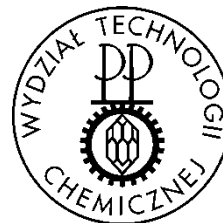




Prof. dr hab. inż. Teofil Jesionowski
Politechnika Poznańska
Wydział Technologii Chemicznej
Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej
ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań
tel.: 61 665 3720, fax: 61 665 3649
e-mail: Teofil.Jesionowski@put.poznan.pl
<http://www.fct.put.poznan.pl>



Poznań, 02.09.2014 r.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Katarzyny Bazarnik
zatytułowanej

**„Otrzymywanie wysokowartościowych chemikaliów z węglowodanów przy
użyciu katalizatorów heterogenicznych”**

opracowana na zlecenie Dziekana Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza
w Poznaniu (L. dz. MIC/248/14) z dnia 4 lipca 2014 r.

Rozprawa doktorska mgr Katarzyny Bazarnik została zrealizowana w pracowni Chemii Stosowanej Wydziału Chemii UAM pod kierunkiem prof. UAM dr hab. Izabeli Nowak. Część badań zrealizowanych w ramach pracy była współfinansowana ze środków Narodowego Centrum Nauki w ramach grantu promotorskiego nr N N204 408640. Otrzymanie tej subwencji, przy ogromnej liczbie aplikacji innych młodych badaczy, pozwala na wstępną, jednoznacznie pozytywną ocenę ważności tematyki dysertacji.

W ostatnich latach wiele zespołów naukowych i koncernów chemicznych jest ukierunkowanych na opracowywanie nowych metod syntez związków organicznych, mających głównie na celu brak generowania produktów odpadowych czy w przypadku ich wytworzenia bezpośrednio, wtórne ich wykorzystanie. Obecnie rozwój chemii, technologii chemicznej czy inżynierii materiałowej bez wątplenia związany jest z badaniami przede wszystkim dotyczącymi wykorzystania biomasy, jako odnawialnego źródła węgla i innych pierwiastków czy związków chemicznych. Te przedsięwzięcia wpisują się w tzw. zasady zielonej chemii. Nie bez znaczenia jest także dalszy rozwój katalizy heterogenicznej i jej zastosowanie do syntezy chemikaliów z odnawialnych źródeł. Dowodem na duże zainteresowanie tego typu badaniami i rozwiązaniami mogą być liczne prace naukowe zrealizowane w wielu renomowanych ośrodkach naukowych, również krajowych. Ilość tych doniesień stanowi ponad 931780 prac dla frazy *green chemistry*, 645888 dla *carbohydrates*,

453845 dla *biomass* czy ponad 97750 dla *renewable materials* oraz 109344 dla *mesoporous silica*, w znaczeniu ogólnym (wg bazy SCOPUS z dnia 28 sierpnia br.). Należy podkreślić znaczną intensyfikację tych badań w ostatnich latach (w roku 2003 opublikowano ponad 33 tyś. prac z obszaru zielona chemia, a w roku 2013 – 100836).

Recenzowana rozprawa doktorska Pani mgr Katarzyny Bazarnik wpisuje się w nurt badawczy w ramach tzw. dziedzin *fine materials* czy *green chemistry*. Praca dotyczy zastosowania mezoporowatych materiałów, zawierających metale bloku d: platynę, pallad, iryd oraz ruten, w syntezie niezwykle wartościowych związków chemicznych z surowców pochodzenia naturalnego.

Przedmiot pracy doktorskiej jest interdyscyplinarny, gdyż łączy liczne specjalności szeroko rozumianej chemii: chemię organiczną, analityczną, fizykochemię powierzchni, inżynierię materiałową, a także katalizę. Należy zaznaczyć, że podjęta tematyka badawcza w ramach dysertacji doktorskiej pani mgr Katarzyny Bazarnik jest aktualna oraz bardzo trafna i wartościowa, a promotor pracy prof. UAM dr hab. Izabela Nowak – wysokiej klasy specjalistka oraz miejsce realizacji pracy (Wydział Chemii UAM w Poznaniu) gwarantują jej wykonanie na bardzo wysokim poziomie naukowym.

Oceniana rozprawa doktorska została przedstawiona na 124 stronach maszynopisu, a jej układ jest klasyczny. Pierwsza część pracy to streszczenie zredagowane w języku angielskim i spis akronimów. Po przeczytaniu syntetycznego i wartościowego streszczenia czytelnik we właściwy sposób wprowadzony zostaje w tematykę i zakres zrealizowanej rozprawy. W dalszej kolejności Autorka umieściła *Wstęp*, *Cel pracy* i *Część literaturową*. Następne rozdziały to: *Metodyka pracy*, *Wyniki badań i ich omówienie* oraz *Wnioski*. Kończącą część rozprawy stanowią *Dorobek naukowy autora* oraz *Bibliografia*.

Rozprawa jest udokumentowana w postaci licznych rysunków, tabel oraz schematów. Bibliografię stanowi 170 aktualnych pozycji literaturowych obejmujących głównie artykuły naukowe i monografie.

W rozdziale *Część literaturowa* mgr Katarzyna Bazarnik przedstawiła najważniejsze zagadnienia dotyczące tzw. zielonej chemii. Opisała najistotniejsze kwestie w zakresie biomasy. Ważny element tej pracy stanowi zagadnienie związane z glukozą, jako jednego z najpopularniejszych cukrów. Autorka opisała jej najważniejsze właściwości, a co istotne, kierunki wykorzystania celem uzyskania wartościowych chemikaliów. Doktorantka zaznaczyła, że z tego surowca można otrzymać m.in. sorbitol, hydroksymetylofurfural (HMF), kwas glukonowy. Ważne są także reakcje przemiany glukozy do polioli cztero- i pięciowęglowych. Z kolei w wyniku utleniania glukozy otrzymać można kwasy glukonowe

i kwas aldarowy. Niezwykle ważne kierunki przerobu/biotransformacji polisacharydów prowadzą m.in. do otrzymywania kwasu 3-hydroksypropionowego i bursztynowego oraz kwasu mlekowego (prekursora bardzo ważnego polimeru jakim jest polilaktyd).

Doktorantka kompetentnie omówiła mezoporowate materiały krzemionkowe z grupy SBA oraz mezoporowate węgle otrzymywane na drodze „twardego” i „miękkiego” odwzorowania. Wynika to z wiodącego poziomu naukowego Zespołu, gdzie praca doktorska była realizowana. Autorka pracy następnie scharakteryzowała – w syntetyczny sposób – metody semi-empiryczne i bazujące na mechanice kwantowej wykorzystywane do optymalizacji procesów chemicznych oraz opisu wytwarzanych produktów pośrednich czy końcowych.

Reasumując zakres merytoryczny części teoretycznej stwierdzam, że Doktorantka dokonała rzetelnej analizy doniesień literaturowych dotyczących tematu dysertacji doktorskiej. Moim zdaniem, ten fragment pracy napisany jest w sposób poprawny, a ujęcie podjętej problematyki dobrze wprowadza czytelnika do dalszych jej elementów.

Celem nadrzędnym rozprawy doktorskiej mgr Katarzyny Bazarnik było wykorzystanie materiałów mezoporowatych do syntezy wysokowartościowych chemikaliów z odnawialnych źródeł. Dobór materiałów katalitycznych wykorzystywanych w badaniach był podyktowany właściwościami metali bloku d (Pt, Ru, Pd, Ir).

Do osiągnięcia założonego celu poczyniono następujące przedsięwzięcia: przeprowadzono szczegółową charakterystykę tekstury i struktury nośników i katalizatorów – wykorzystując niezbędne i nowoczesne metody oraz techniki badawcze, zastosowano nowo zsyntezowane katalizatory w reakcji hydrogenacji D-glukozy do sorbitolu oraz skorelowano efektywność zaproponowanych reakcji ze strukturą katalizatora na podstawie metod obliczeniowych.

Rozdział *Wyniki badań i ich dyskusja* podzielono na kilka podrozdziałów co zwiększyło przejrzystość pracy i „przyswajalność” zamieszczonych danych. W pierwszej kolejności Autorka pracy określiła skład wytworzonych katalizatorów stosując technikę ICP-OES, zwracając szczególną uwagę na efektywność inkorporacji poszczególnych metali w odniesieniu do założeń teoretycznych. Do charakterystyki właściwości powierzchniowych Pani mgr Katarzyna Bazarnik zastosowała spektroskopię fotoelektronów wzbudzanych promieniowaniem rentgenowskim (XPS) – jest to technika bardzo wszechstronna, jednakże unikatowa, a do interpretacji rezultatów potrzeba pewnego doświadczenia. Badania te dają niezbędne informacje o „penetracji” porów katalizatora odpowiednim metalem. Doktorantka rozprawy stwierdziła, że stopień zdyspergowania metalu w objętości krystalitów materiału mezoporowatego (w jego porach) ma bezpośredni wpływ na jego funkcje katalityczne. Wg mnie do uzupełnienia tych cennych informacji należałoby zastosować technikę HRTEM TFT

i/lub HRTEM SEAD. Informacje uzyskane na tej podstawie dałyby dodatkowe, wg mojej subiektywnej oceny bardzo cenne informacje, o strukturze samego metalu wbudowanego w matrycę. Należy tu wspomnieć, że celem określenia stopnia uporządkowania badanych materiałów czy potwierdzenia obecności metalu metodą impregnacji Autorka dysertacji wykorzystwała nisko- i szerokokątową dyfrakcję promieniowania rentgenowskiego. Dodatkowo korzystając z algorytmów zaproponowanych przez licznych naukowców (m.in. A. Vinu, L. Vardmana, Hong-Ping Lina, Ravikovitcha) wyznaczono parametry komórek elementarnych dla materiałów węglowych, polimerowych oraz SBA-15. Z kolei zastosowanie niskotemperaturowej sorpcji N₂ pozwoliło na zdefiniowanie parametrów struktury porowatej badanych materiałów czy katalizatorów. Za niezwykle ważne uznaję badania z wykorzystaniem techniki temperaturowo-programowalnej redukcji celem wyznaczenia optymalnej temperatury redukcji metali naniesionych na odpowiednie nośniki. Te rezultaty wydają się niezbędne dla właściwego zaplanowania katalitycznego procesu hydrogenacji.

Występowanie heksagonalnej 2D struktury dla materiałów typu SBA-15 czy mezoporowatych węgla i kompozytów węglowych (hcp / *p6mm*), jak i obecność krystalitów metali umożliwiło zastosowanie „klasycznej/konwencjonalnej” transmisyjnej mikroskopii elektronowej.

Celem zweryfikowania aktywności katalitycznej wytworzonych materiałów Pani mgr Katarzyna Bazarnik zaproponowała reakcję hydrogenacji D-glukozy do sorbitolu. Zmiennymi parametrami w tym modelowym procesie były: czas reakcji, ciśnienie, rodzaj i stężenie metalu osadzonego na nośniku. Najefektywniejszymi katalizatorami okazały się materiały zawierające ruten. Dla tych układów uzyskano 100-proc. konwersję, a dodatkowo zastosowane ciśnienie było znacznie niższe, a czas reakcji był odpowiednio krótszy. Te optymalne parametry to: ciśnienie 30 bar, czas reakcji – 1 h oraz 3% wag. katalizatora wbudowanego w matrycę. Należy dodać, że matrycę w tej reakcji mogą stanowić mezoporowate materiały węglowe, jak i krzemianowe. Dodatkowo Autorka pracy stwierdziła, że wbudowanie takich metali jak iryd czy platyna nie prowadzi do pozytywnych rezultatów.

Za najważniejsze osiągnięcie Doktorantki należy bez wątpienia uznać zsyntezowanie zaawansowanych krzemowych i węglowych materiałów mezoporowatych modyfikowanych heteroatomami Pt, Ru, Pd i Ir oraz ich zastosowanie w procesie hydrogenacji D-glukozy. Katalizatory te mogą znaleźć zastosowanie praktyczne. Mogą być konkurencyjne do znanego procesu syntezy sorbitolu w wyniku redukcji glukozy z użyciem katalizatora niklowego Raney'a. Potwierdzeniem istoty zrealizowanych przez Panią Katarzynę Bazarnik badań jest jej współautorstwo w licznych pracach naukowych (m.in. *Catalysis Today*, *Chemik* – 2 prace, *Polish Journal of Cosmetology*), nie wliczając rozdziałów w monografiach (*Studies in Surface*

Science and Catalysis, Monographic Studies in Molecular Sives oraz Cursivia). Doktorantka jest również współautorką zgłoszenia patentowego. Szkoda, że nie aplikowano o zgłoszenie wynalazku z rezultatów bezpośrednio związanych z pracą.

Obowiązkiem recenzenta jest wskazanie pewnych niedokładności, błędnych sformułowań, kolokwializmów w przedstawionej dysertacji. Jednak nadrzędnym obowiązkiem jest ocena merytoryczna, która ma wskazać pewne niejasności czy sugestie.

Doktorantka nie ustrzegła się takowych w swojej pracy doktorskiej.

Najważniejsze błędy edytorskie, nieprawidłowe sformułowania merytoryczne i kwestie dyskusyjne:

- ✓ Podczas redagowania prac doktorskich, monografii czy publikacji naukowych stosuje się formę bezosobową;
- ✓ Występowanie pojedynczych podrozdziałów nie jest najwłaściwsze;
- ✓ Str. 1. Fraza „Światowa ekonomia oparta jest na katalitycznej produkcji chemikaliów i paliw...” nie jest poprawna logicznie;
- ✓ Autorka pracy nie wspomniała o jednej z największych katastrof ekologicznych ostatnich lat, która wydarzyła się 20 kwietnia 2010 roku w wyniku eksplozji platformy wiertniczej Deepwater Horizon dzierżawionej przez koncern BP – około 400 km od wybrzeży Teksasu i Luizjany (Zatoka Meksykańska);
- ✓ Tabela zamieszczona w podrozdziale 3.2.2.1 (str. 24) nie ma tytułu;
- ✓ Str. 29,. Elana to nazwa handlowa włókien poliestrowych produkowanych z poli(tereftalanu etylenu);
- ✓ Str. 38. „*Hamiltonian energii*” proponowałbym zastąpić jako operator Hamiltona;
- ✓ Str. 60 i 62, Niezbyt fortunate zdania „Pozostałe katalizatory pokazały minimalną zawartość metalu...”; „Dyfrakcja promieni X (X-Ray Diffraction – XRD) jest jedną z najpopularniejszych metod dyfrakcyjnych.”
- ✓ Na wielu rysunkach, zamieszczone wartości liczbowe na osiach przedstawiono w formie anglojęzycznej (kropki zamiast przecinków);
- ✓ Str. 83. Autorka niekonsekwentnie stosuje jednostki temperatury (°C i K);
- ✓ Opisy osi rzędnych i odciętych na rysunkach widm XPS nie są w pełni poprawne;
- ✓ W pracy podjęto się opisu rezultatów dotyczących objętości mikroporów, a nie przedstawiono ich w recenzowanej pracy;
- ✓ Istotny aspekt w heterogenicznych procesach katalitycznych stanowi tzw. trwałość katalizatora. Czy opracowany przez Panią katalizator można zastosować wielokrotnie? Jeżeli tak, to jak obniży się jego aktywność po kilku cyklach użycia?

- ✓ Autorka pracy nie skonfrontowała jednoznacznie swoich rezultatów z obecnie stosowanymi rozwiązaniami technologicznymi (np. procesem z wykorzystaniem katalizatora niklowego) czy sposobami realizacji hydrogenacji D-glukozy. Oczekuję komentarza w tej kwestii na publicznej obronie.

Proszę aby Doktorantka nie ustosunkowywała się, bezpośrednio na publicznej obronie, do uwag edytorskich, gdyż mają one tylko wskazać pewne nieprawidłowości i nie umniejszają one wysokiego poziomu pracy, a skoncentrowała się tylko na pewnych sugestiach merytorycznych.

Wszystkie uwagi czy sugestie zawarte w recenzji mają charakter dyskusyjny i nie pomniejszają wartości merytorycznej rozprawy.

Złożoność problemów w ramach zrealizowanej dysertacji wymagała od Pani mgr Katarzyny Bazarnik zdobycia dużej wiedzy teoretycznej i znacznego zaangażowania praktycznego. Należy podkreślić znaczny wkład Doktorantki w rozwój szeroko rozumianej chemii i dziedzin pokrewnych. Sposób zaplanowania eksperymentów, prowadzenie badań, jak i forma przedstawienia wyników oraz wszechstronna ich analiza, świadczą o niepodważalnych kompetencjach Autorki rozprawy i są dowodem wysokiego poziomu przygotowania do prowadzenia badań naukowych czy realizowania pracy zawodowej w przemyśle. Przedstawiona do oceny praca zawiera oryginalne wyniki eksperymentalne skorelowane z aktualnym stanem wiedzy i bez wątplenia stanowi tzw. nowość naukową.

Na podstawie oceny pracy doktorskiej Pani mgr Katarzyny Bazarnik nt. „Otrzymywanie wysokowartościowych chemikaliów z węglowodanów przy użyciu katalizatorów heterogenicznych” jednoznacznie stwierdzam, że recenzowana rozprawa spełnia wszystkie wymogi ustawy z dnia 14 marca 2003 roku „o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule naukowym w zakresie sztuki” (Dz. U. nr 65, poz. 595 z 16.04.2003 r.) i wnioskuję o przyjęcie pracy oraz przeprowadzenie dalszych etapów przewodu doktorskiego.

