

Monika Radkowska

Streszczenie pracy doktorskiej

pt.: "IZOMERYZACJA ZWIĄZKÓW POCHODZENIA NATURALNEGO NA KATALIZATORACH TYTANOWO-SILIKATOWYCH I WYBRANYCH POROWATYCH MINERAŁACH"

W niniejszej pracy przedstawiono badania nad otrzymywaniem olejków eterycznych ze skórek pomarańczy oraz z odpadów z kminku. Głównym składnikiem olejku otrzymywanego ze skórek pomarańczy jest limonen (R-limonen), natomiast głównymi składnikami olejku pozyskiwanego z odpadów z kminku są: S-karwon i limonen (R-limonen). W wyniku przeprowadzonych badań dobrano najlepszą metodę pozyskiwania olejku pomarańczowego i kminkowego z wymienionej wyżej odpadowej biomasy roślinnej oraz opracowano efektywną metodę rozdziału głównych składników olejku kminkowego. Związki takie jak: limonen i S-karwon, stały się cennymi substratami w procesie izomeryzacji. W wyniku ich przemian otrzymano jeszcze cenniejsze dla medycyny i przemysłu kosmetycznego związki, takie jak: α -terpinen, γ -terpinen, terpinolen, p-cymen oraz karwakrol. W reakcjach izomeryzacji wykorzystano katalizatory tytanowo-silikatowe, takie jak: Ti-MCM-41, Ti-SBA-15, Ti-SBA-16 oraz dla porównania naturalny i syntetyczny klinoptylolit (który także zawiera tytan w swojej strukturze). Przed zastosowaniem w procesach izomeryzacji katalizatory te poddano badaniom instrumentalnym. Badania przeprowadzone nad procesem izomeryzacji pozwoliły na zaproponowanie mechanizmów reakcji izomeryzacji limonenu i S-karwonu oraz na wyznaczenie najkorzystniejszych warunków otrzymywania produktów izomeryzacji limonenu i S-karwonu.

W ostatnim etapie pracy przygotowano kremy zawierające jako dodatek zarówno terpeny stanowiące substraty do procesu izomeryzacji, jak i związki będące produktami izomeryzacji tych związków i przeprowadzono badania mikrobiologiczne otrzymanych kremów. Osobno przeprowadzono również badania nad właściwościami przeciwutleniającymi tych związków metodą DPPH. Badania te wskazały, na duży potencjał tych związków jako potencjalnych komponentów kremów o działaniu leczniczym, czy opatrunków.

*Monika
Radkowska
19.06.2023*

Monika Radkowska

Abstract of the doctoral thesis

entitled: " THE ISOMERISATION OF COMPOUNDS OF NATURAL ORIGIN ON TITANIUM-SILICATE CATALYSTS AND SELECTED POROUS MINERALS"

This work presents research on the obtaining of essential oils from orange peels and caraway waste. The main component of the oil obtained from orange peels is limonene (R-limonene), while the main components of the oil obtained from caraway waste are: S-carvone and limonene (R-limonene). As a result of the conducted research, the best method of obtaining orange and caraway oil from the above-mentioned waste plant biomass was selected and an effective method of separation of the main components of caraway oil was developed. Compounds such as limonene and S-carvone have become valuable substrates in the isomerization process. As a result of their transformation, even more valuable compounds for medicine and the cosmetics industry were obtained, such as: α -terpinene, γ -terpinene, terpinolene, p-cymene and carvacrol. In the isomerization reactions, titanium-silicate catalysts were used, such as: Ti-MCM-41, Ti-SBA-15, Ti-SBA-16 and, for comparison, natural and synthetic clinoptilolite (which also contains titanium in its structure). Before being used in isomerization processes, these catalysts were subjected to instrumental tests. The research conducted on the isomerization process allowed to propose mechanisms of the isomerization of limonene and S-carvone and to determine the most favorable conditions for obtaining limonene and S-carvone isomerization products.

In the last stage of the work, creams containing both terpenes, which are raw materials for the isomerization process, and compounds being products of isomerization of these compounds were prepared, and microbiological tests of the obtained creams were carried out. Research on the antioxidant properties of these compounds was also carried out separately using the DPPH method. These studies indicated the great potential of these compounds as potential components of therapeutic creams or dressings.

Monika Radkowska

19.06.2023



Warszawa, dn. 12.09.2023.

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Moniki Radkowskiej,

z tytułu:

„Izomeryzacja związków pochodzenia naturalnego na katalizatorach tytanowo-silikatowych i wybranych materiałach porowatych”

Promotor: prof. dr hab. inż. Agnieszka Wróblewska

Recenzję sporządziłem na podstawie przepisów dotyczących postępowania w przewodzie doktorskim, a w szczególności art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2022 r. poz. 574 z późniejszymi zmianami) a także wcześniejszych aktów prawnych m.in. art. 13 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 późniejszymi zmianami), w brzmieniu ustalonym ustawą z dnia 18 marca 2011 r. (Dz. U. Nr 84, poz. 455 z późniejszymi zmianami), oraz zgodnie z rozporządzeniem Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 22 września 2011 r. w sprawie szczegółowego trybu i warunków przeprowadzania czynności w przewodach doktorskich, w postępowaniu habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora (Dz. U. Nr 204, poz. 1200), Rozporządzenia Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 19 stycznia 2018 r. w sprawie szczegółowego trybu przeprowadzania czynności w przewodach doktorskich, w postępowaniu habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora i komunikatów innych powiązanych organów.

Do zrecenzowania przedstawiono mi rozprawę doktorską mgr Moniki Radkowskiej pt. „Izomeryzacja związków pochodzenia naturalnego na katalizatorach tytanowo-silikatowych i wybranych materiałach porowatych”.

Promotorem pracy jest Pani prof. dr hab. inż. Agnieszka Wróblewska

1. Wstęp

Materiały porowate są przedmiotem badań naukowców ze względu na ich szerokie zastosowanie w katalizie oraz adsorpcji. Materiały te posiadają szereg właściwości, które powodują zwiększenie selektywności, szybkości wybranych reakcji lub wydzielanie wybranego składnika z mieszaniny gazów lub cieczy. Na właściwości materiałów porowatych najistotniejszy wpływ mają wielkość i rodzaj porów, ilość i charakter miejsc aktywnych, a także odporność termiczna i chemiczna. Najczęściej stosowanymi materiałami porowatymi są:

zeolity (ZSM-5, Zeolit A lub Y), uporządkowane krzemionkowe materiały porowate (MCM-41, MCM-48, MCM-50 i SBA-15) oraz związki metaloorganiczne MOF. Materiały te mogą być zastosowane jako katalizatory lub ich nośniki w wielu reakcjach chemicznych w tym do przetwarzania wielu związków organicznych. Przykładem takich reakcji są reakcje izomeryzacji, w których w zależności od zastosowanego katalizatora otrzymuje się różne produkty.

W związku z coraz większą dbałością o ochronę środowiska badania naukowców obejmują opracowanie technologii wykorzystujących odpady biologiczne do otrzymywania cennych związków organicznych. Związkami takimi mogą być olejki eteryczne, których przedstawicielami są olejek kminkowy lub pomarańczowy. Substancje te po oczyszczeniu i przetworzeniu mogą być substratem do dalszych syntez lub być zastosowane jako surowce w przemyśle kosmetycznym lub farmaceutycznym. Izomeryzacja składników olejków eterycznych jest jedną z metod ich przetwarzania, ale wymaga dobrania odpowiednio katalizatora heterogenicznego.

2. Ocena rozprawy doktorskiej

Przedstawiona do recenzji praca doktorska w formie monografii składa się z sześciu rozdziałów zapisanych na 217 stronach. W monografii umieszczono 98 rysunków, 26 tabel a część literaturową oparto na 225 pozycjach.

Podczas realizacji pracy doktorskiej Doktorantka podjęła tematykę związaną z zastosowaniem surowców pochodzenia naturalnego w przemyśle farmaceutycznym i kosmetycznym. Surowce te często poddaje się obróbce chemicznej w celu uzyskania bardziej wartościowych substancji. Tego typu prace badawcze są szeroko prowadzone na całym świecie, co uzasadnia celowość podjętych badań. Doktorantka skupiła się na reakcji izomeryzacji metodami katalitycznymi głównych składników olejku kminkowego i pomarańczowego, którymi są R-limonen i S-karwon. Limonen jest szeroko stosowany w przemyśle kosmetycznym i spożywczym. Limonen i jego izomery posiadają właściwości przeciwutleniające, antibakteryjne, przeciwbólowe oraz przeciwzapalne. Z tego powodu prace mające na celu przetwarzanie w tym izomeryzację prowadzone są od wielu lat, o czym świadczą liczne cytowania i publikacje. Podjętą tematykę pracy doktorskiej uważam za ważną, aktualną oraz że posiada wysoki potencjał aplikacyjny.

W przedstawionej rozprawie mgr Monika Radkowska jasno określiła cel i zakres prowadzonych prac badawczych. Głównym celem było opracowanie nowych, wcześniej nieznanymi, heterogenicznych katalizatorów do procesu izomeryzacji R-limonenu i S-karwonu i zbadanie ich aktywności. Aby ten cel osiągnąć doktorantka otrzymała R-limonen z odpadowej biomasy skórki pomarańczy oraz S-karwon z odpadów z kminku, a następnie przeprowadziła izomeryzację tych związków na wybranych katalizatorach tytanowo-silikatowych i klinoptylolitach. Doktorantka wytworzyła kilka typów katalizatorów tytanowo-silikatowych opartych na syntetycznych mezoporowatych układach krzemionkowych: Ti-SBA-15, Ti-SBA-16, Ti-MCM-41. Katalizatory te zawierały odpowiednio 2,5; 4,3 i 1,2 % wag. tytanu oraz syntetyczny klinoptylolit, który nie zawierał tytanu. W tym miejscu warto wyjaśnić czytelnikowi przyczynę różnic w zawartości tytanu w opracowanych katalizatorach oraz jego brak w składzie stosowanych klinoptylolitów naturalnego i syntetycznego. Doktorantka

niezwykle skrupulatnie zbadała właściwości fizyko-chemiczne stosowanych katalizatorów za pomocą zaawansowanych metod instrumentalnych: SEM z EDX, XRD, FTIR, a wyniki tych badań zostały szeroko opisane i zinterpretowane w recenzowanej pracy oraz posłużyły do przygotowania publikacji. Na podstawie tych badań określono skład katalizatorów, wielkość i kształt krystalitów oraz rozmiar i kształt porów. Tak dokładna charakteryzacja katalizatora pozwala na lepsze zrozumienie procesów zachodzących na jego powierzchni. W dalszej części Doktorantka opisała metodykę prowadzenia pomiarów i przedstawiła wzory, na podstawie których określała postęp reakcji. Pewną niezręcznością jest oznaczanie stopnia przemiany substratu wielką literą „K”. Litera ta zarezerwowana jest dla stałej równowagi, dlatego stopień przemiany warto oznaczyć jako „x” bądź „α”. Jednostką wydajności i stopnia przemiany, które są zdefiniowane w rozprawie doktorskiej są „%” a nie „% mol”. Wartości te są obliczone na podstawie ilości moli, ale nie są to % molowe.

Doktorantka przeprowadziła badania izomeryzacji R-limonenu i S-karwonu. Wyznaczyła zależność stopnia przemiany i wydajności reakcji limonenu do kamfenu, terpinolenu, γ -terpinenu, α -terpinenu i p-cymenu oraz S-karwonu do karwakuolu od temperatury, ilości katalizatora i czasu trwania procesu. Doktorantka przeprowadziła szereg eksperymentów a wyniki swoich pomiarów przedstawiła w pracy w postaci rysunków i w tabelach. Materiał eksperymentalny jest bardzo obszerny, jego opis zajmuje 64 strony. Przedstawione wyniki pomiarów są spójne, uporządkowane i omawiane w takiej kolejności, aby czytelnik nie zgubił się w tekście. Doktorantka przeprowadziła szczegółową analizę otrzymanych wyników i na tej podstawie wyciągnęła wnioski dotyczące kinetyki i mechanizmu izomeryzacji limonenu i s-karwonu. Doktorantka wskazała, które reakcje są reakcjami następczymi, które produkty są produktami pośrednimi, a które końcowymi. Szczegółowo opisane zostały także różnice aktywności stosowanych katalizatorów. Pozwala to na ocenę, który z katalizatorów jest bardziej aktywny w danej ścieżce reakcji. W niektórych miejscach otrzymane wyniki wymagają jednak szerszego komentarza. Można jednoznacznie stwierdzić, że Doktorantka osiągnęła cel jaki założyła przystępując do realizacji pracy.

Doktorantka skupiła się na 4 produktach izomeryzacja limonenu jednakże na podstawie wyników można stwierdzić, że tych produktów było więcej. W tekście pracy brakuje informacji jakie to mogą być produkty i czy była możliwość ich oznaczenia w sposób ilościowy bądź jakościowy. Ta wiedza może mieć wpływ na potencjał aplikacyjny danego katalizatora stosowanego do izomeryzacji.

Doktorantka posługuje się też w kilku miejscach pracy pojęciem selektywności, ale nie zdefiniowała tego pojęcia w części pracy dotyczącej wielkości charakteryzujących proces izomeryzacji. Zwracam na to uwagę tylko ze względów formalnych. Pojęcie „selektywności” jest znane, aczkolwiek powinno być zdefiniowane w tekście pracy.

Na stronie 114 Doktorantka stwierdza, że stosując katalizator Ti-MCM-41 w ilości 5% wagowych w żadnej ze stosowanych temperatur reakcja nie zachodzi, ale już 10% zawartość tego katalizatora powoduje, że po 24 godzinach uzyskano stopień przemiany limonenu wynoszący 60%. Tak duże różnice stopni przemiany reakcji są bardzo interesujące i warto je szerzej zinterpretować.

Drugim przypadkiem jest bardzo wysoka wydajność p-cymenu wynosząca 51% uzyskana po 24 godzinach stosując katalizator Ti-SBA-15 w temperaturze 160 °C. Może to być efektem znacznego przyspieszenia reakcji następczych z udziałem przejściowych produktów

izomeryzacja limonenu niemniej taka interpretacja powinna znaleźć się w analizie wyników. Warto też wspomnieć, dlaczego takiego efektu nie obserwowano na katalizatorach Ti-MCM-41 i Ti-SBA-16.

Nie do końca jasna jest analiza wyników na stronie 120 i 121. Pod koniec strony 120 Doktorantka napisała że „duże pory katalizatora Ti-SBA-15 ułatwiają dostęp cząsteczkom związków organicznych do aktywnych centrów Ti, a ponadto wzrost temperatury przyspiesza dyfuzję tych cząsteczek do porów” podczas gdy stronie 121 o tym samym katalizatorze jest napisane, że „zmniejszenie wydajności produktów izomeryzacji i przy jednoczesnym zwiększeniu wydajności p-cymenu można przypisać temu, że produkty izomeryzacji pozostają w porach katalizatora dzięki czemu mają łatwy dostęp do centrów aktywnych katalizatora i ulegają dalszej przemianie blokując jednocześnie dostęp cząsteczkom limonenu do centrów aktywnych”. W tym miejscu warto powiedzieć trochę więcej o wpływie temperatury na dyfuzję i adsorpcję badanych związków na powierzchni katalizatora Ti-SBA-15.

Na stronie 123 zamienione są cytowania rysunków 58 i 59. Rysunek 58 dotyczy eksperymentu, w którym zastosowano 15 % wag. katalizatora, a nie 5 % wag. a w przypadku cytowania rysunku 59 jest odwrotnie.

Na początku rozdziału 5.5.2 i 5.5.4 warto było wspomnieć, dlaczego dla katalizatora Ti-SBA-15 i klinoptylolitu wybrano nieco inny zakres temperatur niż w przypadku pozostałych katalizatorów.

Uzupełnienia wymagała też interpretacja wpływu temperatury na wydajność izomeryzacji S-karwonu do karwakuolu opisana w rozdziale 5.8.4. Na stronie 168 Doktorantka wskazała, że wzrost temperatury powoduje wzrost szybkości dyfuzji S-karwonu do porów katalizatora dzięki czemu więcej cząsteczek związku organicznego może w krótszym czasie związać się z centrami aktywnymi katalizatora. Warto tu było wskazać także jaki wpływ ma temperatura na szybkość reakcji zachodzącej na katalizatorze oraz wpływ temperatury na desorpcję i dyfuzję produktów do środowiska reakcji.

Doktorantka uzyskała bardzo ciekawe wyniki stosując jako katalizator syntetyczny klinoptylolit w procesie izomeryzacji S-karwonu. Selektywność tak prowadzonego procesu dochodziła do 98%, co jest jedną z najwyższych wartości jakie uzyskano w całej pracy. W tym miejscu warto było pokusić się o wskazanie jakie cechy syntetycznego klinoptylolitu pozwoliły na uzyskanie tak wysokiej selektywności katalizatora, szczególnie, że katalizator ten był prawie nieaktywny w procesie izomeryzacji limonenu.

W opisie testów biologicznych w rozdziale 5.9.1 warto sprecyzować czy poprawna jest podana ta sama długość fali 550 nm do oznaczeń spektrofotometrycznych grzybów i bakterii. Ze sposobu przedstawienia tej informacji wynika, że powinny to być różne wartości.

Bardzo wartościową częścią pracy są badania mikrobiologiczne. Doktorantka wytworzyła kremy zawierające otrzymane przez nią substancje i zbadała ich właściwości przeciwdrobnoustrojowe. Badania takie są bardzo cenne, ponieważ weryfikują czy w mieszaninie z innymi składnikami dana substancja działa tak jak się oczekuje i może być zastosowana do produkcji kosmetyków. Na podstawie badań mikrobiologicznych Doktorantka przeprowadziła dyskusję wyników. Pod koniec tej dyskusji (rozdział 5.9.3 i we wniosku 6) Doktorantka stwierdza, że zarówno mieszanina po izomeryzacji limonenu jak i jeden z produktów izomeryzacji limonenu - terpinolen charakteryzują się wysoką aktywnością przeciwdrobnoustrojową. Jednym z ostatnich zdań dyskusji wyników jest stwierdzenie, że na

uwagę zasługuje fakt, że mieszanina poreakcyjna, która zawierała wszystkie monoterpeny biorące udział w badaniu nie wykazała aktywności przeciwko niektórym drobnoustrojom tłumacząc to efektem synergii. Zazwyczaj synergią opisuje się zwielokrotnienie pozytywnego efektu zastosowania dwóch lub więcej czynników, a w tym przypadku jest odwrotnie, dlatego w tym miejscu czytelnik może oczekiwać szerszego wyjaśnienia wspomnianego efektu synergii.

Podsumowując, stwierdzam, że mgr Monika Radkowska w ramach pracy doktorskiej zajmowała się bardzo ciekawą i ważną tematyką wymagającą wiedzy z wielu dziedzin. Uzyskane przez Doktorantkę wyniki są spójne, co wskazuje na dobrze opanowaną umiejętność pracy w laboratorium, planowania badań i systematyczność. Umiejętności te są niezbędne w pracy naukowej i laboratoryjnej. Doktorantka przedstawiła pracę doktorską, zawierającą wyraźne elementy nowości naukowej. Wykorzystała w swych badaniach bardzo szeroki wachlarz metod analitycznych i instrumentalnych, w odniesieniu do określania składu produktów reakcji, jak i składu oraz struktury katalizatorów. Doktorantka opisała mechanizm izomeryzacji limonenu i S-karwonu, a opis ten oparła na badaniach własnych i na doniesieniach literaturowych.

Pod względem edytorskim praca przygotowana jest bardzo starannie. Rysunki są czytelne, odpowiednio opisane i dobrze ilustrują omawiane zależności. W pracy tylko w kilku miejscach można mieć zastrzeżenia do strony redakcyjnej i dotyczą one literówek, powtórzeń lub zbyt ogólnikowych sformułowań np:

- „badania pokazały” lepiej użyć zwrotu „na podstawie wykonanych badań stwierdzono”
- karwakol zmiółł 64,4% rodników
- kilka literówek i brak spacji np. na str.: 57, 117, 129.
- na str. 164, na rysunku 86 Doktorantka pozostawiła etykietę krzywej, która już jest uwzględniona w legendzie,

Na koniec chciałbym podsumować dorobek naukowy Doktorantki. Jest on obszerny Doktorantka jest współautorem: w sumie 20 publikacji naukowych zarówno z listy JCR jak i monografii oraz sześciu patentów. Doktorantka była uczestnikiem pięciu wystąpień konferencyjnych oraz brała czynny udział w popularyzacji nauki i prowadzeniu zajęć dydaktycznych. Współautorstwo w publikacjach i wystąpieniach konferencyjnych jest efektem pracy w zespole. Na szczególne uznanie zasługuje fakt, że w połowie publikacji i większości wystąpień konferencyjnych Doktorantka jest pierwszym autorem.

Moje uwagi dotyczące pracy mają charakter formalny i nie umniejszają jej wartości, którą oceniam pozytywnie. Stwierdzam, że praca doktorska mgr Moniki Radkowskiej, zatytułowana „Izomeryzacja związków pochodzenia naturalnego na katalizatorach syntetycznych katalizatorach tytanowo-silikatowych i wybranych materiałach porowatych” spełnia wszystkie wymagania stawiane pracom doktorskim, określonym w art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule (Dz. U. z 2016 r., poz. 882 i 1311 oraz art. 179 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Przepisy wprowadzające ustawę – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 30 sierpnia 2018 r. poz.1669). Praca spełnia wymogi prac realizowanych w ramach dziedziny nauk inżynierijno-technicznych w dyscyplinie naukowej inżynieria chemiczna. W związku z tym, wnoszę o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.





prof. dr hab. inż. Katarzyna Janda-Milczarek
Zakład Żywienia Człowieka i Metabolomiki
Wydział Nauk o Zdrowiu
Pomorski Uniwersytet Medyczny w Szczecinie
ul. Broniewskiego 24, 71-460 Szczecin

Szczecin, 4.09.2023 r.

RECENZJA

pracy doktorskiej **mgr Moniki Radkowskiej**

pt.: „Izomeryzacja związków pochodzenia naturalnego na katalizatorach tytanowo –
silikatowych i wybranych porowatych minerałach”

wykonanej w Katedrze Inżynierii Materiałów Katalitycznych i Sorpcyjnych na Wydziale
Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego
w Szczecinie

Promotor pracy: prof. dr hab. inż. Agnieszka Wróblewska

Promotor pomocniczy: dr inż. Edyta Kucharska

1. Podstawa formalna wykonania recenzji

Recenzję, której przedmiotem jest rozprawa doktorska pt. „Izomeryzacja związków pochodzenia naturalnego na katalizatorach tytanowo – silikatowych i wybranych porowatych minerałach” wykonano na zlecenie Przewodniczącej Rady Dyscypliny Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie, zgodnie z Uchwałą Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie z dnia 27 czerwca 2023 r, która powołała mnie na recenzenta w przewodzie doktorskim mgr Moniki Radkowskiej.

2. Zakres pracy

Recenzowana dysertacja obejmuje 217 stron wydruku komputerowego, w tym 193 strony tekstu oraz 18 stron wykazu literatury i 6 stron zawierających spis rycin i tabel. Dorobek naukowy Doktorantki dołączony jest osobno w postaci 4 stron wydruku

komputerowego. W pracy znajduje się 98 rycin, 26 tabel oraz bibliografia obejmująca 225 pozycji. Podział pracy jest klasyczny z wyróżnioną częścią literaturową i doświadczalną, przy czym nieco odbiega od zazwyczaj przyjętego układu części doświadczalnej z podziałem na Materiał i metody, Omówienie wyników i Dyskusję.

Rozprawa rozpoczyna się od Spisu skrótów i oznaczeń stosowanych w pracy, Spisu treści oraz Streszczenia w j. polskim i angielskim a następnie Wstępu.

Część literaturowa przedstawiona jest na 60 stronach. Napisana jest bardzo przejrzysto, prostym, poprawnym językiem i obejmuje zagadnienia ściśle związane z przedmiotem badań. Zamieszczonych w tej części pracy 31 rysunków oraz 4 tabele ułatwiają czytelnikowi zrozumienie opisywanych treści.

Opracowanie teoretyczne zaczyna się od charakterystyki olejków eterycznych, włącznie z metodami otrzymywania na przykładzie olejku pomarańczowego. Opisano także zastosowanie limonenu i wybranych produktów jego izomeryzacji. Dalszy ciąg części teoretycznej Autorka poświęciła olejkowi eterycznemu z kminku zwyczajnego, ze szczególnym uwzględnieniem S-karwonu, włącznie z metodami jego izomeryzacji. Osobny podrozdział dotyczy właściwości przeciwdrobnoustrojowych S-karwonu i karwakrolu oraz badania właściwości przeciwutleniających. Ostatni fragment części teoretycznej obejmuje charakterystykę katalizatorów stosowanych w badaniach katalitycznych nad izomeryzacją limonenu i S-karwonu. Po części literaturowej autorka zamieściła Rozdział 4. Cel pracy.

Część doświadczalna jako Rozdział 5 obejmuje 122 strony, zawiera 66 rysunków i 22 tabele, które w większości odnoszą się do prezentacji uzyskanych wyników. Ta część odbiega nieco od klasycznego układu większości tego rodzaju prac, który zazwyczaj zawiera podrozdziały takie jak: Materiał i metody, Wyniki/Omówienie wyników, Dyskusja. W niniejszej dysertacji przyjęto schemat opisu metodycznego wykonania poszczególnych części badań a następnie od razu Autorka przechodzi do opisanie otrzymanych wyników, np., *5.1. Otrzymywanie olejku pomarańczowego ze skórek pomarańczy*, *5.1.4. Omówienie wyników związanych z pozyskiwaniem olejku pomarańczowego ze skórek pomarańczy i wnioski*.

Najważniejsze wyniki zestawiono w postaci 8 wniosków.

Do przygotowania rozprawy doktorskiej wykorzystano 225 pozycji bibliograficznych z ostatnich lat, z czego zdecydowana większość to publikacje w języku angielskim. Warto podkreślić, że połowa z nich (113 prac, co stanowi 50,2%) to prace opublikowane po roku 2010, a 11 z nich (4,9%) opublikowano po roku 2020. Wskazuje to na to, że: 1) Doktorantka na bieżąco śledziła literaturę przedmiotu oraz 2) poruszane zagadnienie jest aktualne w literaturze światowej. Spis literatury został przygotowany poprawnie i starannie.

Dodatkowo, na końcu pracy Doktorantka zamieściła spis rysunków oraz tabel. Oprócz tego, do pracy dołączono także dorobek naukowy Doktorantki.

3. Ocena pracy

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr Moniki Radkowskiej stanowi podstawę w procedurze uzyskania stopnia doktora w dziedzinie: nauki techniczne, w dyscyplinie: technologia chemiczna.

Biorąc pod uwagę światowe trendy związane z działaniami na rzecz ochrony środowiska, działania naukowców skupiają się na opracowywaniu technologii, które wykorzystują odpady jako źródło cennych związków organicznych. Daje to podwójne korzyści: po pierwsze – aspekt środowiskowy w postaci zmniejszenia ilości odpadów i tym samym „odciążenia” środowiska, i po drugie – aspekt ekonomiczny, czyli uzyskanie z produktów odpadowych stosunkowo niedrogich związków o potencjalnie dużym walorze aplikacyjnym.

Przedstawiona do recenzji dysertacja mgr Moniki Radkowskiej wpisuje się w tę niezwykle aktualną w światowej literaturze tematykę. Celem pracy doktorskiej było otrzymanie R-limonenu i S-karwonu z produktów odpadowych jakim były w skórki pomarańczy oraz łodygi i nasiona kminku. Na uwagę zasługuje obszerny zakres podjętych badań, obejmujący otrzymanie olejku pomarańczowego kilkoma metodami, łącznie z porównaniem wydajności olejku otrzymanego ze skórek pomarańczowych świeżych, suszonych i mrożonych. Autorka przedstawiła charakterystykę otrzymanych w toku doświadczenia katalizatorów, sposoby prowadzenia procesów izomeryzacji limonenu i S-karwonu oraz identyfikację produktów izomeryzacji. Badania uwzględniały różne zmienne, wpływające na stopień przereagowania limonenu i S-karwonu, m.in., temperaturę, czas reakcji, zawartość poszczególnych katalizatorów. Doktorantka określiła również wpływ temperatury, czasu reakcji i zawartości katalizatorów na wydajność produktów izomeryzacji i dehydroaromatyzacji limonenu oraz karwakrolu – produktu izomeryzacji S-karwonu. Uzyskane wyniki pozwoliły na wskazanie optymalnych parametrów izomeryzacji, takich jak: rodzaj katalizatora, temperatura i czas procesu. Ponadto, na wybranych gatunkach bakterii i grzybów metodą krążkowo – dyfuzyjną określono właściwości przeciwdrobnoustrojowe olejku ze skórek pomarańczy, mieszaniny poreakcyjnej po izomeryzacji limonenu oraz każdego związku osobno. Kolejnym etapem było sprawdzenie właściwości przeciwdrobnoustrojowych kremów z dodatkiem wybranych związków. Doktorantka wykazała, że nie zawsze zdolność hamowania wzrostu drobnoustrojów przez czysty związek przekłada się skuteczność przeciwdrobnoustrojową kremu z jego dodatkiem. Ostatnim elementem części badawczej pracy było określenie

potencjału antyoksydacyjnego limonenu, S-karwonu i produktów ich izomeryzacji. Dyskusja otrzymanych wyników nie stanowi odrębnego rozdziału – fragmenty stanowiące odniesienie wyników własnych do literatury są umieszczone w treści części doświadczalnej dysertacji. Na podstawie przeprowadzonych badań Doktorantka sformułowała 8 rozbudowanych, opisowych wniosków. Praca wydrukowana jest estetycznie i została zilustrowana starannie przygotowanymi licznymi rycinami i tabelami.

4. Uwagi krytyczne

Logiczna strona redakcji pracy w zakresie ogólnej koncepcji i struktury nie budzi większych zastrzeżeń. Autorka nie ustrzegła się jednak nielicznych błędów stylistycznych i interpunkcyjnych (głównie spacje oraz brak przecinków, niepotrzebne kropki np., po tytułach rysunków i tabel), których pozwolę sobie nie przytaczać.

Zestawienie uwag i wątpliwości zamieszczam poniżej:

- pod rysunkami i tabelami nie ma podanego źródła (literatura albo badania własne)
- brakuje informacji, w ilu powtórzeniach wykonywane były poszczególne badania; wyjątkiem jest opis na str. 185: *5.10.1. Sposób oznaczania właściwości przeciwutleniających*, gdzie jest napisane, że pomiary wykonywano w trzech powtórzeniach
- w moim odczuciu niedosyt budzi brak opracowania statystycznego większości przytaczanych i omawianych wyników. Analiza statystyczna wybranych wyników dałaby odpowiedź, czy uzyskane różnice były statystycznie istotne. Zachęcam, aby uzupełnić tą część analizy wyników przed ich opublikowaniem, gdyż znacznie zwiększy to wartość publikacji (statystyczna istotność uzyskanych różnic, korelacje między badanymi parametrami, np., między czasem procesu a wydajnością, itd.)

str. 3 – 3.2.3. *Metoda mikrofalowej dyfuzji i grawitacji (MGH)*: brak tego skrótu i jego wyjaśnienia w Spisie skrótów... i w treści pracy

str. 3 – 3.7.1. *Mechanizm dezaktywacji rodnika DPPH*: brak tego skrótu i jego wyjaśnienia w Spisie skrótów...

str. 3 – w podrozdziałach 3.8. *Charakterystyka katalizatorów stosowanych w badaniach katalitycznych nad izomeryzacją limonenu i S-karwonu* jest pomyłka, tzn., jest: 8.1, 8.2. itd., a powinno być 3.8.1, 3.8.2.

str. 31 – w Tab. 1 brak jest uporządkowania; może warto ją uporządkować chronologicznie, tak jak jest w Tab. 2

str. 41 – zdanie „*Karwon to związek, który wykazuje właściwości antygrzybiczne przeciwko mykotoksynom zanieczyszczającym uprawy*” jest nieprawidłowe, przypuszczam, że

jest „skrótem myślowym”. Właściwości przeciwgrzybicze odnoszą się do grzybów, natomiast mykotoksyny są metabolitami wtórnymi grzybów.

str. 44 – jest napisane: „z bakteriami odpornymi na antybiotyki” powinno być „opornymi”

str. 44 – brakuje rozwinięcia skrótu pożywki do hodowli drożdży YNMG

str. 45 – 3.7. *Właściwości przeciwutleniające* – nasuwa się tu pytanie: Właściwości przeciwutleniające ale czego?, przy czym większa część tego krótkiego podrozdziału dotyczy reaktywnych form tlenu

str. 46 – brakuje tu informacji, co to jest DPPH i dlaczego tą a nie inną metodę oceny aktywności przeciwutleniającej Doktorantka wybrała

str. 74 – tytuł podrozdziału 5.1.4. brzmi: „*Omówienie wyników związanych z pozyskiwaniem olejku pomarańczowego ze skórek pomarańczy i wnioski*”, natomiast w treści wniosków brakuje

str. 74 – Tab. 5 zawiera porównanie metod otrzymywania olejku pomarańczowego ze skórek pomarańczy wykorzystanych w niniejszej pracy oraz opisywanych w literaturze; brakuje w tej tabeli odwołania do pozycji literatury. W podrozdziale dotyczącym omówienia wyników zazwyczaj zamieszcza się wyniki badań własnych. W tym przypadku zakładam, że jest to element dyskusji

str. 76 – w jakiej temperaturze skórki pomarańczowe były suszone i mrożone?

str. 177 – gdy po raz pierwszy wymienia się gatunki drobnoustrojów, to pisze się pełne nazwy: rodzajową i gatunkową, np. *Aspergillus niger*, później można już pisać *A. niger*

str. 177 – czym uwarunkowany był wybór grzybów i bakterii do testów mikrobiologicznych?

str. 179 – podrozdział 5.9.3. *Dyskusja wyników* stanowi bardziej omówienie wyników niż ich dyskusję

str. 190 – Doktorantka wymienia pozycje literatury, w których są informacje na temat właściwości przeciwutleniających limonenu, S-karwonu, karwakrolu i innych związków; warto byłoby przytoczyć kilka przykładów do porównania z wynikami badań własnych

str. 191 – wnioski są bardzo obszerne i zawierają fragmenty omówienia wyników, przybierając formę podsumowania. Proponuję je skrócić, rezygnując z fragmentów zawierających opis uzyskanych wyników.

Pomimo uwag krytycznych uważam, że dysertacja mgr Moniki Radkowskiej została napisana poprawnym językiem. Ilość błędów głównie stylistycznych i interpunkcyjnych,

które można znaleźć w pracy, jest znacznie poniżej przeciętnej spotykanej przy tego typu rozprawach.

5. Ocena dorobku naukowego Doktorantki

Dorobek naukowy mgr Moniki Radkowskiej stanowi:

- 10 publikacji naukowych ze wskaźnikiem Impact Factor, o łącznej wartości IF = 30,7
- współautorstwo w 7 monografiach w j. polskim,
- prezentację wyników badań na krajowych i międzynarodowych konferencjach naukowych (4 postery i 1 komunikat),
- współautorstwo w 6 patentach
- udział w 2 grantach pt. Badania Młodych Naukowców przyznanych w ramach wydziałowego konkursu dziekańskiego, a także
- aktywny udział w popularyzacji nauki (Festiwal Nauki, Noc Naukowców, Europejska Noc Naukowców)

6. Wniosek końcowy

Wszystkie zamieszczone powyżej uwagi krytyczne i redakcyjne poczyniono z obowiązku recenzenta, przy czym nie podważają one wartości poznawczej i naukowej rozprawy. Praca mgr Moniki Radkowskiej ma charakter nowatorski i, co warto podkreślić, Doktorantka jest współautorem patentów o tematyce zbieżnej z badaniami, których dotyczy niniejsza dysertacja. Stanowi przykład bardzo dobrze i szeroko zaplanowanych badań, obejmujących poprawne przygotowanie eksperymentów, ich przeprowadzenie i analizę wyników. Doktorantka osiągnęła wytyczony cel badawczy.

W mojej opinii, przedłożona do oceny dysertacja **spełnia wymagania stawiane** przez Ustawę z dnia 14.03.2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. z dn.21.06.2016). W związku z powyższym wnioskuję do Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie o dopuszczenie mgr Moniki Radkowskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Biorąc pod uwagę dorobek naukowy Doktorantki oraz szeroki zakres wykonanych prac i osiągnięte rezultaty uważam, że recenzowana rozprawa doktorska Pani mgr Moniki Radkowskiej **zasługuje na wyróżnienie**.

PROFESOR
Katedry i Zakładu Żywienia Człowieka
i Metabolomiki
Katarzyna Janda-Milczarek
prof. dr hab. n. med. i zdr. Katarzyna Janda-Milczarek

UCHWAŁA NR 13
Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna
Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie
z dnia 16 kwietnia 2024 r.

w sprawie nadania mgr Monice Radkowskiej stopnia doktora

Na podstawie art. 179 ust. 1 i 3 pkt 2b ustawy z dnia 3 lipca 2018 r. Przepisy wprowadzające ustawę – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. poz. 1669, z późn. zm.) w związku z art. 14 ust. 2 pkt 5 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (tekst jedn. Dz. U. z 2017 r. poz. 1789, z późn. zm.) oraz § 16 ust. 19 uchwały nr 130 Senatu ZUT z 29.05.2023 r. w sprawie określenia sposobu postępowania w sprawie nadania stopnia doktora przez Rady Dyscyplin Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie (z późn. zm.) uchwała się, co następuje:

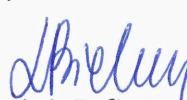
§ 1.

Rada Dyscypliny Inżynieria Chemiczna ZUT nadaje mgr Monice Radkowskiej stopień doktora w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych, w dyscyplinie inżynieria chemiczna.

§ 2.

Uchwała wchodzi w życie z dniem podjęcia.

Przewodnicząca Rady Dyscypliny
Inżynieria Chemiczna



prof. dr hab. inż. Zofia Lenzion-Bieluń

UCHWAŁA NR 13
Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna
Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie
z dnia 16 kwietnia 2024 r.

w sprawie nadania mgr Monice Radkowskiej stopnia doktora

Na podstawie art. 179 ust. 1 i 3 pkt 2b ustawy z dnia 3 lipca 2018 r. Przepisy wprowadzające ustawę – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. poz. 1669, z późn. zm.) w związku z art. 14 ust. 2 pkt 5 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (tekst jedn. Dz. U. z 2017 r. poz. 1789, z późn. zm.) oraz § 16 ust. 19 uchwały nr 130 Senatu ZUT z 29.05.2023 r. w sprawie określenia sposobu postępowania w sprawie nadania stopnia doktora przez Rady Dyscyplin Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie (z późn. zm.) uchwała się, co następuje:

§ 1.

Rada Dyscypliny Inżynieria Chemiczna ZUT nadaje mgr Monice Radkowskiej stopień doktora w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych, w dyscyplinie inżynieria chemiczna.

§ 2.

Uchwała wchodzi w życie z dniem podjęcia.

Przewodnicząca Rady Dyscypliny
Inżynieria Chemiczna

prof. dr hab. inż. Zofia Lendzion-Bieluń

UCHWAŁA NR 14
Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna
Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie
z dnia 16 kwietnia 2024 r.

w sprawie wyróżnienia rozprawy doktorskiej mgr Moniki Radkowskiej

Na podstawie art. 179 ust. 1 i 3 pkt 2b ustawy z dnia 3 lipca 2018 r. Przepisy wprowadzające ustawę – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. poz. 1669, z późn. zm.) w związku z § 3 pkt 4 i § 21 rozporządzenia Prezesa Rady Ministrów z dnia 21 maja 2019 r. w sprawie kryteriów i trybu przyznawania nagród Prezesa Rady Ministrów oraz wzoru wniosku o ich przyznanie (Dz. U. poz. 976, z późn. zm.) oraz § 14 uchwały nr 130 Senatu ZUT z dnia 29 maja 2023 r. (z późn. zm.) w sprawie określenia sposobu postępowania w sprawie nadania stopnia doktora przez Rady Dyscyplin Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie uchwała się, co następuje:

§ 1.

Rada Dyscypliny Inżynieria Chemiczna ZUT postanawia wyróżnić rozprawę doktorską mgr Moniki Radkowskiej na temat: „Izomeryzacja związków pochodzenia naturalnego na katalizatorach tytanowo-silikatowych i wybranych porowatych minerałach”.

§ 2.

Uchwała wchodzi w życie z dniem podjęcia.

Przewodnicząca Rady Dyscypliny
Inżynieria Chemiczna



prof. dr hab. inż. Zofia Lendzion-Bieluń

UCHWAŁA NR 14
Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna
Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie
z dnia 16 kwietnia 2024 r.

w sprawie wyróżnienia rozprawy doktorskiej mgr Moniki Radkowskiej

Na podstawie art. 179 ust. 1 i 3 pkt 2b ustawy z dnia 3 lipca 2018 r. Przepisy wprowadzające ustawę – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. poz. 1669, z późn. zm.) w związku z § 3 pkt 4 i § 21 rozporządzenia Prezesa Rady Ministrów z dnia 21 maja 2019 r. w sprawie kryteriów i trybu przyznawania nagród Prezesa Rady Ministrów oraz wzoru wniosku o ich przyznanie (Dz. U. poz. 976, z późn. zm.) oraz § 14 uchwały nr 130 Senatu ZUT z dnia 29 maja 2023 r. (z późn. zm.) w sprawie określenia sposobu postępowania w sprawie nadania stopnia doktora przez Rady Dyscyplin Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie uchwała się, co następuje:

§ 1.

Rada Dyscypliny Inżynieria Chemiczna ZUT postanawia wyróżnić rozprawę doktorską mgr Moniki Radkowskiej na temat: „Izomeryzacja związków pochodzenia naturalnego na katalizatorach tytanowo-silikatowych i wybranych porowatych minerałach”.

§ 2.

Uchwała wchodzi w życie z dniem podjęcia.

Przewodnicząca Rady Dyscypliny
Inżynieria Chemiczna

prof. dr hab. inż. Zofia Lendzion-Bieluń