



WYDZIAŁ TECHNOLOGII CHEMICZNEJ

dr hab. inż. Katarzyna Materna, prof. PP

ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań, tel. +48 61 665 3684, fax +48 61 665 2852

e-mail: katarzyna.materna@put.poznan.pl, www.fct.put.poznan.pl

Poznań, dnia 21.12.2021

### **Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Urszuli Dorosz**

pt. *Chemoenzymatyczne metody otrzymywania estrów kwasu mlekowego*

Promotorzy: dr hab. inż. Danuta Gillner, prof. Politechniki Śląskiej

prof. dr hab. inż. Anna Chrobok

Opiekun przemysłowy: dr Ewa Pankalla

### **WSTĘP**

Mgr inż. Urszula Dorosz uzyskała tytuł magistra inżyniera biotechnologii w 2005 roku, realizując pracę dyplomową pt. *Synteza i własności biologiczne kwasów  $\alpha$ -aminosulfonowych, pochodnych pirydyny*, na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej. Doktorantka nie ubiegała się wcześniej o nadanie stopnia doktora. Zgodnie z załączoną dokumentacją od 2008 roku jest pracownikiem Grupy Azoty Zakłady Azotowe Kędzierzyn S.A. Od 2019 roku pracuje na stanowisku Kierownika Biura Rozwoju Produktów Organicznych, wcześniej zajmowała stanowisko Specjalisty ds. innowacji (2015-2019) oraz Specjalisty ds. REACH (2008-2015). W latach 2006-2008 była Asystentem w Zakładzie Analitycznym Instytutu Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia”, po wcześniejszym rocznym zatrudnieniu jako stażysta chemik (2005-2006).

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska pt. *Chemoenzymatyczne metody otrzymywania estrów kwasu mlekowego* została wykonana pod promotorską opieką dr hab. inż. Danuta Gillner, prof. Politechniki Śląskiej oraz prof. dr hab. inż. Anny Chrobok w Katedrze Chemii Organicznej, Bioorganicznej i Biotechnologii Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej. Rozprawa została sfinansowana przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach I edycji programu „Doktorat wdrożeniowy”. Opiekunem przemysłowym była dr Ewa Pankalla.

Główny cel naukowy recenzowanej dysertacji został zdefiniowany jako opracowanie efektywnej, niskoodpadowej i energooszczędnej metody wytwarzania estrów kwasu mlekowego przy udziale niestandardowych katalizatorów, z wykorzystaniem dostępnej w Grupie Azoty ZAK S.A infrastruktury i produkowanych alkoholi (2-etyloheksanolu, *n*-butanolu i *izo*-butanolu). Założono wykorzystanie dwóch różnych typów katalizatorów: cieczy jonowych oraz enzymów. Mleczany to związki o ogromnym potencjale aplikacyjnym, nietoksyczne i biodegradowalne mogą być zamiennikami petrochemicznych rozpuszczalników organicznych, m.in. w produkcji farb i powłok. Prężności par estrów kwasu mlekowego są znacząco niższe w porównaniu do typowych lotnych związków organicznych (LZO), takich jak chloroform czy toluen. Te cechy upoważniają do nazwania mleczanów zielonymi rozpuszczalnikami.

Nowoczesna chemia to nie tylko projektowanie nowych związków chemicznych, ale także opracowywanie metod syntezy z uwzględnieniem takich zasad, jak minimalizowanie ilości odpadów, maksymalne wykorzystanie surowców, stosowanie układów katalitycznych, czy prowadzenie procesu w temperaturach zbliżonych do temperatury otoczenia, jeśli tylko jest to możliwe. Interesującym obszarem poszukiwań optymalnych warunków prowadzenia reakcji wydają się być procesy chemiczne zachodzące z udziałem cieczy jonowych czy enzymów jako katalizatorów. Modernizacja przemysłu chemicznego pod kątem zwiększenia efektywności oraz dostosowania do współczesnych wymogów środowiskowych to niezmiernie ważny obszar i cel działań wielu zespołów badawczych.

Zakres pracy doktorskiej mgr inż. Urszuli Dorosz bardzo dokładnie wpisuje się w powyższe zagadnienia. Zgodnie z literaturą przedmiotu recenzowana praca doktorska zawiera nie tylko elementy nowości naukowej, ale i oryginalności. Efektem zaangażowania badawczego Doktorantki jest współautorstwo 2 artykułów w czasopismach z listy JCR (*Catalysts i Przemysł Chemiczny*). Na podkreślenie zasługuje fakt, że Doktorantka w trakcie swojej kariery zawodowej uczestniczyła w wielu projektach badawczych. Od 2006 roku było to 10 projektów, z tego w ostatnich pięciu latach były to 4 projekty z Programu Operacyjnego Inteligentny Rozwój (POIR).

## **OPINIA MERYTORYCZNA**

Układ rozprawy doktorskiej, z uwagi na poufny charakter pracy, został podzielony na część jawną i tajną, na całość składa się 9 rozdziałów. 160 stron (plus 10 stron zawierających *Spis treści, Spis tabel, Spis rysunków, Spis skrótów i nazw zwyczajowych*). Część jawna zawiera *Wprowadzenie, Cel pracy, Przegląd literatury, Badania podstawowe oraz Literaturę*.

W części tajnej Autorka zawarła opis części eksperymentalnej, omówienie wyników badań oraz podsumowanie i wnioski. Jest to praca z zachowaniem właściwej proporcji części opisującej badania własne w stosunku do całości. Bibliografia zawiera 140 pozycji światowej literatury, w zdecydowanej większości anglojęzycznych. Źródła literaturowe stanowią merytorycznie uzasadnioną dokumentację działań naukowo-badawczych podjętych przez Doktorantkę. W części teoretycznej pracy Autorka w sposób kompetentny dokonała opisu zagadnień związanych z właściwościami i kierunkami zastosowania estrów kwasu mlekowego, jak i wyszczególniła katalizatory stosowane w estryfikacji. Duży fragment przeglądu literaturowego traktuje również o lipazach i ich zastosowaniu w procesach estryfikacji. Istotnym fragmentem tej części rozprawy są także doniesienia dotyczące cieczy jonowych, zarówno w ujęciu definicji, jak i zastosowania w procesach estryfikacji. To ostatnie zagadnienie szczególnie zasługuje na pochwałę, gdyż Doktorantka dokonała rzetelnej analizy dostępnych źródeł literaturowych dotyczących estryfikacji kwasu mlekowego z udziałem cieczy jonowych.

W części badań własnych mgr inż. Urszula Dorosz przeprowadziła prace związane z syntezą wybranych estrów kwasu mlekowego (mleczanu *n*-butylu, mleczanu 2-etyloheksylu oraz mleczanu etylu) metodą estryfikacji, z wykorzystaniem dwóch grup niekonwencjonalnych katalizatorów. Pierwszą grupę stanowiły nowe, syntezowane na potrzeby rozprawy doktorskiej, protyczne ciecze jonowe na bazie trietyloaminy i kwasu siarkowego(VI), drugą – enzymy z grupy lipaz. W moim przekonaniu obszerny zakres badań został zrealizowany zgodnie z założonymi planami badawczymi. Mgr inż. Urszula Dorosz podjęła się dobrze zaplanowanych zadań zaawansowanych metodycznie i z opisu wynika, że były one prowadzone z dużą starannością.

Podsumowując, można wyróżnić następujące najważniejsze osiągnięcia recenzowanej rozprawy:

1. Doktorantka wykazała, że zastosowanie cieczy jonowych, jak i enzymów w roli katalizatorów pozwala na prowadzenie estryfikacji kwasu mlekowego w niższych temperaturach w porównaniu do estryfikacji wobec klasycznych kwaśnych katalizatorów.
2. Opracowanie wydajnego procesu estryfikacji prowadzonego w sposób ciągły, z możliwością wielokrotnego stosowania katalizatorów enzymatycznych.
3. Opracowanie bilansów masowych procesów otrzymywania estrów kwasu mlekowego w skali 100 kg produktu i na tej podstawie oszacowanie wskaźników zużycia surowców potrzebnych do określenia opłacalności procesów syntezy.

Z obowiązku recenzenta pragnę zwrócić uwagę na pewne niejasności w pracy. Poniżej wykaz moich pytań, wobec których oczekuję ustosunkowania się przez Doktorantkę w trakcie obrony:

1. Czy stosowane ciecze jonowe były oczyszczane po syntezie? Jakiej czystości oczekuje się od tego typu związków? W jaki sposób można te parametry uzyskać?
2. Czy na podstawie przeprowadzonych badań, można zaprojektować inne ciecze jonowe jako katalizatory reakcji estryfikacji?
3. Jaka jest trwałość katalizatorów enzymatycznych? Co może prowadzić do dezaktywacji katalizatora w reakcjach estryfikacji?

Rozprawa doktorska została przygotowana bardzo starannie, niemniej w tekście Doktorantka nie ustrzegła się drobnych usterek redakcyjnych. Pragnę jednak podkreślić, że elementów wymagających korekty jest bardzo mało:

- błędy edytorskie, typu nadmiarowa spacja (przykładowo str. 53. 89, 95), błędny zapis (przykładowo str. 4 *2-etyloheksulu*, str. 64 *katalizatpr*, str. 145 *2-etyloheksanolem*)
- słaba jakość Rysunku 55 (str. 110)
- Tabela 14 (str. 57) została zbudowana bez nagłówka
- zaskakujący jest też zaproponowany spis treści, gdzie numeracja rozpoczyna się od *1.1*. Przy podziale tekstu na rozdziały i podrozdziały kilku stopni zaleca się stosować numerację wielorzędową, czyli rozdziały: *1, 2, 3*, podrozdziały pierwszego stopnia: *1.1, 1.2*, podrozdziały drugiego stopnia: *1.1.1, 1.1.2, ..., itd.* Forma zaproponowana przez Autorkę skutkuje podrozdziałami trzeciego stopnia. Moim zdaniem nie było takiej potrzeby.
- Rysunek 3 przedstawia przykładowe aniony i kationy występujące w najczęściej stosowanych cieczach jonowych - jeden z kationów został opisany w języku angielskim. Czy to rysunek własny doktorantki (brak odnośnika literaturowego)?
- W tabelach zastosowano tekst o różnej wielkości czcionki, ujednoczenie byłoby z korzyścią dla odbioru pracy doktorskiej.

Materiał badawczy był obszerny i tego typu nieprawidłowości są trudne do uniknięcia, mimo widocznego bardzo dużego zaangażowania ze strony Autorki.

Recenzowana praca doktorska wymagała od mgr inż. Urszuli Dorosz nie tylko bardzo gruntownej wiedzy z zakresu chemii organicznej czy technologii chemicznej, ale i zrealizowania szeregu rutynowych pomiarów. Pragnę podkreślić, że moim zdaniem Doktorantka uzyskała w zadowalającym stopniu kompetencje i umiejętności, umożliwiające

prawidłowy dobór metod badawczych i narzędzi do analizy danych, przedstawienia wyników, ich krytycznej analizy, a także interpretacji na tle literatury przedmiotu.

### **WNIOSEK KOŃCOWY**

W podsumowaniu stwierdzam, że recenzowana rozprawa doktorska mgr inż. Urszuli Dorosz pt. *Chemoenzymatyczne metody otrzymywania estrów kwasu mlekowego*, spełnia warunki określone w art. 13.1 Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. nr 65 poz. 595 z późn. zmianami) i wnioskuję do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Śląskiej o dopuszczenie mgr inż. Urszuli Dorosz do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

*Stefan Matyja*