



Warszawa, dn. 21.10.2024.

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Jadwigi Grzeszczak,

z tytułu:

„Utlenianie alfa-pinenu na katalizatorach heterogenicznych”

Promotor: prof. dr hab. inż. Agnieszka Wróblewska

Recenzję sporządziłem na podstawie przepisów dotyczących postępowania w przewodzie doktorskim, a w szczególności art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2018 r. poz. 1668, Dz. U. z 2022 r. poz. 574 z późniejszymi zmianami), a także Rozporządzenia Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 19 stycznia 2018 r. w sprawie szczegółowego trybu przeprowadzania czynności w przewodach doktorskich, w postępowaniu habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora i komunikatów innych powiązanych organów.

Do zrecenzowania przedstawiono mi rozprawę doktorską mgr inż. Jadwigi Marii Grzeszczak pt. „Utlenianie alfa-pinenu na katalizatorach heterogenicznych”.

Promotorem pracy jest Pani prof. dr hab. inż. Agnieszka Wróblewska

1. Wstęp

Krystaliczne materiały porowate są przedmiotem wielu badań ze względu na ich szerokie zastosowanie w katalizie oraz adsorpcji. Materiały te posiadają szereg właściwości, które powodują zwiększenie selektywności lub szybkości wybranych reakcji lub wydzielanie wybranego składnika z mieszaniny gazów lub cieczy. Na właściwości materiałów porowatych najistotniejszy wpływ mają wielkość i rodzaj porów, stężenie i charakter centrów aktywnych a także odporność termiczna i chemiczna. Najczęściej stosowanymi materiałami porowatymi są: zeolity (ZSM-5 i Zeolity A, X, Y), uporządkowane krzemionkowe materiały porowate typu MCM i SBA oraz związki metaloorganiczne typu MOF. Materiały te mogą być zastosowane jako katalizatory w wielu reakcjach chemicznych w tym przetwarzania związków organicznych. Przykładem takiej reakcji jest utlenianie α -pinenu, w której w zależności od zastosowanego katalizatora otrzymuje się różne produkty.

Terpeny, których przedstawicielem jest α -pinen, mogą być odnawialnym źródłem związków organicznych, które obecnie są otrzymywane na drodze syntezy chemicznej z surowców pochodzących z ropy naftowej. Biologiczna aktywność terpenów sprawia, że

znalazły one zastosowanie w medycynie i kosmetyce. Również pochodne terpenów, otrzymane na drodze modyfikacji ich struktur lub utlenienia, znajdują zastosowanie jako związki biologicznie czynne, stosowane w nowoczesnych terapiach lub są wykorzystywane w preparatach kosmetycznych. Jednym ze sposobów przetwarzania terpenów (w tym α -pinenu) jest reakcja utlenienia, która przebiega w obecności odpowiednio dobranego katalizatora heterogenicznego, a źródłem tlenu może być perhydrol lub tlen w fazie gazowej. Oczekiwany produktami reakcji są tlenek α -pinenu, werbenol i werbenon.

2. Ocena rozprawy doktorskiej

W swojej pracy naukowej Doktorantka podjęła tematykę związaną z wykorzystaniem surowców pochodzenia naturalnego w przemyśle farmaceutycznym i kosmetycznym. Surowce te często poddaje się obróbce chemicznej w celu uzyskania bardziej wartościowych substancji. Tego typu prace badawcze są szeroko prowadzone na całym świecie, a przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska doskonale mieści się w tym temacie. Doktorantka skupiła się na reakcji utlenienia jednego z terpenów - α -pinenu metodami katalitycznymi. Jest to jeden z najszerzej wykorzystywanych monoterpenów a prace w tej dziedzinie są szeroko cytowane i publikowane. Z tego powodu podjętą tematykę uważam za ważną, aktualną oraz o wysokim potencjale aplikacyjnym wpisującą się w aktualne trendy badawcze oraz technologiczne.

Podstawą rozprawy jest 5 publikacji naukowych indeksowanych w JCR o łącznym IF=22,848 i sumarycznej liczbie punktów MNiSW 620. Wszystkie publikacje stanowiące osiągnięcie naukowe zostały napisane przy współudziale innych autorów, dlatego komplementarną częścią rozprawy doktorskiej są oświadczenia Doktorantki i członków zespołu o wkładzie ich pracy. We wszystkich pracach Doktorantka brała udział w tworzeniu koncepcji badań i metodologii ich prowadzenia oraz wykonywała pomiary laboratoryjne. W czterech z pięciu publikacji udział Doktorantki w ich przygotowaniu przekraczał lub był równy 50%. Pracując w zespole jest to całkowicie naturalny stan rzeczy, a na szczególne uznanie zasługuje zwiększający się udział Doktorantki w autorstwie kolejnych artykułów, co niewątpliwie związane jest z rozwojem naukowym Doktorantki.

W przedstawionej rozprawie mgr inż. Jadwiga Grzeszczak jasno określiła cel i zakres prowadzonych prac badawczych. Głównym celem pracy było zbadanie aktywności katalitycznej materiałów porowatych w bezrozpuszczalnikowym procesie utleniania alfa-pinenu tlenem cząsteczkowym. W swoich badaniach Doktorantka zastosowała następujące materiały porowate: syntetyczne zeolity TS-1 o różnej zawartości tytanu, zeolity ZSM-5 o różnej zawartości glinu, materiały węglowe otrzymane w procesie pirolizy szyszek sosny zwyczajnej oraz klinoptylolity o różnej wielkości cząstek. Właściwości fizykochemiczne otrzymanych materiałów porowatych zostały scharakteryzowane za pomocą zaawansowanych metod instrumentalnych: XRD, FTIR, UV-Vis, SEM, ED-XRF, EDX, XPS a wyniki tych badań zostały opublikowane w artykułach w czasopiśmie z listy JCR.

Doktorantka przeprowadziła badania utleniania α -pinenu wyznaczając zależność stopnia przemiany i selektywności α -pinenu do tlenku α -pinenu, werbenolu i werbenonu od temperatury, czasu trwania reakcji i ilości oraz rodzaju katalizatora. Na podstawie tych

wyników przygotowano cykl publikacji. Ważną cechą proponowanej metody utleniania jest to, że nie wymaga ona stosowania rozpuszczalnika, co obniża koszty rozdziału mieszaniny poreakcyjnej na czyste składniki, oraz eliminuje koszty związane z odzyskiem i regeneracją rozpuszczalnika. Ponadto, czynnikiem utleniającym jest tlen cząsteczkowy a nie jest wodny roztwór nadtlenu wodoru, dlatego podczas reakcji nie obserwowano drugiej fazy (wodnej) w mieszaninie poreakcyjnej, co korzystnie wpływa na proces oznaczania i wyodrębniania produktów. W pierwszej części prac badawczych określono wpływ zawartości tytanu w masie katalizatora TS-1 na jego aktywność. W tym celu przygotowano serię katalizatorów typu TS-1_1 do TS-1_4 o różnej zawartości tytanu. Katalizatory otrzymano metodą opisaną przez Taramasso. Stwierdzono, że najbardziej aktywny był katalizator TS-1_2 o zawartości tytanu wynoszącej 5,42% wag. Bardzo ciekawym rezultatem badań jest wpływ temperatury na selektywność procesu utlenienia, szczególnie w zakresie temperatur 85-100 °C. W temperaturze 85 °C Doktorantka uzyskała wysoką selektywność do tlenku α -pinenu, ale już w temperaturze tylko o 10 °C wyższej selektywność ta jest prawie pięciokrotnie niższa, przy o połowę wyższym stopniu przemiany W tych warunkach (temperatura 95 °C) selektywności α -pinenu do werbenolu i werbenonu nie są dużo wyższe niż przy zastosowaniu temperatury 85 °C. Efekt ten wyraźnie wskazuje na znaczące przyspieszenie innych reakcji, o których warto wspomnieć. Podobny efekt można zaobserwować analizując wpływ czasu przebywania na skład otrzymanej mieszaniny poreakcyjnej prowadząc reakcję 6 lub 48 h. Bardzo istotnym elementem tej pracy jest wyznaczenie energii aktywacji reakcji utleniania α -pinenu i wyznaczenie równania kinetycznego, w którym nie do końca wyjaśniony jest wyraz oznaczony jako „ $f(\text{concentration})^{0.5}$ ”.

Bardzo ciekawą częścią pracy jest ta, w której badana była aktywność zeolitu ZSM-5 o różnej zawartości glinu. Skład zastosowanych zeolitów potwierdzono wieloma metodami instrumentalnymi. Doktorantka wykazała wpływ zawartości glinu, temperatury i czasu reakcji na reakcję utleniania α -pinenu. Bardzo ciekawym efektem stosowania zeolitu ZSM-5 jest bardzo niska konwersja i brak selektywności do tlenku α -pinenu w pierwszych trzech godzinach prowadzenia procesu w temperaturze 100 °C w obecności zeolitu ZSM-5_3. Oczekiwane produkty pojawiły się dopiero po 4 godzinach reakcji. Wskazywać to może na zmianę mechanizmu reakcji lub aktywacji katalizatora w początkowej fazie reakcji, co warto szerzej omówić. Dużym sukcesem jest uzyskanie konwersji α -pinenu na poziomie 92% przy wysokiej selektywności do verbenonu.

Istotną częścią pracy są badania utleniania α -pinenu przeprowadzone na wysokopowierzchniowych węglach aktywnych. Wykazano, że najbardziej aktywnym materiałem w procesie utleniania był węgiel aktywny o nazwie katalizator PC_850, którego powierzchnia właściwa mierzona metodą BET wynosiła 937 m²/g. Doktorantka wykazała, że obecność grup funkcyjnych na powierzchni węgla aktywnego, takich jak grupa karbonylowa, karboksylowa czy enolowa oraz czas prowadzenia reakcji wpływają na kierunek utleniania α -pinenu. Doktorantka stwierdziła, że wydłużenie czasu reakcji do 24 h powoduje znaczący wzrost konwersji α -pinenu (do blisko 100%) oraz selektywności do werbenonu 42,7%, przy selektywności do tlenku α -pinenu na poziomie 0,2%. Może to sugerować, że tlenek α -pinenu jest produktem pośrednim lub jego tworzenie jest ograniczone. Z tego punktu widzenia określenie przez Doktorantkę optymalnych warunków otrzymywania tlenku α -pinenu jest

istotnym osiągnięciem. Doktorantka opisała także rolę grup enolowych i karboksylowych znajdujących się na powierzchni węgla aktywnych. Na tym etapie badań można już pokusić się o zaproponowanie mechanizmu reakcji utleniania α -pinenu na badanych katalizatorach.

Badania wpływu naturalnych glinokrzemianów w procesie utleniania α -pinenu przeprowadzono stosując klinoptylolity o różnej wielkości cząstek, które scharakteryzowano metodami BET, EDXRF, UV-Vis i FTiR. Na podstawie badań aktywności Doktorantka stwierdziła, że stosowane klinoptylolity są bardzo aktywne w reakcji utlenianiu alfa-pinenu. Dużą zaletą stosowania klinoptylolitu jest to, że można go użyć w mniejszej ilości i przy krótszym czasie reakcji w porównaniu do katalizatorów wcześniej opisywanych. Biorąc pod uwagę selektywność przemiany α -pinenu do tlenku α -pinenu, przy zastosowaniu klinoptylolitu selektywności tego związku wynosiła ok. 30 mol%, przy konwersji α -pinenu ok. 30%. Doktorantka powiązała aktywność katalizatora z obecnością grup $\equiv\text{Si-OH}$ i $\equiv\text{Al-OH}$, stwierdzając, że są to centra aktywne katalizatora i że mogą być zatrutowane obecnością wapnia lub potasu. W tym miejscu warto dodać jaka cecha wspomnianych grup funkcyjnych jest decydująca o aktywności katalitycznej klinoptylolitu i jakie zmiany powoduje obecność metali alkalicznych. Doktorantka stwierdziła, że największą ilość mezoporów posiada katalizator clin_4, w którego obecności uzyskano najwyższą selektywność przemiany α -pinenu do tlenku α -pinenu. Może to sugerować, że pory o tej wielkości są przyczyną wyższej aktywności zeolitu clin_4 i że proces utleniania zachodzi głównie w nich. Wniosek ten jest odmienny od tego, który wyciągnięto na podstawie pomiarów przeprowadzonych z użyciem węgla aktywnych, gdzie decydujące znaczenie miały mikropory.

W ostatnim etapie pracy przeprowadzono badania aktywności antyoksydacyjnej ekstraktów etanolowych lub olejków eterycznych uzyskanych z roślin zawierających pinen. Ekstrakcja ta została już opisana w literaturze, jednak zazwyczaj stosowano różne metody produkcji ekstraktów, dlatego też bardzo trudno jest porównywać wyniki uzyskane w różnych ośrodkach. Badania prowadzone przez Doktorantkę miały na celu stworzenie naukowych podstaw do określenia znaczenia i właściwościach antyoksydacyjnych ekstraktów zawierających α -pinen i mogą stanowić punkt wyjścia do opracowania preparatów kosmetycznych o wysokiej aktywności antyoksydacyjnej. Emulsje uzyskane przez Doktorantkę zawierające ekstrakty posiadały silne właściwości antyoksydacyjne i przeciwdrobnoustrojowe. Wskazuje to na możliwość zastosowania α -pinenu i jego pochodnych jako składników kosmetyków zapobiegających starzeniu się skóry.

Podsumowując, stwierdzam, że mgr inż. Jadwiga Grzeszczak w ramach pracy doktorskiej zajmowała się bardzo ciekawą i ważną tematyką wymagającą wiedzy z wielu dziedzin. Uzyskane przez Doktorantkę wyniki są spójne, co wskazuje na dobrze opanowaną umiejętność pracy w laboratorium, planowania badań i systematyczność, które są niezbędne w pracy naukowej. Doktorantka przedstawiła Rozprawę Doktorską w formie cyklu publikacji zawierającą wyraźne elementy nowości naukowej. Wykorzystała w swych eksperymentach bardzo szeroki wachlarz metod analitycznych i instrumentalnych, w celu określania składu produktów reakcji oraz składu i struktury używanych katalizatorów.

Pod względem edytorskim praca przygotowana jest bardzo starannie. Rysunki są czytelne, odpowiednio podpisane i dobrze ilustrują omawiane zależności. W pracy tylko w kilku miejscach można mieć zastrzeżenia do strony redakcyjnej:

- na str 30 rysunek 8 przedstawiający stosowaną aparaturę powinien być większy lub uzupełniony schematem
- na str 33 jest stwierdzenie: „Analizując widma UV-Vis zeolitów ZSM-5 potwierdzono obecność atomów glinu w strukturze tych materiałów”, co jest oczywiste i wynika ze składu badanego materiału
- na str 36 jest stwierdzenie: „Najwyższą aktywność clin_4 potwierdziły badania FTIR, EDXRF oraz rozkład wielkości porów”. Aktywność katalizatorów określa się na podstawie pomiarów szybkości reakcji a nie rozkładu wielkości porów katalizatora. Wszystkie powyższe uwagi mają charakter formalny i nie umniejszają wartości rozprawy, którą oceniam pozytywnie.

Na koniec chciałbym podsumować dorobek naukowy Doktorantki. Jest on obszerny zawiera 9 publikacji naukowych z listy JCR z czego pięć wybrała jako osiągnięcie naukowe, była uczestnikiem 30 wystąpień konferencyjnych w formie plakatu lub wykładu oraz brała czynny udział w popularyzacji nauki i prowadzeniu zajęć dydaktycznych. Jej prace zostały zacytowane 72 razy a indeks Hirscha według bazy Skopus wynosi 5. Doktorantka jest też współautorem 12 patentów i 11 zgłoszeń patentowych.

Stwierdzam zatem, że praca doktorska Pani mgr inż. Jadwigi Grzeszczak, obejmująca autoreferat oraz załączone publikacje (z określonym udziałem Doktorantki), zatytułowana „Utlennianie alfa-pinenu na katalizatorach heterogenicznych” spełnia wszelkie wymagania stawiane pracom doktorskim, określonym art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2018 r. poz. 1668, Dz. U. z 2022 r. poz. 574 z późniejszymi zmianami). Praca spełnia wymogi prac realizowanych w ramach dziedziny nauk inżynieryjno-technicznych w dyscyplinie naukowej inżynieria chemiczna. W związku z tym pozytywnym wnioskiem końcowym, wnoszę o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Wnoszę też o wyróżnienie Rozprawy Doktorskiej.

Michał Miśka