

## **RECENZJA**

**Rozprawy doktorskiej mgr inż. Agnieszki Marii Maleckiej  
nt.” „Opracowanie innowacyjnej powłoki glinokrzemianowo-polimerowej  
do otoczkowania nawozów produkowanych przez Grupę Azoty Zakłady  
Chemiczne "Police" S.A.”**

### **1. Podstawa formalno prawna opracowania recenzji.**

Recenzja została opracowana na zlecenie Przewodniczącej Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie z dnia 13.11.2024 r., w związku z uchwałą Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie z dnia 05.11.2024 r. w sprawie wyznaczenia recenzentów w przewodzie doktorskim mgr inż. Agnieszki Marii Maleckiej, prowadzonym w dziedzinie nauk inżynieryjno - technicznych, w dyscyplinie inżynieria materiałowa. Nadanie stopnia przewiduje się, zgodnie z obecnie obowiązującą klasyfikacją, w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych, w dyscyplinie inżynieria materiałowa. Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska wykonana została na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie pod kierunkiem dr hab. inż. Krzysztofa Kowalczyka Prof. ZUT.

### **2. Ocena problematyki badawczej pracy.**

Współczesne rolnictwo staje przed wyzwaniem pogodzenia efektywności produkcji roślinnej z wymogami ochrony środowiska i zrównoważonego rozwoju. Szczególnie istotne są w tym kontekście nawozy otoczkowane o kontrolowanym uwalnianiu składników odżywczych (CRF), które pozwalają na precyzyjne dostarczanie substancji mineralnych do roślin przy jednoczesnym ograniczeniu strat nawozowych do środowiska. Wymagania te znajdują odzwierciedlenie w unijnym Rozporządzeniu 2019/1009, które określa standardy dotyczące bezpieczeństwa, skuteczności i oddziaływania środowiskowego produktów nawozowych, oraz

w krajowych regulacjach prawa nawozowego i przepisach wynikających z Dyrektywy Azotanowej. Wszystkie te akty prawne wskazują na konieczność wdrażania rozwiązań ograniczających emisję związków azotu i fosforu do gleb i wód gruntowych.

Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2019/1009 z dnia 5 czerwca 2019 r., określające zasady wprowadzania na rynek produktów nawozowych w UE, wprowadziło istotne zmiany w sektorze nawozów oraz w działalności jednostek oceniających zgodność. Regulacje te są wynikiem inicjatywy Komisji Europejskiej z 2016 roku dotyczącej gospodarki o obiegu zamkniętym, która promuje bardziej zrównoważone wykorzystanie zasobów naturalnych oraz przekształcanie odpadów w wartościowe składniki odżywcze dla roślin. Nowe przepisy harmonizują normy dla nawozów pochodzących z surowców organicznych i wtórnych, ułatwiając ich obrót oraz stosowanie nawozów organicznych, organiczno-mineralnych i produkowanych z odpadów. Rozporządzenie to zastąpiło wcześniejsze regulacje (WE 2003/2003), które obowiązywały do 16 lipca 2022 r., kończąc trzyletni okres przejściowy.

Zgodnie z przepisami unijnymi, produkty nawozowe oznaczone znakiem CE muszą spełniać określone standardy dotyczące m.in. maksymalnych dopuszczalnych poziomów zanieczyszczeń i patogenów, odpowiednich kategorii funkcji produktów nawozowych oraz etykietowania. W ramach nowych regulacji na rynek UE trafiać będą jedynie produkty nawozowe spełniające surowe kryteria jakościowe i bezpieczeństwa. Rozporządzenie 2019/1009 otwiera nowe możliwości produkcji i sprzedaży nawozów w modelu gospodarki o obiegu zamkniętym, co pozwala na przekształcanie odpadów w cenne składniki odżywcze. Działanie to ma na celu zwiększenie różnorodności dostępnych produktów nawozowych oraz ich dostosowanie do potrzeb rolników. Projektowane nawozy wyróżniają zdolność do redukcji emisji gazów cieplarnianych ( $\text{CO}_2$  i  $\text{N}_2\text{O}$ ) oraz amoniaku, co wpisuje się w politykę klimatyczną UE i cele Dyrektywy Azotanowej, ograniczającej wymywanie azotu do wód gruntowych. W tym celu wykorzystuje się inhibitory nityfikacji i ureazy, powłoki – otoczki granulowanych nawozów, które spowalniają uwalnianie składników odżywczych, zmniejszając liczbę aplikacji nawozów i koszty związane z ich stosowaniem. W Polsce produkcja nawozów otoczkowych o kontrolowanym uwalnianiu składników (CRF) na masową skalę jest nadal niedostateczna, co podkreśla potrzebę wprowadzenia takich produktów w konkurencyjnych cenach. Jednocześnie szacuje się, że wraz z nawozami CRF do gleby w UE trafia około 8000 ton polimerów stosowanych w powłokach, które długo rozkładają się w środowisku, stanowiąc problem ekologiczny. Wdrożenie polskiej technologii wytwarzania nawozów CRF opartych na odnawialnych i biodegradowalnych surowcach może znacząco podnieść konkurencyjność krajowego sektora nawozowego i rolnictwa. Konwencjonalne nawozy mineralne, dostarczające

podstawowych składników odżywczych (azotu, fosforu i potasu), mimo wysokiej przyswajalności przez rośliny, generują znaczne straty w wyniku procesów fizycznych i chemicznych, co prowadzi do zwiększonej emisji gazów cieplarnianych, zakwaszenia gleb, eutrofizacji wód i erozji gleby. Dlatego ograniczenie tych negatywnych skutków stało się priorytetem polityki UE. Optymalizacja wykorzystania składników odżywczych przy jednoczesnej redukcji negatywnego wpływu nawozów na środowisko jest możliwa dzięki zastosowaniu tzw. nawozów inteligentnych, takich jak nawozy o spowolnionym lub kontrolowanym uwalnianiu (SRF/CRF). Wytwarzanie takich nawozów z materiałów biodegradowalnych pochodzenia naturalnego lub syntezy organicznej wpisuje się w cel prezentowanej pracy doktorskiej, zmierzającej do opracowania innowacyjnych rozwiązań w tej dziedzinie. Rozporządzenie (UE) 2019/1009 szczegółowo określa wymogi stawiane nawozom o kontrolowanym uwalnianiu składników odżywczych (CRF), aby mogły być legalnie wprowadzane na rynek Unii Europejskiej. Wymogi te dotyczą m.in. czasu uwalniania składników nawozowych, biodegradowalności oraz toksykologii.

Wymagania dla nawozów CRF:

1. Czas uwalniania składników:

- 15% składników uwalnianych w 7 dni.
- 75% składników uwolnionych w 28 dni.
- Kontrolowany profil uwalniania zgodny z deklaracją producenta.

2. Biodegradowalność:

- Powłoki muszą być biodegradowalne zgodnie z normami OECD.
- Zakaz stosowania trwałych materiałów syntetycznych.

3. Toksykologia:

- Ograniczona zawartość metali ciężkich i zanieczyszczeń.
- Brak szkodliwości dla środowiska i mikroorganizmów glebowych.
- Bezpieczeństwo dla użytkowników nawozów.

Spełnienie powyższych wymagań jest niezbędne, aby nawóz CRF mógł zostać oznakowany znakiem CE i wprowadzony na rynek zgodnie z rozporządzeniem (UE) 2019/1009.

Grupa Azoty Zakłady Chemiczne „Police” S.A. odgrywa kluczową rolę w krajowym przemyśle chemicznym i nawozowym, a jej zaangażowanie w rozwój innowacyjnych produktów odpowiada zarówno na potrzeby lokalnego rynku, jak i globalnych trendów w produkcji nawozów. Przedstawiona praca doktorska wpisuje się w te priorytety, proponując rozwiązania technologiczne, które mają potencjał rozwoju sektora nawozowego. Tematyka recenzowanej pracy doktorskiej wpisuje się w powyższe priorytety i spełnia wymogi stawiane dla doktoratów

wdrożeniowych.

### **3. Ocena formalna rozprawy doktorskiej.**

Praca została zredagowana w sposób klasyczny, liczy 209 stron, 397 pozycji cytowanej literatury, 59 tabel, 98 rysunków. Zawiera część literaturową, część doświadczalną, wyniki i dyskusję oraz sformułowane wnioski. W części literaturowej składającej się z 11 rozdziałów Doktorantka omówiła: rodzaje nawozów i ich wpływ na środowisko, główne składniki pokarmowe roślin i ich rolę, rolę krzemu i glinu w żywieniu roślin, regulacje prawne stosowania nawozów, nawozy wolnodziałające, historię nawozów o spowolnionym/kontrolowanym działaniu, rynek nawozów o spowolnionym/kontrolowanym działaniu, korzyści i wady stosowania nawozów otoczkowanych, metody wytwarzania nawozów otoczkowanych, materiały wykorzystywane do otoczkowania nawozów: siarka, związki średnicząsteczkowe organiczne polimery termo i duroplastyczne, (...) mechanizm uwalniania substancji odżywczych z nawozów otoczkowanych, wnioski z przeglądu literatury. (...)

Godnym podkreślenia jest kompleksowy i interdyscyplinarny zakres badań i analiz, jaki zaprezentowano w rozprawie doktorskiej.

### **4. Ocena merytoryczna pracy.**

Celem pracy doktorskiej było opracowanie innowacyjnych powłok glinokrzemianowo-polimerowych przeznaczonych do otoczkowania nawozów produkowanych przez Grupę Azoty Zakłady Chemiczne „Police” S.A. Badania koncentrowały się na nawozach z rdzeniem Polifoska 6 i otoczką polimerową (...).

(...)

Efektywność otoczkowania nawozu Polifoska 6 porównano z nawozem nieotoczkowanym oraz dwoma rodzajami komercyjnych nawozów otoczkowanych.

*Cel i zakres badań zostały jednoznacznie zdefiniowane, a tytuł pracy doktorskiej odpowiada zakresowi badań. Tym samym spełnione zostały warunki do pozytywnej oceny merytorycznej przedstawionej rozprawy doktorskiej. Całą rozprawę oceniam jako wartościową pod względem merytorycznym.*

### **5. Uwagi ogólne.**

Wykonano dużą ilość dobrze zaplanowanych eksperymentów i analiz z wykorzystaniem

wielu nowoczesnych technik badawczych. Wyniki zinterpretowano prawidłowo.

Z obowiązku Recenzenta pozwolę sobie przedstawić poniższe uwagi/pytania:

Badając nawozy CRF (Controlled-Release Fertilizers) i SRF (Slow-Release Fertilizers), warto wziąć pod uwagę kilka ogólnych aspektów:

1. Czy cel pracy doktorskiej jest zbieżny z zapisami we wniosku i umowie trójstronnej pomiędzy Doktorantką, G.A. ZCH Police S.A. a MNiSW.?
2. Jakie parametry fizykochemiczne, przyjęto przy ocenie barierowości? Czy nie lepiej jest posługiwać się sformułowaniem kinetyka uwalniania składników odżywczych w roztworach wodnych i roztworze glebowym? Jaka jest definicja barierowości?
3. Co było kryterium wyboru nawozów komercyjnych Osmocote typu NPK(Mg) 15-9-12(2) produkcji ICL (Izrael) o czasie uwalniania oraz Plantacote typu NPK(Mg) 14-9-15(2) produkcji Plantacote N.V. (Belgia) porównawczych dla Polifoski 6 - NPK(S) 6-20-30(7)? Składy tych nawozów znacznie odbiegają od Polifoski 6. Dlaczego nie wybrano nawozu spółki zależnej G.A. S.A. – Compo Expert np. Basacote?
4. Bezpieczeństwo dla środowiska: W pracy Doktorantka nie badała biodegradowalności materiałów do otoczkowania/powlekania, warto byłoby ocenić biodegradowalność nawozów pokrytych wytypowanymi kompozycjami. Czy takie badania zostaną przeprowadzone w przyszłości?
5. Dawkowanie i zastosowanie: Zabrakło mi zaleceń dotyczących dawkowania i sposobu aplikacji tych nawozów.
6. Jakie były parametry pracy przy metodzie wibracyjno-fluidalnej oraz bębnowej? Czy można wskazać konkretne zalety lub ograniczenia obu metod w kontekście badanych kompozycji? Która metoda będzie finalnie rekomendowana do ewentualnego wdrożenia?
7. Czy opracowane kompozycje otoczkowe mogą być stosowane również dla innych rodzajów nawozów niż Polifoska 6? Jeśli tak, to jakie warunki muszą zostać spełnione?
8. Czy wyniki prac badawczych zostaną zabezpieczone zgłoszeniami patentowymi?

## **6. Uwagi szczegółowe do dysertacji.**

Pod względem edytorskim i językowym, praca została przygotowana poprawnie. Ilość błędów stylistycznych i edytorskich jest mała i nie wpływa na wysoką ocenę merytoryczną rozprawy doktorskiej. Analizując recenzowaną rozprawę doktorską pozwolę sobie na sformułowanie następujących uwag szczegółowych:

1. Str.59 jest „wymianą jonową jonów  $\text{NH}_4^{4+}$ ” powinno być wymianą jonową jonów  $\text{NH}_4^+$ .
2. Str.61. jest  $\text{Na}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{H}^+$  powinno być  $\text{Na}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Ca}^{2+}$

$>Mg^{2+} > H^+$ .

3. W rozdziale cel i zakres pracy Doktorantka używa sformułowania cyt.: badania stopnia uwalniania wybranych nawozów otoczkowanych do gleby metodą testu wazonowego (badania zlecone) – powinno się to odnosić do poszczególnych składników nawozowych czyli: badania stopnia uwalniania wybranych makroskładników (NPK) nawozów otoczkowanych do gleby metodą testu wazonowego.
4. Czy istnieje ryzyko nadmiernego gromadzenia wilgoci w granulach nawozu otoczkowanego? Jak ten proces może wpłynąć na stabilność mechaniczną i przechowywanie nawozu?
5. (...)

## **7. Podsumowanie.**

Praca doktorska dotycząca opracowania innowacyjnej powłoki glinokrzemianowo-polimerowej do otoczkowania nawozów, realizowana w kontekście działalności Grupy Azoty Zakłady Chemiczne „Police” S.A., stanowi odpowiedź na kluczowe potrzeby polskiego rolnictwa i przemysłu nawozowego. Polski sektor rolniczy wymaga rozwiązań dostosowanych do specyfiki rodzimego rolnictwa, w tym nawozów wolnodziałających, które poprawiają efektywność wykorzystania składników odżywczych i redukują ryzyko negatywnego wpływu na środowisko. Dodatkowo, rosnące oczekiwania względem biodegradowalności materiałów otoczkowych wskazują na konieczność opracowania technologii, które nie tylko spełnią wymogi prawne, ale również przyczynią się do ograniczenia akumulacji mikroplastików w ekosystemach.

Grupa Azoty Zakłady Chemiczne „Police” S.A. odgrywa kluczową rolę w krajowym przemyśle chemicznym i nawozowym, a jej zaangażowanie w rozwój innowacyjnych produktów odpowiada zarówno na potrzeby lokalnego rynku, jak i globalnych trendów w produkcji nawozów. Przedstawiona praca doktorska wpisuje się w te priorytety, proponując rozwiązania technologiczne, które mają potencjał rozwoju sektora nawozowego.

## **8. Wniosek końcowy.**

Biorąc pod uwagę zakres badań, przyjętą metodologię i zastosowane metody badawcze oraz sposób opracowania i przedstawienia wyników, rozprawy doktorskiej mgr inż. Agnieszki Marii Maleckiej nt. „Opracowanie innowacyjnej powłoki glinokrzemianowo-polimerowej do otoczkowania nawozów produkowanych przez Grupę Azoty Zakłady Chemiczne "Police" S.A.” uznaję za w pełni spełniającą wymogi stawiane tego typu

opracowaniom. Doktorantka wykazała się umiejętnościami samodzielnego planowania i wykonania badań przy bardzo wszechstronnym wykorzystaniu różnych technik badawczych. Badania te dały podstawę do opracowania koncepcji otrzymywania nawozów o kontrolowanym uwalnianiu składników na bazie wytypowanych składników.

**Stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr inż. Agnieszki Marii Maleckiej spełnia wymogi Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce ( Dz.U. 2018 poz. 1668 z późn. zm.) art. 187 i wnoszę o dopuszczenie mgr inż. Agnieszki Marii Maleckiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.**

Objaśnienie:

(..) fragmenty recenzji utajnione z uwagi na objęcie treści rozprawy doktorskiej tajemnicą prawnie chronioną.