



**Wydział Inżynierii Materiałowej**  
85-064 Bydgoszcz ul. Chodkiewicza 30, tel.52 341-93-31,  
e-mail : [insttech@ukw.edu.pl](mailto:insttech@ukw.edu.pl)  
UNIwersytet KAZIMIERZA WIELKIEGO W BYDGOSZCZY

Bydgoszcz, dn. 29.09.2024r.

**Recenzja**  
**Pracy doktorskiej mgr inż. Jadwigi Grzeszczak**  
**pt. „Utlenianie alfa-pinenu na katalizatorach heterogenicznych”**

**Podstawa opracowania recenzji**

Recenzja została opracowana na podstawie pisma Przewodniczącej Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego prof. dr hab. inż. Zofii Lendzion-Bieluń, z dnia 04 września 2024 r.

**Przedmiot recenzji**

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Jadwigi Grzeszczak powstała w Katedrze Inżynierii Materiałów Katalitycznych i Sorpcyjnych Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego, pod kierunkiem naukowym Pani prof. dr hab. inż. Agnieszki Wróblewskiej. Należy podkreślić, że tematyka ocenianej rozprawy doktorskiej doskonale wpisuje się w specjalność naukową Pani Promotor i badań prowadzonych pod Jej kierunkiem. Wiedzę i doświadczenie badawcze Pani Promotor Doktorantka w pełni i umiejętnie wykorzystała, prezentując rozprawę będącą doskonałym studium badań nad wykorzystaniem katalizatorów heterogenicznych w procesie utleniania alfa-pinenu.

Podstawę rozprawy doktorskiej stanowi 5 oryginalnych publikacji w czasopismach indeksowanych w bazie JCR, ale jednocześnie doktorantka przygotowała dosyć obszerny (47-stronicowy) przewodnik po publikacjach stanowiących osiągnięcie naukowe, zawierający bardzo dobrze napisany komentarz zatytułowany *Autoreferat stanowiący rozprawę doktorską*, będący wprowadzeniem do tematu.

Przedstawione badania naukowe zrealizowane w ramach pracy doktorskiej skierowane są na poszukiwanie nowych substancji i opracowanie technologii i obejmują bardzo ważny fragment współczesnej syntezy organicznej. Stanowią one przedmiot zainteresowania nie tylko nauki akademickiej, ale również przemysłu. Wyniki przeprowadzonych badań otwierają perspektywy praktycznego zastosowania różnych katalizatorów w bezrozpuszczalnikowym procesie utleniania alfa-pinenu jak i ekstraktów zawierających ten związek, które charakteryzują się dużą aktywnością przeciwutleniającą. Zaproponowane przez doktorantkę metody przekształcania alfa-pinenu z zastosowaniem tzw. „zielonych katalizatorów” w kierunku otrzymania cennych związków jest przykładem procesów przyjaznych dla środowiska z możliwością wykorzystania odnawialnych źródeł alfa-pinenu. Jest to bardzo



ciekawe zagadnienie zarówno z punktu widzenia naukowego jak i praktycznego. Stawia szereg problemów badawczych wymagających rozwiązania, a otrzymane wyniki badań poparte szczegółową ich analizą mogą stanowić przewodnik dla innych pragnących podjąć się podobnego tematu. W związku z tym, że rozwój technologii przyjaznych dla środowiska to klucz do osiągnięcia celów związanych z ochroną tego środowiska na pewno można stwierdzić, że tematyka recenzowanej dysertacji jest aktualna i pozwala mi na pozytywną ocenę ważności tematyki badawczej.

### **Układ i treść rozprawy**

Rozprawa doktorska ma formę opracowania, którego podstawę stanowi pięć spójnych tematycznie publikacji uzupełnionych autoreferatem. Całość pracy obejmuje autoreferat, który składa się z następujących zasadniczych rozdziałów: wstęp, cel pracy, omówienie wyników badań, wnioski, literatura. Do pracy dołączone zostały kopie opublikowanych artykułów wchodzących w skład cyklu publikacji oraz pisemne oświadczenia współautorów publikacji naukowych stanowiących rozprawę doktorską. Wstęp poprzedzony został spisem treści, streszczeniem oraz wykazem tzw. pozostałego dorobku naukowego.

Układ opracowania jest zwarty, zrozumiały a jednocześnie typowy dla prac doktorskich opracowywanych w oparciu o cykl publikacji. Moją uwagę zwraca wyróżniające opracowanie rozprawy pod względem edytorskim. Całość jest starannie napisana z użyciem właściwej terminologii. Cechuje ją przejrzystość wynikająca z właściwie przyjętej koncepcji przygotowania rozprawy. Przedstawione rysunki są czytelne i nie stanowią problemów podczas analiz. Z dużym uznaniem dla Autorki pragnę zauważyć, iż nie dostrzegłam poważnych błędów stylistycznych, czy uchybień edytorskich.

Oryginalne prace badawcze, które stanowią podstawę rozprawy doktorskiej zostały poddane opinii przez niezależnych recenzentów, dlatego moja ocena w znaczącej mierze skupi się na autoreferacie. Ta część pracy jest autorskim opracowaniem Doktorantki. Pozwala na zapoznanie się z Jej wiedzą, dojrzałością i doświadczeniem naukowym zarówno pod względem warsztatowym, jak i w warstwie interpretacyjnej.

Część teoretyczną autoreferatu rozpoczyna wstęp, w zdecydowanej większości oparty na studium literaturowym. Autorka rozpoczęła swoje rozważania od charakterystyki grupy biologicznie aktywnych związków chemicznych, do których należą terpeny. Omówiła zagadnienia związane z możliwością ich pozyskiwania oraz roli, jaką odgrywają w kosmetyce i medycynie. W głównej mierze skupiła się na ważnym składniku terpentyny otrzymywanej z żywicy drzew iglastych jakim jest alfa-pinen. Jest on jednym z najbardziej rozpowszechnionych występujących w przyrodzie terpenów. Związek ten należy do grupy monoterpenów bicyklicznych. Naturalnym źródłem jego pochodzenia są zioła, drzewa oraz owoce. Alfa-pinen obficie występuje w drzewach iglastych, takich jak: sosna, jałowiec, jodła oraz świerk. Jego zawartość w terpentynie sosnowej mieści się w zakresie 20-95%. Istotne jest, że alfa-pinen może być pozyskiwany również z biomasy, którą stanowi odpadowa terpentyna otrzymywana w procesie przerobu drewna na papier. Jedną z ważniejszych części przeglądu literaturowego stanowi omówienie procesu utleniania alfa-pinenu, które wiąże się bezpośrednio z częścią eksperymentalną pracy. Doktorantka w oparciu o obszerny przegląd literaturowy zawarła w opisie szereg istotnych informacji, dotyczących badań nad tym procesem, skupiając się na próbach doboru odpowiednich katalizatorów, utleniaczy oraz ustalenia optymalnych



warunków reakcji. Opracowanie efektywnej metody utleniania alfa-pinenu jest ważnym zagadnieniem, ponieważ prowadzi do otrzymania bardzo cennych związków, szczególnie przydatnych dla przemysłu perfumeryjno-kosmetycznego i dla medycyny.

Doktorantka zdecydowanie dużo miejsca poświęciła charakterystyce katalizatorów utleniania alfa-pinenu, omawiając nowe kierunki ich produkcji i modyfikacji oraz rozwiązania dotyczące technologii ich otrzymywania. Za bardzo interesujące uważam fragmenty autoreferatu, w których Autorka omawia różne metody utleniania alfa-pinenu, dobór parametrów procesu, ich wpływ na jego wydajność oraz rodzaj otrzymanych produktów. Z pewnością dokładna analiza wszystkich czynników mających wpływ na efektywność procesu utleniania była pomocna Doktorantce w opracowaniu planu badawczego i koncepcji prac doświadczalnych. Wyszczególnione we *Wstępie* zagadnienia Autorka zaprezentowała w sposób stosunkowo oszczędny, ale wystarczający dla nakreślenia istoty podjętego tematu badawczego. Podczas ich opracowywania wykorzystwała aktualną i prawidłowo dobraną literaturę. Jestem zdania, że zawarte dane stanowią interesujące wprowadzenie w tematykę rozprawy, a jednocześnie pozwoliły na prawidłowe sformułowanie celu pracy.

### **Merytoryczna ocena rozprawy**

Doktorantka nakreśliła nadrzędny cel realizowanych prac badawczych w ramach doktoratu, który dotyczył zbadania aktywności katalitycznej materiałów porowatych w bezrozpuszczalnikowym procesie utleniania alfa-pinenu tlenem cząsteczkowym. Badania polegały jakościowym i ilościowym określeniu produktów utleniania alfa-pinenu. Szczególną uwagę Autorka zwróciła na dopracowanie warunków prowadzenia procesu utleniania takich jak temperatura, rodzaj i ilość katalizatora oraz czas reakcji, które mają wpływa na wydajność otrzymywania produktów tego procesu: tlenku alfa-pinenu, werbenolu oraz werbenonu. Autorka obok badania warunków procesu utleniania i czynników wpływających na jego efektywność, postawiła sobie za cel również zbadanie aktywności przeciwutleniającej ekstraktów etanolowych otrzymanych z roślin zawierających alfa-pinen oraz przygotowała emulsje z tymi ekstraktami.

Prace badawcze Doktorantka rozpoczęła od zaprojektowania aparatury wykorzystywanej w procesie utleniania alfa-pinenu z wykorzystaniem katalizatorów heterogenicznych. Jako katalizatory do badań procesu utleniania wykorzystwała: syntetyczne zeolity TS-1 o różnej zawartości tytanu, syntetyczne zeolity ZSM-5 o różnej zawartości glinu, katalizatory węglowe otrzymane z szyszek sosny zwyczajnej, zeolity pochodzenia naturalnego (klinoptylolity) o różnej wielkości cząstek.

Autorka otrzymała grupę katalizatorów TS-1 o różnej zawartości tytanu z wykorzystaniem metody hydrotermalnej, stosując ortokrzemiantetraetylu jako źródło krzemu, wodorotlenku tetrapropyloamoniowego jako templantu oraz ortotytanianu tetrabutylu jako źródło tytanu. Pani mgr inż. Jadwiga Grzeszczak zaprojektowała kilka syntez katalizatorów z grupy TS1, podczas których zmieniała stosunek molowy krzemu i tytanu od 10:1 do 40:1. W efekcie otrzymała cztery katalizatory, które poddała następującym badaniom: XRF, XRD, SEM, wyznaczyła energię aktywacji, zbadła zawartość tytanu z wykorzystaniem metody EDXRF.

Podczas dalszych badań zbadła aktywność katalityczną otrzymanych materiałów i ich wpływ na konwersję alfa-pinenu oraz selektywność otrzymanych produktów. Obszerny



materiał badawczy zaowocował dużą ilością rezultatów, z których najważniejsze związane są ze stwierdzeniem, że zarówno zbyt duża zawartość tytanu (9,2%wag.) jak i zbyt mała (poniżej 5,42%wag.) zmniejsza aktywność katalityczną zeolitu TS1. Wytypowany katalizator został zastosowany w kolejnych etapach prac, podczas których Doktorantka badała wpływ temperatury, czas reakcji oraz ilość katalizatora na konwersję alfa-pinenu i selektywność głównych produktów. Przeprowadzenie analizy jakościowej z wykorzystaniem GC i GC-MS wykazało, że główne produkty otrzymane z zastosowaniem katalizatorów TS-1 to tlenek alfa-pinenu, werbenon i werbenol. Dodatkowo, w nieco mniejszych ilościach, powstały: aldehyd kamfoleinowy, pinakarweol, myrtenal, myrtenol, karweol, karwon oraz pinanediol. Wyniki badań zostały zaprezentowane przez Autorkę w artykule pt.: *The Studies on  $\alpha$ -Pinene Oxidation over the TS-1. The Influence of the Temperature, Reaction Time, Titanium and Catalyst Content*, opublikowanym w czasopiśmie **Materials**.

Kolejny etap badań polegał na zastosowaniu komercyjnych katalizatorów ZSM-5, będących prekursorami zeolitów TS-1. Do zastosowania utleniania alfa-pinenu z wykorzystaniem metody bezrozpuszczalnikowej wytypowano trzy zeolity ZSM-5 różniące się zawartością glinu. Doktorantka poddała je analizie jakościowej i strukturalnej stosując metodę FTIR, EDXRF, XRD, SEM. Określiła również stabilność termiczną stosowanych materiałów za pomocą metody DTG-TG. Prowadząc badania procesu utleniania alfa-pinenu na katalizatorach ZSM-5 określiła jego optymalne warunki wskazując temperaturę, ilość i rodzaj katalizatora oraz czas trwania reakcji. Stwierdziła, że najkorzystniej jest prowadzić utlenianie w obecności 0,05%wag. katalizatora ZSM-5 o zawartości glinu wynoszącej 0,59%wag., w temperaturze 95°C w czasie 6 godzin. Szczegółowy opis badań nad wykorzystaniem materiałów ZSM-5 w procesie utleniania alfa-pinenu przedstawiono w artykule pt.: *Studies on the catalytic activities of ZSM-5 zeolites with different aluminum contents in the green oxidation of  $\alpha$ -pinene to high value-added products*, opublikowanym w czasopiśmie **Chemical Engineering Research and Design**.

W kolejnej części pracy Pani mgr inż. Jadwiga Grzeszczak skupiła się na kolejnej grupie materiałów porowatych i ich wpływie na efektywność bezrozpuszczalnikowej metody utleniania alfa-pinenu. Są to węgle aktywne otrzymane z szyszek sosny zwyczajnej. Zostały one przygotowane w procesie aktywacji chemicznej wodnym roztworem wodorotlenku potasu i, następnie, karbonizacji otrzymanego prekursora. Proces karbonizacji Doktorantka zaprojektowała dla różnych temperatur, co pozwoliło otrzymać jej szereg różnych katalizatorów, które poddała różnym analizom. Dokładna charakterystyka otrzymanych materiałów jest ważna z punktu widzenia zastosowania tych związków do dalszych badań. W celu dokładnej oceny otrzymanych związków wykorzystano następujące analizy: XRD, SEM, XPS. Za niezwykle cenną uważam wnikliwą interpretację warunków prowadzenia procesu utleniania alfa-pinenu. Otrzymane wyniki badań, pozwoliły Autorce na wskazanie najbardziej efektywnego katalizatora jakim jest PC\_850, który umożliwił konwersję alfa-pinenu na poziomie 41%mol, a selektywności głównych produktów wyniosły: tlenek alfa-pinenu 28% mol, werbenol 16 %mol, werbenon 13%mol. Bardzo szczegółowe badania nad materiałami z grupy katalizatorów węglowych zostały opisane w artykule *Carbon catalysts from pine cones – Synthesis and testing of their activities*, w czasopiśmie **Catalysis Today**.

Następny etap badań przeprowadzonych przez Panią mgr inż. Jadwigę Grzeszczak dotyczył wykorzystania klinoptylolitów o różnej wielkości cząstek w procesie utleniania alfa-



pinenu. W celu dokładnego scharakteryzowania stosowanych materiałów, Doktorantka przeprowadziła szereg badań z wykorzystaniem nowoczesnych technik instrumentalnych, takich jak EDXRF, XRD, SEM, UV-VIS, FTIR. Zbadała zawartość glinu i krzemu stosując metodę EDXRF. Podobnie jak w przypadku wcześniej badanych materiałów, sprawdziła aktywność katalityczną zeolitów różniących się wielkością cząstek: 20  $\mu\text{m}$ , 50  $\mu\text{m}$ , 200  $\mu\text{m}$ , 500-100  $\mu\text{m}$ . Przeprowadzone testy potwierdziły, że wszystkie badane klinoptylolity były aktywne w procesie utleniania alfa-pinenu i mogą być stosowane jako efektywne katalizatory. Doktorantka opracowała również najbardziej optymalne warunki tego procesu, podczas którego konwersja surowca wyjściowego wyniosła 35%mol, a selektywności głównych produktów były następujące: tlenek alfa-pinenu 29%mol, werbenol 17%mol i werbenon 13% mol. Szczegółowe wyniki badań przedstawiono w pracy *The application of clinoptilolite as the green catalyst in the solvent-free oxidation of  $\alpha$ -pinene with oxygen*, opublikowanej w czasopiśmie *Sustainability*.

Ostatni etap prac badawczych realizowanych w ramach doktoratu jest kontynuacja badań zaprezentowanych w przytoczonych publikacjach i jednocześnie ich podsumowaniem. Autorka przeprowadziła badania nad selektywnością przeciwutleniającą ekstraktów etanolowych otrzymanych z roślin zawierających alfa-pinen. Aktywność przeciwutleniającą ekstraktów oceniano z zastosowaniem metod: DPPHi ABTS, natomiast obecność alfa-pinenu potwierdzono przeprowadzając analizę GC-MS. Następnie ekstrakty zostały dodane do emulsji kosmetycznych w ilościach 7,5%; 10%; 12,5%; 15%; 17,5%; 20%; 22,5%; 25%; 27,5%; 30%; 40%; 50%. Doktorantka oceniała stabilność i aktywność przeciwutleniającą otrzymanych emulsji, następnie zbadała ich właściwości przeciwdrobnoustrojowe. Całościowe wyniki badań nad zastosowaniem w emulsjach kosmetycznych wyciągów etanolowych otrzymywanych z roślin zawierających  $\alpha$ -pinen zaprezentowano w artykule pt.: *Antioxidant activities of ethanolic extracts obtained from  $\alpha$ -pinene-containing plants and their use in cosmetic emulsions*, w czasopiśmie *Antioxidants*.

W *Autoreferacie* Doktorantka zawarła wnioski końcowe będące podsumowaniem rezultatów prac badawczych. Uważam, że treść wniosków potwierdza zrealizowany cel rozprawy i jednoznacznie wskazuje na najbardziej istotne osiągnięcia.

Analiza części doświadczalnej uwidacznia obszerny zakres prac przeprowadzonych przez Doktorantkę. Niewątpliwie realizacja zaplanowanych przez Nią badań i wnikliwa analiza otrzymanych wyników wymagały od niej nie tylko znacznego nakładu pracy opatrzonego odpowiednią starannością, ale przede wszystkim dużej wiedzy i dobrego przygotowania teoretycznego.

Chciałabym zwrócić uwagę Doktorantce na pewne zagadnienia i poprosić o wyjaśnienie podczas obrony:

1. Czy wnioski otrzymane podczas badań nad doborem rodzaju katalizatorów mogą mieć charakter uniwersalny, tzn. czy wytypowane katalizatory mogą być stosowane w przypadku procesów utleniania jakichkolwiek innych związków?
2. Jakie trudności Doktorantka zidentyfikowała podczas przeprowadzanych prac badawczych, jak poradziła sobie z tymi trudnościami.
3. Powszechnie wiadomym jest, że produkty utleniania alfa-pinenu są surowcami o wysokim potencjale aplikacyjnym m.in. w medycynie, w przemyśle kosmetycznym, perfumeryjnym i spożywcym. Czy Doktorantka przeprowadziła



analizę ekonomiczną i mogłaby oszacować, jaki jest koszt procesu utleniania z wykorzystaniem proponowanych katalizatorów.

### Podsumowanie

W mojej opinii rozprawa zasłużyła na wysoką ocenę merytoryczną. Badania zostały zaplanowane i zrealizowane prawidłowo. Przedłożona do recenzji praca jest wartościową pozycją naukową. Wzbogaca zasób wiedzy dotyczącej procesu utleniania alfa-pinenu w kontekście aktywności katalitycznej materiałów porowatych i ich wpływu na warunki prowadzenia procesu oraz rodzaj otrzymanych produktów. Wysoka jakość opublikowanych prac składających się na podstawę rozprawy doktorskiej wskazuje, że Doktorantka doskonale opanowała techniki laboratoryjne niezbędne do przeprowadzenia prac badawczych, które pozwoliły Jej na szczegółową charakterystykę otrzymanych materiałów i oceną prowadzonych procesów, a stosując je, całkowicie wywiązała się z zadań, jakie zostały zaprojektowane w celu pracy. Dobór publikacji z cyklu tematycznego, które stanowią podstawę rozprawy doktorskiej wskazuje, że nie są to prace przypadkowe, ale dobrze przemyślane i zaplanowane. Struktura całości opisów jest bardzo spójna i uporządkowana, tworzy uzupełniający się cykl prac badawczych i wskazuje na dobre rozeznanie Doktorantki w tematyce procesów utleniania.

Chciałabym zwrócić uwagę również na dorobek naukowy Pani mgr inż. Jadwigi Grzeszczak, który jest wskaźnikiem aktywności naukowej oraz znaczenia podejmowanych problemów badawczych. Razem z publikacjami tworzącymi cykl artykułów Pani mgr inż. legitymuje się 9 pracami opublikowanymi w czasopismach naukowych, 2 recenzowanymi monografiami naukowymi, 30 referatami prezentowanymi na konferencjach naukowych (krajowych i zagranicznych). Jest współautorką 12 patentów i 11 zgłoszeń patentowych. Autorka wzięła udział w 5 pokazach popularnonaukowych oraz warsztatach. Dorobek naukowy wskazuje, że Autorka rozprawy doktorskiej wyróżnia się aktywnością naukową oraz realizuje badania na wysokim poziomie naukowym.

Biorąc pod uwagę powyższe fakty stwierdzam, że wszystkie wymagania prawne zapisane w Ustawie z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. 2018 poz. 1668 z późn. zm.) stawiane rozprawom doktorskim i Kandydatom ubiegającym się o nadania stopnia doktora zostały spełnione. Dlatego wnoszę do Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego o dopuszczenie Pani mgr inż. Jadwigi Grzeszczak do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Jednocześnie, biorąc pod uwagę bardzo wysoki poziom recenzowanej rozprawy, wartość naukową przeprowadzonych badań oraz dorobek naukowy Autorki wnioskuję do Wysokiej Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgr inż. Jadwigi Grzeszczak stosowną nagrodą, zgodnie z przyjętymi w Zachodniopomorskim Uniwersytecie Technologicznym procedurami.

