

Prof. dr hab. inż. Marcin Banach Kraków, dnia 15 lipca 2024 roku

RECENZJA

pracy doktorskiej mgr. inż. Marcina Bieguna
pt.: „Nowe nawozy mikroelementowe na bazie azotanu amonu”

wykonanej w Katedrze Inżynierii i Technologii Procesów Chemicznych Wydziału Chemicznego
Politechniki Wrocławskiej

Promotor: prof. dr hab. inż. Józef Hoffmann

Promotor pomocniczy: dr inż. Ewelina Klem-Marciniak

Podstawą opracowania recenzji jest Uchwała nr 454/50/RDND05/2021-2024 Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Chemiczna Politechniki Wrocławskiej z dnia 22 maja 2024 roku w sprawie wyznaczenia recenzentów w postępowaniu w sprawie nadania stopnia doktora w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych w dyscyplinie inżynieria chemiczna Panu mgr. inż. Marcinowi Biegunowi.

Podjęcie tematyki badawczej związanej z nawozami mineralnymi jest kluczowe dla zapewnienia zrównoważonego, efektywnego i ekologicznego rolnictwa, które może sprostać wyzwaniom związanym z rosnącą populacją, zmianami klimatycznymi i potrzebą ochrony środowiska.

Azotan(V) amonu jest jednym z najważniejszych nawozów azotowych stosowanych w rolnictwie. Jego znaczenie wynika przede wszystkim z wysokiej zawartości azotu. Dostarczanie azotu w dwóch formach (amonowej i azotanowej) zapewnia roślinom ciągły dostęp do tego kluczowego składnika odżywczego. Formy te są różnie przyswajane przez rośliny, co zwiększa efektywność nawożenia. Jednakże, warto również wspomnieć o potencjalnych zagrożeniach związanych z użyciem azotanu amonu. Azotan amonu jest substancją potencjalnie niebezpieczną, ponieważ może być wykorzystywany do produkcji materiałów wybuchowych. Dlatego jego transport, magazynowanie i stosowanie są ściśle regulowane.

Pomimo tych wyzwań, azotan amonu pozostaje kluczowym elementem nowoczesnego rolnictwa, ze względu na swoją efektywność i wszechstronność w dostarczaniu niezbędnego azotu roślinom.

Aktualne trendy w przemyśle nawozowym i technologii nawozów koncentrują się również na efektywności wykorzystania składników odżywczych. Jednym z kluczowych trendów są nawozy

mikroelementowe. Wzrasta bowiem świadomość znaczenia mikroelementów w odżywianiu roślin, co prowadzi do opracowywania nawozów mikroelementowych dostosowanych do specyficznych potrzeb upraw i gleb. Mikroelementy, choć są potrzebne w znacznie mniejszych ilościach niż makroelementy (takie jak azot, fosfor czy potas), odgrywają kluczową rolę w różnych procesach metabolicznych i fizjologicznych roślin. Zastosowanie nawozów mikroelementowych jest kluczowe w utrzymaniu odpowiedniego poziomu tych składników w glebie.

Te trendy pokazują, że przemysł nawozowy dynamicznie się rozwija, reagując na wyzwania związane z potrzebą zwiększenia wydajności rolnictwa, ochrony środowiska i zrównoważonego rozwoju.

Praca doktorska liczy 326 stron, w tym 45 stron części literaturowej oraz 139 stron rozdziału prezentującego wyniki, cytuje 263 pozycje literaturowe (47% z nich opublikowanych w ostatnim dziesięcioleciu, 22% w ostatnich pięciu latach), 255 rysunków (103 w rozdziale prezentującym wyniki, 145 w załączniku) oraz 49 tabel (30 w rozdziale zawierającym wyniki i 2 w załączniku).

Pracę rozpoczyna streszczenie w języku polskim i angielskim uzupełnione słowami kluczowymi, następnie znajduje się spis treści, wprowadzenie (Rozdział 1), przegląd literaturowy (Rozdział 2), cel i zakres pracy (Rozdział 3), Rozdział 4 stanowiący część eksperymentalną pracy, a rozpoczynający się od prezentacji informacji na temat stosowanych materiałów i odczynników, aparatury, technik instrumentalnych i metod badawczych i analitycznych, a następnie prezentujący wyniki prac doświadczalnych stanowiące zasadniczą część pracy, Rozdział 5 zawierający założenia koncepcji technologicznej opracowanego procesu, wnioski (Rozdział 6), podsumowanie (Rozdział 7), spis literatury (Rozdział 8) oraz numerowane jako kolejne rozdziały spis rysunków, spis tabel, wykaz stosowanych skrótów, aneks oraz zestawienie dorobku naukowego Autora.

Praca jest poprawnie zredagowana. W treści znajdują się nieliczne niedociągnięcia językowe. Układ i opracowanie graficzne tekstu są poprawne, jednak tabele i rysunki powinny zostać powołane w tekście pracy przed ich umieszczeniem (np. tab. 8, 13, rys. 17-20).

Rozdział rozpoczynający pracę stanowi wprowadzenie do podejmowanej w pracy tematyki. Autor nawiązał do konieczności zwiększenia wydajności rolnictwa wynikającej z globalnego zapotrzebowania na żywność, które wzrasta wraz z rosnącą populacją. Następnie wskazał na wagę azotu jako jednego z podstawowych makroskładników niezbędnych do wzrostu i rozwoju roślin oraz znaczenie mikroelementów w ich odżywianiu. Nawiązał również do konieczności stabilizacji azotanów amonowych, która jest kluczowa dla zwiększenia efektywności nawożenia, ochrony środowiska i zapewnienia bezpieczeństwa. Wprowadzenie kończy się uzasadnieniem celowości realizacji pracy, wynikającej ze wzrostu świadomości ekologicznej i zdrowotnej społeczeństwa oraz potrzeby zrównoważonych praktyk rolniczych.

W rozdziale drugim Doktorant zaprezentowała dane literaturowe dotyczące:

- roli składników pokarmowych w odżywianiu roślin, funkcji makro- i mikrośladników, zapotrzebowania roślin na składniki mineralne, mechanizmu ich pobierania przez rośliny,
- nawozów mikroelementowych, chelatów nawozowych, polskiego rynku nawozów mikroelementowych,
- azotanu(V) amonu jako związku o właściwościach nawozowych, nawozów na jego bazie i ich wytwarzaniu,
- właściwości fizykochemicznych azotanu(V) amonu, jego przemian krystalograficznych, rozkładu termicznego, związków wpływających na stabilność,
- kompozycji nawozowych azotowo-mikroelementowych,
- stanu techniki na podstawie literatury patentowej.

Część literaturową pracy oceniam pozytywnie. Przegląd literaturowy w znacznej części nie ma charakteru problemowego, dyskusyjnego, a raczej dominuje styl podręcznikowy. Doktorant zawarł w niej zwięzłe informacje prezentujące tematykę związaną z zagadnieniami nawozów bazujących na azotanie(V) amonu.

Z punktu widzenia zagadnień technologicznych jako procesów ekonomicznie uzasadnionych, cennymi są informacje rynkowe stanowiące potwierdzenie celowości podejmowanej tematyki badawczej. W tym miejscu szczególnie wartościowe są informacje prezentowane w punktach 2.2.3 oraz 2.2.4 pracy traktujące o krajowym rynku nawozów mikroelementowych oraz stosowaniu azotanu(V) amonu w przemyśle nawozowym.

Zapoznając się z częścią literaturową pracy nasunęło mi się kilka pytań i uwag:

- 1) We wprowadzeniu na str. 11 Autor stwierdza, że „Jednoczesne wykorzystanie nowych technologii uzupełnionych nowatorskimi rozwiązaniami technicznymi wpisuje się w zasady Zrównoważonego Rozwoju”. Proszę o odniesienie się Autora do konkretnych celów i zadań Zrównoważonego Rozwoju, w szczególności zamieszczonych w Rezolucji Zgromadzenia Ogólnego ONZ z 2015 r. Moja prośba wynika z tego, że zarówno w świecie nauki, gospodarki, jak i życia społecznego nadużywane jest pojęcie Zrównoważonego Rozwoju i niejednokrotnie błędnie interpretowane. Wydaje mi się, że przynajmniej małym krokiem w kierunku naprawy tej sytuacji jest precyzyjne określenie powiązań pomiędzy rozpatrywanymi problemami i zdefiniowanymi w odpowiedni sposób pojęciami i ideami.
- 2) Na stronie 24 pracy (pkt 2.2.1) Autor używa pojęcia „nanocząsteczki”. Jest ono niepoprawne w kontekście technicznym i naukowym. Należy posługiwać się pojęciem „nanocząstki”, które odnosi

się do cząstek o rozmiarach najczęściej przyjmowanych w granicach od 1 do 100 nm. Dalej Autor stwierdza, że nanocząstki „charakteryzują się zupełnie nowymi właściwościami”. Proszę o rozwinięcie tej myśli w odniesieniu do dalszej części akapitu traktującej o ich pobieraniu przez rośliny, stosowaniu jako nawozy oraz oddziaływaniu na środowisko. Nieprawidłowe pojęcie „nanocząsteczki” zostało również użyte na stronie 79 pracy.

- 3) W punkcie 2.5 pracy zatytułowanym „Badania patentowe” Autor przedstawił informacje o 16 patentach (6 europejskich i 10 polskich). Określił je jako „obowiązujące na dzień” (nieokreślony) a ich zestawienie jako „ujawniony stan techniki”. W jaki sposób przeprowadzone zostało to badanie stanu techniki – jakich słów kluczowych, ich kombinacji i operatorów użyto lub wg jakich klasyfikacji prowadzono poszukiwania oraz w jakich bazach? Czy to kompletny zestaw dokumentów patentowych (16 pozycji to niewielka ilość)?

Dokumenty patentowe przytaczane w punkcie 2.5 pracy powinny zostać ujęte w rozdziale 8. Bibliografia.

Celem recenzowanej pracy doktorskiej było opracowanie kompozycji nawozów mikroelementowych opartych składem na azotanie(V) amonu. Aby osiągnąć założony cel, Doktorant zaplanował określenie wpływu wybranych soli stanowiących źródło mikroelementów, chelatów mikroelementowych oraz dolomitu na termiczny rozkład azotanu(V) amonu, trwałości form mikroelementowych i stopnia schelatowania mikroelementów w kompozycjach nawozowych, otrzymanie wybranych kompozycji nawozowych techniką granulacji mechanicznej – talerzowej oraz z wykorzystaniem aparatu fontannowego, a także opracowanie założeń technologicznych wytwarzania opracowanych produktów.

Rozwój technologii nawozowych stanowi element innowacji technologicznych, a to stanowi podstawę do podejmowania prac badawczych w tym zakresie. Tematyka pracy jest aktualna, a postawiony cel i przyjęty zakres badań jest szczególnie istotny ze względów użytkowych.

Rozdział 4 zatytułowany Część eksperymentalna, rozpoczyna punkt poświęcony stosowanym w pracy materiałom (4.1).

Podstawowym materiałem badawczym był azotan(V) amonu (Eurochem). Jako materiały badawcze stanowiące źródło mikroelementów zastosowano odpowiednio:

- cynku: $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, $[ZnCO_3]_2 \cdot [Zn(OH)_2]_3$, Zn-EDTA, Zn-IDHA,
- miedzi: $Cu(NO_3)_2 \cdot 2,5H_2O$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$, Cu-EDTA, Cu-IDHA,
- manganu: $Mn(NO_3)_2 \cdot xH_2O$, $MnSO_4 \cdot H_2O$, $MnCO_3$, Mn-EDTA, Mn-IDHA,

– żelaza: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Fe-EDTA, Fe-IDHA, Fe-EDDHA, Fe-HBED, Fe-DTPA.

Stosowane chelaty pozyskane zostały z przedsiębiorstw ADOB Sp. z o.o., ARKOP Sp. z o.o. oraz Yara AB, sole z Honeywell Fluka, Sigma-Aldrich, Chempur. Dolomit zastosowano jako stabilizator rozkładu termicznego azotan(V) amonu (GA ZAK S.A.).

W dalszej części rozdziału 4 (pkt. 4.2) Doktorant zaprezentował informacje o aparaturze wykorzystywanej do preparatyki produktów (m.in. stanowisko do granulacji mechanicznej – talerzowej, stanowisko do powlekania granул w aparacie fontannowym) oraz wykorzystywanej w analizie instrumentalnej (np. analizator termiczny ze spektrometrem mas, kalorymetr adiabatyczny, potencjostat z przystawką woltamperometryczną, płomieniowy spektrometr absorpcji atomowej, analizator całkowitego węgla organicznego).

Stosowane w trakcie badań analizy obejmowały oznaczenie zawartości azotu całkowitego, składu granulometrycznego, gęstości nasypowej, wartości pH, właściwości higroskopijnych, wytrzymałości mechanicznej, zawartości całkowitego węgla organicznego, zawartości metali (Cu, Zn, Mn, Fe, Ca i Mg), stopnia schelatowania metali, analizę termiczną surowców i produktów wraz z analizą gazów powstałych w trakcie rozkładu (w warunkach nieizotermicznych), analizę termiczną w warunkach izotermicznych oraz adiabatycznych (pkt. 4.3).

Analizując treść tej części pracy (metodyka i analityka badawcza) nasunęło mi się pytanie, dlaczego Doktorant nie zastosował techniki komplementarnej do wykorzystywanej w pracy analizy termicznej? Komplementarne metody badań wzajemnie się uzupełniają, dając pełniejszy obraz analizowanego problemu. Użycie komplementarnych metod pozwala na wykorzystanie mocnych stron różnych technik badawczych oraz zminimalizowanie ich ograniczeń. Korzystanie z komplementarnych metod badawczych zwiększa wiarygodność wyników, umożliwiając bardziej kompleksowo zrozumieć i wyjaśnić badany problem.

Podsumowując dotychczas omówioną część pracy doktorskiej mgr inż. Marcina Bieguna stwierdzam, że wprowadzenie do pracy, które podkreśla aktualność podejmowanej tematyki, prezentowane informacje w części literaturowej, zaplanowane eksperymenty oraz wybór metod badawczych, wskazują na to, że Doktorant dysponuje odpowiednią wiedzą w dziedzinie inżynierii chemicznej.

Część poświęconą wynikom i ich dyskusji (podrozdziały 4.4 – 4.8) rozpoczyna prezentacja wyników analiz termicznych, analiz gazów powstających w trakcie ogrzewania materiałów badanych oraz analiz składu chemicznego stosowanych surowców (soli i chelatów metali).

Uzyskane w tej części pracy wyniki posłużyły do określenia charakterystycznych dla badanych materiałów przemian zachodzących w podwyższonej temperaturze stanowiących punkt odniesienia dla opracowywanych w pracy materiałów.

W dalszej części pracy Doktorant określił wpływ dodatków w postaci mikroelementów na stabilność termiczną ich połączeń z azotanem(V) amonu. Na podstawie otrzymanych wyników badań Doktorant potwierdził brak wpływu dodatków w postaci soli albo chelatów metali na charakterystyczne przemiany fazowe azotanu amonu. Zaobserwował natomiast katalityczny wpływ dodatków lub produktów ich przemian termicznych, na proces rozkładu azotanu amonu.

W podrozdziale 4.6 Doktorant zestawiał wyniki analiz mieszanin azotanu amonu z dodatkami mikroelementowymi oraz dolomitom, które potwierdziły możliwość zmiany przedziału temperaturowego dekompozycji termicznej głównego składnika nawozowego. Potwierdził tym samym celowość zastosowania dolomitu jako składnika stabilizującego.

Kolejno prowadzone badania rozpuszczalności mikroelementów w środowisku modelowym pozwoliły potwierdzić trwałość form schelatowanych.

W ostatniej części Rozdziału 4 Doktorant przedstawił wyniki prac wytwarzania oraz charakterystyki formulacji nawozowych typu odpowiadającego składowi saletrzaka (CAN). Formulacje otrzymano metodą granulacji mechanicznej – talerzowej oraz powlekania powierzchni granul mikroelementami w aparacie fontannowym. Wyniki potwierdziły, że kompozycje wytworzone w aparacie fontannowym charakteryzują się korzystniejszymi właściwościami użytkowymi oraz wyższą stabilnością termiczną.

Rozdział 7 pracy doktorskiej stanowią elementy założeń technologicznych procesu otrzymywania nawozu typu CAN wzbogaconego o mikroelement w formie chelatu. Autor przedstawił charakterystykę stosowanych surowców, opis procesu technologicznego, bilans materiałowy oraz schemat technologiczno-aparaturowy.

Recenzowaną pracę doktorską kończą wnioski (Rozdział 6) oraz podsumowanie (Rozdział 7).

W trakcie studiowania części doświadczalnej przedstawionej mi do recenzji rozprawy zauważyłem pewne drobne błędy i nieścisłości, o których wyjaśnienie proszę oraz pojawiły się pytania, na które o odpowiedzi proszę:

- 1) Warto byłoby wzbogacić pracę w wyniki analizy komplementarnej do analizy termicznej, np. analizy składu fazowego produktów metodą XRD, mikroskopii wysokotemperaturowej lub analiz XRD i FT-IR z wykorzystaniem komór wysokotemperaturowych. Pozwoliłoby to na potwierdzenie przynajmniej jakościowo produktów zachodzących przemian i reakcji. W chwili obecnej wnioskowanie oparte jest np. na barwie pozostałości po procesie termicznym (np. „biały ZnO” – str. 75, czarny Mn_2O_3 – str. 81,

czarny osad CuO – str. 106). Brak wyników analiz komplementarnych skutkuje też wnioskowaniem, iż istnieje możliwość wystąpienia czegoś, ale nie jest to pewne, np. „Niewykluczone, że częściowo w mieszaninie przebiegała reakcja pomiędzy stopionym AN oraz FeSO₄ i powstawał Fe(NO₃)₃” (str. 109), „Po przekroczeniu pewnej temperatury związki mogące wiązać NH₃ prawdopodobnie uległy przekształceniu do formy Fe₂O₃ (...)” (str. 112) lub „Wprowadzenie do mieszaniny z AN soli mikroelementowych może powodować powstawanie soli podwójnych” (str. 117).

- 2) Interpretując zamieszczone w pracy wyniki Autor często nawiązuje do możliwości zachodzenia reakcji pomiędzy składnikami mieszanek nawozowych w trakcie procesu temperaturowego, np. str. 161 – reakcje pomiędzy AN i dolomitem oraz AN i chelatem mikroelementowym, str. 96 – reakcja pomiędzy AN i siarczanem manganu.

W wyniku analiz termicznych dwuskładnikowych, a tym bardziej wieloskładnikowych układów stałych powstają złożone krzywe termiczne, co może wynikać m.in. z tworzenia nowych związków. Typowo dokonywane opracowanie i interpretacja są problematyczne. Żeby dokonać interpretacji albo ją ułatwić można wykorzystać pochodną krzywej termogravimetrycznej (DDTG) skonstruowaną na podstawie pomiarów TG badanych składników i ich mieszanin. Wadą tej metody jest jednak utrudniona zbiorcza interpretacja z krzywymi DTG i DTA.

Istnieje również możliwość wykorzystania względnych krzywych termicznych (RTA). W metodzie tej wykrywane są odchylenia od sumowanych krzywych dla poszczególnych składników i krzywych dla mieszaniny.

Czy Autor zna te techniki i jak ocenia możliwość ich wykorzystania w opracowaniu i interpretacji wyników powstałych w trakcie realizacji badań prezentowanych w recenzowanej pracy?

- 3) Przedziały temperaturowe rozkładu prezentowane w tab. 25 na str. 94 wymagają korekty. Część wartości nie jest poprawna. Wartości T_{EXO} prezentowane w tabelach 21-26 również są dyskusyjne. W mojej opinii na krzywych DTA widoczna jest większa liczba efektów egzotermicznych. Znacznie lepsze możliwości interpretacji wyników dałoby odpowiednie przekształcenie krzywych.

- 4) Na stronie 86 pracy interpretując wyniki analizy termicznej chelatu Fe-EDTA (rys. A15) Autor stwierdza, że „w przedziale tym (249-547°C), na krzywej DTA, nie obserwowano wyraźnie rozdzielonych efektów egzotermicznych”. Sytuacja taka, mimo że Autor o tym nie wspomina w treści pracy, ma miejsce w przypadku wielu innych prezentowanych krzywych DTA (oczywiście nie tylko efektów egzotermicznych). Ponadto na prezentowanych w pracy krzywych DTA są liczne przypadki słabo widocznych zmian, których Doktorant nie interpretuje. Czy Autor zna metodę przekształcenia krzywej DTA pozwalającą na rozpoznanie efektów reprezentowanych przez słabo widoczne

albo częściowo nałożone na pik znacznie silniejszy albo nierozdzielone lub słabo rozdzielone piki na krzywej DTA?

- 5) Na str. 95 Autor pisze: „Ze wzrostem temperatury próbki znacząco rosła szybkość z jaką rozkładowi uległa kompozycja, co wskazywały ostre piki egzotermiczne oraz nagłe, pionowe spadki masy na krzywej TG w końcowej fazie rozkładu”.

Znacznie większe możliwości interpretacyjne dotyczące zmian szybkości rozkładu substancji w funkcji temperatury daje wykonanie analizy termogravimetrycznej różniczkowej, dającej pierwszą pochodną krzywej TG względem czasu lub temperatury – DTG.

- 6) Interpretując wyniki analiz termicznych azotanu(V) amonu z różną zawartością jonów cynku wprowadzonych w postaci hydratu $Zn(NO_3)_2$ (str. 90), Autor stwierdza, że „możliwość powstawania podwójnej soli $Zn(NO_3)_2 \cdot nNH_4NO_3 \cdot mH_2O$ tłumaczyłaby zmniejszającą się intensywność sygnałów DTA przemian fazowych (...)”.

Autorzy badań prezentowanych w publikacji N. Koga i H. Tanaka, *Thermochimica Acta*, 1994, 240, 141-151 wywnioskowali, że rozkład azotanu(V) amonu jest silnie zależny od stosowanych naważek. Czy wszystkie parametry analiz termicznych były w każdym przypadku takie same, w szczególności naważki materiałów? Jakie mogły być maksymalne różnice naważek? Czy wyniki były standaryzowane?

- 7) Czy brak endotermicznego piku przypisywanego procesowi topnienia AN w obecności soli albo chelatów metali (np. rys 19 str. 92) może wynikać z amorfizacji struktury?

Czy w układzie mogło dojść do przemiany fazowej, która w układzie dwuskładnikowym zaszła z udziałem fazy ciekłej i dwóch faz stałych?

W przypadku wyników analizy termicznej materiału $AN-Fe_2(SO_4)_3$ (str. 109 oraz rys. A38) zaobserwowano efekt endotermiczny około 170°C oraz poprzedzający go znacznie mniejszy efekt również endotermiczny około 160°C. Autor określił to jako „zaburzenie efektu endotermicznego związanego z topnieniem AN w układzie z $Fe_2(SO_4)_3$ ”. Biorąc pod uwagę, że po zwiększeniu zawartości soli żelaza (do 2,5% mas. Fe) obserwowany jest już tylko jeden efekt endotermiczny, ale z maksimum poniżej 160°C oraz że efekt odwodnienia hydratu $Fe_2(SO_4)_3$ obserwowany jest już w temperaturze ok 120°C (rys. A12), czy obserwowany przebieg krzywej DTA dla rozpatrywanego układu $AN-Fe_2(SO_4)_3$ w przytoczonym przedziale temperatur 160-170°C, może wynikać ze współistnienia dwóch faz, ciekłej i stałej, a w dalszej kolejności już tylko ciekłej?

- 8) Interpretując wyniki analizy termicznej azotanu(V) amonu z $Zn(NO_3)_2$ Autor wnioskuje o braku możliwości tworzenia hydroksyazotanów cynków. Interpretując wyniki powołuje się na „wybrzuszenie” na krzywej DTA, które przypisuje „egzotermicznemu rozkładowi”.

Czy możliwe jest, że obserwowane zmiany na krzywej DTA nie są efektem egzotermicznym około temp. 315°C, a efektem endotermicznym w temperaturze niższej o około 5°C? Decyzja wyłącznie na podstawie rysunków prezentowanych w pracy jest trudna.

Z czego wynika wzrastająca pozostałość masy obrazowana na krzywej TG w przypadku wzrostu masowej zawartości cynku?

Czy w świetle wyników prezentowanych w pracy i w publikacjach P. Bénard, J.P. Auffrédic, D. Louër, *Thermochimica Acta*, 1994, 232, 1, 65-76 oraz G.M. Rasulić, S.B. Jovanović, L.J.S. Milanović, D.M. Petrović, S.R. Lukić, *Thermochimica Acta*, 1989, 148, 4, 311-318 możliwe jest jednak współistnienie w tych warunkach azotanu cynku i hydroksyazotanów cynku (np. $Zn_5(NO_3)_2(OH)_8 \cdot 2H_2O$)?

- 9) Na str. 99 pracy Autor stwierdza, że „Podobieństwa w procesach rozkładu mieszanin An-Mn-EDTA oraz AN-Mn-IDHA pozwalają uważać, że w obu przypadkach mechanizm rozkładu jest analogiczny. Z badań własnych wynika, że w trakcie rozkładu termicznego chelatu Mn powstaje głównie Mn_2O_3 ”. W dalszej części interpretacji wyników dyskutuje różnicę we właściwościach katalitycznych tlenków manganu w procesie rozkładu termicznego AN.

Zgodnie z dostępną wiedzą przemiana MnO_2 w Mn_2O_3 następuje w temperaturach 500-550°C. W przytaczanych przez Autora badaniach własnych, które zostały zamieszczone w publikacji Marcin Biegun, Maciej Kaniewski, Ewelina Klem-Marciniak, Józef Hoffmann, *Thermal decomposition characterization and kinetics of copper, iron, manganese and zinc chelates of ethylenediaminetetraacetic acid in air atmosphere*, *Thermochimica Acta* 716 (2022) 179307, rzeczywiście odnoszono się do temperatury 500°C, natomiast zgodnie z prezentowanymi w recenzowanej pracy wynikami, rozkład termiczny chelatów manganu następował w znacznie niższej temperaturze (do ok 320°C). Czy w takich warunkach mógł się wytworzyć Mn_2O_3 ?

- 10) Wniosek z informacją o tworzeniu Mn_2O_3 pojawia się również na str. 118, w którym Autor stwierdza, że „Zastosowanie chelatów Mn, które ulegają rozkładowi do Mn_2O_3 , powodowało zanik charakterystycznego efektu katalitycznego obserwowanego w przypadku wykorzystania soli nieorganicznych”. W tabeli 26 na stronie 101 zestawione zostały charakterystyczne dla układów azotanu(V) amonu i soli manganu albo chelatów manganu temperatury wyznaczone na podstawie wyników analiz TG-DTA. W przypadku układów z chelatami manganu wraz ze wzrostem zawartości Mn również zauważalne są przesunięcia efektów w stronę niższych temperatur lub znaczące zawężenie przedziału temperatur rozkładu termicznego, co może sugerować działanie katalityczne.

11) Na rysunkach 21, 26, 31, 36 zamieszczonych odpowiednio na stronach 93, 100, 206, 114 zaprezentowane zostały wpływy udziału masowego mikroelementów na temperatury początkowe rozkładów termicznych połączeń azotanu amonu z mikroelementami.

Na wykresach wprowadzono wizualne rozróżnienie, które nie odzwierciedla rzeczywistości istotnych różnic w danych. Wartości temperatur prezentowane są na osi rzędnych. Kolory słupków prezentują natomiast bardzo wąskie przedziały temperatury. Ponadto są to dane, które dublują się z informacjami prezentowanymi w tabelach 25-28.

W mojej opinii również wykresy prezentujące pojemność sorpcyjną względem wody w zależności od czasu, temperatury i wilgotności względnej (rys. 95 str. 172, rys. A114-A129) nie są odpowiednio informatywne. Na wykresach zamieszczone są punkty pomiarowe – 3 rodzaje w 3 kolorach oraz taka sama ilość punktów obrazujących rzutowanie punktów pomiarowych na jedną z płaszczyzn.

Wykres zamieszczony w pracy naukowej powinien być w pełni czytelny i precyzyjny. Służy to skutecznemu przekazywaniu danych i wsparciu argumentacji zawartej w pracy. Tymczasem na wspomnianych wykresach bardzo trudno jest zaobserwować wskazywane w treści pracy zależności.

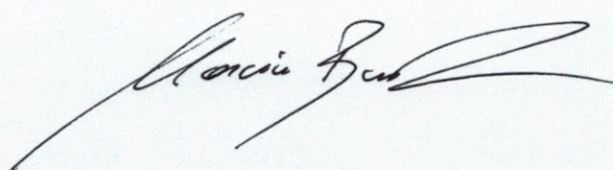
Postawiony cel pracy, przyjęty zakres badań oraz dobrane i wykonane badania i analizy potwierdzają umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej przez mgr. inż. Marcina Bieguna. Otrzymane wyniki badań, ich opracowanie i interpretacja, a także wyciągnięte wnioski potwierdzają, że rozprawa doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego i technologicznego.

Na ogólny dorobek Doktoranta składa się łącznie 15 publikacji naukowych w czasopiśmie z listy Journal Citation Report, 4 rozdziały w monografiach, 8 patentów i zgłoszeń patentowych, 23 raporty dla przedsiębiorstw, udział w 10 konferencjach naukowych. Doktorant odbył także 3 staże przemysłowe.

Stwierdzam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr. inż. Marcina Bieguna pt. „Nowe nawozy mikroelementowe na bazie azotanu amonu” spełnia warunki określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. 2023 poz. 742 z późn. zm.). Wnoszę o dopuszczenie mgr. inż. Marcina Bieguna do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Wartość użyteczna pracy jest niepodważalna. Została potwierdzona patentem P.244723 powstałym we współpracy z GA Zakłady Azotowe Kędzierzyn. Praca stanowi obszerny zbiór wyników powstałych

w efekcie realizacji cyklu badawczego składającego się z badań natury podstawowej, badań przemysłowych, badań weryfikujących właściwości otrzymanych produktów i opracowania założeń technologicznych. Zauważalnym i wartym docenienia jest zdolność i gotowość Autora do konstruktywnej i wnikliwej dyskusji nad otrzymanymi wynikami i wyciągania wniosków. Uwzględniając powyższe, uważam, że recenzowana praca doktorska zasługuje na wyróżnienie, o co wnoszę.

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Marcin Białas". The signature is fluid and cursive, with a long horizontal stroke extending to the left and a large, sweeping flourish on the right.