

Prof. dr hab. Marek Łaniecki
Wydział Chemii UAM
Ul. Umultowska 89 b
Zakład Kinetyki i Katalizy
Ul. Grunwaldzka 6
60-780 Poznań
Tel. 61 8291339
Email:

Poznań, 27 sierpnia 2014

Recenzja pracy doktorskiej pt.
„Otrzymywanie wysokowartościowych chemikaliów z węglowodanów przy użyciu katalizatorów heterogenicznych”
przedstawionej przez Panią mgr Katarzynę Bazarnik,
a wykonanej pod kierunkiem prof. dr hab. Izabeli Nowak

Przedstawiona do oceny praca doktorska została wykonana w Pracowni Chemii Stosowanej Wydziału Chemii UAM. Praca napisana jest w języku polskim, liczy 124 strony, jest zilustrowana 94 rysunkami i 6 schematami. W pracy zaprezentowanych jest 14 tabel. Praca napisana jest w oparciu o układ klasyczny, a mianowicie, po przeglądzie literaturowym autorka w części doświadczalnej opisuje stosowane procedury syntezy katalizatorów oraz wykorzystane metody ich charakterystyki. W kolejnym rozdziale autorka przedstawia uzyskane wyniki i ich omówienie. Całość zakończona jest przedstawieniem wniosków i cytowanych publikacji. Autorka dołączyła ponadto spis własnych publikacji i prezentacji konferencyjnych. Odstępstwem od układu klasycznego jest zaprezentowanie przed spisem treści abstraktu w j. angielskim, a tuż po nim jednostronicowego wstępu oraz celu pracy, co jest elementem pozytywnym przedstawionej pracy bowiem pozwala czytelnikowi na szybką ocenę zamierzeń badawczych autorki.

Spektakularne wydarzenie w historii sit molekularnych, jakim było zaprezentowanie w roku 1992 nowej generacji krzemianowych materiałów mezoporowatych u uporządkowanej strukturze, rozpoczęło nową erę w badaniach materiałów wykorzystywanych w szeroko rozumianej katalizie heterogenicznej. Mimo, że pierwotnie prezentowana aktywność katalityczna tych materiałów bazujących głównie na krzemionce była wysoce niezadowolająca, to odkrycie to posłużyło jako modelowe do syntezy nowych materiałów aktywnych katalitycznie, bądź ich wykorzystania jako odpowiednich nośników w katalizie heterogenicznej. Nie bez znaczenia było ich zastosowanie jako nośników w katalizie enzymatycznej czy nośników substancji czynnych w lekarstwach. Synteza i wykorzystanie materiałów typu MCM czy SBA oraz wszelkich innych tlenkowych materiałów mezoporowatych wraz z różnorodnymi modyfikacjami uzyskiwanymi podczas syntezy i w post syntezy rozpoczęły nowy etap w badaniach ciała stałego. Wykorzystanie w prezentowanej pracy doktorskiej katalizatorów metalicznych nanoszonych na mezoporowate materiały krzemionkowe (SBA-15 i SBA-16) oraz węgle pozyskiwane na drodze „miękkiego” i „twardego” odwzorowywania tychże materiałów b. dobrze wpisuje się w nurt współczesnych badań katalizatorów heterogenicznych. Nie bez znaczenia jest tu duże doświadczenie w badaniach materiałów mezoporowatych w grupie kierowanej przez Panią

prof. Nowak. Podobnie jak nowe podejście do katalitycznej redukcji glukozy do sorbitolu, w którym proponuje się zastosowanie do redukcji katalizatorów innych niż katalizator Raney'a.

Część literaturowa w pierwszej części poświęcona jest omówieniu tzw. zielonej chemii, uwarunkowań środowiskowych i zasad jej stosowania. Ten fragment części literaturowej jest czytelny i dobrze udokumentowany danymi literaturowymi. Jeden z podrozdziałów tej części pracy omawia właściwości i zastosowania węglowodanów oraz ich pochodnych. W tym miejscu sprawą dyskusyjną jest opisane (czytaj - zacytowane) przez doktorantkę wykorzystanie biomasy lignocelulozowej do produkcji etanolu i to z dwóch zasadniczych powodów: kosztów procesu oraz wykorzystania zw. chemicznych (np. H_2SO_4) stosowanych podczas obróbki wstępnej. Jeżeli celulozę na drodze opisanych procesów można ew. wykorzystać, to co z ligniną? Czyż nie prościej i taniej jest korzystać ze znanych od stuleci i łatwych do pozyskania takich cukrów jak sacharoza czy skrobia?

Znaczącą część opisu literaturowego zajmuje omówienie otrzymywania glukozy, oraz szeregu reakcji wykorzystujących glukozę do produkcji wartościowych zw. chemicznych. Z uwagi na wykorzystanie glukozy jako podstawowego cukru w przedstawionej do recenzji pracy doktorskiej, ten fragment części literaturowej jest opisany z dużą starannością. Pokazuje dobre rozeznanie doktorantki w tym obszarze wiedzy. Przedstawiony zwięzły przegląd literaturowy dotyczący zastosowania materiałów mezoporowatych, a zwłaszcza SBA-15 i SBA-16 jako nośników katalizatorów oraz jako matryc przy syntezie węgla świadczy o znaczącej wiedzy w tym temacie. Reasumując, część literaturowa została opracowana b. dobrze a Doktorantka wykazała się dobrą znajomością zagadnień związanych z przedmiotem rozprawy.

Ta część pracy, którą Doktorantka przedstawia jako metodykę, opisuje metody syntezy nośników krzemionkowych i węglowych, przedstawia techniki używane przy określaniu właściwości fizykochemicznych i aktywności katalitycznej przygotowanych katalizatorów. Podczas lektury tej części pracy nasuwa się kilka uwag głównie natury technicznej. W literaturze naukowej jest rzeczą przyjętą umieszczanie tytułów tabel przed konkretną tabelą. W pracy tabela 4.2 zajmuje trzy strony, a tytuł jest pod tabelą. Tytuł przed tabelą ułatwia czytelnikowi prawidłowe śledzenie treści. Wątpliwości budzi określenie dotyczące termostatowania, a opisywane przez autorkę jako „czas trzymania” (Tabela 4.1 i 4.2). Brak istotnych szczegółów dotyczących „trawienia” materiałów węglowych z użyciem HF, a mianowicie temperatury i czasu trwania procesu (ew. mieszania), objętości wodnego rozt. kwasu w stosunku do ilości użytego nośnika zawierającego SiO_2 . Impregnacja nośników alkoholowymi roztworami stosowanych soli metali metodą „incipient wetness” bez stosowania w początkowym etapie syntezy ruchu obrotowego (np. wkraplania do kolby wyparki substancji impregnującej określony nośnik mezoporowaty), może prowadzić do niejednorodności stężeniowej nanoszonego metalu w całej masie przygotowywanego katalizatora, a co za tym idzie także różnorodnej dyspersji tylko w obrębie jednej próbki. Brak detali dotyczących analizy produktów ubocznych metodą HPLC-MS (str. 54) oraz usuwania katalizatora przed analizą HPLC. Celowość zamieszczenia w pracy zdjęć pieca rurowego (rys. 4.1) czy chromatografu HPLC (rys. 4.3) – wątpliwa.

Część pracy poświęcona prezentowanym wynikom jest napisana prawidłowo. Ilość zaprezentowanych wyników jest b. duża, co świadczy o dużym zaangażowaniu autorki w prace doświadczalne. Nie budzi większych zastrzeżeń opis wykonanych eksperymentów, tzn. wyników zamieszczonych w tabelach i na rysunkach, natomiast głębsza analiza pozyskanych rezultatów z danymi literaturowymi byłaby mile widziana. Jako przykład niech posłuży tu przedstawienie wyników i ich interpretacja w rozdziale 5.1.2.5. - TPR. Umieszczenie w pracy zdjęć mikroskopowych (zarówno TEM jak i SEM) niewiele wnosi do rozwiązania zasadniczego problemu jaki autorka postawiła sobie w celu pracy.

Niedosyt budzi brak szerszej dyskusji otrzymanych wyników katalitycznych z właściwościami fizykochemicznymi katalizatorów używanych w badaniach i w kontekście podobnych prac wykonanych w innych centrach badawczych. Wydaje się, że przeprowadzenie badań stopnia dyspersji metalu choćby dla dwóch czy trzech serii katalizatorów przy stosowanych stężeniach (1 i 3% wag.) umożliwiłoby znacznie bogatszą interpretację uzyskanych wyników katalitycznych. Zwłaszcza, że chemisorpcja wodoru dla grupy platynowców pozwala na określenie w sposób niemal idealny rozproszenia metalu na nośniku. W kontekście zdania ze str.54, a dotyczącego produktów ubocznych, nasuwa się pytanie jakież to produkty uboczne reakcji uwodornienia glukozy do sorbitolu autorka zaobserwowała w swoich badaniach, bowiem w pracy takich informacji nie można się doszukać. Analiza produktów ubocznych dla określonego katalizatora w kontekście jego właściwości fizykochemicznych (zbadanych przez autorkę) niewątpliwie wzbogaciłoby dyskusję nad otrzymanymi wynikami katalitycznymi.

Wnioski przedstawione na str. 115 i 116, mimo pewnych niedociągnięć interpretacyjnych (skąpa dyskusja w części dotyczącej prezentacji otrzymanych wyników) są prawidłowe. W pracy zdarzają się nieznaczne niedociągnięcia edytorskie, a pewne użyte sformułowania winny być przeredagowane.

W podsumowaniu stwierdzam, że przedstawiony cel rozprawy został osiągnięty, a praca zawiera elementy nowości naukowej. Przedstawione wyniki poszerzają wiedzę dotyczącą wykorzystania heterogenicznych katalizatorów metalicznych w reakcji redukcji glukozy do sorbitolu. Ponadto, autorka wykazała biegłość w wykorzystaniu kilku technik badawczych do określania właściwości zsyntetyzowanych katalizatorów oraz umiejętność przedstawiania wyników. Wszystkie uwagi zawarte w recenzji nie wpływają zasadniczo na dobrą końcową ocenę pracy.

Stwierdzam, że przedstawiona do recenzji praca doktorska Pani mgr Bazarnik w wystarczający sposób spełnia kryteria określone w art. 13 ustawy z dnia 13 marca 2003 o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopni i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65/2003 poz. 595 oraz w z zmianie ustawy z dnia 18 marca 2011 – Prawo o szkolnictwie wyższym (Dz. U. nr 84/2011) dlatego też stawiam wniosek o jej przyjęcie i dopuszczenie Autorki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.