

OCENA

rozprawy doktorskiej mgr Karoliny Kingi Ptaszyńskiej pt. "Waloryzacja glicerolu z zastosowaniem katalizatorów węglowych"

Rozprawa doktorska przygotowana w formie spójnego tematycznie cyklu artykułów opublikowanych w czasopismach naukowych, została wykonana w Zakładzie Technologii Chemicznej Wydziału Chemii na Uniwersytecie im. Adama Mickiewicza w Poznaniu.

Promotorem pracy był Prof. dr hab. Mieczysław Kozłowski zaś Promotorem pomocniczym: dr Anna Malaika.

Temat, którym zajęła się Pani mgr Karolina Kinga Ptaszyńska to waloryzacja glicerolu z zastosowaniem katalizatorów węglowych – który należy uznać za jak najbardziej trafny i aktualny.

Z rozwojem cywilizacyjnym zwiększa się zapotrzebowanie na energię, zaś w sektorze motoryzacyjnym rośnie konsumpcja paliw ciekłych. Tematyka pracy wpisuje się w aktualne potrzeby badań nad zagospodarowaniem dużej ilości frakcji glicerynowej, która jest technologicznym produktem odpadowym przy produkcji estrów metylowych wyższych kwasów tłuszczowych (FAME). Są one stosowane jako biokomponenty lub jako samodzielne paliwo (tzw. biodiesel). W Polsce badania nad zagospodarowaniem frakcji glicerynowej wymuszone są *m.in.* przez wymogi Unii Europejskiej w zakresie wymaganego poziomu zawartości biokomponentów w oleju napędowym. Z tego względu temat recenzowanej pracy doktorskiej odpowiada tym zapotrzebowaniom.

Praca zawiera na początku życiorys naukowy, wykaz stosowanych skrótów, wstęp, streszczenie w języku polskim i angielskim, wykaz publikacji będących podstawą rozprawy doktorskiej, część literaturą, cel badań, część eksperymentalną oraz wyniki i ich omówienie. Praca kończy się podsumowaniem, wykazem bibliografii. Następnie zamieszczone są kserokopie pięciu publikacji wchodzących w skład pracy oraz oświadczenia o współautorstwie. Praca liczy łącznie 210 stron. Publikacje wchodzące w skład rozprawy to:

- A. Malaika, K. Ptaszyńska, J. Gaidukevič, M. Kozłowski, *The impact of surface groups of functionalized graphene on glycerol acetylation*, Fuel, 2022, 313(73), 122987.
- K. Ptaszyńska, A. Malaika, M. Kapska, M. Kozłowski, *SO₃H-functionalized carbon fibers for the catalytic transformation of glycerol to glycerol tert-butyl ethers*, Scientific Reports, 2023, 13(1), 565.
- K. Ptaszyńska, A. Malaika, K. Kozigrodzka, M. Kozłowski, *A green approach to obtaining glycerol carbonate by urea glycerolysis using carbon-supported metal oxide catalysts*, Molecules, 2023, 28(18), 6534.
- K. Ptaszyńska, A. Malaika, K. Morawa Eblagon, J. L. Figueiredo, M. Kozłowski, *Promoting effect of ball milling on the functionalization and catalytic performance of carbon nanotubes in glycerol etherification*, Molecules, 2024, 29(7), 1623.
- K. Ptaszyńska, K. Morawa Eblagon, A. Malaika, J. L. Figueiredo, M. Kozłowski, *The role of mechanochemical treatment of carbon nanotubes in promoting glycerol etherification*, Catalysis Science & Technology, 2024, 14(11), 3184–3200.

Realizacja badań została poprzedzona dosyć wnikliwą analizą danych literaturowych. Dokonany przegląd literaturowy pokazuje dużą swobodę i wnikliwość analizowania wyselekcjonowanego piśmiennictwa. Doktorantka wykazała, trafny dobór cytowanego piśmiennictwa i potrafiła krytycznie ustosunkować się do uzyskanych rezultatów w świetle

dostępnej literatury. Zacytowana literatura stworzyła podstawy do lepszego zrozumienia uzyskiwanych wyników i pozwoliła na ich pełniejszą interpretację. Omówienie jest wyczerpujące i dowodzi dużej dojrzałości naukowej mgr Karoliny Kingi Ptaszyńskiej. Należy podkreślić, że Doktorantka dokonała szereg nowych obserwacji wzbogacających istotnie współczesną wiedzę w tej tematyce.

Głównym celem pracy było opracowanie metodyki badawczej, która umożliwi właściwą charakterystykę nowych heterogenicznych katalizatorów na bazie materiałów węglowych, użytecznych w wybranych procesach waloryzacji glicerolu, tj. estryfikacji glicerolu za pomocą kwasu octowego, eteryfikacji glicerolu alkoholem tert-butylovym i glicerolizie mocznika, prowadzących do wartościowych związków chemicznych.

Doktorantka określiła zależności pomiędzy właściwościami fizykochemicznymi otrzymanych materiałów a ich aktywnością katalityczną w kolejnych procesach waloryzacji glicerolu. Na podkreślenie zasługuje dobrze przygotowany komentarz do opublikowanych prac w języku angielskim z wysokim współczynnikiem oddziaływania (IF) zawartych w dysertacji.

W publikacji A. Malaika, K. Ptaszyńska, J. Gaidukevič, M. Kozłowski, *The impact of surface groups of functionalized graphene on glycerol acetylation*, *Fuel*, 2022, 313(73), 122987, przedstawiono wyniki badań otrzymane w wyniku estryfikacji glicerolu za pomocą kwasu octowego. Reakcję realizowano w obecności katalizatora, którym był termicznie zredukowany tlenek grafenu, funkcjonalizowany przy użyciu kwasu siarkowego(VI), generowaną in situ solą diazoniową lub kwasem fosforowym(V). Zastosowane metody modyfikacji struktury były efektywne i skutkowały wygenerowaniem dość znacznej kwasowości całkowitej próbek, wynikającej z wprowadzenia ugrupowań zawierających S, O i/lub P na powierzchnię termicznie zredukowanego tlenku grafenu. W pracy określono, że kluczowy wpływ na przebieg procesu estryfikacji glicerolu za pomocą kwasu octowego ma rodzaj wprowadzonych ugrupowań powierzchniowych. Proces estryfikacji, najefektywniej zachodził w obecności materiałów z silnie kwasowymi grupami (-SO₃H). Potwierdzono, że próbka termicznie zredukowanego tlenku grafenu modyfikowana solą diazoniową kwasu 4-benzenosulfonowego nie traciła aktywności katalitycznej przynajmniej przez 4 cykle reakcyjne.

Proces eteryfikacji glicerolu za pomocą alkoholu tert-butylovego został opisany w poniższych publikacjach:

- K. Ptaszyńska, A. Malaika, M. Kapska, M. Kozłowski, *SO₃H-functionalized carbon fibers for the catalytic transformation of glycerol to glycerol tert-butyl ethers*, *Scientific Reports*, 2023, 13(1), 565.
- K. Ptaszyńska, A. Malaika, K. Morawa Eblagon, J. L. Figueiredo, M. Kozłowski, *Promoting effect of ball milling on the functionalization and catalytic performance of carbon nanotubes in glycerol etherification*, *Molecules*, 2024, 29(7), 1623.
- K. Ptaszyńska, K. Morawa Eblagon, A. Malaika, J. L. Figueiredo, M. Kozłowski, *The role of mechanochemical treatment of carbon nanotubes in promoting glycerol etherification*, *Catalysis Science & Technology*, 2024, 14(11), 3184–3200.

W pierwszej publikacji katalizatorami były włókna węglowe, otrzymane laboratoryjnie z etylenu lub izobutanu, które następnie poddano sulfonowaniu różnymi czynnikami (H₂SO₄ lub solą diazoniową). Stwierdzono, że modyfikacja za pomocą soli diazoniowej była bardziej skuteczną metodą wprowadzania ugrupowań zawierających siarkę do struktury włókien węglowych niż modyfikacja kwasem siarkowym(VI). Ponadto wykazano, że zastosowanie etylenu skutkowało uzyskaniem próbki węglowej o większej podatności na funkcjonalizację

niż w przypadku użycia izobutanu. Materiały modyfikowane solą diazoniową o najwyższym stopniu funkcjonalizacji były najaktywniejsze w badanym procesie. W kolejnych etapach pracy do preparatyki katalizatorów użytecznych w procesie eteryfikacji glicerolu za pomocą alkoholu tert-butyłowego wykorzystano komercyjne nanorurki węglowe gdyż te otrzymane samodzielnie charakteryzowały się niejednorodną strukturą. Jednorodną strukturą ułatwiła ocenę uzyskanych wyników. Materiał wyjściowy funkcjonalizowano za pomocą H_2SO_4 lub generowanej in situ soli diazoniowej, a otrzymane wyniki przedstawiono w publikacjach 2 i 3. Zwiększoną podatność włókien na funkcjonalizację uzyskano stosując wstępną obróbkę mechaniczną materiału. Wpłynęło to na efektywność wprowadzania siarki do struktury węgla, przez wygenerowanie nowych krawędzi zdolnych do funkcjonalizacji. Ponadto stwierdzono, że zastosowanie glukozy do modyfikacji nanorurek za pomocą H_2SO_4 miało pozytywny skutek. Zastosowanie soli diazoniowej kwasu 4-benzenosulfonowego pozwoliło na wprowadzenie znacznej ilości siarki do struktury nanorurek w formie grup $-SO_3H$. Tak spreparowany katalizator był aktywny przez kilka cykli reakcyjnych. Doktorantka udowodniła, że grupy sulfonowe są kluczowe w procesie eteryfikacji glicerolu za pomocą alkoholu tert-butyłowego. Stwierdziła, że obecność tlenowych ugrupowań miała pozytywny wpływ na przebieg reakcji wskutek zwiększenia hydrofilowości materiałów, ułatwiającej adsorpcję reagentów na powierzchni katalizatora.

W publikacji *K. Ptasińska, A. Malaika, K. Kozigrodzka, M. Kozłowski, A green approach to obtaining glycerol carbonate by urea glycerolysis using carbon-supported metal oxide catalysts, Molecules, 2023, 28(18), 6534* omówiono preparatykę nowych katalizatorów w procesie glicerolizy mocznika do węglanu glicerolu (GC). Opracowane katalizatory to tlenki wybranych metali (Ba, Cr, Mg i Zn) osadzone na włóknach węglowych otrzymanych z gazu LPG w procesie wspomaganego katalitycznie chemicznego osadzania z fazy gazowej. Stwierdzono, że wszystkie otrzymane katalizatory były aktywne w omawianym procesie konwersji glicerolu. Dla najefektywniejszego katalizatora ZnO/CF przeprowadzono optymalizację warunków reakcji.

Uzyskane wyniki zostały starannie opracowane i zebrane w postaci tabelarycznej oraz przedstawione graficznie na rysunkach. Zobrazowanie głównych wyników w formie graficznej wraz z ich słownym opisem ułatwia czytelnikowi zrozumienie podstawowych przesłanek pracy doktorskiej. Charakterystyka poszczególnych preparatów została zobrazowana formie zdjęć mikroskopowych, które w bardzo sugestywny sposób pokazują różnicę w zastosowanej preparatyce.

Rozprawę Doktorantka podsumowała wnioskami, które przedstawiła w formie opisowej. Odzwierciedlają one w pełni przeprowadzone przez Doktorantkę badania w zakresie:

- Estryfikacji glicerolu za pomocą kwasu octowego w obecności funkcjonalizowanego termicznie zredukowanego tlenku grafenu: 9 wniosków.
- Eteryfikacji glicerolu za pomocą alkoholu tert-butyłowego w obecności włóknistych materiałów węglowych, tj. sulfonowanych włókien węglowych otrzymanych z etylenu lub izobutanu w procesie CCVD oraz funkcjonalizowanych komercyjnych nanorurek węglowych: 15 wniosków.
- Glicerolizy mocznika w obecności tlenków metali osadzonych na włóknach węglowych: 11 wniosków.

Przedstawione przez Doktorantkę cele badawcze zostały w pełni zrealizowane, co świadczy z jednej strony o dobrze zdefiniowanych celach, a także o dużej umiejętności planowania realizowanych badań naukowych.

Już sam fakt opublikowania uzyskanych przez Doktorantkę wyników w renomowanych recenzowanych czasopismach o zasięgu światowym wydaje się być spełnieniem głównych elementów doktoratu.

Korzystając z okazji chciałbym zwrócić uwagę Doktorantce na pewien ważny szczegół, a mianowicie moim zdaniem uzyskane wyniki pomimo znacznych walorów poznawczych posiadają również duży potencjał użytkowy. Sposoby preparatyki określone w pracy stanowią dobry materiał do ochrony patentowej. W chwili obecnej nie będzie można z tego skorzystać, gdyż został on opublikowany, jest to uwaga na przyszłość. Zastosowane metody preparatyki są w moim przekonaniu nowatorskie i być może mogą znaleźć zastosowanie przy opracowywaniu katalizatorów do innych procesów.

Chciałbym, aby Doktorantka na obronie pracy skomentowała wpływ rozdrobnienia próbki katalizatora na jego aktywność. Uziarnienie ma istotne znaczenie i wykazuje znaczny wpływ na uzyskane wyniki aktywności spreparowanych katalizatorów. Chciałbym, aby tę kwestię doktorantka przedstawiła podczas obrony.

Nie znajduje w przedstawionym materiale uwag krytycznych.

Reasumując, oceniam rozprawę Pani mgr Karoliny Kingi Ptaszyńskiej bardzo wysoko, zarówno pod względem poznawczym, jak i praktycznym. Układ rozprawy jest przejrzysty. Temat pracy jest bardzo aktualny a jego omówienie w pełni wyczerpujące. Przedstawiona w pracy prezentacja wyników jest bardzo logiczna. Rozprawa napisana jest poprawną polszczyzną i dobrą angielszczyzną. Drobne uwagi redakcyjne przekazałem Doktorantce. Są one na tyle drobne, że nie wpływają na moją ocenę. Na podstawie przedstawionej do recenzji pracy uważam, że Doktorantka jest w pełni przygotowana do prowadzenia prac badawczych. Szczegółowa analiza literatury tematu, bardzo bogaty materiał doświadczalny, jego dyskusja i wyciągnięte wnioski zawierające elementy nowości naukowej przyczyniają się do wzrostu wiedzy na temat katalizatorów węglowych.

Reasumując stwierdzam, że przedstawiona do oceny rozprawa doktorska mgr Karoliny Kingi Ptaszyńskiej spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim określonym w ustawie z dnia lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (aktualne odniesienie do ustawy - tekst jednolity: Dz. U. z 2023 r. poz. 742) i wnioskuję o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Wniosek o wyróżnieniu pracy.

Biorąc pod uwagę bardzo wysoki poziom naukowy pracy doktorskiej, elementy nowości w niej zawarte oraz jej potencjał aplikacyjny, wnioskuję o wyróżnienie przedstawionej do recenzji dysertacji.

Uważam, że Dysertacja Pani Karoliny Kingi Ptaszyńskiej jest ponadprzeciętna, została bardzo dobrze zaplanowana i przygotowana. Opisuje wnikliwie nowy rodzaj wiedzy jaką jest kataliza z udziałem materiałów węglowych. Wyniki badań zostały opublikowane w renomowanych recenzowanych czasopismach o zasięgu światowym. Z uwagi na treści zawarte w mojej recenzji oraz wysoką aktywność naukową Doktorantki wnoszę o wyróżnienie pracy. W mojej opinii Pani Karolina Kinga Ptaszyńska jest wzorem nowego podejścia do pracy naukowej oraz jej realizacji. Na pewno będzie w przyszłości bardzo wartościowym Pracownikiem Uczelni.


prof. dr hab. inż. Marek Kułczyński