże koncepcji była optymalizacja warunków procesu. W ramach tego punktu Doktorantka wybrała trzy parametry wpływające na przebieg ługowania żużla – stosunek masy odpadu hutniczego do masy czynnika ługującego (S:L), stężenie ekstrahenta (C) oraz temperatura procesu (T). Dla każdej mieszaniny przeprowadziła serię 15 doświadczeń według schematu Boxa-Behnkena. Do optymalizacji procesu ługowania Autorka wykorzystwała oprogramowanie Statistica. W kolejnym etapie, Pani mgr inż. Katarzyna Mikula dokonała

weryfikacji optymalnych warunków w skali laboratoryjnej oraz oceniła toksyczność ekstraktów z żużla we wstępnych testach na roślinach. Drugą koncepcję technologiczną, zaproponowaną przez Autorkę, domyka wytworzenie formułacji nawozowej NPK z mikroelementami wraz ze wstępną oceną użyteczności nawozów w testach kiełkowania. W ramach trzeciej, ostatniej koncepcji, Doktorantka wytworzyła biopolimerową matrycę hydrożelową, jako nośnik mikroelementów i magazyn wody. W pierwszej kolejności Autorka wytworzyła struktury hydrożelowe dokonując wyboru głównego składnika matrycy oraz dobierając substancje dodatkowe (ocena wpływu karboksymetylocelulozy oraz skrobi na zdolność pęcznienia i wytrzymałość mechaniczną struktur). Kolejno dokonała charakterystyki matrycy o optymalnym składzie, wykorzystując analizę termogravimetryczną, dyfraktometrię rentgenowską oraz spektroskopię w podczerwieni z transformacją Fouriera. W następnym etapie badań, w ramach opracowanej trzeciej koncepcji technologicznej, Doktorantka przygotowała hydrożelowe nośniki mikroelementów wzbogacone w jony Cu(II), Mn(II) oraz Zn(II) i w konsekwencji przebadła zaprojektowane nawozy w testach kiełkowania.

Uważam, że Doktorantka dobrze zaplanowała badania uwzględnione w ramach recenzowanej dysertacji doktorskiej, a wykorzystany szereg różnorodnych metod badawczych i technik pomiarowych jest właściwy i w pełni uzasadniony.

Przechodząc do oceny badań własnych Doktorantki, zaprezentowanych w rozdziale 5, chciałbym podkreślić dojrzałość naukową Autorki, która wynika z analizy wykorzystanego materiału badawczego. Całość zawartej w dysertacji treści została przedstawiona przystępnie i z dużą starannością. Zaprezentowane na wykresach i w tabelach wyniki są rzetelnie opracowane i starannie zaprezentowane. W części wynikowej pracy brakuje mi jednak nieco szerszego rozeznania aktualnego stanu wiedzy i porównania uzyskanych przez Doktorantkę wyników z podobnymi pracami już dostępnymi w literaturze przedmiotu. Byłoby to cenne i zapewne pozwoliło na jeszcze bardziej dogłębną interpretację uzyskanych rezultatów.

Na podstawie przeprowadzonych badań Pani mgr inż. Katarzynie Mikuli udało się zaprojektować i wytworzyć nowatorskie formułacje nawozowe zgodnie ze strategią zrównoważonego rolnictwa. Na tej podstawie Autorka wyciągnęła następujące wnioski (wskażę jedynie najistotniejsze w mojej opinii):

- opracowanie nowej metody otrzymywania nawozów NPK z aminokwasami, jako gotowymi blokami do wzrostu roślin na 4 poziomie gotowości technologicznej. Opracowana przez Doktorantkę technologia obejmuje hydrolizę kwaśną i alkaliczną strużyn garbarskich oraz granulację hydrolizatów z wykorzystaniem popiołów pochodzących z oczyszczalni ścieków i elektrociepłowni.

- opracowanie nowej hydrometalurgicznej metody odzysku jonów mikroelementów nawozowych (Cu(II), Fe(II), Zn(II)) na 4 poziomie gotowości technologicznej, polegającej na selektywnym ługowaniu żużla przy użyciu wodorosiarczynu potasu i wody amoniakalnej. Dodatkowo Doktorantka wnioskuje, że nadtlenek wodoru zwiększa efektywność procesu.
- opracowanie innowacyjnej technologii wytwarzania nośników mikroelementów Cu(II), Mn(II), Zn(II) na 4 poziomie gotowości technologicznej, z wykorzystaniem wyłącznie naturalnych polimerów. Opracowana technologia obejmuje tworzenie matryc polimerowych z użyciem alginianu sodu, karboksymetylocelulozy (CMC) i skrobi ziemniaczanej.

Podsumowując chciałbym w tym miejscu jeszcze raz podkreślić, że praca została zredagowana poprawnie, a cele postawione przez Doktorantkę zostały w pełni osiągnięte.

Dysertacja doktorska zawiera nieliczne błędy edytorskie i stylistyczne (brak znaków interpunkcyjnych, literówki, podwójne spacje *etc.*), które nie umniejszają wartości merytorycznej prezentowanych rezultatów.

Pozwolę sobie przytoczyć wybrane tylko uchybienia lub niepoprawne sformułowania czy drobne uwagi:

- choć powszechnie używa się nazwy *kwasa solny* to bardziej poprawną formą jest użycie nazwy *kwasa chlorowodorowego* – str. 83.
- nie ma sensu wyszczególniać tylko jednego podrozdziału, jak to Doktorantka uczyniła w obrębie sekcji 4.3; 4.11.3 czy 5.11.2. Uważam za zasadne „wciągnięcie” tych treści do odpowiednio wcześniejszych podrozdziałów. Dodatkowo podrozdział 5.11.3.1 ma złą numerację.
- na str. 30 Doktorantka napisała: *Badania pokazały, że testowane kwasy organiczne są mniej nieefektywne w ługowaniu żużla niż kwasy mineralne (niższa wydajność, dłuższy czas kontaktu)*. Uważam, że poprawnie to zdanie powinno brzmieć: *Na podstawie prowadzonych badań wnioskowano, że testowane kwasy organiczne są mniej efektywne w ługowaniu żużla niż kwasy mineralne (niższa wydajność, dłuższy czas kontaktu)*.
- uważam, że poza jednostką „°C” wszystkie jednostki należy oddzielać od liczby spacją, np. str. 27, 30, 48, 52, 54, 96 *etc.*
- str. 39: „w Tabeli 5 i 6”, raczej napisałbym „w Tabelach 5 i 6”.
- str. 43: brakuje indeksu dolnego w zapisie S_{Cr} – powinno być „S_{Cr}”.
- str. 45: zapis rozdziału 4.20 jest niepoprawny, nie ma w pracy takiego numeru rozdziału.
- rysunki na str. 62-64 oraz 86-88 – skala jest na nich słabo widoczna.
- str. 111 – zakresy liczb falowych zapisywałam od wartości większej do mniejszej, np. 3635-2987 cm⁻¹

Wyżej wymienione uwagi lub komentarze są jedynie drobnymi sugestiami i proszę, aby Doktorantka nie ustosunkowywała się do nich podczas publicznej obrony. Ponadto, pozwolę sobie w tym miejscu wskazać kilka kwestii dyskusyjnych czy problematycznych, a wynikają one z obowiązków recenzenta i dają pośrednio dowód na zapoznanie się z pracą:

- Doktorantka napisała na str. 64 o rozbieżnościach w uzyskanych przez siebie wynikach w stosunku do danych literaturowych. Choć rozumiem wyjaśnienie Autorki zawarte w ostatnim zdaniu, to jednak chciałbym pogłębionej interpretacji skąd wynikają aż tak duże różnice?
- na str. 78 w ostatnim zdaniu napisano „*Badania nad usuwaniem chromu z hydrolizatów ze strużyn S_{Cr} będą kontynuowane w ramach projektu badawczego POIR.04.01.04-00-0071/20-00 (...)*”. Uważam to za bardzo ciekawe zagadnienie, czy Doktorantka już może się pochwalić jakimiś osiągnięciami w tym temacie?
- stwierdzenie „immobilizacja odpadu w tworzywie sztucznym lub cemencie” (zawarte np. na str. 92, ale także innych) uważam za niefortunne. Raczej unikałbym słowa „immobilizacja”, można w tym miejscu powiedzieć o dodatku (powyżej 5%) lub domieszce (poniżej 5%) stosownego odpadu w tworzywie lub zaprawie. Oczywiście, jeśli Doktorantka ma inne wytłumaczenie tej kwestii, to proszę o komentarz.
- przeprowadzenie badań wymywalności pierwiastków toksycznych w cementach powinno się przeprowadzić najwcześniej po 28 dniach sezonowania (zgodnie z normą). Zarówno w przypadku tworzyw sztucznych, jak i cementów, warto by przed takim badaniem przeprowadzić wstępne testy starzeniowe. Oczywiście to nie był zakres niniejszej dysertacji, ale warto to rozważyć w przyszłości.
- w tabeli 16 Autorka zaprezentowała rodzaje opracowanych w ramach dysertacji hydrożeli. Pytanie, jakie w tym miejscu mi się nasuwa: dlaczego Doktorantka dokonała doboru takich właśnie składów, a nie innych?
- jak Pani podsumuje możliwość komercjalizacji opracowanych formułacji? Bardzo mi się podobała analiza kosztów, jakie Pani przedstawiła w podrozdziale 5.13 – gratulacje! Czy na tej podstawie rzeczywiście widzi Pani możliwość zainteresowania jakichś firm Pani pomysłem?
- i na koniec jeszcze pytanie – skąd zainteresowanie takimi właśnie odpadami, które Pani wykorzystała w pracy? Czy to kwestia przypadku czy może jakiejś współpracy?

Na koniec, chciałbym pokrótce podsumować dotychczasową aktywność naukową Pani mgr inż. Katarzyny Mikuli. Dorobek naukowy wyrażony jest w postaci aż 30 artykułów naukowych, które opublikowane zostały m.in. w takich czasopismach naukowych, jak: *Journal of Hazardous Materials*, *Journal of Cleaner Production*, *Environmental Pollution*, *Science of the Total Environment*, *Chemosphere*, *Journal of Environmental Management*, *Environmental Research*,

Industrial Crops and Products, Biomass Conversion and Biorefinery czy renomowane *Renewable & Sustainable Energy Reviews*. Łączna wartość współczynnika oddziaływania *Impact Factor* z roku opublikowania prac dla wszystkich pozycji wynosi 176,622. Doktorantka może się pochwalić indeksem Hirscha równym 7 oraz liczbą cytowań 216 (na dzień złożenia pracy), co jest na tak młodą osobę wartością imponującą. Z pewnością nie wszystkie prace dotyczą wyłącznie nurtu tematyki doktorskiej, niemniej gratuluję takiego wyniku. Ponadto, Doktorantka jest współautorem 4 rozdziałów w monografiach. O wartości użytecznej prowadzonych przez Doktorantkę badań stanowią zgłoszenia patentowe, a takowych Pani mgr inż. Katarzyna Mikula ma w swoim dorobku 10. Ponadto, Doktorantka jest współautorem trzech treści zawartych w materiałach konferencyjnych. W przyszłości zachęcam Panią do zintensyfikowania uczestnictwa w konferencjach, na których bardzo często można nawiązać nowe znajomości i relacje naukowe oraz zaznajomić się z nowymi trendami w nauce. Oczywiście zdaję sobie sprawę, że czas trwającej ostatnie lata pandemii uniemożliwił nam wszystkim aktywność w tym zakresie, zatem w pełni to rozumiem.

Podsumowując, chciałbym wyraźnie zaznaczyć wkład Pani mgr inż. Katarzyny Mikuli w rozwój uprawianej przez Nią dyscypliny, w szczególności w projektowanie nowych, funkcjonalnych formułacji nawozowych wytwarzanych zgodnie ze strategią zrównoważonego rolnictwa. Sposób zaplanowania eksperymentów, zrealizowania badań, jak i forma przedstawienia wyników świadczą o kompetencjach naukowo-badawczych Doktorantki i są dowodem Jej dobrego poziomu przygotowania do prowadzenia badań naukowych czy pracy w przemyśle.

Na podstawie oceny pracy doktorskiej Pani mgr inż. Katarzyny Mikuli zatytułowanej „Wytwarzanie formułacji nawozowych zgodnie ze strategią zrównoważonego rolnictwa” stwierdzam, że recenzowana rozprawa spełnia wszystkie wymogi formalne i zwyczajowe w świetle istniejącego prawa.

Wnioskuje zatem do Wysokiej Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Chemiczna Politechniki Wrocławskiej, o przyjęcie pracy i przeprowadzenie dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Biorąc pod uwagę wkład w rozwój uprawianej przez Doktorantkę dyscypliny inżynieria chemiczna (dziedzina nauk inżynieryjno-technicznych), a nade wszystko Jej biegłość w posługiwaniu się nowoczesną aparaturą badawczą i umiejętności wykorzystania wyników przeprowadzonych badań stawiam wniosek o wyróżnienie dysertacji. Ponadto, kluczowe wyniki, stanowiące odniesienie do celu i zakresu pracy, zostały opublikowane w uznanych czasopiśmie o obiegu międzynarodowym oraz potwierdzone stosownymi zgłoszeniami patentowymi.

Julian Kypievski