

prof. dr hab. inż. Zofia Lenzion-Bieluń,
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie
Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej
Katedra Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska

Recenzja

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

wykonanej pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Józefa Hoffmana
oraz promotora pomocniczego dr inż. Eweliny Klem-Marciniak
na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej
w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych
w dyscyplinie inżynieria chemiczna

Wybór tematyki pracy

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Marcina Bieguna dotyczy opracowania nowych stałych kompozycji nawozowych na bazie azotanu amonu zawierających mikroelementy takie jak Zn, Mn, Cu i Fe. Azot jest jednym z trzech podstawowych składników pokarmowych dla roślin. Stałe nawozy azotowe na bazie azotanu amonu mają wiele zalet, do których niewątpliwie można zaliczyć dwie formy azotu, w postaci jonów NH_4^+ oraz NO_3^- , które są pobierane przez rośliny. Biorąc jednak pod uwagę właściwości azotanu amonu, trzeba pamiętać o stabilności nowych kompozycji nawozowych, tak aby były one bezpieczne zarówno na etapie wytwarzania, magazynowania jak i stosowania. Każda modyfikacja nawozu na bazie azotanu amonu poprzez wprowadzanie nowych składników, nawet na bardzo niskim poziomie stężeń, może wpłynąć na zmianę właściwości fizykochemicznych, a zwłaszcza na stabilność termiczną. W nowoczesnej gospodarce rolnej szczególne znaczenie mają nawozy mineralne wzbogacone w funkcjonalne dodatki (smart fertilizers), np. inhibitory nityfikacji i ureazy - dla

ograniczenia emisji azotu do środowiska, składniki mikroelementowe - dla poprawy efektywności produkcji roślinnej, otoczki biodegradowalne - dla kontrolowanego uwalniania składników pokarmowych z nawozu oraz ograniczenia strat do środowiska. Oprócz makroelementów, dostarczanych do rośliny w formie nawozów, bardzo ważną funkcję na różnych etapach jej rozwoju odgrywają mikroelementy. Zaopatrzenie roślin w mikroelementy zależy od wielu czynników np. rodzaju, odczynu i wilgotności gleby, czy gatunku roślin. Intensywna produkcja rolna wymaga uzupełniania potrzeb roślin przez stosowanie specjalistycznych nawozów mikroelementowych lub nawozów makroelementowych wzbogaconych mikroelementami. Na rynku dostępne są płynne nawozy azotowe z mikroelementami w formie soli nieorganicznych lub chelatów. Badania nad stałymi nawozami azotowymi z mikroelementami są bardzo interesujące zarówno z punktu widzenia naukowego jak i zainteresowania ze strony bezpośrednich odbiorców.

Tematyka pracy Pana mgra inż. Marcina Bieguna dotyczy opracowania nowych stałych nawozów azotowych z mikroelementami, co pozwala stwierdzić, że jest aktualna i dobrze wpisuje się w dziedzinę nauk inżynierjno-technicznych, w dyscyplinę inżynieria chemiczna.

Cel i zakres rozprawy

Celem badawczym pracy, określonym przez Autora rozprawy, było opracowanie nowych kompozycji stałych nawozów azotowych na bazie azotanu amonu z mikroelementami. Do realizacji celu głównego Doktorant określił 10 zadań badawczych:

1. charakterystyka wybranych składników kompozycji nawozowych,
2. badanie wpływu nieorganicznych soli mikroelementowych (Zn, Cu, Mn, Fe) na termiczny rozkład azotanu(V) amonu,
3. badanie wpływu wybranych (EDTA, IDHA, DTPA, HBED, EDDHA, EDDHSA) chelatów mikroelementowych (Zn, Cu, Mn, Fe) na termiczny rozkład azotanu(V) amonu,
4. badanie wpływu dodatku dolomitu, do wybranych formułacji mikroelementowych, na termiczny rozkład kompozycji nawozowych,
5. badanie trwałości rozpuszczalnych form mikroelementowych w środowisku roztworów modelowych kompozycji nawozowych,
6. badanie stopnia schelatowania mikroelementów w modelowym środowisku nawozowym,
7. badania nad otrzymywaniem wybranych kompozycji nawozowych techniką granulacji mechanicznej – talerzowej,
8. badania nad otrzymywaniem wybranych kompozycji nawozowych metodą nanoszenia warstw mikroelementowych w aparacie fontannowym,

9. wpływ metody wytwarzania kompozycji nawozowych na właściwości otrzymywanych produktów,

10. opracowanie założeń wstępnej koncepcji technologicznej wytwarzania wybranych kompozycji nawozowych metodą nanoszenia warstw mikroelementowych w aparacie fontannowym.

Cel i zakres zaplanowanych badań został jasno i dobrze sformułowany.

Struktura i strona edytorska rozprawy

Rozprawa doktorska Pana mgr inż. Marcina Bieguna rozpoczyna się od *streszczenia* napisanego w języku polskim i angielskim. Dysertacja ma układ klasyczny w której można wyodrębnić część literaturową oraz doświadczalną. Składa się z 5 *rozdziałów, wniosków podsumowania, bibliografii, spisu rysunków i tabel, wykazu skrótów, aneksu* oraz wykazu *dorobku naukowego*. *Rozdział I* stanowi wprowadzenie do tematu rozprawy. *Rozdział II* liczy 44 strony i zawiera informacje z przeglądu literatury. Jest napisany poprawnie językowo, zawiera przejrzyste przygotowane tabele i rysunki. W *rozdziale III* Doktorant przedstawił cel i zakres pracy. Kolejny *rozdział IV*, składa się z 8 podrozdziałów, stanowi część doświadczalną, w której przedstawiono: stosowane materiały i reagenty, stosowaną aparaturę, metodykę i analitykę badawczą oraz wyniki przeprowadzonych badań. Każdy z tych podrozdziałów kończy się podsumowaniem i wnioskami, co w mojej opinii jest bardzo cenne dla czytelnika ponieważ pokazuje w sposób syntetyczny najważniejsze wyniki zawarte w rozdziale.

W *rozdziale V* dysertacji przedstawione zostały założenia koncepcji technologicznej wytwarzania nawozów azotowych z mikroelementami według opracowanej technologii. *Wnioski* z przeprowadzonych badań zostały zebrane na 3 stronach.

Cała rozprawa doktorska liczy 318 stron. Jest to bardzo obszerna praca co wynika z rozległego zakresu zaplanowanych badań. Pomimo tego, struktura pracy jest przejrzysta i spójna, dobrze koreluje z koncepcją i zakresem wykonywanych badań. Pod względem redakcyjnym rozprawa doktorska przygotowana została bardzo starannie, a występujące w pracy usterki edytorskie są nieliczne i nie umniejszają wartości pracy oraz nie wpływają na pozytywną opinię na temat poziomu naukowego recenzowanej rozprawy.

Podsumowując, zaprezentowana struktura i strona edytorska pracy w pełni odpowiada oczekiwaniom stawianym rozprawom doktorskim. Jako recenzent pozwolę sobie na krytyczną uwagę odnoszącą się do wersji papierowej dysertacji, która została przygotowana. Praca została wydrukowana jednostronnie w formacie A4, pomijając aspekt ekologiczny, który nie został uwzględniony - przy tej objętości (326 stron) powstało bardzo „ciężkie” opracowanie.

Ocena merytoryczna pracy

Tytuł rozprawy odpowiada zaprezentowanym wynikom badań. Autor, na podstawie przeglądu literaturowego przedstawił jak ważną rolę w produkcji roślinnej odgrywają nawozy mineralne, przedstawiając ich funkcję w metabolizmie roślin, ogólne uwarunkowania wpływające na przyswajanie przez roślinę makroskładników jak i mikroskładników a także jak wpływa ich niedobór lub nadmiar na rozwój rośliny. Doktorant przedstawił dane literaturowe dotyczące badań nad formą, w jakiej wprowadzane są mikroelementy do nawozów, a szczególnie stosowanymi związkami chelatującymi i ich zaletami w stosunku do innych form - chociażby soli nieorganicznych. Ponadto przedstawił dostępne na krajowym rynku nawozy mikroelementowe. W przeglądzie literaturowym skupił się na takich mikroelementach jak Fe, Zn, Mn, Cu, których rola i znaczenie w gospodarce roślinnej zostało już wystarczająco dobrze poznane. Dokonał analizy istniejącego rynku nawozów azotowych z uwzględnieniem roli azotanu amonu, przedstawiając właściwości fizykochemiczne tej soli jak i wynikające z nich warunki technologiczne, jakie muszą być przestrzegane w procesie wytwarzania nawozów na bazie tej soli. Przedstawione zostały również operacje jednostkowe oraz rozwiązania techniczne stosowane w produkcji stałych nawozów azotowych na bazie azotanu amonu.

Uwagi:

- str. 44, Autor pisze: „Zawiera ona wykaz tylko obowiązujących patentów na dzień.” - brakuje informacji o dacie przeglądu obowiązujących patentów.

Część teoretyczna pracy stanowi czytelne wprowadzenie do tematyki rozprawy doktorskiej. Forma prezentacji danych literaturowych, świadczy o dobrym zapoznaniu się Doktoranta z opisywanym problemem. Szczególnie wartościowe, są autorskie zestawienia tabelaryczne (tabela 15 na str. 47 oraz tabela 16 na str. 54) prezentujące dane literaturowe na temat badań z zakresu oceny efektu synergistycznego nawożenia azotowego z suplementacją mikroelementową roślin oraz wybranych aktualnych patentów, uwzględniających problematykę produkcji stałych nawozów azotowych na bazie azotanu (V) amonu wraz z dodatkami. Część literaturowa przedstawiona w rozprawie jest ściśle powiązana z tematem badań recenzowanej rozprawy i potwierdza słuszność postawionych celów badawczych, których realizacja wypełnia lukę w wiedzy na temat stałych nawozów azotowych mikroelementowych na bazie azotanu amonu i ich właściwości.

Część eksperymentalna dysertacji rozpoczyna się od prezentacji w formie tabelarycznej surowców i odczynników wykorzystywanych w przygotowaniu próbek kompozycji nawozowych, jak również stosowanych w analityce. Następnie prezentowane jest zestawienie wykorzystywanej aparatury na poszczególnych etapach przeprowadzonych

badania. W podrozdziale 4.3 opisane zostały stosowane metody badawcze. Oznaczenia właściwości fizykochemicznych badanych kompozycji nawozowych przeprowadzone zostały zgodnie z obowiązującymi wytycznymi i normami.

Uwagi:

- przy odwoływaniu się do normy jej opis jest zbędny,
- str. 71 Autor pisze: „*Próbki w trakcie wykonywania analizy termicznej – nieizotermicznej, poddawano również spektrometrii masowej QMS w aparacie Aëolos QMS 403 (Netzsch, Niemcy).*” - konstrukcja zdania jest nieprawidłowa.

Poza wymienionymi powyżej uwagami uważam, iż zastosowana metodyka oraz dobór metod był prawidłowy, pozwalający na osiągnięcie postawionych w pracy celów.

W podrozdziałach od 4.4 do 4.8. znajdują się wyniki przeprowadzonych badań.

Uwagi i pytania :

- str. 75 w zdaniu: „*Stanowi to kontrast z poglądami badaczy, zamieszczonymi w większości źródeł literaturowych, w których rozkład AN prezentowany jest jako proces endotermiczny.*” - brakuje odnośników literaturowych potwierdzających przedstawione stwierdzenie.
- str.75 w zadaniu: „*Końcowa temperatura rozkładu (TED), tożsama z zakończeniem obserwacji efektu masowego, wynosiła....*” - zamiast *efektu masowego* bardziej zrozumiałe byłoby napisanie „*...zmiany masy*”.
- w podrozdziale 4.4.1.2. opisana została analiza termiczna dolomitu, która została przedstawiona na rysunku A1. Na krzywej TG rozkładu dolomitu widoczne jest przegięcie, które słusznie Autor tłumaczy dwuetapowym rozkładem. Krzywa różnicowa DTG umożliwiłaby rozdzielenie nakładających się etapów i pozwoliłaby na precyzyjne wyznaczenie temperatury początkowej rozkładu i końcowej oraz zmiany masy dla poszczególnych etapów. Ta uwaga odnosi się do wszystkich prezentowanych w pracy analiz termogravimetrycznych w których widoczne są przegięcia na krzywych TG.
- opisując przebieg krzywych TG, Doktorant używa określenia „*ciągły spadek masy*” - moim zdaniem powinno być „*ubytek masy*”,
- proszę o wyjaśnienie dlaczego część rysunków np. krzywe TG-DTA-MS są umieszczone w Aneksie? Dodam, że są to rysunki omawiane w dysertacji i analiza opisywanych wyników byłaby znacznie prostsza mając obok opisu rysunek. Umieszczanie rysunków, tabel w materiałach dodatkowych jest zasadne, ale tylko gdy nie są omawiane szczegółowo, a tylko jest informacja, że takie badania zostały wykonane i stanowią one materiał pomocniczy.
- str. 88 w podrozdziale 4.4.3. *Wnioski* znajduje się błędne odniesienie się do numeru rozdziału, jest 4.5 a powinno być 4.4.

- W pracy przedstawiono wyniki badań kompozycji nawozowych z dodatkiem pojedynczych mikroelementów. Czy były prowadzone badania kompozycji nawozowych z dodatkiem kilku mikroelementów? Jeżeli nie, to czy są takie plany?

Pomimo przedstawionych powyżej uwag, uważam, że opis i dyskusja badań własnych zostały przedstawione w jasny i logiczny sposób. Autor rozprawy doktorskiej jasno określił zagadnienia naukowe, które stanowiły cel pracy, a otrzymane w niej wyniki i ich interpretacja poszerzają stan wiedzy na temat i wpływają na rozwój dyscypliny inżynieria chemiczna.

Na zakończenie chciałabym się odnieść do dorobku naukowego Doktoranta. Na dorobek naukowy, ściśle związany z tematyką rozprawy doktorskiej Autora, składa się: 6 publikacji z listy Journal of Citation Report (JCR), w tym w 1 jest pierwszym autorem, 3 monografie oraz patent. Ponadto Doktorant jest współautorem 4 raportów dla przemysłu w ramach prac wykonywanych na Wydziale, których wyniki prezentował na 5 konferencjach krajowych i 3 międzynarodowych w formie prezentacji posterowych oraz prezentacji ustnych. Na uwagę zasługuje również duża aktywność naukowa Doktoranta w pracach dodatkowych realizowanych na Wydziale efektem, czego jest współautorstwo: w 8 publikacjach z listy JCR oraz jednej z poza, monografii, 6 zgłoszeniach patentowych i 1 patencie, 19 raportach z prac realizowanych dla przemysłu. Na swoim koncie ma również 3 staże o długości od 1 miesiąca do 3 miesięcy w zakładach przemysłowych.

Wniosek końcowy

Oceniając przedstawioną do recenzji rozprawę doktorską uważam, iż mgr inż. Marcin Biegun przeprowadził oryginalne badania. Doktorant wykazał umiejętność samodzielnego planowania i wykonywania doświadczeń oraz interpretacji uzyskanych wyników.

Stwierdzam, że przedstawiona rozprawa doktorska nt. „Nowe nawozy mikroelementowe na bazie azotanu amonu” autorstwa Pana mgra inż. Marcina Bieguna, spełnia ustawowe i zwyczajowe warunki stawiane rozprawom doktorskim określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2023 r. poz. 742 z późn. zm.), dlatego też wnioskuję o dopuszczenie mgra inż. Marcina Bieguna do dalszych etapów postępowania doktorskiego.

Biorąc pod uwagę zakres oraz poziom wykonanych badań uważam, iż oceniana dysertacja wyraźnie przewyższa przeciętne wymagania stawiane rozprawom doktorskim w dyscyplinie inżynieria chemiczna co upoważnia mnie do wniesienia wniosku o wyróżnienie niniejszej pracy doktorskiej. Podstawą do wnioskowania o wyróżnienie recenzowanej dysertacji jest również fakt, że wyniki uzyskane w badaniach realizowanych w ramach przygotowania rozprawy

doktorskiej zostały opublikowane w formie 6 artykułów w czasopismach z listy JCR o sumarycznym IF = 16,47 zamieszczonych w wykazie MNiSW a łączna liczba punktów za te publikacje wynosi 590 co przekracza minimalną wartość 100 pkt, wymaganą przy wniosku o wyróżnienie, oraz 1 patentu. Ponadto praca dotyczy problematyki ważnej i bardzo aktualnej, obok istotnego aspektu poznawczego i zawartych nowości naukowych, ma znaczenie praktyczne.

Skiełun