

Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej  
Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Materiałów Polimerowych  
ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin  
tel. (91) 449-42-47, (91) 449-42-20; fax. (91) 449-43-65

---

Szczecin 12.12.2021 r.

dr hab. inż. Ewa Janus, prof. ZUT

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Kamila Ciarki**

pt. *„Modernizacja pracującej technologii produkcji chelatu mikroelementowego Fe(III)HBED  
i jej wdrożenie”*

wykonanej pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Juliusza Pernaka

i przedłożonej Radzie Naukowej Dyscypliny Nauki Chemicznej

Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Kamila Ciarki została zrealizowana w ramach programu pt. „Doktorat wdrożeniowy” MNiSW nr 57/DW/2017/01/1 w latach 2017-2021. Badania zostały sfinansowane przez Przedsiębiorstwo Produkcyjno-Consultingowe ADOB Sp. z o.o. Sp. jawna w Poznaniu.

**Wskazanie i ocena celu pracy**

Celem rozprawy była modernizacja technologii produkcji chelatu żelaza(III) z kwasem *N,N'*-bis(2-hydroksybenzylo)etylenodiamino-*N,N'*-diocetowym (HBED), stosowanej obecnie w PPC ADOB. Kluczowym zadaniem Doktoranta było opracowanie nowej technologii wytwarzania związku chelatującego HBED, z zastosowaniem alternatywnych i osiągalnych surowców oraz metod syntezy, które gwarantowałyby zarówno poprawę wskaźników technologicznych i ekologicznych procesu, jak i korzyści ekonomiczne. Założenia pracy przewidywały wykorzystanie, w nowej technologii otrzymywania HBED, aktualnej infrastruktury przedsiębiorstwa.

Należy podkreślić, że chelaty żelaza odgrywają istotną rolę w rolnictwie. Są stosowane do uzupełniania niedoborów żelaza, a HBED jest najnowszym czynnikiem chelatującym dopuszczonym w EU do stosowania i jego chelat z Fe(III) posiada szczególne zalety, takie jak wysoka stabilność w szerokim zakresie pH, nawet w warunkach alkalicznych oraz rozpuszczalność i łatwa przyswajalność przez rośliny. PPC ADOB, jako pierwszy na świecie wprowadził chelat Fe(III)HBED do produkcji.

Uważam, że cel rozprawy został jasno sformułowany i wynika bezpośrednio z konieczności poprawy wskaźników technologicznych, środowiskowych i ekonomicznych procesu produkcji HBED. Doktorant dokonał słusznego wyboru ścieżki syntezy HBED poprzez 2-hydroksybenzyloglicynę, dla której surowcem jest dostępna glicyna. Wybór ten umotywował wnikliwym przeglądem literatury i wiedzy, w którym ukazał wady i zalety znanych metod lub odnotował brak doniesień dla proponowanej ścieżki syntezy.

### **Ocena układu rozprawy doktorskiej**

Praca przedstawiona mi do recenzji, licząca 126 stron, ma przejrzystą i spójną strukturę, która dobrze koreluje z koncepcją i zakresem wykonywanych badań i opracowań projektowych. Podzielona jest na część literaturową, liczącą 17 stron, laboratoryjną – 51 stron i technologiczną - 31 stron. Proporcje te uważam za odpowiednie dla technologicznego charakteru rozprawy. Całość pracy poprzedzona jest wprowadzeniem, natomiast cel pracy Autor zamieścił po części literaturowej. Rozprawę zamyka podsumowanie i wnioski wypływające z badań wraz z oceną możliwości wdrożenia opracowanej technologii. Na końcu Doktorant przedstawił spis literatury oraz streszczenie w języku polskim i angielskim. Praca zawiera 12 tabel i 49 rysunków. Wśród rysunków znajduje się m.in. schemat technologiczny zmodernizowanej instalacji a także wykresy Sankey'a. Praca zawiera wykaz stosowanych skrótów wraz z objaśnieniem dla czytelnika. Dołączony do pracy nośnik CD zawiera aneks do rozprawy ze szczegółami dotyczącymi metod analitycznych i eksperymentalnych a także dorobek naukowy Doktoranta.

Układ rozprawy jest przejrzysty i przystępny dla czytelnika. Pod względem edytorskim praca została przygotowana bardzo starannie. Użyta terminologia, nazewnictwo, zapisy wzorów chemicznych i równań reakcji nie budzą zastrzeżeń. Błędy literowe są naprawdę nieliczne.

### **Ocena merytoryczna rozprawy**

W części literaturowej Doktorant nakreślił rolę żelaza w uprawie roślin i skutki jego niedoboru. Przedstawił sposoby uzupełniania niedoborów mikroelementów, podkreślając

znaczenie i coraz szersze zastosowanie chelatów. Autor wymienił i scharakteryzował czynniki chelatujące dopuszczone do użycia w rolnictwie, zgodnie z prawodawstwem EU. Wśród omówionych chelatorów, znalazł się także HBED, którego technologia otrzymywania była przedmiotem badań Autora. W kolejnym podrozdziale części literaturowej Doktorant przedstawił metody otrzymywania HBED, skupiając się na ich dokładnym opisie i ocenie możliwości zastosowania w skali przemysłowej. Ostatni podrozdział części literaturowej dotyczy sposobów otrzymywania *N*-(2-hydroksybenzylo)glicyny (2-HBGly), która stanowi półprodukt w nowej ścieżce syntezy HBED. Mgr inż. Kamil Ciarka przeanalizował dane literaturowe wieloaspektowo, uwzględniając rodzaj surowca, rozpuszczalnika, sposoby izolacji HBED i 2-HBGly.

Część literaturowa rozprawy tworzy logiczną strukturę i świadczy o dobrym rozeznaniu Doktoranta w podjętej tematyce badań. Uważam, że Autor właściwie dobrał zagadnienia do części literaturowej. Wprowadzają one czytelnika w istotę problematyki.

W badaniach własnych mgr inż. Kamil Ciarka opracował nową technologię otrzymywania HBED i jego chelatu z Fe(III). Rozpoczął od szczegółowych badań procesu otrzymywania HBED w skali laboratoryjnej, w których ustalił optymalne warunki przeprowadzania kolejnych etapów syntezy. Ścieżka syntezy składała się z trzech etapów. W pierwszym, w reakcji kondensacji glicynianu sodu z aldehydem salicylowym otrzymywano *N*-(2-hydroksybenzylideno)glicynian sodu, który poddawano redukcji wodorem do 2-HBGlyNa wobec Pd, jako katalizatora. Do wyznaczenia najkorzystniejszych warunków zarówno reakcji kondensacji jak i redukcji Doktorant wykorzystał metodę Design of Experiments, ważne narzędzie, pozwalające na wieloczynnikową optymalizację procesów. Autor ustalił w ten sposób optymalną ilość rozpuszczalnika i wodorotlenku sodu w reakcji kondensacji oraz ciśnienie wodoru, stężenie katalizatora oraz czas i temperaturę reakcji redukcji. Drugim etapem była reakcja alkilowania, otrzymanego w pierwszym etapie 2-HBGlyNa, 1,2-dichloetanem. W tym etapie Doktorant także wykorzystał optymalizację metodą DoE, realizując ją dwustopniowo, najpierw zoptymalizował proporcje reagentów a następnie temperaturę i czas reakcji alkilowania. Ważnym elementem tych badań było oczyszczenie mieszaniny poreakcyjnej z pozostałości 1,2-dichloetanu, tak aby była ona gotowa do bezpośredniego zastosowania w procesie chelatacji Fe(III). Doktorant osiągnął ten efekt stosując do oddzielenia 1,2-dichloetanu, ekstrakcję octanem izobutyli. Uzyskany w ten sposób rafinat zawierający HBED mógł być skutecznie użyty do wytworzenia chelatu Fe(III), a uzyskany produkt spełniał stawiane wymagania jakościowe. Zaproponowana ścieżka syntezy

nie była dotychczas opisana w literaturze i opracowanie warunków kolejnych etapów jest istotnym osiągnięciem rozprawy doktorskiej mgr inż. Kamila Ciarki. Wyniki prac w skali laboratoryjnej stały się podstawą zgłoszenia patentowego do europejskiego urzędu patentowego.

Doktorant umiejętnie przeniósł wyniki uzyskane w skali laboratoryjnej na skalę wielkolaboratoryjną, ćwierćtechniczną i ostatecznie techniczną. Wykazał, że powiększanie skali nie wpływa na przebieg i wydajność procesu. Ostatecznie na podstawie tych badań Doktorant opracował projekt procesowy, który stanowi podstawę do wdrożenia zmodernizowanej technologii na instalacji produkcyjnej.

*Część technologiczna* rozprawy zawiera kompleksowe opracowanie technologii wytwarzania HBED i jego chelatu z Fe(III). Autor przygotował opis prowadzenia procesu wraz ze schematem ideowym. Dokonał doboru urządzeń i aparatów do nowej technologii syntezy HBED, w którym wykorzystał aparaturę pracującą w obecnej technologii oraz zaplanował harmonogram pracy aparatury. Dobrał surowce, wraz z określeniem sposobu rozładunku, składowania i podawania na instalację i przedstawił charakterystykę mediów technologicznych oraz metody kontroli analitycznej procesu. Wykorzystał szeroką gamę metod analitycznych, takich jak HPLC, LC-MS, GC-FID, GC-ECD, IC, ICP-OES, analiza elementarna, NMR, do identyfikacji związków, weryfikacji jakości surowców, produktów i kontroli procesów.

Dla nowo opracowanej technologii mgr inż. Kamil Ciarka sporządził schemat technologiczny instalacji, bilans energetyczny i masowy w przeliczeniu na 1000 kg produktu oraz bilanse masowe poszczególnych szarż produkcyjnych wszystkich procesów w postaci wykresów Sankey'a. Doktorant wykazał, że produkt otrzymany w testach pilotowych zmodernizowanej technologii spełnia wszystkie wymagania jakościowe i Autor przygotował kartę charakterystyki chelatu Fe(III)HBED wraz z pełną specyfikacją i parametrami chelatu.

Należy podkreślić, że opracowana przez Doktoranta technologia posiada szereg zalet w porównaniu do znanych metod wytwarzania HBED o znaczeniu przemysłowym. W porównaniu do technologii obecnie pracującej w PPC ADOB, proces prowadzony jest w wodzie jako rozpuszczalniku i wykorzystuje łatwo dostępne surowce. Wyeliminowuje także etap redukcyjnego aminowania z procesu, co zmniejsza wymaganą ilość katalizatora palladowego. Ponadto znacznie upraszcza proces, gdyż nie wymaga izolacji HBED w postaci chlorowodoru, lecz umożliwia użycie do chelatacji żelaza, rafinatu bezpośrednio z procesu alkilowania. Ważnym elementem procesu są opracowane zawroty reagentów, które pozwalają na minimalizację odpadów.

Rozprawa mgr inż. Kamila Ciarki stanowi kompleksowe opracowanie technologiczne w zakresie możliwości i zasadności wdrożenia produkcji chelatu mikroelementowego Fe-HBED zmodernizowaną metodą.

Podczas czytania recenzowanej pracy nasunęły mi się jednak pewne pytania, komentarze, czy też niejasności:

1. Podczas procesu alkilowania *N*-(2-hydroksybenzylo)glicynianu sodu 1,2-dichloroetanem obserwowano tworzenie się kilku produktów ubocznych. Niektóre z nich zidentyfikowano za pomocą LC-MS. Jednak nie wszystkie zostały rozpoznane. Jakich jeszcze produktów, oprócz wymienionych można oczekiwać? Czy zdaniem Doktoranta jest możliwe tworzenie się estrów?
2. Na stronie 73 Autor pisze „*Jednakże, zależność stężenia HBED od stężenia żelaza jest odwrotnie proporcjonalna i najwyższe stężenie mikroelementu uzyskuje się w przypadku najbardziej rozcieńczonych rafinatów.*” Początek zdania powinien brzmieć inaczej, tzn. „...zależność stężenia żelaza od stężenia HBED jest odwrotnie proporcjonalna...” Idąc dalej na stronie 74 Autor stwierdza wytrącanie się zanieczyszczeń wraz z chelatem Fe-HBED. Proszę o wyjaśnienie, jakie zanieczyszczenia mogą wytrącać się podczas chelatacji żelaza przy użyciu większych stężeń HBED w rafinacie?
3. Czy była sprawdzana obecność octanu izobutyli w rafinacie? Czy octan izobutyli może mieć wpływ na chelatację żelaza? Proszę o wyjaśnienie, dlaczego koryguje się pH warstw wodnych zawierających HBED, przed ich ekstrakcją octanem izobutyli?
4. Jak pod względem ekonomicznym kształtuje się opracowana, zmodernizacja technologia wobec pracującej w PPC ADOB technologii syntezy chelatu Fe(III)HBED?
5. Czy stężenia [SAL], [2-HBGly] i [HBED] we wzorach do obliczania przereagowania i wydajności, umieszczonych na stronach 31-36 rozprawy, są prawidłowo wyrażone? Czy zamiast [%] nie powinien być ułamek wagowy [g/g]? Jeżeli stężenie wyrażamy w [%], to należałoby zastosować dzielnik 100.

Powyższe komentarze i uwagi mają charakter dyskusyjny i nie wpływają na pozytywną ocenę rozprawy.

#### **Wniosek końcowy**

W podsumowaniu pragnę podkreślić, że Doktorant w pełni zrealizował założony cel opracowując projekt procesowy zmodernizowanej technologii otrzymywania związku chelatującego HBED i jego chelatu z Fe(III). Projekt ten stanowi podstawę do wdrożenia zmodernizowanej technologii na instalacji przemysłowej. Technologia ta posiada szereg zalet

w porównaniu do istniejącej technologii wykorzystywanej w PPC ADOB. Należy zaznaczyć, że opracowana przez mgr inż. Kamila Ciarka technologia syntezy HBED jest tematem europejskiego zgłoszenia patentowego.

Pan mgr inż. Kamil Ciarka wykazał się dużą wiedzą i umiejętnościami w obszarze prowadzonych badań, stosowanych technik eksperymentalnych, badawczych i analitycznych, a także w zakresie wykorzystania aparatury przemysłowej.

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pana mgr inż. Kamila Ciarki pt. *„Modernizacja pracującej technologii produkcji chelatu mikroelementowego Fe(III)HBED i jej wdrożenie”* w pełni spełnia wymagania konieczne do uzyskania stopnia doktora określone w Ustawie z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2020 r. poz. 85 ze zm.).

W związku z powyższym zwracam się do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza z wnioskiem o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie Pana mgr inż. Kamila Ciarki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

