



**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Ryszarda Grzesika  
pt. „Innowacyjne chelaty do celów nawozowych”  
promotor: dr hab. inż. Nikodem Kuźnik, prof. Pol. Śl.  
promotor pomocniczy: dr Ewa Pankalla**

**Podstawa formalna opracowania recenzji**

Podstawę formalną opracowania recenzji stanowi uchwała Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Śląskiej z dnia 11 października 2023 r. w sprawie wyznaczenia recenzenta w postępowaniu doktorskim Pana mgr inż. Ryszarda Grzesika, a także umowa o dzieło z dnia 11.07.2023 r. w sprawie wykonania recenzji przedmiotowej pracy doktorskiej. Praca doktorska jest realizowana w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych, w dyscyplinie inżynieria chemiczna.

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Ryszarda Grzesika została wykonana w Katedrze Chemii Organicznej, Bioorganicznej i Biotechnologii, Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej. Opiekę merytoryczną sprawował dr hab. inż. Nikodem Kuźnik, prof. Pol. Śl. W roli promotora pomocniczego występuje dr Ewa Pankalla. Tematyka rozprawy doktorskiej dotyczy projektowania innowacyjnych chelatów nawozowych.

Zgodnie z wymogami, w przedłożonej recenzji zawarte zostały informacje dotyczące, w części jawnej:

- a) tytułu rozprawy doktorskiej stanowiącego podstawę ubiegania się w aktualnym postępowaniu o nadanie stopnia doktora,
  - b) oceny układu rozprawy doktorskiej, w tym informacje o jej poszczególnych częściach składowych,
  - c) oceny zastosowanego piśmiennictwa w ramach rozprawy doktorskiej,
  - d) wskazania oraz oceny celu pracy kandydata,
- oraz z części niejawnej:
- e) wskazania oraz oceny zastosowanych metod badawczych,
  - f) oceny części rozprawy doktorskiej dotyczącej omówienia wyników badań,
  - g) praktycznego zastosowania uzyskanych wyników badań,
  - h) ewentualnych nieprawidłowości, które pojawiły się w ocenianej rozprawie doktorskiej,
  - i) oceny, czy rozprawa doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego,
  - j) oceny, czy rozprawa doktorska prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną kandydata w dyscyplinie albo dyscyplinach oraz umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej lub artystycznej.



Praca doktorska powstała w ramach programu Innochem, a także realizacji doktoratu wdrożeniowego we współpracy z Departamentem Rozwoju Grupy Azoty ZAK S.A.

Warto podkreślić, że zaprezentowany temat jest oryginalny i nowatorski. Innowacyjne chelaty nawozowe są opracowywane, aby poprawić efektywność i stabilność dostarczanych roślinom składników odżywczych. Nowoczesne technologie umożliwiają produkcję chelatów o zwiększonej stabilności w różnych warunkach glebowych, co pozwala na dłuższe ich utrzymanie w formie łatwo przyswajalnej dla roślin. Dodatkowo, innowacyjne chelaty mogą być opracowywane z myślą o zmniejszaniu wpływu na środowisko naturalne, na przykład poprzez zwiększenie biodostępności składników odżywczych dla roślin.

### **Przedmiot recenzji, zawartość rozprawy doktorskiej i jej cel (pkt. a-d)**

Manuskrypt ma typowy dla tego rodzaju prac układ: spis treści, wykaz stosowanych skrótów i symboli, cel rozprawy doktorskiej. Część literaturowa zawiera omówienie bieżących trendów produkcji rolnej, omówienie charakterystyki i portfolio produkcyjne Grupy Azoty ZAK S.A., rozdział poświęcony nawożeniu mikroelementami, omówienie chelatów. Ostatni rozdział części jawnej związany jest z dorobkiem Doktoranta. Po części jawnej pracy zamieszczona została część niejawna.

Przedstawiona do recenzji praca została przygotowana w języku polskim, w postaci wydruku dwustronnego A4 w oprawie twardej, o objętości całkowitej blisko 300 stron (A4). Opis uzupełniają rysunki i tabele, a także spis merytorycznie i starannie dobranych odnośników literaturowych stanowiących kompendium wiedzy dotyczące poruszanego tematu. Należy podkreślić, że Autor wykazał się bardzo dobrą umiejętnością selekcji informacji z bardzo obszernej literatury naukowej i moim zdaniem zaproponowane pozycje są w pełni wystarczające dla zrozumienia przez czytelnika istoty rozwiązań zaproponowanych w badaniach własnych.

Zarówno ilość stron rozprawy, jak i jej układ, tj. kolejność rozdziałów, proporcje między poszczególnymi rozdziałami, ich kompletność i treść, są zgodne z ogólnie przyjętymi zasadami redagowania i opracowywania rozpraw doktorskich. Tytuł przygotowanego opracowania „Innowacyjne chelaty do celów nawozowych” został sformułowany poprawnie i w pełni odzwierciedla uzyskane wyniki badań.

Rozdział 1 przedmiotowej dysertacji stanowi zwarte omówienie bieżących trendów produkcji rolnej z naciskiem na stosowanie mikroelementów i biostymulatorów oraz środków ochrony roślin. W rozdziale 2 mgr inż. Ryszard Grzesik opisał ofertę Grupy Azoty ZAK S.A. z uwzględnieniem wielotonażowej produkcji nawozów azotowych i saletrzanych. Warto pamiętać, że stanowią one najbardziej znaczący segment produkcji całej Grupy Azoty. Znane i od lat cenione firmy nawozowe (z Tarnowa, Kędzierzyna-Koźła, Polic, Puław wraz z Gdańską i Chorzową) produkują wysokiej jakości nawozy z uwzględnieniem procesów wytwórczych opartych nie na metodach fizycznych (mielenie, zgniatanie, mieszanie), ale na zachodzących procesach chemicznych. Wśród tych najbardziej znanych marek Grupy Azoty ZAK S.A. Autor wymienia nawozy stałe: Salmag®, ZAKSan®, ZakSan® 33,5, Salmag



z Borem<sup>®</sup>, Salmag z Siarką<sup>®</sup>, Salmag<sup>®</sup> 20Mg+, Miksa<sup>®</sup> oraz ciekłe: RSM<sup>®</sup>28, RSM<sup>®</sup>30, RSM<sup>®</sup>32, RSM<sup>®</sup>S, RSM<sup>®</sup>28-5. Zawierają one azotan(V) amonu, mąkę dolomitową (poprawiającą wytrzymałość mechaniczną i odporność na szoki temperaturowe), siarczan(VI) amonu, środki antyzbrylające, a ponadto w przypadku RSM<sup>®</sup> mocznik, itp. Wśród ważnych tematów jakie Autor omawia w tej części pracy jest także fakt zagrożenia rozkładem azotanu(V) amonu, które może wynikać, z dodatku związków organicznych, chlorków, podwyższonej temperatury i ciśnienia w trakcie procesów wytwórczych, obecności metali będących katalizatorami rozkładu azotanu(V) amonu. Ponadto, jak podkreśla Doktorant, wprowadzenie chelatów, np. kwasu N-(1-deoksy-D-glukitol-1-ylideno)-asparaginowego, czy N-butylo-D-glukonamidu, soli kwasu iminodibursztynowego do roztworów saletrzano-mocznikowych jest korzystne z punktu widzenia stabilności stosowanych preparatów, które także mogą pełnić funkcję biostymulatorów roślin. W rozdziale 3 znalazło się zwięzłe omówienie nawożenia mikroelementami, w tym B, Cu, Mn, Mo, Zn, Fe z uwzględnieniem form aktywnych poszczególnych pierwiastków i tych pobieranych przez rośliny (głównie do nawożenia dolistnego). Z kolei rozdział 4 dotyczy związków kompleksowych z grupy chelatów jako złożonych układów zawierających atom centralny lub jon metalu (akceptory par elektronowych) otoczonych ligandami (donor/donory par elektronowych). Mgr inż. Ryszard Grzesik przytacza przykłady struktur ligandów wraz z ich klasyfikacją. Podrozdziały 1.4.2. i 1.4.3. omawiają także trwałość kompleksów w roztworach wodnych i przykłady zastosowania chelatów m.in. w rolnictwie, medycynie, przemyśle paszowym, kosmetycznym itd. W mojej opinii podrozdział 1.4.5 jest kluczowy z punktu widzenia rozprawy i dowodzi o dokładnej analizie postawionego problemu badawczego, a także potwierdza świetne przygotowanie Autora do realizacji zagadnień badawczych będących przedmiotem ocenianej dysertacji. Omówione zostały w nim najważniejsze grupy związków mogących znaleźć zastosowanie w procesie kompleksowania mikroelementów tj. przykłady czynników kompleksujących z grupy kwasów karboksylowych (kwasy cytrynowy, szczawiowy, bursztynowy, winowy i jabłkowy), aminochelaty (glicyna, kwas glutaminowy i asparaginiowy), kwasy aminopolikarboksylowe (kwasy iminodioctowy (IDA), nitrylotrioctowy (NTA), etylenodiaminotetraoctowy (EDTA), dietylenotriaminopentaoctowy (DTPA), etylenodiamino(dihydroksyfenylooctowy) (EDDHA), di(2-hydroksybenzylo)etylenodiaminodioctowy (HBED), iminodibursztynowy (IDHA), etylenodiaminodibursztynowym (EDDS), glutaminodioctowy (GLDA) i metyloglicynodioctowy (MGDA)). Ponadto, w podrozdziale tym znalazło się zwięzłe omówienie innych czynników kompleksujących - kwasy humusowe, chelaty ligninosulfonowe, cukry proste i dwucukry, kwas glukonowy i jego pochodne, w tym te zaproponowane w trakcie realizacji projektu „Opracowanie innowacyjnego nawozu o wysokich zawartościach azotu w formie azotanu amonowego, wzbogaconego mikroelementami w postaci chelatów biologicznie ważnych metali (cynku, miedzi, manganu, molibdenu i żelaza), bazujących na nowo opracowanych ligandach chelatujących”. Omówienie zamyka podrozdział 1.4.7. związany z legislacyjnymi możliwościami stosowania chelatów do celów nawozowych. W części jawnej Doktorant zawarł także swój dorobek obejmujący wykaz oryginalnych prac naukowych (2 prace w Przemśle Chemicznym), patentów i zgłoszeń patentowych (2 patenty), a także wystąpień konferencyjnych



(2 ustnych komunikatów i 1 posteru) bezpośrednio powiązanych z realizacją doktoratu. Dorobek Kandydata obejmuje także pozycje niezwiązane bezpośrednio z pracą doktorską. Należy wyraźnie podkreślić, że z powodu konieczności zachowania poufności danych, Autor nie mógł opublikować uzyskanych wyników, co skutkowało ograniczoną liczbą publikacji i wystąpień konferencyjnych. Niemniej jednak nie wpływa to na znaczenie osiągnięcia, a nawet nie powinno stanowić podstawy oceny.

W mojej opinii, jawna część pracy względu na jej wysoki poziom merytoryczny oraz obszerny zakres w istotny sposób poszerza obecną wiedzę w obszarze nauk inżynieryjno-technicznych. Co prawda pewien niedosyt budzi fakt, że Autor nie pokusił się o zacytowanie aktualnych danych związanych z poszczególnymi czynnikami kompleksującymi tj. uwzględniającymi stałe protonacji, jak również stałe trwałości kompleksów z wytypowanymi jonami metali. Ciekawe byłoby również podejście wskazujące opinię Autora, czy kwestia biodegradacji czynników kompleksujących będzie na tyle istotna by konkurować z przesłankami ekonomicznymi.

Rozdział „Cel rozprawy doktorskiej” to wskazanie na główne kierunki badań w wyniku wdrożenia których znacząco zostanie rozszerzone portfolio produkcyjne Grupy Azoty ZAK S.A. m.in. o nawozy specjalistyczne RSM<sup>®</sup> z zawartością mikroskładników w formie schelatowanej, a ponadto możliwości wzbogacenia nawozów stałych o mikroelementy w formach schelatowanych. W obu przypadkach jako nawóz referencyjny dla próbek stałych wytypowano Salmag<sup>®</sup> produkowany w Grupie Azoty ZAK S.A. Badania prowadzono w kierunku opracowania grup innowacyjnych chelatów lub kompleksów uwzględniających korzystne warunki otrzymywania oraz stabilne zachowanie się wytworzonych chelatów w matrycy nawozu; wytypowanie 6 potencjalnych, łatwo dostępnych i prostych w zastosowaniu czynników kompleksujących oraz opracowanie warunków syntezy 4 cząsteczek o znaczeniu nawozowym oraz tworzenia kompleksów z w/w cząsteczkami techniką *one pot*.

Cele szczegółowe związane były z: wytypowaniem potencjalnych związków do badań wiązania jonów metali, syntezą chelatów podstawowych, syntezą ligandów i otrzymaniem chelatów złożonych, optymalizacją procesu syntezy i przeniesieniem jej na większą skalę z jednoczesnym wytypowaniem związków do dalszych badań, aplikacją opracowanych dodatków do matryc nawozów ciekłych i stałych. Ponadto, celem pracy było także przedstawienie rekomendacji działań zmierzających do oceny badań fitotronowych wytypowanych chelatów i porównanie ich z analogicznymi solami nieorganicznymi. Dla produktu wytworzonego w większej skali przedstawiono również założenia projektowe do instalacji pilotowej. Razem wytworzono 15 produktów ciekłych oraz 15 produktów stałych. Moim zdaniem cel pracy i cele dodatkowe, jakie postawił sobie Autor, są nie tylko bardzo ambitne i wymagające dużej znajomości szerokiego spektrum zagadnień i umiejętności, ale przede wszystkim mają duże znaczenie praktyczne.

Oceniając stronę formalną rozprawy doktorskiej mgr inż. Ryszarda Grzesika należy stwierdzić, że odpowiada ona przyjętym standardom. Jak w każdym tekście czytelnik może znaleźć pewne usterki (literówki, znaki interpunkcyjne, potknięcia stylistyczne, czy mało precyzyjne sformułowania.



Przytaczam je tylko z uwagi na zasadę, np. „w pewnych przypadkach”, „w pewnych konformacjach”, „w pewnych połączeniach”, „porównano właściwości chelatujące te metale” itp.). Zdarzają się błędne zapisy nomenklaturowe (azotan (V) amonu, metal a nie jon metalu, ligandy monodentyczne, bidentyczne zamiast monodentne, bidentne, stosowanie wymienne małych i dużych liter w nazwach związków itd.), używanie żargonu (chemikalia, chelatory). Sformułowanie tytułu podrozdziałów 1.4.5.1. i 1.4.5.2. jest także błędne – nie przedstawiono w nim przecież chelatów kwasów karboksylowych, a czynniki kompleksujące.

(...)

Przedstawioną do recenzji pracę doktorską oceniam bardzo wysoko, szczególnie ze względu na aktualność tematyki i nowość badawczą, złożony charakter przeprowadzonych syntez i staranność ich przeprowadzenia, wykorzystanie najnowocześniejszych technik badawczych do oceny efektywności zaproponowanych rozwiązań, a także użyteczny charakter pracy. Cel pracy został z dużym sukcesem osiągnięty poprzez realizację kompleksowego i obszernego programu badań. Autor wykazał się bardzo dobrą znajomością tematyki, co przejawia się w obranym zakresie prac badawczych, cytowanej literaturze i przedstawionych wnioskach. Pragnę podkreślić, że niniejsza rozprawa doktorska jest nie tylko źródłem cennych informacji, ale także inspiracją na przyszłość do dalszych prac badawczych w Grupie Azoty ZAP S.A i stanowi istotny wkład dla przetwórstwa nawozów mikroelementowych na bazie nowoczesnych czynników kompleksujących, rozszerza wiedzę i stwarza możliwości aplikacji przemysłowej dla tego związków.

### **Wniosek końcowy**

Podsumowując ocenę stwierdzam, że rozprawa doktorska Pana mgr inż. Ryszarda Grzesika spełnia warunki stawiane rozprawom doktorskim, określone w art. 187 Ustawy z dn. 20.07.2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. Ust. 2020 poz. 85 z późn. zm.) tzn. stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, a Kandydat wykazuje się bardzo dobrą wiedzą teoretyczną i praktyczną w dziedzinie nauk inżynierijno-technicznych w dyscyplinie naukowej inżynieria chemiczna oraz ma umiejętność samodzielnego prowadzenia prac naukowych. Zwracam się zatem z wnioskiem o przyjęcie rozprawy doktorskiej przez Wysoką Radę Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Śląskiej i dopuszczenie Pana mgr inż. Ryszarda Grzesika do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Lublin, 20.12.2023 r.

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

