

AUTOREFERAT

KRZYSZTOF LUBKOWSKI

Rozprawa habilitacyjna

FUNKCJONALIZOWANE NAWOZY MINERALNE

Dokumentacja do wniosku o wszczęcie postępowania habilitacyjnego

1. Imię i nazwisko

Krzysztof Lubkowski

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe – z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej

2006 - doktor nauk technicznych

Politechnika Szczecińska, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej

Dziedzina: technologia chemiczna

Specjalność: technologia chemiczna nieorganiczna

Promotor: prof. dr hab. inż. Walerian Arabczyk

Tytuł pracy: Badanie procesu pasywacji katalizatora żelazowego do syntezy amoniaku

1992 - magister inżynier

Politechnika Szczecińska, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej

Promotor: prof. dr hab. inż. Walerian Arabczyk

Tytuł pracy: Dezaktywacja katalizatora żelazowego do syntezy amoniaku chlorem

2006 - dyplom kwalifikacji pedagogicznych do pracy nauczycielskiej

Politechnika Szczecińska,

Kurs Doskonalenia Pedagogicznego dla Nauczycieli Akademickich

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych

- od **01.01.2009:** adiunkt,
Instytut Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie
- 01.10.2007–31.12.2008:** adiunkt,
Instytut Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechnika Szczecińska
- 01.01.2006–30.09.2007:** asystent,
Instytut Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechnika Szczecińska
- 01.10.2004–31.12.2005:** asystent,
Zakład Higieny, Epidemiologii i Zdrowia Publicznego, Wydział Nauk o Zdrowiu, Pomorska Akademia Medyczna

01.10.1999–31.12.2004: Studium Doktoranckie,
Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej,
Politechnika Szczecińska

01.10.1992–30.06.1993: asystent,
Instytut Technologii Nieorganicznej,
Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej,
Politechnika Szczecińska

4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.):

a) tytuł osiągnięcia naukowego

Cykl publikacji na temat:

Funkcjonalizowane nawozy mineralne

b) autor/autorzy, tytuł/tytuły publikacji, rok wydania, nazwa wydawnictwa,

- [H1] K. Lubkowski, *Environmental impact of fertilizer use and slow release of mineral nutrients as a response to this challenge*, Polish Journal of Chemical Technology 18(1), **2016**, 71-78.
- [H2] K. Lubkowski, B. Grzmil, *Controlled release fertilizers*, Polish Journal of Chemical Technology 9(4), **2007**, 81-84
- [H3] K. Lubkowski, B. Grzmil, A. Bartkowiak, *Zastosowanie metody suszenia rozpyłowego w preparatyce nawozów o spowolnionym uwalnianiu składników mineralnych*, Przemysł Chemiczny 88(5), **2009**, 493-498.
- [H4] K. Lubkowski, B. Grzmil, A. Bartkowiak, W. Łojkowski, J. Mizeracki, *Preparatyka i badanie nawozów o spowolnionym uwalnianiu składników mineralnych*, Przemysł Chemiczny 89(4), **2010**, 468-471.
- [H5] K. Lubkowski, *Coating of fertilizer granules with biodegradable materials as a preparation method of controlled release fertilizer*, Environmental Engineering and Management Journal 13(10), **2014**, 2573-2581.
- [H6] A. Kaczmarek, A. Smorowska, B. Kic, K. Lubkowski, *Otrzymywanie materiałów o spowolnionym uwalnianiu składników mineralnych metodą granulacji z wykorzystaniem odpadowego oleju talowego*, Materiały Konferencyjne IX Konferencji Dla Miasta i Środowiska – Problemy Unieszkodliwiania Odpadów, 28 listopada, **2011**, Warszawa, 130-133.

- [H7] A. Kaczmarek, K. Lubkowski, *Wykorzystanie wosku polietylenowego do otrzymywania nawozów o kontrolowanym uwalnianiu składników mineralnych*, Materiały Konferencyjne IX Konferencji Technologie Bezodpadowe i Zagospodarowanie Odpadów w Przemśle i Rolnictwie, 11-14 czerwca, **2013**, Międzyzdroje, 97-100.
- [H8] A. Smorowska, K. Lubkowski, B. Kic, *Porównanie uwalniania składników mineralnych z konwencjonalnych nawozów granulowanych oraz z nawozów o wydłużonym czasie działania*, Przemysł Chemiczny 92(5), **2013**, 753-756.
- [H9] K. Lubkowski, A. Smorowska, B. Grzmil, A. Kozłowska, *Controlled-release fertilizer prepared using a biodegradable aliphatic copolyester of poly(butylene succinate) and dimerized fatty acid*, Journal of Agricultural and Food Chemistry 63(10), **2015**, 2597-2605.
- [H10] A. Smorowska, K. Lubkowski, B. Grzmil, R. Ukielski, *Preparation of controlled release fertilizers with the use of biodecomposable aliphatic-aromatic copolyester of poly(ethylene succinate) and terephthalate*, Proceedings of the 41st International Conference of Slovak Society of Chemical Engineering, 26-30 maja, **2014**, Tatranske Matliare, Słowacja, 353-359.
- [H11] K. Lubkowski, A. Smorowska, A. Markowska-Szczupak, R. Ukielski, *Copolyester-coated mineral fertilizers – preparation, characterization and nutrient release*, Toxicological and Environmental Chemistry **2016**,
 DOI: 10.1080/02772248.2015.1130225
- [H12] K. Lubkowski, A. Smorowska, R. Wróbel, A. Romanowska-Osuch, A. Bartkowiak, *Nawozy o kontrolowanym uwalnianiu składników mineralnych otrzymywane z zastosowaniem wodnych dyspersji biodegradowalnych kopoliestrów alifatycznych*, Przemysł Chemiczny 94(7), **2015**, 1190-1195.
- [H13] M. Sadłowski, K. Lubkowski, A. Smorowska, K. Przywecka, S. Scopchanova, *Ethylcellulose as a coating material in controlled release fertilizer*, Proceedings of the 42nd International Conference of Slovak Society of Chemical Engineering, Tatranske Matliare, Słowacja, 25-29 maja, **2015**, 935-942.
- [H14] K. Lubkowski, B. Grzmil, B. Kic, A. Sorbicka-Krasinkiewicz, *Zastosowanie monohydratu siarczanu(VI) żelaza(II) jako wypełniacza w produkcji granulowanych nawozów wieloskładnikowych*, Przemysł Chemiczny 94(6), **2015**, 1022-1028.

c) omówienie celu naukowego ww. prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania

Podstawą ubiegania się o stopień naukowy doktora habilitowanego jest cykl publikacji dotyczący otrzymywania i charakterystyki funkcjonalizowanych, wieloskładnikowych nawozów mineralnych, których stosowanie może przyczynić się do ochrony środowiska naturalnego. Funkcjonalizacja nawozów polegała na wprowadzaniu do jego składu materiałów lub substancji sprzyjających podnoszeniu efektywności przyswajania składników mineralnych nawozu oraz ograniczaniu ilości wytwarzanych odpadów.

Wstęp i uzasadnienie celu badawczego

Rolnictwo jest sektorem gospodarki, który odgrywa na świecie bardzo istotną rolę jako producent żywności oraz miejsce pracy wielu milionów ludzi. Narastająca od końca XVIII wieku intensyfikacja produkcji rolnej jest możliwa dzięki zasilaniu gleb nawozami mineralnymi i ochronie plodów rolnych chemicznymi środkami ochrony roślin [1]. Zużycie tych agrochemikaliów istotnie zwiększyło się w ciągu ostatnich pięćdziesięciu lat, co spowodowało wzrost produkcji rolniczej, lecz przyczyniło się także do pogorszenia stanu środowiska.

Światowa konsumpcja nawozów mineralnych systematycznie wzrastała w ostatnich latach od 135 Mt (81 Mt N, 32 Mt P₂O₅, 22 Mt K₂O) w sezonie 2000/2001 do 185 Mt (112 Mt N, 41 Mt P₂O₅, 32 Mt K₂O) w sezonie 2014/2015, przy niewielkim załamaniu spożycia w sezonie 2008/2009, związanym z kryzysem bankowym. Konsumpcja nawozów mineralnych w obecnym sezonie 2015/2016 jest szacowana na poziomie 187 Mt, natomiast prognozy na sezon 2019/2020 przewidują wzrost spożycia do poziomu 200 Mt [2].

Przy wzroście produkcji oraz wzrastającym nawożeniu przyswajanie składników odżywczych przez rośliny pozostaje stosunkowo niewielkie: szacuje się, że w przypadku azotu wynosi 50-70%, fosforu 10-25%, potasu 50-60% [3-9]. Niska efektywność przyswajania składników mineralnych, stanowi poważny problem z punktu widzenia ochrony środowiska [3,7,10-12] oraz zdrowia ludzi i zwierząt [3,7,13]. Nadmierne ilości wprowadzonych do gleby składników nawozowych ulegają bowiem rozproszeniu w środowisku i tym samym rozpoczyna się ich migracja w ujęciu globalnym.

Istotnym czynnikiem wpływającym na zanieczyszczenie środowiska jest również sama produkcja nawozów mineralnych, w czasie której emitowane są niebezpieczne substancje, np. tlenki siarki, tlenki azotu, związki fluoru oraz pyły. Niewielka przyswajalność składników mineralnych jest również niekorzystna w aspekcie ekonomicznym: straty azotu, zużyta

energia oraz wkład pracy ludzkiej pogarszają bilans ekonomiczny całego procesu produkcji agrochemicznej [14]. Biorąc pod uwagę światową produkcję nawozów w ilości 200 Mt/rok oraz przyswajalność składników mineralnych na poziomie 60-70%, roczne straty składników można oszacować na 60-80 Mt. Przy obecnej, średniej cenie nawozów mineralnych (około 300 USD/ tonę) daje to straty finansowe 18-24 mld USD/rok. Należy także zwrócić uwagę na zużycie nieodnawialnych źródeł energii (np. gazu ziemnego), wykorzystywanych podczas produkcji nawozów mineralnych.

Poprawę efektywności przyswajania składników mineralnych przez rośliny można zrealizować między innymi przez rozwój, produkcję i zastosowanie tzw. „nawozów inteligentnych”, które uwalniają składniki mineralne zgodnie z wymaganiami pokarmowymi roślin [4,5,8]. Przykładem takich materiałów są nawozy o spowolnionym lub kontrolowanym uwalnianiu składników mineralnych, czyli tzw. *slow release fertilizers (SRF)* i *controlled release fertilizers (CRF)*.

Nawozami o spowolnionym uwalnianiu (SRF) nazywa się chemicznie lub biologicznie degradowalne materiały o wysokiej masie cząsteczkowej, skomplikowanej strukturze i niewielkiej rozpuszczalności, natomiast nawozy o kontrolowanym uwalnianiu (CRF) to te, w których uwalnianie składników mineralnych odbywa się poprzez polimerową powłokę lub membranę [15].

Wśród nawozów o spowolnionym uwalnianiu wyróżnić można: produkty kondensacji mocznika i aldehydów (kondensaty mocznikowo-formaldehadowe - *UF*, kondensaty mocznikowo-izobutylaldehydowe - *IBDU* oraz kondensaty mocznikowo-krotonaldehydowe - *CDU*), syntetyczne produkty organiczne o niewielkiej rozpuszczalności w wodzie (oksamidy, siarczan guanylo-mocznikowy, melamina), systemy lub formułacje matrycowe, w których składniki mineralne są zdyspergowane w matrycy polimerowej (np. w naturalnej gumie lub kopolimerach styrenowo-butadienowych), materiały nieorganiczne o niskiej rozpuszczalności w wodzie (fosforany amonowo-magnezowy i potasowo-magnezowy, ruda fosforanowa, fosforany termiczne, zeolity) oraz materiały nawozowe oparte o związki polifosforanowe. Wymienione wyżej materiały zostały dokładnie omówione w licznych opracowaniach, a ich szczegółowy przegląd można znaleźć w publikacji [H1].

Technologia produkcji nawozów o kontrolowanym uwalniania składników mineralnych jest znana od wczesnych lat 60-tych [16] i polega na otaczaniu granuli nawozu inertną powłoką. Pierwszą technologię tego typu – mocznik powlekany siarką (*SCU – sulfur coated urea*) opracowała firma TVA (*Tennessee Valley Authority, USA*) w roku 1961 [17,18].

Mimo niewątpliwych zalet, uwalnianie azotu z nawozów SCU jest stosunkowo szybkie, stąd ich znaczenie stopniowo się zmniejsza na rzecz nawozów powlekanych polimerami (*PC – polymer-coated fertilizers*). W celu połączenia korzystnych właściwości membran polimerowych z niską ceną powłok siarkowych, ofertę nawozów o kontrolowanym uwalnianiu składników mineralnych wzbogaciły preparaty, w których zastosowano dwie warstwy powłoki. Warstwa siarki stanowi powłokę wewnętrzną, natomiast warstwa polimeru – zewnętrzną (*PSCU – polymer/sulfur coated urea* i *PSCFs – polymer/sulfur coated fertilizers*) [8].

Obecnie produkowanych jest wiele różnorodnych nawozów CRF powlekanych polimerami, które różnią się rodzajem użytego polimeru oraz technologią wytwarzania. Ilość materiału powlekającego zależy od parametrów geometrycznych granuli i oczekiwanego czasu życia produktu. Z reguły materiał powlekający stanowi do 15% masy materiału, a grubość powłoki polimerowej dochodzi do 1200 µm. Do produkcji tego typu nawozów wykorzystuje się poliuretany, poliolefiny oraz różnego rodzaju żywice polimerowe. Na etapie prac badawczych do powlekania granuli nawozu wykorzystywano również polisulfon [19,20] oraz inne materiały, takie jak: kauczuk naturalny, kałafonia, woski, parafiny, kompozyty uretanowe, żywice epoksydowe, kwas poliakrylowy, alkohol poliwinylowy, epoksydowany olej sojowy czy kopolimery butadienowo-metylostyrenowe [21].

Proponowane i przedstawione nowoczesne technologie nie zapewniają właściwej i pełnej równowagi między zmieniającym się biologicznym zapotrzebowaniem na składniki odżywcze przez daną roślinę a ich uwalnianiem. Nawozy powlekane siarką wykazują wysoką początkową szybkość uwalniania, natomiast uwalnianie w przypadku nawozów powlekanych polimerami jest początkowo niewielkie i wzrasta wraz z ilością wody penetrującej wewnątrz granuli, podczas gdy żywice formaldehydowo-mocznikowe uwalniają azot z powolną, równomierną szybkością.

Biorąc pod uwagę przedstawione powyżej informacje uznałem, że interesujące i celowe wydaje się być poszukiwanie materiałów komplementarnych, które łączyłyby szybkość i równomierność uwalniania składników mineralnych, zapewniając jednocześnie właściwe zapotrzebowanie roślin.

Zwróciłem uwagę na fakt, że pomimo wielu zalet oraz ciągłego rozwoju technologicznego zastosowanie nawozów SRF/CRF jest ograniczone. Przyczyną takiej sytuacji jest wysoka cena tego typu nawozów: nawozy SCU są około dwa razy droższe

od nawozów konwencjonalnych, nawozy UF – od 3 do 5 razy droższe, natomiast nawozy PC są od 4 do 8 razy droższe od nawozów powszechnie stosowanych [8].

Zauważyłem również, że wadą produkowanych nawozów o kontrolowanym uwalnianiu składników odżywczych, szczególnie powlekanych polimerami, jest to, że po zużyciu składników odżywczych w glebie pozostaje znaczna ilość bezużytecznego polimeru, około 50 kg/ha w ciągu roku [8].

Uznałem, że wykorzystanie potencjału związanego z rynkiem nawozów SRF/CRF, a tym samym ich rozwój, produkcja i aplikacja wymaga rozwiązania następujących problemów [H2]:

1. opracowania i zastosowania jako materiału powlekającego substancji ulegających rozkładowi w glebie do produktów prostych, nie stanowiących zagrożenia dla środowiska naturalnego,
2. wykorzystania materiałów o niższej cenie od obecnie stosowanych,
3. możliwości kontroli właściwości otrzymanych nawozów mineralnych,
4. opracowania modeli kinetycznych kontrolowanego uwalniania dla nowych układów,
5. opracowania nowych metod badania procesu kontrolowanego uwalniania,
6. wstępnej oceny wpływu nawozów SRF/CRF na środowisko naturalne.

Doszedłem do wniosku, że korzystnym rozwiązaniem, niezastosowanym jak dotąd w skali technologicznej, wydaje się być produkowanie nawozów SRF/CRF z wykorzystaniem materiałów biodegradowalnych lub biorozkładalnych, wytwarzanych z surowców odnawialnych w procesie biosyntezy (np. skrobia, celuloza, chityna i ich pochodne), otrzymywanych w wyniku modyfikacji chemicznej biopolimerów (np. etyloceluloza, hydrofobizowane pochodne skrobi) oraz w wyniku syntezy organicznej (np. poliestry i ich kopolimery).

Podjąłem zatem badania zmierzające do otrzymania nawozów o wydłużonym czasie uwalniania składników mineralnych, w których poszukiwałem materiałów zapewniających odpowiednią szybkość uwalniania tych składników, jednocześnie charakteryzujących się właściwościami gwarantującymi istotną redukcję negatywnego wpływu na środowisko naturalne.

Sposób realizacji i otrzymane wyniki

Realizację badań rozpocząłem od preparatyki materiałów nawozowych przy użyciu chitozanu, poli(2-deoksy-2-aminoglukozy), polisacharydu wytwarzanego na skalę przemysłową metodą deacetylacji chityny. Chitozan jest proekologicznym materiałem

polimerowym, który ulega biodegradacji w środowisku naturalnym oraz wykazuje unikalne właściwości tworzenia kompleksów polielektrolitowych.

Zastosowanie chitozanu w proponowanych materiałach nawozowych ma spełniać dwie funkcje. Po pierwsze, chitozan może stanowić barierę fizyczną – matrycę lub powłokę – decydującą o spowolnionym lub kontrolowanym uwalnianiu składników mineralnych nawozu. Podstawą doboru właściwego polimeru jest ocena mechanizmu i szybkości uwalniania składników odżywczych z nawozu. Z technologicznego punktu widzenia nawozy o kontrolowanym uwalnianiu (CRF) można podzielić na te, w których uwalnianie jest kontrolowane: dyfuzją poprzez powłokę, erozją lub reakcją chemiczną powłoki, osmozą oraz pęcznieniem. O szybkości uwalniania składników mineralnych z nawozów o spowolnionym uwalnianiu (SRF) decydują: dyfuzja w porach i kanałach matrycy oraz degradacja fizyczna i biochemiczna matrycy. Kinetyka uwalniania składników odżywczych nie jest zagadnieniem w pełni poznanym. W przypadku komercyjnych nawozów CRF stosunkowo dobrze poznany jest mechanizm i kinetyka uwalniania na drodze dyfuzji przez membranę ze stosowanych obecnie materiałów powłokotwórczych [22]. Brak jest natomiast danych dotyczących mechanizmu i kinetyki uwalniania w przypadku zastosowania do produkcji nawozów o wydłużonym działaniu polimerów biodegradowalnych, w tym chitozanu, zarówno w układach matrycowych jak i powłokowych.

Druga funkcja chitozanu polega na stymulacji aktywności biologicznej. Chitozan może stanowić składnik odżywczy nawozu, który poprawia żyzność gleby oraz wpływa pozytywnie na wzrost roślin i wydajność plonów [23,24]. Mimo, że chitozan nie występuje w tkankach roślin wyższych, ma zdolność mobilizowania roślin do szybszych reakcji odpornościowych na atak patogenów, wzmacnia również ściany komórkowe roślin przez wytworzenie dodatkowych struktur (lignifikacja) oraz nagromadzenie związków fenolowych, szkodliwych dla grzybów.

W badaniach stosowałem roztwory oligochitozanu w kwasie octowym, które otrzymałem w ramach współpracy z Centrum Bioimmobilizacji i Innowacyjnych Materiałów Opakowaniowych (CBiMO, ZUT w Szczecinie).

W początkowym etapie badań do preparatyki wykorzystałem metodę suszenia rozpyłowego, szeroko stosowaną do suszenia roztworów wodnych i emulsji w przemyśle chemicznym, farmaceutycznym i spożywczym. Przy pomocy suszenia rozpyłowego można przeprowadzić proces mikrokapsułkowania, w którym następuje immobilizacja stałego lub ciekłego materiału aktywnego poprzez powlekanie innym materiałem lub zamykanie

wewnątrz innego materiału. Zastosowanie takiej metody preparatyki może skutkować również zdyspergowaniem składników nawozu w matrycy polimerowej.

Eksperyment podzieliłem na dwie części. W pierwszej części [H3] zamierzałem określić możliwość reakcji poszczególnych komponentów nawozowych z oligochitozanem, dlatego przygotowałem nasycone roztwory czystych związków chemicznych, które są lub mogą być składnikami nawozów. Zastosowałem sole charakteryzujące się różnym pH roztworów wodnych i różną ilością grup anionowych: diwodorofosforan(V) amonu, diwodorofosforan(V) wapnia, fosforan(V) potasu, trifosforan(V) sodu i siarczan(VI) potasu oraz mocznik. Trifosforan(V) sodu został użyty w badaniach ze względu na ilość grup fosforanowych, dzięki którym może intensywniej reagować z grupami aminowymi chitozanu i w ten sposób łatwiej ulegać sieciowaniu. W drugiej części [H4] jako źródło aktywnych składników nawozowych wykorzystałem dwa komercyjne nawozy wieloskładnikowe NPK o znanym składzie, różniące się technologią wytwarzania, z których również przygotowałem roztwory wodne.

Roztwory związków chemicznych oraz roztwory nawozowe łączyłem w różnych proporcjach z roztworami oligochitozanu i otrzymywałem mieszaniny, w których obserwowałem mniej lub bardziej wyraźne struktury żelowe, będące efektem tworzenia się kompleksów polielektrolitowych między polikationowym chitozanem a związkami zawierającymi różne ilości grup anionowych.

Wszystkie przygotowane roztwory oraz otrzymane mieszaniny poddałem suszeniu rozpyłowemu. Drobnokrystaliczne, pyliste proszki, otrzymane jako efekt tego procesu, charakteryzowałem dostępnymi metodami analitycznymi (XRD, FTIR, SEM), a następnie badałem czas i stopień uwalniania składników mineralnych.

Analiza zdjęć SEM materiałów otrzymanych w wyniku suszenia mieszaniny roztworów związków chemicznych z roztworami oligochitozanu [H3] wykazała, że obraz mikroskopowy badanych materiałów jest spójny z obserwacjami makroskopowymi: największą zmianę morfologii próbek zauważyłem w przypadku materiałów, które ulegały najbardziej intensywnemu żelowaniu (trifosforan(V) sodu i fosforan(V) potasu). Tam, gdzie żelowanie było mniejsze (siarczan(VI) potasu), zmiany w obrazach SEM były nieznaczne. Przy niewielkim żelowaniu (diwodorofosforan(V) amonu) zdjęcia SEM wskazywały na brak oddziaływań między solą a chitozanem. Biorąc pod uwagę zdjęcia SEM oraz dane z analizy XRD i FTIR przyjąłem, że materiały otrzymane w wyniku suszenia rozpyłowego mieszanin chitozanu oraz fosforanu(V) potasu i trifosforanu(V) sodu składają się z mikrokapsulek,

których zewnętrzną warstwę stanowi wysuszony chitozan, natomiast wewnątrz znajdują się uwodnione, amorficzne sole.

Podobne wnioski sformułowałem na podstawie badania materiałów będących efektem suszenia rozpyłowego mieszanin roztworów nawozowych z roztworami oligochitozanu [H4]. Zdjęcia mikroskopowe SEM wykazały, że cząstki otrzymanych produktów mają charakterystyczne pierścieniowe kształty i różnią się wyglądem zarówno od cząstek czystego nawozu jak i od cząstek oligochitozanu. Niemniej jednak na podstawie analizowanych zdjęć nie byłem w stanie jednoznacznie stwierdzić, czy cząstki oligochitozanu są pokryte składnikami nawozu, czy raczej cząstki nawozu przylegają do oligochitozanu. Widma w podczerwieni wysuszonych produktów nie różniły się w istotny sposób od widm czystych nawozów oraz od widma oligochitozanu. Wraz ze wzrostem ilości oligochitozanu wzrastała intensywność pasma pochodzącego od drgań rozciągających wiązania C-H. W widmach wszystkich próbek zauważalne były szerokie pasma odpowiadające drganiom rozciągającym wiązania O-H, wskazujące na znaczne uwodnienie preparowanych materiałów. Dyfraktogramy rentgenowskie ujawniły charakterystyczne refleksy pochodzące od składników nawozowych, których intensywność malała wraz ze zwiększaniem zawartości oligochitozanu. Natomiast refleksy charakterystyczne dla chitozanu były wyraźnie osłabione, a nawet całkowicie zanikały. Uznałem, że refleksy dyfrakcyjne chitozanu zanikają, ponieważ wiązania wodorowe w chitozanie są osłabiane i zrywane w wyniku obecności jonów pochodzących z nawozu, które tworzą połączenia chelatowe z grupami $-NH_2$ i $-OH$. Spadek ilości wiązań wodorowych w chitozanie powoduje, że struktura polimerowa łańcucha chitozanu ulega rozciągnięciu i staje się znacznie mniej zagregowana. Na dyfraktogramach rentgenowskich badanych materiałów zauważyłem również obecność nowych refleksów, które mogą wskazywać na tworzenie się nowych, krystalicznych faz w kompleksach nawozowo-chitozanowych.

Czas uwalniania składników mineralnych z materiałów otrzymanych w wyniku suszenia rozpyłowego badałem zgodnie z metodą standardową [25]. Do oznaczania zawartości fosforanów(V) wykorzystałem metodę kolorymetryczną wanadowo-molibdenową, natomiast do oznaczania zawartości potasu metodę emisyjnej fotometrii płomieniowej. Wyniki badań porównywałem z tzw. kryterium nawozowym, zdefiniowanym w ww. normie, według którego materiał spełnia wymagania nawozu o kontrolowanym lub spowolnionym uwalnianiu składników mineralnych jeżeli i) nie więcej niż 15% składników pokarmowych zostanie uwolnione w ciągu 24 godzin, ii) nie więcej niż 75% składników pokarmowych

zostanie uwolnione w ciągu 28 dni, iii) co najmniej 75% składników pokarmowych zostanie uwolnione w deklarowanym okresie badań.

Na podstawie przeprowadzonych badań [H3] stwierdziłem, że materiały proszkowe otrzymywane w wyniku suszenia rozpyłowego mieszanin soli nieorganicznych i chitozanu charakteryzują się wysokim stopniem uwalniania składników mineralnych do roztworu w krótkim czasie. Zastosowanie wymienionych surowców (zarówno soli nieorganicznych jak i chitozanu) nie prowadzi do wytworzenia materiałów o kontrolowanym lub spowolnionym uwalnianiu składników mineralnych metodą suszenia rozpyłowego. Zaproponowałem, że metoda ta może być natomiast skutecznym sposobem mikrokapsułkowania prostych związków nieorganicznych z wykorzystaniem chitozanu.

Badania czasu i stopnia uwalniania składników mineralnych z materiałów otrzymanych w wyniku suszenia rozpyłowego mieszanin roztworów nawozowych z roztworami oligochitozanu [H4] pozwoliły na sformułowanie następujących wniosków. Wszystkie otrzymane produkty charakteryzowały się mniejszym stopniem uwalniania składników mineralnych (od 31,0% do 50,1%) w porównaniu z konwencjonalnym nawozem wieloskładnikowym (92%), w badanym przedziale czasowym. Nieznacznie lepsze wyniki uzyskałem przy zastosowaniu chitozanu o mniejszej masie molowej, co może sugerować, że oddziaływanie ze składnikami mineralnymi nawozów jest efektywniejsze przy krótszym łańcuchu polimerowym. Niewielki wpływ na stopień i czas uwalniania miał również rodzaj zastosowanego nawozu, co wynika z różnej rozpuszczalności zawartych w nawozach składników mineralnych (prostych związków chemicznych). Uzyskane materiały nie spełniały jednak kryteriów stawianych nawozom SRF/CRF.

Podsumowując przedstawioną powyżej część badań uznałem, że suszenie rozpyłowe, mimo niepodważalnych zalet, nie jest właściwą i efektywną metodą wytwarzania materiałów nawozowych o wydłużonym czasie uwalniania składników mineralnych. Niemniej jednak postanowiłem kontynuować badania związane z chitozaniem i wykorzystać w większym stopniu jego właściwości polielektrolitowe i powłokotwórcze.

W tym celu przeprowadziłem eksperymenty, w których powlekałem granule komercyjnego, wieloskładnikowego nawozu NPK metodą natryskową, przy wykorzystaniu laboratoryjnego granulatora bębnowego [H5]. Jako materiały powlekające zastosowałem roztwory oligochitozanu i trifosforanu(V) sodu oraz dodatki: naturalny wosk *Candelilla* (w postaci dyspersji wodnej) jako środek hydrofobizujący i glicerynę jako plastyfikator. Wykazałem, że ilość użytego chitozanu oraz właściwości dodatków wpływały w istotny

sposób na homogeniczność, strukturę i grubość warstwy powlekającej. Na podstawie analizy XRD stwierdziłem, że oddziaływania między składnikami otoczki a składnikami nawozu mają charakter fizyczny, gdyż dyfraktogramy rentgenowskie gotowych produktów nie wykazały obecności nowych faz. Grubości warstwy powlekającej wyznaczyłem przy pomocy mikroskopu optycznego i otrzymałem wartości od 47 μm do 542 μm . W porównaniu z komercyjnym nawozem wyjściowym, wszystkie przygotowane materiały nawozowe charakteryzowały się niższym stopniem uwalniania fosforanów w tym samym przedziale czasowym. Stopień uwalniania fosforanów malał wraz ze wzrostem grubości otoczki. Najniższą wartość stopnia uwalniania fosforanów (64%) oznaczyłem dla materiału z warstewką grubości 542 μm , powlekanego trójstopniowo: początkowo chitozaniem z dodatkiem wosku i gliceryny, później trifosforanem(V) sodu, a na końcu ponownie chitozaniem. Jako wyjaśnienie zależności stopnia uwalniania fosforanów od grubości warstwy powlekającej zaproponowałem mechanizm dyfuzyjny procesu. Dane eksperymentalne dotyczące stopnia uwalniania fosforanów ze wszystkich otrzymanych materiałów nawozowych opisałem przy użyciu trzech modeli kinetycznych: potęgowego, eksponencjalnego oraz sigmoidalnego. Najlepsze dopasowanie modelu kinetycznego do danych eksperymentalnych, wyrażone najwyższymi wartościami współczynnika korelacji, uzyskałem dla modelu sigmoidalnego.

Zastosowanie chitozanu w preparatyce nawozów o wydłużonym czasie działania nie spełniło pokładanych w nim nadziei. Materiały nawozowe, które otrzymałem poprzez funkcjonalizację chitozaniem zarówno jako materiałem powłokotwórczym (metoda natryskowa) jak i w układach matrycowych (suszenie rozpyłowe) nie spełniały kryteriów stawianych nawozom o spowolnionym lub kontrolowanym uwalnianiu składników mineralnych. Uznałem zatem, że dalsza eksploracja zagadnień związanych z chitozaniem jest bezcelowa i skierowałem swoje poszukiwania i działania w innym kierunku.

W następnym etapie badań [H6] do preparatyki funkcjonalizowanych materiałów nawozowych wykorzystałem surowy olej talowy (Kemira Świecie Sp. z o.o.), będący produktem ubocznym wyrobu mas drzewnych w procesie alkalicznym lub siarczynowym. Surowy olej talowy jest mieszaniną kwasów tłuszczowych (głównie oleinowego, linolowego i ich izomerów) oraz żywicznych, o właściwościach powłokotwórczych, zdolną do chemicznego utwardzania na powietrzu. Jako substancje wspomagające zastosowałem zmielone siemię lniane (źródło szybkoschnącego oleju lnianego), oraz sykatywę kompleksową kobaltowo-cykonowo-wapniową, inicjującą polimeryzację nienasyconych

substancji powłokotwórczych na powietrzu. Celem eksperymentu było wytworzenie materiału nawozowego w formie matrycowej, gdzie składniki mineralne nawozu byłyby uwieszone w utwardzonej strukturze oleju talowego. Preparatyka polegała na wymieszaniu wszystkich składników w odpowiednich proporcjach i granulacji pulpy nawozowej w laboratoryjnym granulatorze bębnowym. Z otrzymanego materiału oddzielałem granule frakcji właściwej (2-5 mm) i dodatkowo powlekałem je olejem talowym metodą natryskową. Pozostały materiał granulowałem ponownie z nową porcją pulpy nawozowej. W wyniku kilkukrotnej granulacji otrzymałem materiały, które nie różniły się wyglądem w istotny sposób. Na przekrojach granul powlekanych dodatkowo olejem talowym nie zauważyłem tworzenia się otoczek, stąd uznałem, że podczas powlekania olej talowy wnika w głąb ziaren impregnując je. Stopień uwalniania składników mineralnych z materiałów otrzymanych w wyniku jedno-, dwu- i trzykrotnej granulacji oraz powlekanych dodatkowo olejem talowym zmniejszał się odpowiednio o 27%, 38%, 42% i około 50% w porównaniu z nawozem wyjściowym. Niemniej jednak żaden z materiałów wytworzonych przy udziale oleju talowego nie spełniał kryteriów nawozów o spowolnionym lub kontrolowanym uwalnianiu składników mineralnych.

Dalsze badania prowadziłem z wykorzystaniem komercyjnego wosku polietylenowego (Wiraten 90, Wiwax Sp. z o.o., Płock). Wosk polietylenowy ma właściwości hydrofobowe i jest produktem ubocznym niskociśnieniowej polimeryzacji etylenu z zastosowaniem katalizatorów Zieglera–Natty. Ze względu na niewielki stopień polimeryzacji, wosk polietylenowy ma krótsze łańcuchy cząsteczkowe w porównaniu z polietylenem, co sprawia, że może łatwiej ulegać biodegradacji w środowisku naturalnym niż polietylen. Celem eksperymentu było sprawdzenia możliwości zastosowania wosku jako materiału powłokotwórczego.

Wosk polietylenowy nie rozpuszcza się w temperaturze pokojowej w żadnym rozpuszczalniku, stąd zastosowałem preparatykę polegającą na powlekanii granul nawozu wyjściowego przez zanurzenie w stopionym wosku, a następnie suszenie w temperaturze pokojowej [H7]. W zależności od czasu kontaktu otrzymałem serię materiałów różniących się stosunkiem masowym wosku do preparatu w zakresie 0,20-0,31. Dla materiałów o skrajnych wartościach stosunku masowego zmierzyłem (mikroskopia optyczna) średnie grubości otoczek (258-432 μm) oraz wyznaczyłem ich wytrzymałość na zginięcie (maszyna wytrzymałościowa), otrzymując wartości maksymalnej siły przy zginięciu odpowiednio 60 i 57 N. Oba preparaty były około 2,8 razy bardziej wytrzymałe na zginięcie niż nawóz

wyjściowy, dla którego maksymalna siła przy zgniataniu wynosiła 21 N. Wytrzymałość na zgniatanie jest istotną cechą komercyjnych nawozów mineralnych, zarówno w aspekcie technologicznym (efektywność produkcji) jak i użytkowym (kruszenie i pylenie podczas transportu, magazynowania i aplikacji). W tym kontekście materiał nawozowy otrzymany w wyniku powlekania woskiem polietylenowym charakteryzuje się bardziej korzystnymi właściwościami niż niepowlekane komercyjne nawozy mineralne.

Zależność stopnia uwalniania fosforanów od czasu dla materiałów otrzymanych w wyniku powlekania granul nawozowych woskiem polietylenowym oznaczyłem przy użyciu metody kolorymetrycznej, a do opisu danych eksperymentalnych wykorzystałem sigmoidalne równanie modelowe Boltzmann. Wykazałem, że część przygotowanych materiałów nawozowych, dla których stosunek masowy wosku do preparatu był większy niż 0,25, charakteryzowała się stopniem uwalniania składników pokarmowych po 24 godzinach zawartym w przedziale 0,2-10%, co oznacza, że materiały te spełniały I kryterium nawozowe.

Biorąc pod uwagę przedstawione wyniki dotyczące wykorzystania wosku polietylenowego doszedłem do wniosku, że zaproponowana modyfikacja jest korzystną i efektywną metodą funkcjonalizacji nawozu mineralnego. Możliwości aplikacyjne tego rozwiązania ogranicza jednak niewielki stopień biodegradacji wosku polietylenowego w środowisku naturalnym, szczegółowego opracowania wymagałby także sposób jego nanoszenia na granule nawozowe.

Realizując cele pracy naukowej poszukiwałem również nowych metod badania procesu kontrolowanego uwalniania. Efektem tych poszukiwań było zaproponowanie metody konduktometrycznej do oceny stopnia uwalniania składników mineralnych [H8]. Wykorzystując wyniki badań komercyjnego nawozu CRF (*OsmocoteTM*) stwierdziłem, że stopień i czas uwalniania składników mineralnych z nawozów o kontrolowanym uwalnianiu można wyznaczać równoległe lub zamiennie przy pomocy metody konduktometrycznej oraz metody kolorymetrycznej, gdyż w przypadku obu metod uzyskałem zbliżone rezultaty. Zaletą metody konduktometrycznej jest przede wszystkim jej nieskomplikowana procedura, choć należy pamiętać, że w efekcie analizy oznaczane są łącznie wszystkie składniki nawozu, które przechodzą do roztworu i zmieniają jego przewodnictwo. Metodę konduktometryczną wykorzystałem również do oceny stopnia i czasu uwalniania składników mineralnych z konwencjonalnych nawozów wieloskładnikowych NPK o różnych formułacjach i w zależności od warunków prowadzenia procesu. Stwierdziłem, że uwalnianie składników

mineralnych z badanych materiałów było najszybsze w przypadku nawozu o największej zawartości azotu amonowego i zmniejszało się wraz ze spadkiem jego zawartości w nawozie. Taki charakter otrzymanej zależności jest zgodny z wynikami innego eksperymentu, w którym wykazałem, że to właśnie azot amonowy jest składnikiem najszybciej uwalnianym z nawozów wieloskładnikowych. Badania uwalniania prowadziłem w warunkach dynamicznych (intensywne mieszanie) oraz w warunkach statycznych (bez mieszania), a także przy różnej temperaturze procesu (25°C, 45°C i 55°C). Intensywne mieszanie powodowało oczywiście wielokrotnie szybsze rozpuszczanie nawozu (około 500 razy), choć należy pamiętać, że w warunkach rzeczywistych, czyli w glebie, warunki są zbliżone raczej do pomiarów statycznych. Uwalnianie składników mineralnych z badanych materiałów w temperaturach podwyższonych było istotnie szybsze niż w temperaturze pokojowej, gdyż wraz ze wzrostem temperatury wzrastała rozpuszczalność związków chemicznych wchodzących w skład nawozu.

W dalszym etapie badań do funkcjonalizacji nawozów mineralnych wykorzystałem nowe, innowacyjne materiały poliestrowe, opracowane i wytworzone w Instytucie Polimerów (ZUT w Szczecinie): kopoliester bursztynianu i dilynolanu butylenowego (PBSuc/DLA), kopoliester sebacynianu i dilynolanu butylenowego (PBSeb/DLA) oraz kopoliester bursztynianu i tereftalanu etylenowego (PESuc/PET). PBSuc/DLA oraz PBSeb/DLA są biodegradowalnymi poliestrami alifatycznymi, natomiast PESuc/PET jest biorozkładalnym poliestrem alifatyczno-aromatycznym.

W wyniku powlekania granul nawozowych kopoliestrem bursztynianu i dilynolanu butylenowego metodą zanurzeniową [H9] otrzymałem serię materiałów, w których stosunek masowy polimeru do nawozu zmieniał się w zakresie od 0,18 do 0,26, natomiast grubość warstewki polimerowej (wyznaczona przy pomocy metody SEM) zmieniała się w zakresie od 190 µm do 230 µm. Na podstawie analiz XRD oraz SEM-EDX, uzupełnionych szczegółową obserwacją otoczki polimerowej, stwierdziłem, że oddziaływania pomiędzy składnikami nawozowymi i składnikami warstewki polimerowej są natury fizycznej a nie chemicznej. Wytrzymałość mechaniczną powlekanych granul nawozowych porównałem z wyjściowym materiałem niepowlekanym oraz zestawilem z danymi dotyczącymi innych komercyjnych nawozów mineralnych. Wykazałem, że wytrzymałość na zgniatanie materiału powlekanego jest około trzy razy większa niż wytrzymałość nawozu niepowlekanego. Co więcej, wartość siły zgniatającej wzrastała wraz z wielkością odkształcenia, nie powodując pękania granuli. Wyjaśniłem, że odporność na zgniatanie w obszarze

prowadzonych obserwacji jest pochodną właściwości plastycznych zastosowanego materiału powlekającego. Badania stopnia uwalniania składników mineralnych przeprowadziłem w wodzie, przedstawiając różnicę między takim podejściem a eksperymentami polowymi prowadzonymi w środowisku glebowym. Zaobserwowałem istotną różnicę między stopniem uwalniania poszczególnych składników nawozowych: w trakcie całego eksperymentu uwalnianie fosforanów (oznaczanych kolorymetrycznie) było wolniejsze niż uwalnianie azotu amonowego (oznaczanego potencjometrycznie). Pomiar stopnia uwalniania składników mineralnych wraz z obliczeniem szybkości uwalniania wykonałem również przy użyciu metody konduktometrycznej. Stwierdziłem, że materiały, w których stosunek masowy polimeru do nawozu jest większy niż 0,23 spełniają kryteria nawozów o wydłużonym działaniu, gdyż uwalnianie składników mineralnych było w ich przypadku mniejsze niż 15% po 24 h oraz około 75% po 28 dniach. Wykazałem, że wraz ze wzrostem stosunku masowego polimeru do nawozu, czyli ze wzrostem grubości warstwy polimerowej, stopień uwalniania składników mineralnych maleje. Zaproponowałem koncepcyjny model uwalniania składników mineralnych z nawozu powlekanego kopoliestrem bursztynianu i dilynolanu butylenowego. Jako przyczyny różnic między szybkościami uwalniania składników nawozowych wskazałem stężenia poszczególnych składników wewnątrz granuli nawozowej penetrowanej przez wodę, promienie jonowe uwodnionych i niewodnionych jonów oraz współczynniki dyfuzji w wodzie. Korelację między grubością warstwy polimerowej a stopniem uwalniania wyjaśniłem w oparciu o mechanizm dyfuzyjny procesu: wraz ze wzrostem grubości warstwy maleje współczynnik dyfuzji przez tę warstwę, co wpływa na zmniejszenie szybkości dyfuzji, tym samym na obniżenie stopnia uwalniania składników mineralnych w danym przedziale czasu. Dane eksperymentalne dotyczące stopnia uwalniania, w tym krzywą z pomiarów konduktometrycznych, opisałem sigmoidalnym modelem kinetycznym.

Podobnym badaniom poddałem materiały nawozowe powlekane kopoliestrem bursztynianu i tereftalanu etylenowego [H10]. W wyniku preparatyki otrzymałem serię materiałów, w których stosunek masowy polimeru do nawozu zmieniał się w zakresie od 0,17 do 0,28, a grubość warstewki polimerowej od 180 μm do 230 μm . Wytrzymałość mechaniczna, zmierzona dla materiałów o stosunku masowym polimeru do nawozu 0,24 i 0,27, była około dwukrotnie większa niż wytrzymałość nawozu niepowlekanego. Wykazałem, że stopień uwalniania fosforanów był niższy niż 15% w przypadku materiałów, dla których stosunek masowy polimeru do nawozu był większy niż 0,24.

Badania uwalniania składników mineralnych z materiałów nawozowych powlekanym kopoliestrem bursztynianu i dilynolanu butylenowego oraz kopoliestrem bursztynianu i tereftalanu etylenowego przeprowadziłem również w środowisku glebowym [H11]. Wyniki otrzymanych badań porównałem z wynikami uwalniania w środowisku wodnym. Na podstawie eksperymentów w środowisku glebowym stwierdziłem, że ubytki masy w przypadku nawozu powlekanego PBSuc/DLA były większe niż w przypadku nawozu powlekanego PESuc/PET. Różnice te wyjaśniłem biorąc pod uwagę skład badanych polimerów i ich skłonność do biodegradacji: kopolimer PESuc/PET zawiera w swoim składzie 60% mas. fragmentów aromatycznych, które nie ulegają biodegradacji w środowisku naturalnym. Wykazałem, że biodegradacja polimeru powlekającego granule nawozowe wpływa w istotny sposób na stopień uwalniania składników mineralnych nawozu w środowisku glebowym, chociaż jest jednym z wielu czynników decydujących o tym procesie. Natomiast podczas badania uwalniania w środowisku wodnym zarówno biodegradacja, jak i inne czynniki, które mogłyby mieć wpływ na rozkład polimeru (promieniowanie słoneczne, reakcje chemiczne) są wyeliminowane lub zminimalizowane. Czynnikiem decydującym o uwalnianiu składników mineralnych są wówczas właściwości dyfuzyjne układu.

Przedstawiona powyżej preparatyka nawozów o kontrolowanym uwalnianiu składników mineralnych z wykorzystaniem hydrofobowych materiałów poliestrowych wymagała zastosowania rozpuszczalników organicznych (chloroformu lub chlorobenzenu). Na konieczność ograniczania zużycia takich rozpuszczalników szczególną uwagę zwracają organy regulacyjne i instytucje ochrony środowiska. Aby w maksymalny sposób ograniczyć ilość stosowanych rozpuszczalników organicznych na etapie powlekania granul nawozowych postanowiłem do preparatyki użyć dyspersje wodne kopoliestrów [H12]. W badaniach wykorzystałem dyspersje wodne kopoliestru bursztynianu i dilynolanu butylenowego (PBSuc/DLA) oraz kopoliestru sebacynianu i dilynolanu butylenowego (PBSeb/DLA), wytworzone w Centrum Bioimmobilizacji i Innowacyjnych Materiałów Opakowaniowych (ZUT w Szczecinie). W wyniku powlekania nawozu wyjściowego wodnymi dyspersjami PBSuc/DLA i PBSeb/DLA otrzymałem materiały o stosunkach masowych polimeru do nawozu w granicach 0,10–0,21 (PBSuc/DLA) oraz 0,08–0,16 (PBSeb/DLA). Dla materiałów o najwyższych stosunkach masowych polimeru do nawozu wyznaczyłem średnie grubości powłok polimerowych, które wynosiły 502 μm (PBSuc/DLA) i 333 μm (PBSeb/DLA). Grubość warstwy PBSuc/DLA powstałej w wyniku zastosowania dyspersji wodnej była ponad dwukrotnie większa niż grubość warstwy polimerowej powstałej w wyniku powlekania

nawozu roztworem rozpuszczalnikowym (230 μm) [H9], mimo, że stosunek masowy polimeru do nawozu był w przypadku powlekania roztworem rozpuszczalnikowym znacznie większy i wynosił 0,26. Przyczyną tego zjawiska było spienienie dyspersji wodnej na etapie jej przygotowywania (dodatek emulgatora anionowego), a w efekcie końcowym zwiększenie porowatości otoczki polimerowej. Porowata struktura warstwy polimerowej miała istotny wpływ na stopień uwalniania fosforanów: dla materiałów o najwyższych stosunkach masowych polimeru do nawozu stopień uwalniania wynosił ok. 30% po 24 h. Oszacowałem, że stopień uwalniania fosforanów wynoszący 15% mógłby być osiągnięty przy stosunku masowym polimeru do nawozu ok. 0,24 w przypadku kopoliestru PBSuc/DLA oraz ok. 0,20 w przypadku kopoliestru PBSeb/DLA. Przy największej grubości warstwy polimerowej oba materiały nawozowe charakteryzowały się zwiększoną wytrzymałością na zgniatanie w porównaniu z nawozem niepowlekanym. Dla granул powleczonych wodną dyspersją PBSuc/DLA średnia maksymalna siła zgniatająca wynosiła 110 N, natomiast w przypadku materiału powlezonego kopoliestrem PBSeb/DLA – 75 N. Przyjąłem, że różnica wartości wyznaczonych sił zgniatających wynikała z różnej grubości utworzonych powłok polimerowych, tym bardziej, że stosunek maksymalnej siły zgniatającej do grubości powłoki był w przypadku obu materiałów podobny.

Ostatnim materiałem polimerowym, przy użyciu którego przeprowadziłem funkcjonalizację nawozów mineralnych była etyloceluloza, nierozpuszczalna w wodzie pochodna celulozy wytwarzana syntetycznie [H13]. W trakcie preparatyki unikałem stosowania niebezpiecznych rozpuszczalników takich jak chloroform, gdyż etyloceluloza jest dobrze rozpuszczalna w alkoholu etylowym. W wyniku powlekania granул nawozowych roztworem etylocelulozy otrzymałem materiały charakteryzujące się grubością warstwy polimerowej w zakresie od 204 μm (stosunek masowy polimeru do nawozu 0,165) do 244 μm (stosunek masowy polimeru do nawozu 0,285). Wykazałem, że wszystkie materiały funkcjonalizowane etylocelulozą spełniały I kryterium nawozowe, natomiast II kryterium nawozowe spełniały materiały, w których stosunek masowy polimeru do nawozu był większy niż 0,21. Stwierdziłem, że materiały nawozowe powlekanie etylocelulozą są około 5 razy bardziej odporne na zgniatanie niż nawozy niepowlekanne.

Funkcjonalizacja nawozów mineralnych może polegać również na wprowadzaniu do ich składu materiałów lub substancji będących odpadami przemysłu chemicznego. Przykładem takiej funkcjonalizacji jest wykorzystanie monohydratu siarczanu(VI) żelaza(II) jako wypełniacza w produkcji granulowanych nawozów wieloskładnikowych [H14].

Monohydrat siarczanu(VI) żelaza(II) jest produktem ubocznym przemysłowego wytwarzania bieli tytanowej metodą siarczanową. Przepisy ochrony środowiska nakładają na producentów bieli tytanowej wymóg zagospodarowania wytwarzanego odpadu, stąd poszukuje się alternatywnych metod wykorzystania monohydratu siarczanu(VI) żelaza(II). W badaniach zastosowałem monohydrat siarczanu(VI) żelaza(II) wyprodukowany w Grupie Azoty Zakładach Chemicznych Police S.A. Nawozy mineralne o różnej formulacji, w których magnezyt zastępowałem monohydratem siarczanu(VI) żelaza(II), wytwarzałem metodą granulacji w laboratoryjnym granulatorze bębnowym. Stwierdziłem, że zastosowanie monohydratu skracało czas granulacji i ilość wody zużywanej w trakcie procesu, chociaż otrzymany granulak był wilgotny, trudno się suszył oraz wykazywał znaczną skłonność do aglomeracji. Wykazałem, że wytrzymałość granul nawozowych na zginiatanie wzrastała po zastąpieniu magnezytu monohydratem przy małych zawartościach wypełniacza (2,5–11% mas.), ale zmniejszała się przy zawartościach dużych (16–26% mas.). Wykazałem również, że rodzaj i ilość wypełniacza nie miały istotnego wpływu na krytyczną wilgotność względną wytwarzanych materiałów. Zauważyłem, że wprowadzanie monohydratu do badanych formulacji nawozowych powodowało zmniejszanie zawartości i udziału fosforanów rozpuszczalnych w cytrynianie amonu oraz rozpuszczalnych w wodzie w produktach granulacji, ale nie miało istotnego wpływu na zawartość potasu oraz azotu amonowego (rozpuszczalnych w cytrynianie amonu oraz rozpuszczalnych w wodzie). Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdziłem, że wykorzystanie monohydratu siarczanu(VI) żelaza(II) jako wypełniacza w produkcji granulowanych nawozów mineralnych jest możliwe do przeprowadzenia, choć taka aplikacja wymaga zgodności z uregulowaniami prawnymi dotyczącymi zawartości żelaza w nawozach mineralnych.

Podsumowanie – elementy nowości naukowej

W ramach przeprowadzonych prac badawczych, do funkcjonalizacji nawozów mineralnych wykorzystałem następujące materiały: chitozan, odpadowy olej talowy, wosk polietylenowy, kopoliester bursztynianu i dilynolanu butylenowego (PBSuc/DLA), kopoliester sebacynianu i dilynolanu butylenowego (PBSeb/DLA), kopoliester bursztynianu i tereftalanu etylenowego (PESuc/PET), etylocelulozę oraz monohydrat siarczanu(VI) żelaza(II). Badania dotyczące preparatyki i charakterystyki otrzymanych materiałów nawozowych pozwoliły na sformułowanie poniższych wniosków, które stanowią jednocześnie **najważniejsze osiągnięcia pracy**.

1. Spośród zastosowanych materiałów najbardziej efektywnym środkiem powłokotwórczym jest etyloceluloza. Przy grubości otoczki 244 μm zapewnia najniższy stopień uwalniania fosforanów, około pięciokrotnie zwiększa wytrzymałość nawozu na zgniatanie oraz jako polimer biodegradowalny ulega rozkładowi w glebie do produktów prostych, nie stanowiących zagrożenia dla środowiska naturalnego,
2. Możliwości aplikacyjne innowacyjnych materiałów poliestrowych (PBSuc/DLA, PBSeb/DLA, PESuc/PET) są zbliżone do etylocelulozy, choć ich ewentualne praktyczne zastosowanie wymagałoby wyeliminowania rozpuszczalników organicznych na etapie preparatyki, np. poprzez przygotowywanie dyspersji wodnych. W przypadku polimeru PESuc/PET istotnym ograniczeniem zastosowania może być jego niepełna biodegradacja,
3. Miarodajną ocenę właściwości użytkowych powlekanych materiałów nawozowych zapewniają pomiary wytrzymałościowe, grubości warstwy powlekającej oraz stopnia uwalniania składników mineralnych,
4. Zgodnie z zaproponowanym koncepcyjnym modelem uwalniania przyczynami różnic w szybkościach uwalniania składników mineralnych z powlekanych materiałów nawozowych są stężenia poszczególnych składników wewnątrz granuli nawozowej penetrowanej przez wodę, promienie jonowe uwodnionych i niewodnionych jonów, współczynniki dyfuzji w wodzie oraz współczynniki dyfuzji przez warstwę polimerową,
5. Zastosowanie metody konduktometrycznej pozwala na dokładne określenie stopnia i szybkości uwalniania składników mineralnych nawozu w środowisku wodnym; w przypadku materiałów powlekanych umożliwia również obliczenie współczynników dyfuzji, charakterystycznych dla danego układu,
6. Na uwalnianie składników mineralnych w środowisku glebowym mają wpływ różne czynniki, w tym biodegradacja warstwy polimerowej, promieniowanie słoneczne, reakcje chemiczne, natomiast uwalnianie składników mineralnych w środowisku wodnym zależy głównie od właściwości dyfuzyjnych danego układu,
7. Dane eksperymentalne dotyczące stopnia uwalniania składników mineralnych z powlekanych materiałów nawozowych, w tym dane uzyskane metodą konduktometryczną, można precyzyjnie opisać sigmoidalnym równaniem modelowym Boltzmana,
8. Wykorzystanie monohydratu siarczanu(VI) żelaza(II) jako wypełniacza w produkcji granulowanych wieloskładnikowych nawozów mineralnych sprzyja ochronie środowiska naturalnego, gdyż ogranicza ilość odpadów produkowanych przez przemysł chemiczny.

Cytowana literatura

- [1] F. Zapata, *Introduction to nitrogen management in agricultural systems*, Guidelines on Nitrogen Management in Agricultural Systems, IAEA, Vienna, **2008**.
- [2] P. Heffer, M. Prud'homme, *Fertilizer Outlook 2015-2019*, 83rd IFA Annual Conference, 25-27 May, Istanbul, International Fertilizer Industry Association, Paris, **2015**.
- [3] A.R. Mosier, J.K. Syers, J.R. Freney, *Nitrogen fertilizer: an essential component of increased food, feed and fiber production*, Agriculture and the Nitrogen Cycle: Assessing the Impacts of Fertilizer Use on Food Production and the Environment (A.R. Mosier, J.K. Syers, J.R. Freney, Eds.), Island Press, St. Louis, **2004**.
- [4] R.D. Hauck, *Slow release and bio-inhibitor-amended nitrogen fertilizers*, Fertilizer technology and use (O.P. Engelstad, Ed.), SSSA, Madison, **1985**.
- [5] A. Shaviv, R.I. Mikkelsen, *Controlled-release fertilizers to increase efficiency of nutrient use and minimize environmental degradation - a review*, Fertilizer Research 35, **1993**, 1-12.
- [6] V.A. Smil, *Nitrogen in crop production: An account of global flows*, Global Biogeochemical Cycling 3, **1999**, 647-662.
- [7] O. van Cleemput, F. Zapata, B. Vanlauwe, *Use of tracer technology in mineral fertilizer management*, Guidelines on Nitrogen Management in Agricultural Systems, IAEA, Vienna, **2008**.
- [8] M.E. Trenkel, *Controlled-release and stabilized fertilizers in agriculture*, IFA, Paris, **2010**.
- [9] S.H. Chien, L.I. Prochnow, S. Tu, C.S. Snyder, *Agronomic and environmental aspects of phosphate fertilizers varying in source and solubility: an update review*, Nutrient Cycling in Agroecosystems 89, **2011**, 229-255.
- [10] A. Finck, *Fertilizers and their efficient use*, World Fertilizer Use Manual (D.J. Halliday, M.E. Trenkel, W. Wichmann, Eds.), IFA, Paris, **1992**.
- [11] A. Shaviv, *Advances in controlled release fertilizers*, Advances in Agronomy 71, **2000**, 1-49.
- [12] H. Górecki, *The environmental impact of fertilizer production and use*, Przemysł Chemiczny 82, **2003**, 833-836.
- [13] A.R. Townsend, R.W. Howarth, F.A. Bazzaz, M.S. Booth, C.C. Cleveland, S.K. Collinge, A.P. Dobson, P.R. Epstein, E.A. Holland, D.R. Keeney, M.A., Mallin, C.A. Rogers, P. Wayne, A.H. Wolfe, *Human health effects of a changing global nitrogen cycle*, Frontiers in Ecology and Environment 1(5), **2003**, 240-246.
- [14] P.A. Matson, R. Naylor, I. Ortiz-Monasterio, *Integration of environmental, agronomic and economic aspects of fertilizer management*, Science 280, **1998**, 112-115.
- [15] Association of American Plant Food Control Officials (AAPFCO), *Official Publication No. 50, T-29*, AAPFCO, West Lafayette, **1997**.
- [16] J.J. Oertli, O.R. Lunt, *Controlled release of fertilizer materials by encapsulating membranes. I. Factors influencing the rate of release*, Soil Science Society of America Proceedings 26, **1962**, 579-583.
- [17] D.W. Rindt, G.M. Blouin, J.G. Getsinger, *Sulfur coating on nitrogen fertilizer to reduce dissolution rate*, Journal of Agricultural and Food Chemistry 16(5), **1968**, 773-778.
- [18] G.M. Blouin, D.W. Rindt, O.E. Moore, *Sulfur-coated fertilizers for controlled release. Pilot-plant production*, Journal of Agricultural and Food Chemistry 19(5), 1971, 801-808.
- [19] M. Tomaszewska, A. Jarosiewicz, *Use of polysulfone in controlled-release NPK fertilizer formulations*, Journal of Agricultural and Food Chemistry 50(16), **2002**, 4634-4639.
- [20] M. Tomaszewska, A. Jarosiewicz, *Controlled-release NPK fertilizer encapsulated by polymeric membranes*, Journal of Agricultural and Food Chemistry 51(2), **2003**, 413-417.

- [21] A. Akelah, *Novel utilizations of conventional agrochemicals by controlled release formulations*, Materials Science and Engineering C 4, **1996**, 83-98.
- [22] A. Shaviv, S. Raban, E. Zaidel, *Modeling controlled nutrient release from polymer coated fertilizers: diffusion release from single granules*, Environmental Science and Technology 37, **2003**, 2251-2256.
- [23] H. Chibu, H. Shibayama, S. Arima, M. Mitsutomi, *Effects of chitosan application on shoot growth and chitinase activity in rice*, Advances in Chitin Science 6, **2002**, 231-234.
- [24] K. Ohta, S. Morishita, K. Suda, N. Kobayashi, T. Hosoki, *Effects of chitosan soil mixture treatment in the seedling stage on the growth and flowering of several ornamental plants*, Journal of the Japanese Society for Horticultural Science 73(1), **2004**, 66-68.
- [25] EN 13266, *Nawozy wolnodziałające – Oznaczanie uwalniania składników odżywczych, Metoda dla nawozów otoczkowanych*, European Committee for Standardization, Bruksela, 2001.

5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych

W roku 1987 rozpocząłem studia magisterskie na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Szczecińskiej. Dyplom magistra inżyniera uzyskałem w roku 1992 na podstawie pracy pt. „Dezaktywacja katalizatora żelazowego do syntezy amoniaku chlorem”, wykonanej pod kierunkiem prof. dra hab. inż. Waleriana Arabczyka. Praca była prezentowana na 1st European Congress on Catalysis (**Zał. 3, pkt. IIIB, poz. 1**). Przez osiem miesięcy (01.11.1992–29.06.1993) pracowałem na stanowisku asystenta w Instytucie Technologii Nieorganicznej Politechniki Szczecińskiej, po czym 01 lipca 1993 roku zostałem zatrudniony w firmie Merck, gdzie pracowałem jako przedstawiciel naukowy do 31 grudnia 1999 roku.

Z dniem 01 października 1999 roku zostałem słuchaczem Studium Doktoranckiego na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Szczecińskiej. Pracę badawczą prowadziłem w Instytucie Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska pod kierunkiem prof. dra hab. inż. Waleriana Arabczyka. Stopień doktora nauk technicznych w dziedzinie technologia chemiczna uzyskałem 6 marca 2006 roku na podstawie pracy doktorskiej pt. „Badanie procesu pasywacji katalizatora żelazowego do syntezy amoniaku”. Wyniki pracy doktorskiej opublikowane zostały w *Applied Catalysis A: General* oraz *Catalysis Communications* (**Zał. 3, pkt. IIA, poz. 5 oraz 6**).

Głównym celem mojej rozprawy doktorskiej było określenie struktury i grubości tlenkowej warstewki ochronnej tworzącej się w procesie pasywacji katalizatora żelazowego do syntezy amoniaku. W ramach pracy zbadałem (i) możliwość zastosowania pary wodnej i czystego tlenu jako czynników utleniających w procesie pasywacji, (ii) wpływ warunków i sposobu pasywacji katalizatora na kinetykę jego redukcji, (iii) wpływ składu chemicznego powierzchni katalizatora na kinetykę jego redukcji i utleniania.

W badaniach wykorzystałem różnorodne techniki i metody analityczne: termograwimetrię, dyfrakcję promieniowania rentgenowskiego, temperaturowo programowaną redukcję, spektroskopię elektronów Mössbauera, transmisyjną mikroskopię elektronową, atomową spektroskopię emisyjną ze wzbudzeniem plazmowym, metodę desorpcji cieplnej oraz manganometryczną metodę oznaczania żelaza.

Do opisu kinetyki redukcji katalizatorów wykorzystałem równanie kinetyczne I rzędu, natomiast interpretację procesów redukcji i pasywacji oraz procesu utleniania czystym tlenem dokonałem w oparciu o model podwójnej warstwy powierzchni aktywnej katalizatora

żelazowego. Przedstawiłem również koncepcję utleniania krystalitów żelaza parą wodną wykorzystując model adsorpcyjnego obszaru reakcji.

Wykazałem, że ostrożne utlenianie aktywnego katalizatora żelazowego w niskich temperaturach ($T \leq 100^\circ\text{C}$) tlenem o niewielkiej prężności ($p_{\text{O}_2} \leq 0,0013$ bar) prowadzi do jego pasywacji poprzez utworzenie na krystalitach żelaza ochronnej warstewki tlenkowej o grubości 1,1 nm. Warstewkę pasywną tworzą amorficzne, superparamagnetyczne tlenki żelaza, w których, z punktu widzenia spektroskopii Mössbauera, ułożenie atomów żelaza i tlenu odpowiada strukturze $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Stwierdziłem, że utlenianie aktywnego katalizatora żelazowego czystym tlenem i parą wodną w wysokich temperaturach nie prowadzi do jego pasywacji. W przypadku stosowania obu czynników utleniających pasywacja katalizatora jest możliwa dopiero po przyłączeniu dodatkowych, niewielkich ilości tlenu, znajdującego się w mieszaninie pasywacyjnej i utworzeniu tlenkowej warstewki ochronnej o strukturze $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Dowiodłem, że katalizatory utleniane parą wodną i czystym tlenem redukują się znacznie wolniej niż przemysłowe katalizatory preredukowane i pasywowane, a szybkość ich redukcji zależy od początkowego stopnia utlenienia żelaza w sposób eksponencjalny.

Biorąc pod uwagę uzyskane wyniki postulowałem, iż z technologicznego punktu widzenia wstępnym etapem procesu przemysłowej pasywacji aktywnego katalizatora żelazowego do syntezy amoniaku może być oddziaływanie z parą wodną w niskich temperaturach (100-250°C).

Badania dotyczące pasywacji katalizatora żelazowego do syntezy amoniaku były kontynuowane po zakończeniu mojej pracy doktorskiej i uczestniczyłem w tych pracach na etapie omawiania wyników i przygotowywania publikacji w *Przemśle Chemicznym* oraz *Polish Journal of Chemical Technology* (Załącznik 3 pkt. II A, poz. 9 oraz 10).

01 stycznia 2006 roku zostałem zatrudniony na stanowisku asystenta, natomiast 01 października 2007 na stanowisku adiunkta w Instytucie Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska Politechniki Szczecińskiej (od 01.01.2009 – w Instytucie Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie). Uzyskałem kwalifikacje pedagogiczne do pracy nauczycielskiej, kończąc Kurs Doskonalenia Pedagogicznego dla Nauczycieli Akademickich (15.02.2006 – 30.09.2006).

Biorę czynny udział w pracach i projektach badawczych realizowanych w macierzystym Instytucie. Uczestniczyłem w pracach, których celem był przegląd

informacji dotyczących bieli tytanowej, najważniejszego i najpowszechniej stosowanego pigmentu nieorganicznego (**Zał. 3, pkt. III, poz. 2**). W publikacji wskazano główne zastosowania pigmentu w różnych gałęziach przemysłu oraz omówiono własności bieli tytanowej, zwracając szczególną uwagę na aktywność fotokatalityczną ditlenku tytanu, który jest jej podstawowym składnikiem. Przedstawiono mechanizm cyklu oksydacyjno-redukcyjnego, którego skutkiem jest utlenianie substancji organicznej, a w dalszej kolejności degradacja materiałów zawierających biel tytanową w swoim składzie. Opisano metody obniżania aktywności katalitycznej ditlenku tytanu, w tym najskuteczniejszą i powszechnie stosowaną w przemyśle obróbkę powierzchniową pigmentu.

W pracach dotyczących kalcynacji uwodnionego ditlenku tytanu, pochodzącego z instalacji przemysłowej, badano wpływ dodatków prażalniczych na proces rutylicacji (transformacji formy anatazowej ditlenku tytanu do formy rutyłowej) (**Zał. 3, pkt. II, poz. 4,11,12**). Stwierdzono, że dodatek litu w obecności fosforanów zwiększa stopień transformacji anatazu do rutyłu, natomiast dodatek potasu wpływa na ten proces negatywnie. Wykazano, że intensywność tych zmian zależy zarówno od temperatury procesu jak i od zawartości fosforanów. Stwierdzono, że wpływ glinu na stopień rutylicacji jest pośredni między wpływem litu i potasu, choć zauważono, że glin w istotny sposób podwyższa temperaturę tego procesu. Wykazano również, że niewielkie ilości cyrkonu w strukturze ditlenku tytanu powodują wzrost temperatury rutylicacji. Natomiast dodatek cynku i boru nie wpływał na temperaturę rutylicacji, ale zaobserwowano, że w podwyższonej temperaturze zwiększał szybkość tego procesu. Badania kinetyki procesu rutylicacji pokazały, że największą energią aktywacji tego procesu charakteryzował się ditlenek tytanu modyfikowany cyrkonem, potasem i cynkiem, natomiast najmniejszą wartość energii aktywacji wyznaczono dla ditlenku tytanu modyfikowanego glinem.

Brałem również udział w pracach dotyczących fosforanowych pigmentów antykorozyjnych, fosforanu(V) cynku oraz fosforanu(V) glinu (**Zał. 3, pkt. II, poz. 3 i 8**). W pracach wykazano, że nanokrystaliczny tetrahydrat fosforanu(V) cynku można uzyskać w reakcji fosforanu(V) diamonowego z azotanem(V) cynku, z następującą potem kalcynacją i uwodnieniem produktu. Natomiast bezwodny, nanokrystaliczny fosforan(V) cynku można otrzymać w wyniku dwustopniowej kalcynacji materiału będącego efektem reakcji między fosforanem(V) diamonowym, azotanem(V) cynku i kwasem cytrynowym. Zauważono, że proces wytrącania fosforanu(V) glinu można prowadzić w temperaturze otoczenia, a istotny wpływ na czystość wytrąconych produktów ma rodzaj stosowanych substratów. Stwierdzono,

że stężenie dozowanych reagentów w roztworze, końcowe pH mieszaniny reakcyjnej oraz temperatura reakcji nie wpływały na postać wytrącanego fosforanu(V) glinu, natomiast temperatura przemiany amorficznego fosforanu(V) glinu w krystaliczny zależała od końcowego pH mieszaniny reakcyjnej oraz od kolejności dozowania substratów do reaktora.

W pracy dotyczącej kwasu fosforowego(V) (**Zał. 3, pkt. IIA, poz. 13**) zbadano wpływ warunków procesu na rekrytalizację dwuwodzianu siarczanu(VI) wapnia do półwodzianu, prowadzonego metodą okresową i ciągłą. Badania prowadzono na układzie rzeczywistym wykorzystując pulpy ekstrakcyjnego kwasu fosforowego(V) i fosfogipsu. Stwierdzono, że rekrytalizacja zależy od rodzaju surowca, składu fazy ciekłej, czasu procesu, temperatury oraz dodatku zarodków.

Uczestniczyłem również w pracach dotyczących nawozów mocznikowo-superfosfatowych. W ramach pracy badano zdolność mocznika do tworzenia połączeń addycyjnych ze składnikami pulp superfosfatowych, takimi jak siarczan(V) wapnia i diwodorofosforan(V) wapnia (**Zał. 3, pkt. IIA, poz. 15**). Reakcje prowadzono poprzez mechaniczne łączenie mocznika z superfosfatami lub dodając mocznik do reaktora rozkładu fosforytu. Stwierdzono, że najłatwiej przebiega reakcja mocznika z diwodorofosforanem(V) wapnia, a w dalszej kolejności z dwuwodzianem i półwodzianem siarczanu(V) wapnia. Nie zaobserwowano natomiast reaktywności mocznika z bezwodnym siarczanem(V) wapnia. Opracowano i przedstawiono (**Zał. 3, pkt. IIA, poz. 14**) skuteczną metodę oddzielania wolnego mocznika od jego adduktów z siarczanem(V) wapnia i diwodorofosforanem(V) wapnia, wykorzystując rozpuszczalności tych związków w n-butanolu.

Dotychczas byłem kierownikiem jednego grantu tematycznie związanego z rozprawą habilitacyjną oraz wykonawcą w trzech projektach badawczych finansowanych przez NCN (**Zał. 3, pkt. IIJ, poz. 1-4**). W ramach pracy badawczej nawiązałem współpracę z Instytutem Polimerów (ZUT w Szczecinie), Centrum Bioimmobilizacji i Innowacyjnych Materiałów Opakowaniowych (ZUT w Szczecinie), Zakładem Chemii Ogólnej i Ekologicznej (ZUT w Szczecinie) i Katedrą Technologii Nieorganicznej i Biotechnologii Środowiska (Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska).

Brałem aktywny udział w 26 konferencjach międzynarodowych oraz 20 konferencjach krajowych (**Zał. 3, pkt. IIIB**). Za pracę naukową zostałem dwukrotnie uhonorowany nagrodami indywidualnymi przez JM Rektora Politechniki Szczecińskiej (obecnie Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie) (**Zał. 3, pkt. IIID**,

poz. 1 i 2). W charakterze promotora pomocniczego sprawuję opiekę naukową nad dwoma doktorantami (**Zał. 3, pkt. IIIK, poz. 1 i 2).**

Istotną część mojej pracy stanowią zajęcia dydaktyczne (**Zał. 3, pkt. III I).** Prowadzę lub prowadziłem zajęcia na kierunkach studiów „technologia chemiczna”, „ochrona środowiska”, „nanotechnologia”, „chemia” oraz „towaroznawstwo”. Przygotowałem i prowadzę zajęcia z takich przedmiotów jak m.in.: „Technologie chemiczne przemysłu nieorganicznego i inżynierii środowiska”, „Podstawy towaroznawstwa”, „Towaroznawstwo materiałów budowlanych i ceramiki”, „Analiza cyklu życia produktu”, „Strategia poszukiwania pracy”. Prowadzę również zajęcia w języku angielskim (program Erasmus) Byłem promotorem 4 prac inżynierskich i 7 prac magisterskich, związanych bezpośrednio z prowadzonymi przeze mnie badaniami, 4 prac inżynierskich na kierunku Towaroznawstwo oraz recenzentem 17 innych prac badawczych realizowanych w Instytucie Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska. Byłem również odpowiedzialny za organizację zajęć dla studentów w zakładach przemysłowych, w ramach przedmiotu „Przemysłowe laboratorium technologiczne”, na kierunku studiów „technologia chemiczna”. Zajęcia odbywały się w GA Zakładach Chemicznych „Police” S.A., w zakładzie FOSFAN S.A. oraz w firmie Kemipol Sp. z o.o. (**Zał. 3, pkt. IIIJ, poz. 1).**

Moje doświadczenie naukowe znalazło uznanie w międzynarodowym środowisku naukowym, o czym świadczy 21 zaproszeń do wykonania recenzji publikacji w takich czasopismach, jak: Chemical Engineering Journal, Industrial and Engineering Chemistry Research, Journal of Agricultural Science and Technology, Bioresources, Biosystems Engineering, Environmental Engineering and Management Journal, Journal of Polymer Research, Express Polymer Letters, Central European Journal of Chemistry, Polish Journal of Chemical Technology oraz Przemysł Chemiczny (**Zał. 3, pkt. III P, poz. 1-11).** Jestem również członkiem Komitetu Redakcyjnego czasopisma Journal of Advanced Nutrition and Human Metabolism (**Zał. 3, pkt. III G, poz. 1).**

Uczestniczyłem w pracach Komitetów Organizacyjnych IX Konferencji Technologie Bezodpadowe i Zagospodarowanie Odpadów w Przemysle i Rolnictwie (11-14 czerwca 2013, Międzyzdroje), VI Krajowej Konferencji Nanotechnologii (9-12 lipca 2013, Szczecin), Konferencji Postępy w Katalizie Heterogenicznej (12-13 czerwca 2014, Międzyzdroje) oraz 12th International Conference on Catalysis in Membrane Reactors (22-25 czerwca 2015, Szczecin). Obecnie jestem zaangażowany w organizację X Konferencji Technologie

Bezodpadowe i Zagospodarowanie Odpadów w Przemysle i Rolnictwie, która odbędzie się w Międzyzdrojach w dniach 14-17 czerwca 2016 roku (**Zał. 3, pkt. IIIC, poz. 1-6**).

Wielokrotnie wchodziłem w skład Wydziałowej Komisji Egzaminacyjnej, obecnie jestem członkiem Wydziałowej Komisji Rekrutacyjnej (2015/2016). Brałem udział w pracach Komisji Wydziałowej ds. opracowania projektu pt. Innowacyjny inżynier – chemia dla gospodarki i środowiska regionu zachodniopomorskiego (2012), Komisji Międzywydziałowej ds. przygotowania programu zajęć na nowej specjalności Technologia chemiczna materiałów budowlanych (2011/2012) oraz Komisji Wydziałowej ds. akredytacji kierunku Towaroznawstwo (2009) (**Zał. 3, pkt. IIIQ, poz. 1-6**).

Współpracuję aktywnie z przemysłem chemicznym – uczestniczyłem w pracach związanych z realizacją 8 umów na prace badawcze, zleconych przez Zakłady Chemiczne „POLICE” S.A., w przypadku dwóch umów byłem kierownikiem prac (**Zał. 3, pkt. IIIM, poz. 1-8**). Pracowałem również jako ekspert w projekcie, w ramach którego przeprowadzono Foresight Regionalny Województwa Zachodniopomorskiego w obszarze „Chemia” (**Zał. 3, pkt. IIIN, poz. 1**). Obecnie jestem zaangażowany w prace Klastra Zielona Chemia, jako konsultant naukowy Platformy Nawozowej (**Zał. 3, pkt. IIIE, poz. 1**). Należę do Polskiego Towarzystwa Chemicznego (**Zał. 3, pkt. IIIH, poz. 1**).

6. *Plany naukowo badawcze*

Moje plany naukowe są związane z kontynuacją badań dotyczących modyfikacji oraz funkcjonalizacji nawozów mineralnych. Planuję podjąć działania zmierzające do powlekania nawozów polimerami biodegradowalnymi przy wykorzystaniu metody natryskowej, co wiąże się zarówno z powiększaniem skali eksperymentu, jak i poszukiwaniem bardziej efektywnych materiałów powlekających. W ramach współpracy z Zakładem Chemii Ogólnej i Ekologicznej ZUT w Szczecinie chciałbym kontynuować badania związane z wprowadzaniem do nawozów mineralnych odpadów rolno-spożywczych, jako potencjalnego źródła allelopatin. Zamierzam również, przy współpracy z Grupą Azoty Zakładami Chemicznymi Police S.A., prowadzić badania dotyczące wpływu produkcji nawozów o różnej formulacji na środowisko naturalne, przy wykorzystaniu metody LCA (*Life Cycle Assessment, Ekologiczna Ocena Cyklu Życia*) i dostępnych narzędzi analitycznych.

7. Wykaz dorobku naukowego

7.1. Zestawienie osiągnięć naukowych z podziałem na: oryginalne prace twórcze, artykuły przeglądowe, popularno-naukowe, monografie, prace, komunikaty konferencyjne i patenty

Rodzaj osiągnięcia	Liczba publikacji	IF ^{a)}	Suma punktów MNiSW ^{b)}
Oryginalne prace twórcze	24	24,563	490
opublikowane w czasopiśmie z bazy JCR			
opublikowane w czasopiśmie spoza bazy JCR	4		36
Ogółem oryginalne prace twórcze	28	24,563	526
Artykuły popularno-naukowe	1		
Materiały konferencyjne			
a) Konferencje międzynarodowe			
- materiały pełnotekstowe	10		
- streszczenia i postery	26		
b) Konferencje krajowe			
- materiały pełnotekstowe	5		
- streszczenia i postery	20		
Ogółem publikacje naukowe	90	24,563	526
Patenty			
- przyznane	-		
- zgłoszenia	7		14
Ogółem dorobek naukowy	97	24,563	540

a) Sumaryczny *impact factor* według listy Journal Citation Reports (JCR), zgodnie z rokiem opublikowania

b) Suma punktów za publikacje wg ujednoliconego wykazu czasopism MNiSW z dnia 17 grudnia 2013 r.

7.2. Zestawienie liczbowe czasopism, w których opublikowano prace naukowe

Rodzaj publikacji	Liczba publikacji	IF ^{a)}	Suma punktów MNiSW ^{b)}	Liczba cytowań (08.04.2016)
Przemysł Chemiczny	10	3,467	150	16
Polish Journal of Chemical Technology	4	0,888	60	4
Industrial Engineering and Chemistry Research	2	3,986	70	36
Environmental Engineering and Management Journal	1	1,258	15	2
Journal of Agricultural and Food Chemistry	1	3,107	45	3
Toxicological and Environmental Chemistry	1	0,825	20	-
Reactions Kinetics and Catalysis Letters	1	0,618	15	17
Reviews on Advanced Materials Science	1	1,122	20	5
Applied Catalysis A: General	1	3,166	35	16
Catalysis Communications	1	2,791	30	-
Catalysis Letters	1	1,867	25	6
Chemical Papers	1	1,468	20	-
Annals of Polish Chemical Society	1	-	7	-
Polish Journal of Commodity Science	2	-	14	-
Razem	28	24,563	540	105

a) Sumaryczny *impact factor* według listy Journal Citation Reports (JCR), zgodnie z rokiem opublikowania

b) Suma punktów za publikacje wg ujednoliconego wykazu czasopism MNiSW z dnia 17 grudnia 2013 r.

7.3. Sumaryczne zestawienie dorobku naukowego

Mój dorobek naukowy obejmuje łącznie **97** publikacji, z czego **94** przypada na okres po uzyskaniu stopnia naukowego doktora. Na dotychczasowy dorobek składa się **26** oryginalnych prac twórczych (w tym **23** z bazy JCR), **2** artykuły przeglądowe (w tym **1** z bazy JCR), **15** artykułów pełnotekstowych w materiałach konferencyjnych (w tym **10** z konferencji międzynarodowych i **5** z konferencji krajowych), **46** doniesień i komunikatów na konferencjach krajowych i zagranicznych, **1** artykuł popularno-naukowy, **7** zgłoszeń patentowych.

7.4. Wartość naukowa dorobku publikacyjnego

- Suma punktów za publikacje wg ujednoliconego wykazu czasopism MNiSW z dnia 17 grudnia 2013 r.: **540**
- Sumaryczny *impact factor* według listy Journal Citation Reports (JCR), zgodnie z rokiem opublikowania: **24,563**
- Liczba cytowań publikacji według bazy ICI Web of Science: **105** (bez autocytaowań: **99**)
- Indeks Hirscha według bazy ICI Web of Science: **6**

Krzysztof Lubkowski