



UNIwersytet
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

Prof. dr hab. Lucjan Chmielarz
Wydział Chemii
Uniwersytet Jagielloński w Krakowie

Recenzja Pracy Doktorskiej
Pani mgr Anny Katarzyny Walczyk
pt.

Wydział Chemii

**Solid base materials derived from sepiolite and talc by
dry milling and alkali activation**

Pani mgr Anna Katarzyna Walczyk przygotowała swoją rozprawę doktorską w Instytucie Katalizy i Fizykochemii Powierzchni Polskiej Akademii Nauk w Krakowie we współpracy z Wydziałem Inżynierii Materiałowej i Ceramiki AGH. Praca doktorska została wykonana pod opieką promotorską Pani prof. dr hab. Ewy Serwickiej-Bahranowskiej (IKFiP PAN) oraz Pana prof. dr hab. inż. Macieja Sitarza (IIMiC AGH).

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska podejmuje ważny problem zastosowania materiałów mineralnych o własnościach zasadowych jako prekursorów katalizatorów dla procesów kondensacji aldolowej oraz utleniania Baeyra-Villiger. Materiały mineralne stanowią bardzo ważny surowiec w różnych gałęziach przemysłu, uwzględniając w tym procesy katalityczne i adsorpcyjne. Wynika to z ich bardzo dużej różnorodności pod względem struktury, tekstury i składu chemicznego oraz często również dużego rozpowszechnienia w przyrodzie. Dodatkowo, bardzo ważnym atutem materiałów mineralnych jest szeroka gama różnorodnych metod ich modyfikacji obejmujących m.in. interkalację, delaminację, traktowanie kwasowe i zasadowe, czy obróbkę termiczną. W rezultacie można dzięki temu modyfikować strukturę porowatą, skład chemiczny i fazowy, a przez to dopasować własności próbek mineralnych do odpowiednich zastosowań. Prace badawcze doktorantki koncentrowały się na dwóch materiałach mineralnych o własnościach zasadowych, sepiolicie i talku, jako

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



potencjalnych prekursorach katalizatorów procesów kondensacji aldolowej oraz utleniania Baeyra-Villiger. Jest to ważny kierunek badawczy również z punktu widzenia stosowania zasad *zielonej chemii*, ponieważ z jednej strony dąży on do zastąpienia roztworów zasadowych w wymienionych powyżej procesach znacznie bardziej przyjaznymi dla środowiska katalizatorami stałymi, a z drugiej strony zakłada stosowanie w roli katalizatorów nietoksycznych materiałów mineralnych.

Ogromny potencjał materiałów mineralnych, w szczególności w odniesieniu do zastosowań katalitycznych i adsorpcyjnych, nie został dotychczas w pełni wykorzystany. Rozprawa doktorska Pani Anny Katarzyny Walczyk wychodzi naprzeciw tym oczekiwaniom i wpisuje się w ten nurt badawczy pokazujący ważny obszar potencjalnego zastosowania materiałów mineralnych. Uważam, że tematyka badań naukowych podjętych przez Panią Annę Katarzynę Walczyk została prawidłowo zdefiniowana i wpisuje się w aktualne nurty badawcze, odnoszące się do istotnych problemów z zakresu optymalizacji metod modyfikacji wybranych materiałów mineralnych dla potrzeb ważnych procesów chemicznych z uwzględnieniem *zasad zielonej chemii*.

Przedstawiona do recenzji praca doktorska została przygotowana w języku angielskim i ma klasyczny układ, składający się z części literaturowej, po której doktorantka przedstawiła cel swoich badań, następnie w części doświadczalnej zostały zaprezentowane procedury badawcze oraz wyniki badań wraz z ich interpretacją i dyskusją. Rozprawę doktorską zamyka krótkie zestawienie najważniejszych wniosków oraz spis literatury.

W części literaturowej, stanowiącej wprowadzenie do tematyki rozprawy doktorskiej, Doktorantka zwięźle przedstawiła problem stosowania katalizatorów zasadowo-kwasowych w wybranych reakcjach chemicznych oraz ważny problem stopniowego zastępowania w warunkach przemysłowych zasadowych katalizatorów homogenicznych katalizatorami heterogenicznymi. Ponadto, Pani Walczyk przedstawiła strukturę i własności talku i sepiolitu, które zastosowała jako materiały wyjściowe do uzyskania katalizatorów oraz przeanalizowała proces utleniania Baeyera-Villingera, do którego należy reakcja utleniania cykloheksanonu do ϵ -kapolaktonu, jak również kondensacji aldolowej acetonu. Zarówno opisane w tym rozdziale materiały mineralne, jak i procesy chemiczne były przedmiotem badań Doktorantki. Wprowadzenie literaturowe zostało przygotowane w sposób bardzo zwięźły i zawiera się na 24 stronach rozprawy doktorskiej. Uważam, że zarówno

Wydział Chemii

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



dobór zagadnień opisanych w tej części, jak i sposób ich prezentacji stanowi odpowiednie wprowadzenie do tematyki rozprawy doktorskiej oraz przygotowuje Czytelnika do dalszej jej lektury. Dobór cytowanych w tej części pozycji literaturowych, wśród których znajdują się pozycje należące do kanonu tej tematyki naukowej oraz pozycje literaturowe prezentujące najnowsze doniesienia, uważam za prawidłowy.

W kolejnym rozdziale, *Experimental*, opisano procedury modyfikacji próbek sepiolitu i talku, obejmujące traktowanie próbek roztworem wodorotlenku sodu przy zróżnicowanym czasie i temperaturze takiej obróbki oraz mielenie próbek również przy zróżnicowanym czasie tej operacji. Część próbek objętych badaniami została poddana zarówno traktowaniu roztworem zasadowym, jak i mieleniu. Łącznie, uwzględniając również materiały wyjściowe, uzyskano 30 próbek, które zostały poddane szczegółowym badaniom charakterystycznym i testom katalitycznym. Próbki mineralne zostały przebadane pod względem objętościowego (AAS, XRF) i powierzchniowego (XPS) składu chemicznego, struktury (XRD, spektroskopie FTIR, ramanowska i NMR), morfologii (SEM), własności teksturalnych (niskotemperaturowa sorpcja azotu) oraz powierzchniowych własności zasadowych (sorpcja CO₂). Badania katalityczne reakcji utleniania Baeyera-Villingera i kondensacji aldolowej acetonu, przeprowadzono w reaktorze zawieszinowym z chromatograficzną analizą postępu i selektywności reakcji. Opis stosowanych procedur eksperymentalnych jest bardzo zwięzły, ale z drugiej strony zawiera wszystkie niezbędne informacje pozwalające na odtworzenie procedur modyfikacji materiałów mineralnych, ich badań charakterystycznych oraz katalitycznych.

Kolejny, moim zdaniem najważniejszy rozdział rozprawy doktorskiej, *Discussion and results*, prezentuje wyniki przeprowadzonych przez Doktorantkę prac badawczych oraz ich dyskusję w odniesieniu do odpowiednich doniesień literaturowych. Pani Walczyk w pierwszej kolejności przedstawia wyniki badań sepiolitu oraz jego modyfikacji z użyciem roztworu NaOH, omawiając po kolei rezultaty uzyskane z zastosowaniem różnych metod badawczych oraz wyniki testów katalitycznych. Doktorantka w osobnym rozdziale krótko podsumowuje badania w tym zakresie oraz przedstawia najważniejsze wnioski z tej części prac badawczych. W dalszej kolejności i przy podobnym układzie opisów przedstawiono wyniki badań dla próbek sepiolitu poddanych mieleniu oraz talku poddanego mieleniu i traktowaniu roztworami alkalicznymi. Uzyskane wyniki są bardzo wartościowe

Wydział Chemii

ul. Gronostajowa 2
30-387 Kraków
tel. +48 12 686 26 00
fax +48 12 686 27 50
sekretar@chemia.uj.edu.pl
www.chemia.uj.edu.pl



i wnoszą dużo nowych informacji o mechanizmach aktywacji katalitycznej zasadowych materiałów mineralnych. Przeprowadzone badania stanowią doskonałą podstawę do planowania warunków modyfikacji sepiolitu i talku w kierunku uzyskania efektywnych katalizatorów dla procesów utleniania Baeyera-Villingera, jak również kondensacji aldolowej acetonu. Pomimo, że rozdział ten został napisany w sposób bardzo zwięzły to zawiera on bardzo dużą bazę wynikową oraz zaproponowane przez Doktorantkę hipotezy badawcze. Dlatego moja ocena tej części pracy doktorskiej jest jak najbardziej pozytywna. Jednakże, wydaje mi się, że rozdział ten mógłby zostać poszerzony o porównanie i dyskusję wyników badań katalitycznych przeprowadzonych przez Panią Walczyk z dostępnymi w literaturze naukowej wynikami, uzyskanymi dla innych układów katalitycznych. Takie porównanie powinno umożliwić rzeczywistą ocenę własności katalitycznych badanych próbek mineralnych. Ponadto, badania próbek mineralnych metodą dyfrakcji rentgenowskiej wykazały w przypadku sepiolitu obecność dodatkowo kwarcu, dolomitu i kalcytu, a w przypadku talku klinochloru. Czy znana jest zawartość tych domieszek (informacja od dostawcy) i czy domieszki te mogą wpływać na przemiany sepiolitu i talku zachodzące w trakcie ich mielenia i traktowania roztworem NaOH? Na stronie 83 pojawia się stwierdzenie, że wśród produktów reakcji Baeyera-Villingera obecny jest niezidentyfikowany produkt, który jest prawdopodobnie wynikiem polimeryzacji reagentów. Czy w takim razie zaobserwowano osadzanie tego typu produktów na powierzchni katalizatorów w trakcie prowadzenia testów katalitycznych i czy mogłyby one prowadzić do dezaktywacji katalizatorów? Powyższe pytania absolutnie nie obniżają mojej wysokiej oceny tej części pracy doktorskiej, a są jedynie wynikiem ciekawości naukowej recenzenta.

Pracę doktorską zamyka krótkie podsumowanie, w którym Doktorantka wymienia najważniejsze wyniki przeprowadzonych prac badawczych oraz spis literatury naukowej.

Rozprawa doktorska przygotowana przez Panią mgr Annę Katarzynę Walczyk zawiera wiele oryginalnych osiągnięć, które można zakwalifikować jako tzw. elementy nowości naukowej. Do najważniejszych z nich zaliczam:

- (1) Wykazanie formowania się nowych faz uwodnionych krzemianów magnezowo-sodowych pod wpływem działania wodorotlenku sodu na saponit. Zaproponowano pochodzenie składników koniecznych do uformowania nowych faz oraz wpływ struktury porowatej sepiolitu na rozmiar jej agregatów.

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



- (2) Wykazano, że podczas traktowania sepiolitu roztworem NaOH powstaje amorficzny $Mg(OH)_2$, który jest odpowiedzialny za zwiększenie powierzchniowej zasadowości próbek mineralnych i zwiększenie ich aktywności katalitycznej w badanych reakcjach.
- (3) Mielenie próbek sepiolitowych powodowało ich amorfizację. Powstający w trakcie tej operacji $Mg(OH)_2$, był prawdopodobnie bezpośrednio używany do formowania uwodnionego krzemianu magnezu.
- (4) Mielenie zmieniło mechanizm desilikacji, poprzez selektywne wyługowywanie krzemu z pozycji krawędziowych w warstwach sepiolitowych, a nie centralnych jak to miało miejsce w przypadku traktowania zasadowego próbek niepoddanych wstępnemu mieleniu.
- (5) Wstępne mielenie próbek talku zwiększało efektywność ich modyfikacji w środowisku zasadowym. Jest to prawdopodobnie spowodowane depolimeryzacją tetraedrycznych warstw talku pod wpływem mielenia. Następnie tak zdegradowane warstwy ulegają rozpuszczeniu w środowisku zasadowym i repolimeryzacji do uwodnionego krzemianu magnezu.
- (6) Na podstawie przeprowadzonych prac badawczych zaproponowano sepiolit poddany mieleniu i traktowany roztworem NaOH jako optymalny wariant katalizatora zasadowego.

Wydział Chemii

Podsumowując, uważam, że rozprawa doktorska przygotowana przez Panią mgr Annę Katarzynę Walczyk całkowicie spełnia ustawowe wymogi stawiane doktorantom w ustawie z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce sztuki (Dz. U. 2018 r. poz. 1668 z późniejszymi zmianami) i stawiam wniosek o dopuszczenie pani mgr Anny Katarzyny Walczyk do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Ponadto, biorąc pod uwagę wysoki poziom naukowy Rozprawy doktorskiej, a także znaczny dorobek publikacyjny Pani mgr Anny Katarzyny Walczyk (3 publikacje naukowe bezpośrednio związane z pracą doktorską oraz dodatkowo 4 spoza tematyki pracy) wnioskuję o jej wyróżnienie przez Radę Naukowej Instytutu Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN.

Kraków, 19 kwietnia 2023 r.

prof. dr hab. Lucjan Chmielarz

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl