



POLITECHNIKA WROCLAWSKA

Wydział Chemiczny  
Zakład Technologii  
i Procesów Chemicznych

---

Prof. dr hab. inż. Józef Hoffmann  
Wybrzeże St. Wyspiańskiego 27, 50-370 WROCLAW  
tel. (071) 320-39-30, fax: (071) 328-04-25 NIP: 896-000-58-51,  
e-mail: [jozef.hoffmann@pwr.edu.pl](mailto:jozef.hoffmann@pwr.edu.pl)

---

Wrocław, 28 sierpień 2018 r.

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Alicji Skiby  
pt. „Badania wybranych materiałów polimerowych pod kątem ich wykorzystania  
w otrzymywaniu nawozów mikroskładnikowych”**

wykonanej pod kierunkiem Dr hab. inż. Doroty Kołodyńskiej prof. UMCS w Zakładzie Chemii Nieorganicznej Wydziału Chemii na Uniwersytecie Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie. Część badań zrealizowano w Instytucie Nowych Syntez Chemicznych w Puławach (Zakład Analityczny, Pracownia Spektrometryczna – temat doktorski nr 9.11.41 Dr).

Recenzję opracowano na podstawie zlecenia Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie - pismo Dziekana wydziału, Prof. dr hab. Anny Deryło-Marczewskiej z 6 lipca 2018 (L.dz. 627/WCHD/18). Podstawą opracowania recenzji były obowiązujące przepisy zawarte w Ustawie z dnia 14 marca 2003r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2017r. poz. 859 oraz Dz. U. z 2016r. poz. 882 i 1311), a także Rozporządzenie Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z 30 stycznia 2018 r. w sprawie szczegółowego trybu i warunków przeprowadzenia czynności w przewodzie doktorskim, w postępowaniu habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora (Dz. U. z 2018r. poz. 261).

Tematyka naukowa rozprawy doktorskiej dotyczy realizacji badań, ukierunkowanych na perspektywiczne wykorzystanie hydrożeli w otrzymywaniu nawozów mikroelementowych. Hydrożele nazywane często superabsorbentami polimerowymi, należą do stosunkowo niedawno odkrytych i badanych układów wielocząsteczkowych o właściwościach, którymi zainteresowanie wykazuje szereg dziedzin techniki. Spowodowane jest to głównie ich właściwościami fizykochemicznymi, a głównie zdolnością absorpcji znaczącej ilości wody. W rolnictwie własność ta ma istotne znaczenie w kontekście konieczności ciągłego dostarczania jej, w czasie całego okresu wegetacyjnego, uprawianym roślinom. Innym istotnym czynnikiem, który niewątpliwie wpłynął na wybór tematyki badawczej przedstawionej w ocenianej rozprawie doktorskiej było znaczenie mikroelementów w wegetacji roślin. Mikroelementy nawozowe to głównie związki chemiczne takich pierwiastków jak Cu, Zn, Mn, Fe, B, i Mo. W odróżnieniu od podstawowych agochemikali nawozowych, czyli związków chemicznych zawierających dostępne dla roślin związki azotu, potasu i fosforu, pobierane są jako składniki odżywcze przez rośliny w ilościach, odpowiadających od kilkudziesięciu gramów do kilku kilogramów z powierzchni 1 ha. Wykorzystywane w charakterze nawozów mikroelementowych produkty

muszą cechować się więc specyficznymi właściwościami umożliwiającymi ich stosowanie w ilościach skorelowanych z potrzebami odżywczymi roślin, odniesionymi najlepiej do jednego okresu wegetacyjnego oraz zapewnieniu wysokiego prawdopodobieństwa ich dostępności dla wszystkich roślin w czasie całego okresu rozwoju rośliny. Zapewnia to ich wysoką efektywność stosowania oraz uniknięcie niekorzystnego oddziaływania na środowisko. Alternatywnym rozwiązaniem mogłyby być produkty stosowane w większych ilościach, ale charakteryzujące się kontrolowanym uwalnianiem składników nawozowych w ilościach skorelowanych z potrzebami odżywczymi a więc o wydłużonym czasie działania. Kolejnym problemem wymagającym rozwiązania w tej tematyce jest konieczność biodegradowalności związków chemicznych, które towarzyszą wprowadzaniem do środowiska jonom pierwiastków mikroelementowych, by ograniczyć w glebie niekorzystne procesy np. związane z biodostępnością innych substancji obecnych w glebie.

Recenzowana praca doktorska wpisuje się do tej problematyki. Dotyczy zrealizowania badań poznawczych jak i z zakresu pozwalającego na ocenę potencjalnych zastosowań nawozowych produktów uzyskanych na bazie wytypowanej i dostępnej grupy wytwarzanych w skali przemysłowej hydrożeli, które wykorzystano do absorpcji roztworów zawierających kationy mikroelementów nawozowych. Wybrane kationy mikroelementowe dodatkowo skompleksowano dodatkiem czynników chelatujących. Kierując się wymogiem biodegradowalności takich produktów użyto w tym celu kwasu iminodibursztynowego (IDHA), który już obecnie jest dopuszczony do stosowania w produkcji nawozów mikroelementowych w Unii Europejskiej a także związków chelatujących, które ze względu na biodegradowalność mają szansę uzupełnić obowiązujący w UE wykaz, jak kwas etylenodiaminodibursztynowy (EDDS) i kwas glutaminodioctowy (GLDA). Wybrane jako tematyka ocenianego doktoratu zagadnienie naukowe należy uznać za istotne dla rozwoju chemii i potencjalnie ważne dla rozwoju techniki i technologii produkcji ważnych wyrobów nawozowych.

### **Charakterystyka pracy doktorskiej**

Recenzowana praca doktorska podzielona jest na wstęp, część teoretyczną i część doświadczalną. Obejmuje ogółem 249 stron, 75 tabel, 157 rysunków. Cytowane piśmiennictwo obejmuje 213 pozycji. Zamieszczony na początku pracy wstęp częściowo jest również omówieniem całego dokonania doktorantki. W części doświadczalnej, zapoczątkowanej opisem celu pracy, zestawiono wykaz prac naukowych w czasopismach naukowych i konferencyjnych, w tym dokonań wykorzystujących wyniki badań przedstawione w pracy doktorskiej, w których Doktorantka była współautorką (str. 96-105). Na bazie rezultatów przedstawionych w opracowaniu wykazano w nim 4 oryginalne prace naukowe oraz 10 recenzowanych pełnotekstowych komunikatów w materiałach konferencyjnych oraz 25 tytułów prac wykładów, komunikatów i posterów konferencyjnych. Ponadto wykaz uzupełniono osiągnięciami nie związanymi tematycznie z pracą doktorską. W tym zakresie obejmuje on 3 oryginalne prace naukowe oraz 20 recenzowanych pełnotekstowych komunikatów w materiałach konferencyjnych.

We wstępie Doktorantka zawarła informacje dotyczące naukowej i gospodarczej historii hydrożeli, zainteresowania się nimi przy wytwarzaniu agrochemikali, w tym nawozowych z wykorzystaniem dodatkowo substancji kompleksujących. W podsumowaniu wskazała na praktyczne znaczenie produktów opartych na kombinacji kationów mikroelementowych z badanymi surowcami w technice otrzymywania nawozów mikroelementowych.

W części teoretycznej opracowanie zapoczątkowała omówieniem informacji dotyczących definicji i podstawowej terminologii związanej z hydrożelami, omówieniem ich

rodzajów i właściwości, otrzymywaniem, mechanizmem polimeryzacji w roztworze i zawiesinach oraz zastosowaniem. Ta interesująca nowa grupa pochodnych polimerów odgrywa już znaczącą rolę w technikach wymagających kontrolowanego uwalniania substancji aktywnych (medycyna, rolnictwo). Kolejno omówiono metody badań hydrożeli, przytaczając znaczenie takich technik jak analiza w podczerwieni z transformacją Fouriera, mikroskopię sił atomowych, metodę dyfrakcji rentgenowskiej, różnicową kalorymetrię skaningową, analizę termogravimetryczną, skaningową mikroskopię elektronową. Przedstawiono metody analizy właściwości absorpcyjnych, mechanicznych (rozdz. 2). W rozdziale 3 Doktorantka rozwinęła problematykę praktycznego wykorzystania hydrożeli, które w zależności od parametrów fizykochemicznych uzyskują właściwości pozwalające np. na wytwarzanie z nich soczewek kontaktowych, materiałów opatrunkowych, nośników leków, zamienników tkanek zwierzęcych i ludzkich, wykorzystanie w technikach separacyjnych, a także w rolnictwie i ogrodnictwie, gdzie wykorzystywane są w retencji wodnej i jako nośniki składników nawozowych.

Ukierunkowując cel naukowy pracy związany z wykorzystaniem hydrożeli w technikach wytwarzania nawozów mikroelementowych, w kolejnym rozdziale teoretycznym zawarto zagadnienia odnoszące się do charakterystyki, znaczenia i aktualnie prowadzonych badań związanych z produktami nawozowymi (rozdz. 4). W pracy zawarto ich genezę, znaczenie dla upraw roślin, klasyfikację, znaczenie poszczególnych składników nawozowych, otrzymywanie, a także podstawowe dane dotyczące krajowego i europejskiego przemysłu i rynku nawozowego.

Efektom dokonanego przeglądu literaturowego oraz analizy aspektów praktycznych tematyki było sformułowanie celu realizowanej pracy, koncentrującego się na zbadaniu i pozyskaniu wiedzy o właściwościach wytypowanej grupy materiałów polimerowych w układach, do których wprowadzano schelatowane w stosunku molowym 1:1 substancjami kompleksującymi (IDHA, GLDA, EDDS) kationy  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ , i  $\text{Fe}^{3+}$  (rozdz. 5). W badaniach użyto 5 hydrożeli:

- Hydrożel Agro (AH)
- TerraHydrgelAqua (THA)
- Hydrogel Zeba ZH (ZH)
- Luquasorb 1161 (L1)
- Luquasorb 1280 (L2)

Ocenę ich przydatności założono przeprowadzić poprzez wyznaczenie ilości zasorbowanych kompleksów metali i obliczenie pojemności sorbcyjnych w warunkach równowagowych. Założono wyznaczenie kinetyki procesu sorpcji, określenie matematycznych modeli tych procesów, a także wyznaczenie izoterm adsorpcji Langmuira, Freundlicha, Temkina oraz Dubinina-Raduszkiewicza. Badania realizowano w warunkach założonej zmienności następujących parametrów w tym:

- pH, 2 – 12
- zmiennego stosunku masy hydrożelu do badanego kompleksu, zmiana 5 krotna
- czasu sorpcji, 1 – 240 minut

- założonego stężenia wyjściowego skompleksowanych kationów równego  $1 \cdot 10^{-3}$  M
- dodatkowej obecności anionów:  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ , i  $\text{PO}_4^{3-}$
- temperatury, 293-333 K

W celu osiągnięcia tego celu doktorantka zaplanowała i zrealizowała część doświadczalną. Rodzaje i metody przeprowadzenia doświadczeń i oznaczeń przedstawiono w rozdz. 6. Rezultaty poczynionych pomiarów i wyniki oznaczeń, a także ich omówienie zamieszczono w rozdz. 7. Na uwagę zasługuje nowoczesna aparatura i sprzęt użyty do analiz pozwalający na dokonanie precyzyjnych oznaczeń badanych właściwości fizykochemicznych próbek. W efekcie przeprowadzonych badań i oznaczeń określono metodą ICP-OES oraz CV-AAS skład chemiczny wyjściowych próbek hydrożeli w zakresie zawartości Ca, Mg, Na i K, mikroelementów Cu, Zn, Mn, i Fe oraz zanieczyszczeń Cr, Ni, As, Cd, Pb i Hg. Analizy mikroelementów były konieczne w celu wyeliminowania błędów w doświadczeniach sorpcji tych składników w postaci schelatowanej, natomiast w grupie zanieczyszczeń uwzględniono głównie tzw. metale ciężkie, których obecność jest regulowana w prawie nawozowym UE. Następnie określono wielkość i kształt cząstek hydrożeli przy wykorzystaniu specjalistycznego analizatora AWK 3D. Określono chłonność stosowanych w badaniach hydrożeli w stosunku do wody uzyskując poziom absorpcji w zakresie 90-100 % już po 60 minutach (najszybciej dla L2). Określone powierzchnie właściwe hydrożeli okazały się niewielkie (najwyższa dla ZH równa  $0,011 \text{ m}^2/\text{g}$ , a wielkość porów znacznie większa niż dla typowych adsorbentów). Właściwości termiczne określono przy wykorzystaniu aparatów TG i DSC, wyznaczając zakresy temperatur przemian charakteryzujących się znacznymi ubytkami masy związanymi z przemianami grup poliakryloamidowych. Uzyskano zdjęcia powierzchni hydrożeli przed i po procesie sorpcji za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego oraz analizy spektroskopowe, wykazujące znaczące różnice absorbancji spowodowane procesem sorpcji chelatów mikroelementowych. Najważniejsze badania przeprowadzono dla określenia sorpcji chelatów mikroelementowych przy założonych zróżnicowanych warunkach realizacji doświadczeń. W efekcie uzyskano zróżnicowane poziomy zabsorbowanych kompleksów uzależnione od wartości parametrów fizykochemicznych ich otrzymywania. Zakres pH od 4 do 6 okazał się korzystny dla poziomu sorpcji chelatów w przypadku wszystkich testowanych hydrożeli co odpowiada warunkom stosowania nawozów mikroelementowych w praktyce. Maksymalny poziom sorpcji uzyskiwano już w czasie 30 – 60 minut co jest korzystne również dla praktycznego uzyskiwania produktów w ewentualnych procesach przemysłowych. Kinetykę procesu sorpcji określono ponadto przy pomocy modeli matematycznych. Zastosowany do oceny rezultatów model kinetyczny pseudo drugiego rzędu (PSO) okazał się zadawalający gdyż wyliczone dla niego współczynniki istotności R osiągały wartość 0,99. Obecność w doświadczeniach anionów typowych dla produktów nawozowych zasadniczo nie wpływała na efektywność procesów sorpcji. Wyniki oznaczeń sorpcji chelatów mikroelementowych określono również przy użyciu klasycznych równań izoterm adsorpcji. Najlepsze z uwagi na wartości współczynników determinacji R dopasowanie danych uzyskano dla izotermi Langmuira. Izotermi Freundlicha, Temkina i Dubinina-Raduszkiewicza okazały się mniej przydatne. Biorąc pod uwagę określone w badaniach maksymalne pojemności sorpcyjne stwierdzono że ww przypadku już aktualnie możliwego do stosowania w produktach mikroelementowych chelatu IDHA, najlepszą sorpcję miedzi wykazuje hydrożel L2, cynku hydrożel ZH, manganu i żelaza hydrożel AH. W testach desorpcji stwierdzono wydajność pozwalającą na prognozowanie przydatności do wykorzystania takich produktów w stopniowym, kontrolowanym uwalnianiu składników co również mogłoby być przydatne w nowych nawozach mikroelementowych.

## Ocena merytoryczna pracy

Reasumując dokonywaną ocenę, realizacja pracy doktorskiej obejmowała konieczność przeprowadzenia około kilkuset indywidualnych eksperymentów, o dużej złożoności i czasochłonności w zakresie ich przebiegu, pomiarów i oznaczeń. Zadanie Doktorantki nie było łatwe i sposób jego wykonania korzystnie świadczy o realizującym je badaczu. W wyniku realizacji pracy uzyskano wyniki umożliwiające przewidywanie poziomów sorpcji schelatowanych kationów mikroelementowych w zależności od rodzaju hydrożelu, warunków stężeniowych, obecności dodatkowych substancji, temperatury. Najważniejszym dokonaniem w pracy jest uzyskanie matematycznych opisów badanych procesów pozwalających na przewidywanie przebiegu sorpcji, a także dobór hydrożelu w celu uzyskania określonego efektu. Potencjalnie występuje więc możliwość wyboru zakresów zmienności poziomów parametrów procesowych, mających zasadniczy wpływ na uzyskiwane rezultaty. Pozwala to na dokonanie wielu optymalizacji w zakresie założeń ewentualnej przyszłej technologii w której dokonywany będzie np. wybór składu końcowego produktu czy też optymalizacja uwarunkowań ekonomicznych. Zrealizowane i przedstawione w pracy rezultaty stanowią istotną nowość w zakresie badanych i dostępnych w literaturze opisów eksperymentów branych pod uwagę jako podstaw technologii wytwarzania nawozów mikroelementowych.

Recenzowaną pracę cechuje również szereg niejasności, mankamentów, które zgodnie z obowiązkiem recenzenta chciałbym przytoczyć i sformułować, w celu ich przemyślenia i rozważenia wykorzystania w dalszych pracach.

Moje uwagi są następujące:

- Praca jest bardzo obszerna, tym niemniej celowe byłoby zamieszczenie streszczenia, którego przeczytanie przed studiowaniem całej pracy byłoby korzystne dla czytającego,
- Praca zredagowana ogólnie poprawnie, tym niemniej nie uniknięto pewnych błędów i nieprecyzyjnych sformułowań np. „Podskórnie wszczepione tiolowanych filmy hydrożelu ...”, „w glebie powstają pustki ...”, „stosowanie nawozu o niskiej częstotliwości ...”, brak niektórych jednostek w tabelach, uruchomienie produkcji amoniaku w roku 1911 w tab. 7 natomiast na stronie 78 w 1913, błędna wartość w tab. nr 14, błędna jednostka „mg/kg” na str. 160 i 161,
- Opisując teoretyczne zagadnienia nawozowe w zakresie klasyfikacji Doktorantka bazowała na obowiązującej dyrektywie nawozowej UE, natomiast aspekty technologiczne w dostępnej literaturze, która dla opisu wielu technologii częściowo jest nieaktualna. Spowodowane jest to obowiązującą od 1997 roku w UE dyrektywą IPPC (dotycząca zintegrowanego zapobiegania zanieczyszczeniom i ich kontroli), która dla przemysłu nawozowego wprowadza obowiązujące rozwiązania wzorcowe w postaci tzw. BAT. Niestety przemysł chemiczny, a więc również nawozowy ze względu na oddziaływanie na środowisko do takich rozwiązań musi się stosować - Reference Document on Best Available Techniques for the Manufacture of Large Volume Inorganic Chemicals, Ammonia, Acids and Fertilisers,
- Wzorując się na literaturze doktorantka w uproszczeniu opisując działanie nawozowych składników odżywczych używa terminu na przykład „działanie azotu”. W opracowaniu naukowym bardziej poprawną formą jest użycie formy „związków azotu”,
- Jakość zdjęć na rys. 19 nie pozwala na ocenę różnic sfotografowanych hydrożeli. To samo można stwierdzić w stosunku do jakości rysunków 33, 34, 35 i 36.

- W jednej z wersji realizowanych doświadczeń testowano obecność anionów związków nawozowych. Czym kierowano się zakładając ich stężenie w eksperymencie?
- Badania przeprowadzono testując każdorazowo stosowanie tylko jednego kationu mikroelementowego. Tymczasem w nawozowych produktach mikroelementowych zazwyczaj występuje kilka mikroelementów,
- W tabelach 26 i 27 wszystkie poziomy zawartości występują poniżej progu wykrywalności oznaczanego składnika. Czy nie lepiej zastąpić je więc informacją w opisie rezultatów.
- Dla oceny badań analizy termicznej zamiast założonego ubytku masy 5% mas. bardziej właściwe byłoby przyjęcie, dla tego etapu interpretacji wyników, poziomu odpowiadającego zawartości wilgoci,
- Zbyt uproszczone i niejasne jest realizowanie pomiarów w zależności od „masy odważki hydrożelu” (str. 155). Bardziej właściwe byłoby użycie do opisu tego parametru relacji ilościowej np. chelatu mikroelementowego do hydrożelu,
- W badaniach sorpcji nie wyliczono stopnia sorpcji w stosunku do ilości początkowej chelatu mikroelementowego. Dla przyszłych badań technologicznych mogłoby być to pomocne do np. wyznaczania bilansu masowego procesów,
- Wykonując eksperymenty, w zasadzie, nie stosowano badań powtórzeniowych, opartych na tych samych zmiennych wyjściowych. Jaka jest ocena Doktorantki miarodajności tak uzyskanych rezultatów?

### **Końcowe podsumowanie**

Podsumowując ocenę pracy doktorskiej mgr Alicji Skiby uważam, że realizacja badań przedstawionych w rozprawie stanowi istotne, znaczące osiągnięcie poznawcze, a także pozwalające na kontynuację, w zakresie możliwości wykorzystywania badanych układów, w badaniach mających na celu ich praktyczne wykorzystanie. Przedstawione uwagi krytyczne nie wpływają na obniżenie tej oceny. Cel jaki założyła sobie do osiągnięcia Doktorantka był ambitny, a z uwagi na zakres prac i obszerność opracowania, jego zrealizowanie nie mogło być pozbawione mankamentów przytoczonych w ocenie. Na uwagę zasługuje samodzielność i umiejętność rozwiązywania problemów, a także wykorzystywanie do analizy uzyskiwanych wyników pomiarów wielu nowoczesnych technik analitycznych i modeli matematycznych.

Bazując na przedstawionych w recenzji argumentach stwierdzam, że przedstawiona rozprawa doktorska spełnia wymagania formalne stawiane pracom doktorskim w Ustawie o stopniach i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 z późniejszymi zmianami) z dnia 14.03.2003 oraz odpowiada warunkom określonym w art. 13 tej ustawy i wnoszę o dopuszczenie mgr Alicji Skiby do kolejnych etapów przewodu doktorskiego.

