PODPIS ZAUFANY
ANNA
FAJDEK-BIEDA
26.05.2023 11:00:01 [GMT+2]
Dokument podpisany elektronicznie
podpisem zaufanym

Autoreferat

Dr inż. Anna Fajdek-Bieda

Określenie wpływu parametrów technologicznych na przebieg procesu transformacji trans-3,7-dimetylookta-2,6-dien-1-olu (geraniolu) w obecności wybranych minerałów pochodzenia naturalnego

Dokumentacja do wniosku o wszczęcie przewodu habilitacyjnego

1. **Imię i nazwisko**

   Anna Fajdek-Bieda (z d. Fajdek)

2. **Posiadane dyplomy, stopnie naukowe/artystyczne – z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej**

A) Uzyskanie tytułu zawodowego magistra inżyniera

- uczelnia: Politechnika Szczecińska, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej;
- kierunek: Technologia Chemiczna;
- specjalność: Technologia chemiczna organiczna;
- tytuł realizowanej pracy: „Epoksydacja alkoholu allilowego na katalizatorach tytanowo-silikalitowych Ti-Beta oraz Ti-MCM-41”;
- miejsce realizacji pracy: Politechnika Szczecińska, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Instytut Technologii Chemicznej Organicznej;
- promotor pracy: dr inż. Agnieszka Wróblewska;
- data obrony pracy dyplomowej: 26 czerwca 2007r.

B) Uzyskanie stopnia naukowego doktora nauk technicznych w zakresie technologii chemicznej

- uczelnia: Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej;
- kierunek: Technologia Chemiczna;
- specjalność: Technologia Chemiczna Organiczna;
- tytuł realizowanej pracy*:* „Epoksydacja alkoholi allilowych na katalizatorze tytanowo-silikalitowym Ti-MWW”;
- miejsce realizacji pracy: Politechnika Szczecińska, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Instytut Technologii Chemicznej Organicznej;
- promotor pracy: prof. dr hab. inż. Eugeniusz Milchert;
- data obrony pracy doktorskiej: 14 października 2011 r.;
- recenzenci pracy:

prof. dr hab. inż. Maciej Wiśniewski – Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej, Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej;
prof. dr hab. inż. Zbigniew Czech – Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Instytut Technologii Chemicznej Organicznej;

Praca doktorska została wyróżniona decyzją Rady Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie.

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych

A) Zatrudnienie

na stanowisku adiunkta

- miejsce zatrudnienia: Akademia im. Jakuba z Paradyża w Gorzowie Wielkopolskim, Wydział Techniczny, Zakład Energetyki i Bezpieczeństwa Technicznego;
- okres zatrudnienia: **1 marca 2017 r. – obecnie**
- funkcje pełnione w trakcie zatrudnienia: prodziekan Wydziału Technicznego, kierownik Zakładu Energetyki i Bezpieczeństwa Technicznego. **Załącznik_3.A.1**

na stanowisku biegłego z dziedziny chemia

- miejsce zatrudnienia: Komenda Wojewódzka Policji w Gorzowie Wlkp., Laboratorium kryminalistyczne;
- okres zatrudnienia: **1 sierpnia 2013 r. – 31 sierpień 2017 r.**
- funkcje pełnione w trakcie zatrudnienia: biegły z dziedziny chemia.
  Załącznik_3.A.2a
  Załącznik_3.A.2b

4. Omówienie osiągnięć, o których mowa w art. 219 ust. 1 pkt. 2 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2020 r. poz. 85 z późn. zm.)

Omówienie dotyczy merytorycznego ujęcia przedmiotowych osiągnieć, jak i w sposób precyzyjny określa indywidualny wkład w ich powstanie, w przypadku, gdy dane osiągnięcie jest dziełem współautorskim, z uwzględnieniem możliwości wskazywania dorobku z okresu całej kariery zawodowej.

A) Tytuł osiągnięcia naukowego

Moim osiągnieciem naukowym po otrzymaniu stopnia doktora, stanowiącym znaczny wkład w rozwój dyscypliny naukowej **Inżynieria Chemiczna** i określonym w art. 16 ust. 2 Ustawy jest cykl 17 powiązanych tematycznie publikacji dotyczących zagadnienia:

Określenie wpływu parametrów technologicznych na przebieg procesu transformacji trans-3,7-dimetylookta-2,6-dien-1-olu (geraniolu) w obecności wybranych minerałów pochodzenia naturalnego

publikacje opublikowane w latach 2019-2023.

B) Publikacje i inne prace wchodzące w skład osiągnięcia naukowego:

[H-1] Bieda A., Wróblewska A., Miądlicki P., 2019, Właściwości lecznicze geraniolu – przegląd piśmiennictwa, Pomeranian Journal of Life Science, 65(1), 18-22. DOI: https://doi.org/10.21164/pomjlifesci.529, IF brak, **BIOSIS**, dyscyplina: *inżynieria biomedyczna*;

Załącznik 4.H.1

[H-2] Fajdek-Bieda A., Wróblewska A., Miądlicki P., Booth A.M., Michalkiewicz B., 2020, Influence of technological parameters on the isomerization of geraniol using sepiolite, Catalysis Letters, 150(3), 901–911. DOI:

https://doi.org/10.1007/s10562-019-02987-1, IF = 3,186, **WoS**, **SCOPUS**, dyscyplina: *inżynieria chemiczna*;

Załącznik 4.H.2

[H-3] Fajdek-Bieda A., Wróblewska, A., Miądlicki, P., Tołpa, J., Michalkiewicz, B., 2021, Clinoptilolite as a natural, active zeolite catalyst for the chemical transformations of geraniol, Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 133(2), 997–1011. DOI: https://doi.org/10.1007/s11144-021-02027-3, IF = 1,843, **WoS, SCOPUS,** dyscyplina: *inżynieria chemiczna*;

Załącznik 4.H.3

[H-4] Fajdek-Bieda A., Wróblewska A., Miądlicki P., Konstanciak A., 2022, Conversion of geraniol into useful value-added products in the presence of catalysts of natural origin: diatomite and alum. Materials, 26;15(7):2449. DOI: https://doi.org/10.3390/ma15072449, IF = 3,623, **WoS, SCOPUS**, dyscyplina: *inżynieria chemiczna*;

Załącznik 4.H.4

[H-5] Fajdek-Bieda A., Wróblewska A., Perec A., Miądlicki P., 2023**,** Green method of conversion of geraniol to value-added products in the presence of selected minerals, Polisch Journal of Chemical Technology, 25, 47-60, DOI 10.2478/pjct-2023-0008, IF = 1,125, **WoS, SCOPUS,** dyscyplina: *inżynieria chemiczna*;

Załącznik 4.H.5

[H-6] Fajdek-Bieda A., Perec A., Radomska-Zalas A., 2023, Modeling and optimization of geraniol ((2E)-3,7-dimethyl-2,6-octadiene-l-ol) transformation process using response surface methodology (RSM). Catalysts, 13, 320. DOI: https://doi.org/10.3390/catal13020320, **WoS, SCOPUS,** dyscyplina: *inżynieria chemiczna*;

Załącznik 4.H.6

[H-7] Fajdek-Bieda, A. 2023, Optimization of the Geraniol Transformation Process in the Presence of Natural Mineral Diatomite as a Catalyst. Catalysts , 13, 777, https://doi.org/10.3390/catal13040777, **SCOPUS**, dyscyplina: *inżynieria chemiczna*;

Załącznik 4.H.7

[H-8] Fajdek-Bieda A., Perec A., 2022, Optimization of the organic compounds synthesis, Procedia Computer Science, 207, 819-828. DOI: https://doi.org/10.1016/j.procs.2022.09.137, IF = 0,883, **Research Gate,** dyscyplina: *informatyka techniczna*;

Załącznik 4.H.8

[H-9] Fajdek-Bieda A., Perec A., Radomska-Zalas A., 2023, Application of RSM method for optimization of geraniol transformation process in the presence of garnet. International Journal of Molecular Science, 24, 2689, DOI: https://doi.org/10.3390/ijms24032689, **WoS, SCOPUS**, dyscyplina: *inżynieria chemiczna*;

Załącznik 4.H.9

[H-10] Fajdek-Bieda A., 2022, The use of the desire function analysis (DFA) of selected unit processes in chemical technology, Procedia Computer Science, 207, 810-818. DOI: https://doi.org/10.1016/j.procs.2022.09.136, IF = 0,883, **Research Gate,** dyscyplina: *informatyka techniczna*;

Załącznik 4.H.10

[H-11] Wróblewska A., **Fajdek-Bieda A.,** Markowska-Szczupak A., Radkowska M., 2022, Preliminary microbiological tests of S-carvone and geraniol and selected derivatives of these compounds that may be formed in the processes of isomerization and oxidation, Molecules, 27, 20, s. 7012(1)-7012(13). DOI: https://doi.org/10.3390/molecules27207012, IF = 4,927, **WoS, SCOPUS**, dyscyplina: *inżynieria chemiczna*;

Załącznik 4.H.11

[H-12] Wróblewska A., Miądlicki P., **Bieda A.** Sposób izomeryzacji geraniolu, PL 239717.

Załącznik 4.H.12

[H-13] Wróblewska A., Miądlicki P., **Bieda A.** Sposób izomeryzacji geraniolu, PL 239718.

Załącznik 4.H.13

[H-14] Wróblewska A., Miądlicki P., **Fajdek-Bieda A.** Sposób izomeryzacji geraniolu, PL 240439.

Załącznik 4.H.14

[H-15] Wróblewska A., Miądlicki P., **Fajdek-Bieda A.** Sposób izomeryzacji geraniolu, PL 240438.

Załącznik 4.H.15

[H-16] Wróblewska A., Miądlicki P., **Fajdek-Bieda A.,** Radomska-Zalas A., Perec A., Tołpa J., Kujbida M., Sposób izomeryzacji geraniolu w obecności katalizatora, PL 241532.

Załącznik 4.H.16

[H-17] Wróblewska A., Miądlicki P., **Fajdek-Bieda A.,** Radomska-Zalas A., Tołpa J., Sposób izomeryzacji geraniolu w obecności haloizytu jako katalizatora, PL 242205.

Załącznik 4.H.17

C) Omówienie celu naukowego prac i osiągniętych wyników wraz ze wskazaniem ich ewentualnego wykorzystania

C1) Wprowadzenie do rozprawy habilitacyjnej

W zarysie, przedstawiony cykl prac naukowych dotyczy procesu transformacji geraniolu ((2E)-3,7-dimetylo-2,6-oktadien-l-ol, GA) z zastosowaniem wybranych minerałów pochodzenia naturalnego, tj. sepiolitu, klinoptylolitu, haloizytu, haloizytu modyfikowanego 0,1 M kwasem siarkowym, mironekutonu, montmorylonitu, ałunu glinowo-potasowego i diatomitu. Podczas prowadzenia syntez z udziałem geraniolu, zbadano wpływ następujących parametrów technologicznych na przebieg badanego procesu: temperatura od 50 do 150°C, zawartość katalizatora 1,0-15,0% wag. oraz czas reakcji od 15 minut do 24h. Dla każdej mieszaniny poreakcyjnej wykonano chromatograficzne oznaczenie składników w postaci jakościowej i ilościowej (GC-MS). Dodatkowo każdy katalizator, użyty w procesie, został poddany odpowiednim badaniom instrumentalnym. W dalszej kolejności wykonano optymalizację dla badanego procesu z wykorzystaniem metody *Responce Surface Metodology (RSM)*. Ostatni etap badań polegał na przygotowaniu kremów z zastosowaniem wybranych produktów transformacji, wykazujących działanie bakteriobójcze.

Spośród przedstawionych prac publikacja **[H-1]** szczegółowo opisuje właściwości biologiczne geraniolu, zaś publikacje **[H-2]÷[H-5]** oraz patenty **[H-12]÷[H-17]** opisują zarówno wpływ poszczególnych parametrów procesu, jak i wybranego minerału, na przebieg procesu transformacji geraniolu. W pracach [**H-6]÷[H-10]** opisano optymalizację badanego procesu za pomocą metody RSM oraz DFA (*Desire Function Analysis*). W jednej publikacji **[H-11]** przedstawione zostały badania mikrobiologiczne dla wybranych produktów transformacji geraniolu tj. linalolu, cytralu, nerolu oraz również dla samego geraniolu.

Dodatkowo, oprócz opisanych w dalszej części prac, wykonałam badania procesu transformacji geraniolu na takich minerałach jak: wermikulit, bentonit, kaolin, klinoptylolitu mikronizowany (Hiszpania), glinka wapienna, almandyn oraz modyfikowane formy montmorylonitu przemywanego HCl o różnych stężeniach. Dla każdego z tych minerałów przeprowadziłam optymalizację procesu metodą RSM. Obecnie, w ramach współpracy pomiędzy Zakładem Mikrobiologii Wojewódzkiego Szpitala w Gorzowie Wlkp. a Akademią im. Jakuba z Paradyża, trwają zaawansowane badania dotyczące oceny aktywności przeciwdrobnoustrojowej komponentów pochodzenia roślinnego oraz preparatach kosmetycznych. Pierwszy etap badań to określenie aktywności przeciwdrobnoustrojowej wobec bakterii Gram-dodatnich (S.aureus ATCC 29213 i E.faecalis ATCC 29212), kolejny

wobec bakterii Gram-ujemnych (E.coli ATCC 25922 i P.aeruginosa ATCC 27853 lub K.pneumoniae ATCC 700603) oraz ostatni etap wobec grzybów drożdżopodobnych (C.albicans ATCC 24433 i C.albicans ATCC 10231 lub wybrany szczep kliniczny z rodzaju Candida spp.). Z wyżej wymienionych badań przygotowane zostały zgłoszenia patentowe oraz planowane są publikacje w czasopismach z Listy Filadelfijskiej.

C2) Omówienie najważniejszych osiągnięć w pracach przedstawionych do habilitacji

Pierwsza publikacja **[H-1]** uwzględniona w cyklu tematycznie powiązanych prac, została poświęcona przeglądowi literaturowemu, w którym opisuję farmakologiczne oraz biologiczne właściwości geraniolu, jako związku, który można byłoby wykorzystać zarówno w profilaktyce, jak i w leczeniu chorób infekcyjnych. W publikacji tej szczególnie zwróciłam uwagę na zastosowania GA w medycynie. Związek ten w bardzo wielu przypadkach wykazuje działanie lecznicze. Badania (zarówno in vitro oraz in vivo) wykorzystujące GA potwierdziły jego skuteczne działanie przeciwko rakowi jelita grubego, prostaty, wątroby, nerek oraz skóry. Dodatkowo omówiłam działanie przeciwzapalne, przeciwutleniające oraz przeciwbakteryjne GA, głównie w chorobach dotyczących układu pokarmowego i oddechowego.

Proces transformacji GA na katalizatorach heterogenicznych nie jest szeroko opisany w literaturze, ale dostępne dane sugerują, że szereg produktów o znaczeniu handlowym może być otrzymywany w określonych warunkach prowadzenia reakcji i przy użyciu określonych katalizatorów. Proces transformacji geraniolu może generować wiele różnych rodzajów produktów, w tym: produkty dehydratacji (β-pinen -BP, ocymeny- OC), izomeryzacji (linalol - LO i nerol - NE), utleniania (geranial - GL i neral - NL) oraz cyklizacji (thumbergol – TH).

Próbki minerałów, które wykorzystałam w procesie transformacji GA, przebadałam określonymi metodami instrumentalnymi w celu określenia ich struktury i uzyskania pełnych charakterystyk. Zastosowałam następujące metody: XRD (*dyfrakcyjna spektroskopia rentgenowska*), SEM (*skaningowa mikroskopia elektronowa*), FTIR (*spektroskopia w podczerwieni*), mikroanaliza rentgenowska oraz badania sorpcyjne. Dyfrakcję promieniowania rentgenowskiego (XRD) przeprowadziłam przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego ze źródłem promieniowania Cu Kα (Malvern Panalytical, UK). Próbki analizowałam w zakresie 5-30° z krokiem 0,02°. Powierzchnię całkowitą, objętość porów i mikroporów mierzyłam metodą adsorpcji azotu w temperaturze 77 K przy użyciu aparatu QUADRASORB

(Quantachrome Instruments, USA). Przed analizą próbki minerałów odgazowywałam w 250 °C przez 20 h pod N_2. Skaningową mikroskopię elektronową (SEM) wykonywałam przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) (Hitachi UHR FE-SEM SU8020, Tokyo, Japonia), wyposażonego w detektor elektronów wtórnych. Analizę elementarną przeprowadzałam z wykorzystaniem spektrometru EDXRF (Energy Dispersive X-ray Fuorescence) Epsilon3 (Malvern Panalytical, UK). Dodatkowo wykonywałam widma FTIR (aparat Thermo Nicolet 380) w zakresie długości fal od 200 do 600 nm oraz od 400 do 4000 cm^{-1}.

W pracach **[H-2]÷[H-5]** szczegółowo opisałam właściwości fizyko-chemiczne minerałów pochodzenia naturalnego takie jak: sepiolit (SEP), klinoptylolit (KLIN), ałun glinowo-potasowy (ALU), diatomit (DIAT), haloizyt (HAL), haloizyt modyfikowany 0,1 M kwasem siarkowym (HAL-MOD), mironekuton (MIR) i montmorylonit (MMT).

W publikacji **[H-2]** opisałam badania instrumentalne dotyczące sepiolitu (SEP). Minerał ten jest porowatym krzemianem magnezu o wzorze $Mg_4[Si_6O_{15}(OH)]_{26}H_2O$ i strukturze składającej się z tetraedrycznych grup SiO_4, pomiędzy którymi znajdują się warstwy atomów magnezu. SEP charakteryzuje się m.in. dużą powierzchnią, na której znajduje się duża liczba grup silanolowych (-Si-OH) pełniących rolę centrów adsorpcyjnych. Zarówno duża powierzchnia, jak i porowatość przyczyniają się do tego, że sepiolit wykazuje niezwykłą adsorpcję (pestycydów, substancji toksycznych, barwników, Zn^{2+}, Pb^{2+}, NH_4^+, CrO_4^- i NO_3^-).

Na podstawie przeprowadzonych badań instrumentalnych dla SEP zaobserwowałam, że ziarna tego minerału są o różnej wielkości cząstek. Ponadto charakteryzuje się wydłużonymi, igiełkowatymi kryształami o strukturze warstwowej, co sprawia, że jego kształt jest zazwyczaj nieregularny. Krystzały sepiolitu maja charakterystyczną mikrostrukturę, składajacą się z równoległych warstw krystalicznych ułożonych wzdłuż osi kryształu. W wyniku tego sepiolit wykazuje właściwości włókniste i może przypominać strukturę azbestu. Widmo XRD wykazuje charakterystyczne dla tego minerału refleksy w zakresie kąta 2θ=7,46, 19,72 i 26,64. Jego powierzchnia właściwa wynosiła 105 m^2/g, a objętość porów 180 nm. Na podstawie przeprowadzonych badań, stwierdziłam iż uzyskane dla SEP widmo FTIR przedstawia charakterystyczne pasma występujące przy długości fali 642 i 682 cm^{-1}, które są związane z drganiami punktowymi występującymi w grupach -OH. Kolejnym pasmem identyfikującym ten minerał jest pasmo 1200 cm^{-1}, które pochodzi od drgań wywołanych przez wiązania Si-O. Pasma przy 1016 i 460 cm^{-1} odpowiadają za oscylacje wiązań Si-O-Si. Pasmo 437 cm^{-1} pochodzi od wiązań oktaedryczno-tetraedrycznych, natomiast pasma 690 i 637 cm^{-1} odpowiadają drganiom Mg-OH. Pasma w zakresie 4000-3000 cm^{-1} odpowiadają za drgania

grupy Mg-OH. Na podstawie przeprowadzonego badania EDXRF stwierdziłam, ze głównymi pierwiastkami, które wchodzą w skład sepiolitu są: Si (22,8%), Mg (7,7%), Ca (6,6%), Al (3,5%) oraz Fe (3,1%).

W publikacji **[H-3]** opisałam badania instrumentalne dotyczące klinoptylolitu (KLIN). KLIN ma mikroporowatą strukturę szkieletową złożoną z tetraedrów AlO_4 i SiO_4. Glin i krzem są połączone poprzez atomy tlenu. Sieć krystaliczna klinoptylolitu posiada otwarte, puste przestrzenie w postaci klatek i kanalików. Klatki te mogą adsorbować różne substancje. W warunkach naturalnych adsorbowana jest głównie woda, która następnie może być usunięta z porów przez ogrzewanie, przy którym struktura zeolitu nie ulega zmianie. Trójwymiarowa struktura KLIN wpływa na jego właściwości, między innymi: ujemne ładunki sieci krystalicznej, łatwą wymianę kationów niesieciowych, równomierny rozmiar mikroporów, stabilność termiczną i hydrotermiczną. Wyżej wymienione właściwości pozwalają na zastosowanie KLIN w szerokim zakresie procesów, takich jak np. wymiana jonowa, kataliza, przetwarzanie ropy naftowej, oczyszczanie, czy separacja gazów. Ponadto KLIN znajduje zastosowanie w medycynie, kosmetologii, architekturze oraz w ochronie środowiska.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdziłam, że widmo XRD KLIN wykazuje charakterystyczne piki dla tego minerału występujące przy kącie 2θ=14,92, 13,21, 20,41, 23,16. Powierzchnia właściwa dla tego minerału wynosiła 38 m^2/g. Całkowita objętość porów była równa 0,118 cm^3/g. Objętość mikroporów była mniejsza niż 0,01 cm^3/g. Ponadro KLIN jest materiałem o strukturze płytkowej. Jego ziarna tworzą większe agregaty. Kryształy klinoptylolitu mają zazwyczaj wydłużony, wrzecionowaty kształt i często występują w formie agregatów. Struktura klinoptylolitu składa się z regularnie ułożonych płaskich warstw krystalicznych, a pojedynczy kryształ składa się z wielu takich warstw, ułożonych jedna na drugiej. Na podstawie przeprowadzonych badań FTIR, stwierdziłam, że pasma występujące w obrębie 3500 i 1640 cm^{-1} świadczą o absorpcji wody. Pasma przy 3444 cm^{-1} odpowiadają za obecność grup -OH, natomiast pasmo 1637 cm^{-1} odnosi się do cząsteczek wody związanych z Na i Ca, obecnych w strukturze zeolitu. Pasmo 1067 cm^{-1} odpowiada za asymetryczne drgania rozciągające wewnątrz wiązań T-O w czworościanach TO_4 (T=Si i Al). Pasma 796 i 469 cm^{-1} przypisane są drganiom rozciągającym grup O-T-O oraz napięciom zginającym wiązań T-O. Po przeprowadzeniu badań EDXRF stwierdziłam, iż analiza składu KLIN wskazuje, że w jego składzie występuje Al, który stanowi centrum aktywne, na którym GA może zostać przekształcony w bardziej użyteczne produkty.

W publikacji **[H-4]** szczegółowo przedstawiłam badania instrumentalne dotyczące diatomitu (DIAT) oraz ałunu glinowo-potasowego (ALU). DIAT (SiO_2-nH_2O) jest minerałem

z grupy krzemionkowych skał osadowych, w skład której wchodzą głównie opal i krystobalit. DIAT może być stosowany jako porowaty katalizator w wielu syntezach organicznych. Jest on głównie stosowany jako środek filtracyjny oraz jako absorbent płynnych nawozów, środków dezynfekcyjnych i insektycydów. ALU jest naturalnym minerałem o wzorze chemicznym $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$). Występuje w postaci kryształu, który jest kruchy i łatwo rozpuszczalny w wodzie. Krystalizuje w postaci regularnych ośmiokątnych kryształów. Ze względu na swoje właściwości jest on m.in. stosowany do obróbki tkanin ogniotrwałych, jak również do klarowania mętnej wody. ALU jest wykorzystywany w syntezie syntetycznego alkoholu etylowego, jednak w literaturze naukowej brakuje wielu informacji na temat katalitycznego wykorzystania ałunu.

Na podstawie uzyskanych zdjęć SEM dla DIAT stwierdziłam, iż minerał ten charakteryzuje się uporządkowaną mikro- i nanoporowatą strukturą. Dodatkowo widoczne są liczne skupiska skorupek okrzemek. Kryształy diatomitu mają bardzo charakterystyczny kształt, przypominający pudełka, które składają się z dwóch symetrycznych półkul połączonych ze sobą wzdłuż jednej osi. Kryształy te są bardzo drobne i mają rozmiary rzędu mikrometrów, co sprawia, że diatomit jest uznawany za materiał nanocząsteczkowy. Na zdjęciach SEM kryształy diatomitu ukazują się jako delikatne i przeźroczyste struktury, złożone z regularnych, okrągłych pól. Każde z tych pól zawiera delikatne, promieniste wyrostki, zwane radiolarami, które są charakterystyczne dla skorup diatomei. Na podstawie wykonanej analizy stwierdziłam, że kryształy ALU tworzą aglomeraty o nieregularnym kształcie. Ze względu na zróżnicowane kształty cząstek tego minerału, charakteryzuje się on niejednorodną strukturą. Widmo XRD dla DIAT wykazuje szeroki pik zlokalizowany przy 22° (2θ), który odpowiada amorficznej krzemionce i jest charakterystyczny dla naturalnego diatomitu. Porównując widmo XRD ALU z kartami JCPDF stwierdziłam, że piki są zgodne z kartą JCPDF 07-0017 czyli zidentyfikowałam obecność dwunastowodnego siarczanu glinowo-potasowego. W celu pełnej charakterystyki badanych materiałów określiłam powierzchnię właściwą metodą BET oraz całkowitą objętość porów. Porównując powierzchnię właściwą dla DIAT z danymi literaturowymi stwierdziłam, że badany minerał charakteryzuje się większą powierzchnią (33,6 m^2/g) i większą objętością porów (0,12 cm^3/g) w stosunku do danych literaturowych. Z kolei ALU charakteryzuje się małą powierzchnią właściwą i objętością porów, które wynoszą odpowiednio 1,1 m^2/g i 0,006 cm^3/g. Na podstawie widma FTIR stwierdziłam, że DIAT wykazuje charakterystyczne pasma adsorpcji przy długości fali 3436, 1625, 1094 i 797 cm^{-1}. Pasmo 3436 cm^{-1} potwierdza obecność wolnej grupy silanolowej (SiO-H), 1625 cm^{-1} charakteryzuje drgania zginające H-O-H, 1094 cm^{-1} odpowiada za drgania rozciągające grupy

siloksanowej (-Si-O-Si), 797 cm^{-1} jest charakterystyczne dla drgań grupy SiO-H. Na rysunku 3e przedstawiłam widmo FTIR ALU. Pasma przy długości fali 1195 cm^{-1} i 1077 cm^{-1} odpowiadają za drgania rozciągające grup S = O. Pasma występujące przy długościach 933 cm^{-1} i 737 cm^{-1} są wynikiem drgań rozciągających grupy S = O. Piki, które pojawiły się w okolicach 750-400 cm^{-1} wskazują na drgania Al-O. Charakterystyczne ostre piki siarczanów (SO_4^{2-}) występują przy 468-471 cm^{-1}, 603-608 cm^{-1}, 657-686 cm^{-1}, 1104-1115 cm^{-1} i 1237-1247 cm^{-1}. W kolejnych badaniach stwierdziłam, że w przypadku diatomitu najwyższą zawartość procentową uzyskałam dla tlenu i wynosiła ona 53 %. Drugim najważniejszym pierwiastkiem był krzem, którego zawartość wynosiła około 46%. W innych badaniach zawartości tlenu są nieco niższe (ok. 48%), a dodatkowo występuje żelazo, którego obecność może być spowodowana lokalizacją lub drobnymi zanieczyszczeniami. Najważniejszymi pierwiastkami występującymi w strukturze ALU to tlen w ilości 63%, siarka w ilości 18% , potas w ilości 11% i aluminium w ilości około 8%.

W kolejnej publikacji **[H-5]** zaprezentowałam badania instrumentalne dotyczące mironekutonu (MIR), montmorylonitu (MMT), haloizytu (HAL) i haloizytu modyfikowanego 0,1 M kwasem siarkowym (HAL-MOD). NA podstawie przeprowadzonych badań stwierdziłam, że MMT składa się z cząstek o nieregularnym kształcie, 1-10 μm, które tworzą zwarte i heterogeniczne agregaty z mniejszymi ziarnami. Ponieważ minerał ten został utworzony głównie przez organizmy morskie, na zdjęciu widoczne są skamieniałe szczątki skorupiaków. Powyższe obserwacje zostały potwierdzone również przez innych autorów zajmujących się analizą struktury tego minerału. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdziłam, że obrazy SEM dla haloizytu i jego zmodyfikowanej struktury są bardzo podobne. Dowiodłam, że traktowanie haloizytu 0,1M wodnym roztworem kwasu siarkowego nie wpłynęło znacząco na strukturę tego minerału. Stwierdziłam, że otrzymane dyfraktogramy dla wszystkich minerałów są zgodne z opisanymi w literaturze. Dyfraktogram MMT wykazuje charakterystyczne piki dyfrakcyjne $2\theta = 21,4$, $2\theta = 26,2$, które są charakterystyczne dla jego struktury. W widmie MIR można zaobserwować charakterystyczny dla tego minerału pik przy kacie $2\theta = 27,2$. Zarówno dla HAL jak i HAL-MOD widoczne są charakterystyczne piki przy kątach $2\theta = 20,2$, $2\theta = 26,7$, $2\theta = 35,0$. W widmie podczerwieni dla MMT widoczne są pasma absorpcji przy 912 cm^{-1} związane z drganiami zginającymi Al-O, natomiast pasma przy 536, 470 i 430 cm^{-1} reprezentują drgania szkieletowe Al-O-Si. Drgania zginające Si-O reprezentowane są przez pasma przy 1114-1006 cm^{-1}, a drgania rozciągające przy 796 i 694 cm^{-1}. Pasmo absorpcji przy 1627 cm^{-1} reprezentuje drgania zginające grup -OH. Pasma występujące przy długości fali 3441 i 3410 cm^{-1} wskazują na obecność grupy -OH.

Charakterystyczne pasma dla MIR występują przy długości fali 3448 cm^{-1} i 1635 cm^{-1} i odpowiadają drganiom rozciągającym grup -OH oraz drganiom zginającym grup hydroksylowych z cząsteczek wody. Pasmo przy 1000 cm^{-1} należy do drgań metal-tlen. Po przeprowadzonych badaniach stwierdziłam, że na widmach w podczerwieni dla próbek HAL i HAL-MOD widoczne są pasma drgań przy 3697 i 3620 cm^{-1}, które przypisuje się dwóm grupom Al_2OH (każda grupa OH jest połączona z dwoma atomami Al). Dodatkowo widoczne są pasma przy 3670 cm^{-1} i 3651 cm^{-1}, które przypisuje się drganiom rozciągającym grupy -OH, pasmo przy 1648 cm^{-1}, które odpowiada silnie zginającym drganiom zaadsorbowanej wody, pasmo przy 1107 cm^{-1}, które przypisuje się obecności grupy Si-O, pasma przy 1030 i 691 cm^{-1}, które odpowiadają za drgania rozciągające grup Si-O-Si, pasma przy 940 i 914 cm^{-1}, które są spowodowane deformacją grup OH na powierzchni wewnętrznej oraz pasma przy 794 i 750 cm^{-1}, które można przypisać drganiom translacyjnym grupy -OH. W kolejnych badaniach wyznaczyłam powierzchnię właściwą stosując równanie Brunauer-Emmett-Teller (BET). Największą powierzchnię właściwą wykazywał MMT - 403 m^2/g, następnie HAL 132 m^2/g, HAL-MOD 66 m^2/g i MIR 26 m^2/g. Pomimo najmniejszej powierzchni właściwej, MIR ma największą całkowitą objętość porów, która wynosi 0,657 cm^3/g. Dla pozostałych katalizatorów wartości całkowitej objętości porów są bardzo zbliżone. Wartości objętości porów można przedstawić w następującej kolejności: MIR> MMT> HAL> HAL-MOD. Po przeprowadzeniu badań EDXRF stwierdziłam, że w przypadku MMT największe zawartości uzyskano dla O (49,45%), następnie dla Si (39,78%) oraz dla Al (6,03%). Ponadto stwierdziłam zawartość takich pierwiastków jak: Mg, K, Ti i Fe. W przypadku MIR, podobnie jak w przypadku MMT, największe zawartości uzyskano dla O, Si i Al. W strukturze tego katalizatora potwierdziłam obecność takich pierwiastków jak: Mg, K, Fe, Na, S, Ca. Obecność niektórych z nich związana jest z zanieczyszczeniami występującymi w tym minerale. W przypadku pozostałych dwóch katalizatorów, HAL i HAL-MOD, zaobserwowałam widoczny wzrost zawartości O z 40,10 % (HAL) do 48,33 % (HAL-MOD). Podobny wzrost zauważyłam w przypadku takich pierwiastków jak krzem (z 17,57 % do 23,56 %) i glin (z 16,40 % do 18,14 %). Dowiodłam, że aktywacja kwasem siarkowym powoduje znaczny spadek zawartości żelaza (HAL 23,92% Fe, HAL-MOD 8,61% Fe), co związane jest ze spadkiem zawartości hematytu w próbce katalizatora po aktywacji.

W publikacjach **[H-2]÷[H-5]** oraz **[H-12]÷[H-17]** zbadałam przebieg procesu transformacji geraniolu w obecności wyżej opisanych minerałów pochodzenia naturalnego jako katalizatorów. Każde z doświadczeń zbilansowałam oraz obliczałam selektywności przemiany do odpowiednich produktów w odniesieniu do przereagowanego geraniolu. Badałam

następujące parametry technologiczne procesu tj. temperaturę, ilość katalizatora oraz czas prowadzenia reakcji. Najkorzystniejsze parametry procesowe wybierałam na podstawie wartości konwersji GA oraz selektywności przemiany GA do odpowiednich produktów. Wpływ wymienionych parametrów badałam w określonych przedziałach zmienności: temperatura 50 –150 °C, ilość katalizatora 1–15 %wag. oraz czas reakcji od 15 min do 24h.

W celu przeprowadzenia analizy jakościowej i ilościowej mieszaninę poreakcyjną odwirowałam i rozpuszczałam w acetonie w stosunku wagowym 1:3. Analizy jakościowe wykonywałam metodą GC-MS przy użyciu aparatu ThermoQuest, który wyposażony był w kolumnę DB-5 z wypełnieniem w postaci grup fenylometylosiloksanowych (30 m x 0,25 mm x 0,5 mm). Parametry analizy były nastepujace: przepływ helu 1 ml/min, temperatura komory próbki 200 °C, temperatura detektora 250ºC, temperatura pieca - izotermiczna przez 2,5 minuty w temperaturze 50ºC, następnie ogrzewanie z szybkością 10ºC / min do temperatury 300ºC.

Analizę ilościową otrzymanych produktów przeprowadzałam przy użyciu chromatografu Thermo Electron FOCUS wyposażonego w detektor FID i kolumnę TR-FAME wypełnioną cyjanopropylenem (30 m x 0,25 mm x 0,25 mm). Parametry analizy: przepływ helu 0,7 ml/ min, temperatura komory próbki 200ºC, temperatura detektora 250ºC, temperatura pieca - izotermicznie przez 7 minut w temperaturze 60ºC, następnie ogrzewanie z szybkością 15ºC/ min do temperatury 240ºC. Bilanse masowe syntez pozwoliły mi na obliczenie konwersji GA oraz selektywności poszczególnych produktów. Dla opisu poszczególnych syntez wykorzystałam dwie funkcje: konwersję geraniolu oraz selektywność przemiany do poszczególnych produktów.

W pracach **[H-2]** oraz **[H-12]** zbadałam aktywność katalityczną SEP oraz wpływ temperatury, ilości katalizatora i czasu reakcji na proces transformacji GA. Badania przeprowadziłam pod ciśnieniem atmosferycznym. Głównym produktem uzyskanym w tym procesie był LO powstający z najwyższą selektywnością w stosunku do innych produktów o niskiej masie cząsteczkowej. Jednocześnie, wysoka selektywność występowała także dla produktu cyklizacji TH. Wykorzystanie SEP w procesie transformacji GA nie zostało do tej pory przebadane. W patencie **P. 239717 [H-12]** przedstawiłam izomeryzację geraniolu na SEP. Izomeryzacja geraniolu przebiegała w fazie ciekłej i w obecności katalizatora, przy czym zastosowałam katalizator zmielony do postaci proszku i odsiany na sicie 0,25 mm w ilości 2,5-15% wagowych w mieszaninie reakcyjnej. W badaniach zastosowałam SEP o następującym składzie: glin 1,60%, krzem 47,29%, wapń 13,85%, potas 0,38%, magnez 35,66%, tytan 0,16% i żelazo 0,36%. Proces prowadziłam w temperaturze 80-150^{o}C i w czasie od 15 minut do 24 godzin, w atmosferze powietrza, pod ciśnieniem atmosferycznym, stosując intensywność

mieszania 500 obr/min. W badanych warunkach uzyskałam następujące wartości selektywności głównych produktów: selektywność LO 19% mol, selektywność NE 3% mol, selektywność OC 7% mol, selektywność IZO 15% mol i selektywność TH 30% mol. Konwersja GA wyniosła 88% mol. Wnioski te zostały przeze mnie potwierdzone w pracy **[H-2]**, w której po raz pierwszy omówiłam proces izomeryzacji GA w obecności SEP. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdziłam, iż wraz ze wzrostem temperatury z 80 do 150 °C, wzrastała łączna wartość selektywności przemiany do pozostałych produktów, które nie zostały indywidualnie określone w analizach GC-MS. W niższych temperaturach produkty te prawdopodobnie obejmują mircen, limonen, trans, trans-farnezol oraz trans, trans, trans-geranylgeraniol, natomiast w wyższych temperaturach powstają głównie związki oligomeryczne. Co ciekawe, wzrost zawartości katalizatora do 12,5 i 15% wag. powoduje niewielki spadek poziomu konwersji geraniolu do 69% mol. Spadek ten jest najprawdopodobniej spowodowany zatykaniem porów katalizatora przez produkty izomeryzacji, które tworzą się podczas procesu. Zatkanie porów katalizatora przez produkty procesu powoduje, iż pozostałe cząsteczki geraniolu mają ograniczony dostęp do nich, co w konsekwencji prowadzi do zmniejszenia liczby reakcji związanych z przemianą geraniolu. Najwyższą wartość selektywności przemiany do LO (19 mol%) został osiągnięty przy zawartości katalizatora wynoszącej 10% wag. W badaniach powstawało również szereg innych małocząsteczkowych produktów z niską selektywnością (np. BP, OC czy NE). Natomiast wysokie wartości selektywności obserwowałam dla IZO i TH, chociaż TH zawsze powstawał z około dwukrotnie większą selektywnością niż IZO. Na podtsawie przeprowadzonych badań dowiodłam, że czas reakcji wynoszący 4 h jest wystarczający, aby osiągnąć całkowitą konwersję GA. Jednakże selektywność przemiany do LO osiąga najwyższy poziom (19 mol%) po czasie reakcji wynoszącym 3 h. IZO i TH ponownie dominują wśród pozostałych produktów reakcji, niezależnie od czasu reakcji, przy czym TH powstaje z dwukrotnie wyższą selektywnością.

Po przeprowadzeniu badań stwierdziłam, iż najkorzystniejsze parametry do prowadzenia procesu transformacji GA to temperatura 120°C, ilość katalizatora 10% wag. oraz czas reakcji 3h. Dodatkowo proponowana przeze mnie metoda katalizowanej SEP transformacji GA ma tę zaletę, że jest prowadzona bez użycia rozpuszczalnika. Ponadto, możliwe jest osiągnięcie poziomu konwersji geraniolu wynoszącego 100% mol (tab. 1). Zastosowanie SEP wydaje się być korzystne z punktu widzenia ekologicznego, ponieważ jest to łatwo dostępny materiał porowaty pochodzenia naturalnego. Podobnie, GA może być łatwo uzyskany z różnych źródeł naturalnych.

W pracach **[H-3]** oraz **[H-13]** zbadałam aktywność katalityczną KLIN oraz wpływ parametrów (temperatury, ilości katalizatora i czasu reakcji) na proces transformacji GA. Dowiodłam, że wszystkie parametry mają istotny wpływ na konwersję GA oraz selektywności odpowiednich produktów. W patencie **P.239718 [H-13]** opisałam po raz pierwszy izomeryzację GA na KLIN. Izomeryzacja geraniolu przebiegała w fazie ciekłej, a KLIN miał postać proszku o średnim rozmiarze cząstek wynoszącym 50 mikronów w ilości 2,5-15% wag. w mieszaninie reakcyjnej. W badaniach zastosowano klinoptylolit o następującym składzie: SiO_2 - 65-72%, Al_2O_3 - 10-12%, CaO - 2,4-3,7%, K_2O - 2,5-3,8%, Fe_2O_3- 0,7-1,9%, MgO - 0,9-1,2%, Na_2O - 0,1-0,5%, MnO - 0-0,08%, Cr_2O_3 - 0-0,01%, P_2O_5 - 0,02-0,03%. Niniejsze badania szczegółowo opisałam w pracy **[H-3]**. Wpływ temperatury badałam w zakresie 80-150 °C. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdziłam, że konwersja geraniolu wzrastała od 3,3 do 97,8% mol w zakresie badanych temperatur. Jednak największy wzrost tej funkcji zaobserwowałam w zakresie temperatur 120-150 °C. Jedynymi produktami badanego procesu były 6,11-dimetylo-2,6,10-dodekatrien-1-ol (DCM) i TH (TH powstawał zwykle z nieco wyższą selektywnością niż DCM). W badanym zakresie temperatur selektywność DCM wzrastała od 0% mol (temperatura 80 °C) do 27% mol (temp. 140 °C), a następnie malała do 9% mol (temp. 150 °C). W przypadku TH widoczny był wzrost jego selektywności od 0% mol (temperatura 80 °C) do 49% mol (temperatura 150 °C). Dla wyższych temperatur zaobserwowałam powstawanie innych produktów (lżejsze produkty). Stwierdziłam, że w temperaturze 130 °C z lżejszych produktów tworzy się tylko cis- i trans-citral (selektywność 5,7 i 5,8% mol). Następnie w temperaturze 140 °C i 150 °C powstawały wszystkie lekkie produkty (beta-pinen, ocymen, linalol, nerol, cis- i trans-citral), ale z największą selektywnością powstawały ocymen i trans-cytral. Wzrost zawartości KLIN z 2,5 do 12,5% wag. powodował znaczny wzrost wartości konwersji GA (z 29% mol do 98-100% mol). Jednak największy wzrost zaobserwowałam w zakresie ilości katalizatora od 10 do 15% wag. Dowiodłam, iż w zależności od badanego parametru DCM i TH są dominującymi produktami. Selektywność pierwszego z nich maleje wraz ze wzrostem ilości katalizatora od 55% mol (2,5% wag.) do 15% mol (15% wag.). Natomiast selektywność TH rośnie wraz ze wzrostem zawartości KLIN od 1% mol (2,5% wag.) do 44% mol (15 %wag.). Inne produkty o niższych masach cząsteczkowych, takie jak beta-pinen, ocymen, linalol, nerol, cytrale, powstawały w tym procesie z niskimi selektywnościami. Dla krótkich czasów reakcji (poniżej 3 h) powstawały jedynie: DCM i TH (selektywność DCM zmniejszała się z 37 do 29% mol, a TH z 62 do 47% mol), natomiast po 3h w mieszaninie poreakcyjnej wykrywałam również produkty izomeryzacji, utleniania i dehydratacji. Powyżej czasu reakcji 3h selektywność DCM malała z

12% mol (czas reakcji 4 h) do 5% mol (czas reakcji 24 h). Selektywność TH również malała w zakresie czasu reakcji od 4 do 24 h z 17 do 9% mol. Selektywność transformacji do innych związków organicznych (nie oznaczonych metodą GC) wzrastała wraz z wydłużeniem czasu reakcji do ok. 83% mol (czas reakcji 24 h). Jest to prawdopodobnie spowodowane wzrostem ilości produktów oligomeryzacji w mieszaninie poreakcyjnej (oznaką tego może być rosnące ciemnienie mieszaniny poreakcyjnej wraz z wydłużaniem czasu izomeryzacji). Na podstawie przeprowadzonych badań zauważyłam, że najlepsze wyniki izomeryzacji uzyskałam w temperaturze 140 °C, przy zawartości katalizatora 12,5% wag. i w czasie 3h. Powyższe warunki reakcji pozwoliły mi na otrzymanie produktów reakcji, głównie DMC i TH z najwyższą możliwą selektywnością (odpowiednio 14% mol i 47% mol), przy jednoczesnej wysokiej konwersji GA (98% mol).

Po przeprowadzeniu badań stwierdziłam, że zastosowanie wyższej temperatury, większej zawartości katalizatora i dłuższego czasu reakcji spowodowałoby powstanie innych produktów, mniej pożądanych, które stanowiłyby jedynie zanieczyszczenia (produkty utleniania i związki polimerowe), a które zdecydowanie wpłynęłyby na jakość samego procesu. Proponowana przeze mnie metoda przekształcania GA, charakteryzująca się brakiem rozpuszczalnika w mieszaninie reakcyjnej, jest korzystna. Wprowadzenie rozpuszczalnika do mieszaniny reakcyjnej spowodowałoby reakcję rozpuszczalnika z GA i produktami jego przemiany, co jeszcze bardziej zwiększyłoby ilość produktów tego procesu, a w konsekwencji spowodowałoby, że identyfikacja, rozdzielenie i oczyszczenie produktów końcowych (zwłaszcza TH) byłyby jeszcze trudniejsze. Zauważyłam, że selektywność końcowa TH jest wystarczająca (47% mol) przy konwersji GA wynoszącej 98% mol. Biorąc pod uwagę cenne zastosowania TH w medycynie (jest stosowany w leczeniu nowotworów, może mieć również właściwości neuroprotekcyjne), proponowana metoda może być efektywnym sposobem otrzymywania tego związku. Zastosowanie rozpuszczalnika w badanym procesie wymagałoby również zastosowania dodatkowych etapów odzysku, regeneracji i recyklingu tego rozpuszczalnika do procesu. Te etapy zwiększyłyby koszty prowadzenia tego procesu.

Na podstawie przeprowadzonych badań w pracy **[H-4]** wykazałam, że zarówno DIAT, jak i ALU są aktywnymi katalizatorami w procesie przemian GA oraz, że wszystkie badane parametry (temperatura, ilość katalizatora i czas reakcji) mają wpływ na przebieg przemian GA oraz wartości konwersji GA i selektywności głównych produktów. Prowadzenie procesu transformacji w obecności DIAT powoduje wzrost konwersji GA w całym badanym zakresie temperatur od około 82% mol (80 $^{\circ}$C) do około 100% mol (150 $^{\circ}$C). Podobny przebieg zmian konwersji zaobserwowałam dla drugiego katalizatora – ALU, dla którego uzyskałam konwersję

GA około 93% mol dla temperatury 80 °C i około 100% mol dla 150 °C. Udowodniłam, że wzrost konwersji GA wraz ze wzrostem temperatury najprawdopodobniej spowodowany był wzrostem szybkości dyfuzji cząsteczek GA do porów katalizatora, w których znajdują się centra aktywne (atomy glinu), na których zachodzą badane reakcje geraniolu. Gdy proces prowadzony jest w niskich temperaturach w zakresie 80-100 °C, powstawał tylko produkt dehydratacji w postaci BP, z selektywnością około 100% mol. Gdy temperatura wzrasta powyżej 110 °C, powstawał produkt cyklizacji-TH i produkt fragmentacji-DCM, których selektywność wzrasta do około 3% mol (dla DCM) i do około 5% mol (dla TH). Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdziłam, że w przypadku ALU, produkty otrzymywane są ze znacznie niższymi selektywnościami w stosunku do uzyskiwanych selektywności, gdy proces prowadzony był w obecności DIAT. Przy początkowych temperaturach procesu, tj. 80-90 °C, powstają jedynie produkty cyklizacji (TH) i fragmentacji (DCM), które osiągają najwyższe selektywności: DCM około 11% mol (80 °C) i TH około 14% mol (80 °C). Wraz ze wzrostem temperatury reakcji wartości selektywności dla tych produktów maleją, a po przekroczeniu 130 °C DCM przekształca się w TH, o czym świadczy wzrost selektywności tego produktu. Ponadto, w zakresie 100-130 °C pojawia się trzeci produkt –LO, który powstaje z selektywnością około 2% mol. Zarówno w przypadku pierwszego jak i drugiego katalizatora, konwersja GA ma podobny przebieg - w miarę wzrostu zawartości katalizatora, jej wartości maleją. W przypadku DIAT od ok. 96% mol (1% wag. katalizatora) do ok. 78% mol (10% wag. katalizatora), a dla ALU od ok. 96% mol (1% wag. katalizatora) do około 90% mol (10% wag. katalizatora). Można to wyjaśnić faktem, iż w obecności dużej ilości katalizatora mogą zachodzić reakcje oligomeryzacji i polimeryzacji. Nie oznaczamy tych produktów, ale w konsekwencji uzyskujemy niższą wartość konwersji GA. Wysoka aktywność DIAT w tworzeniu BP może być wyjaśniona na podstawie analizy BET. W porównaniu z ALU, DIAT charakteryzuje się dobrze rozwiniętą powierzchnię właściwą. Najprawdopodobniej przewaga w tworzeniu BP w stosunku do innych produktów wynika z tego, że reakcja jego powstawania zachodzi wewnątrz porów, w których znajdują się centra aktywne glinu. W porach DIAT cząsteczka GA przekształca się z liniowej w monocykliczną w wyniku hydratacji, która zachodzi na centrach aktywnych Al. Wskazuje to, że struktura cykliczna o 10 atomach węgla jest bardziej preferowana w porach DIAT niż liniowa. Na podstawie badań stwierdziłam, że niska selektywność tworzenia się związków DCM i TH na DIAT może wskazywać na to, iż produkty te powstają głównie na powierzchni katalizatora, a ich tworzenie wymaga zwiększonej zawartości centrów glinowych. W przypadku ALU produkty oznaczone jako DCM i TH (związek łańcuchowy o liczbie atomów C równej 14 i związek cykliczny o liczbie

atomów C równej 20) w rzeczywistości powstają tylko na katalizatorze, który nie ma rozwiniętej powierzchni właściwej, natomiast charakteryzuje się znacznie większą zawartością Al (7,56 % wag.) niż DIAT. Biorąc pod uwagę brak rozwiniętej powierzchni właściwej można przyjąć, że reakcja z ALU jako katalizatorem zachodzi na jego powierzchni.

Na podstawie przeprowadzonych badań udowodniłam, że najkorzystniejsze warunki prowadzenia procesu transformacji GA uzyskałam w temperaturze 80 °C (dla obu badanych katalizatorów), przy zawartości katalizatora 1% wag. (dla obu badanych katalizatorów) oraz przez 1 h (dla DIAT) i przez 3 h (dla ALU). Uzyskane warunki pozwoliły mi na otrzymanie produktów reakcji, głównie BP, DC i TH z najwyższą możliwą selektywnością (99% mol, 44% mol i 53% mol), przy wysokim poziomie konwersji GA (w zakresie 96-98% mol).

Dowiodłam, że zastosowanie zarówno wyższej temperatury, jak i wyższej zawartości katalizatora oraz dłuższego czasu reakcji może powodować powstawanie niepożądanych produktów reakcji. Ze względu na bardziej rozwiniętą powierzchnię, diatomit katalizuje powstawanie BP (produktu o mniejszej cząsteczce) w swoich porach. Z kolei reakcje zachodzące na ALU są katalizowane przez centra aktywne zlokalizowane na jego powierzchni, co pozwala na uzyskanie w wyniku przemian GA i drobnocząsteczkowych produktów powstałych podczas jego przemiany, produktów o większych cząsteczkach. Interesujące jest jednak to, że zastąpienie katalizatora DIAT pozwala na uzyskanie produktu o niskiej masie cząsteczkowej, jakim jest BP.

W patencie **PL 241532 [H-16]** opisałam proces transformacji GA na naturalnym MMT. W tym sposobie transformacji geraniolu, jako produkty główne powstawały: LO (selektywność do 41% mol), IZO (selektywność sięgająca 28% mol) i TH (selektywność do 29% mol). Dodatkowo, dla bardzo krótkich czasów reakcji, możliwe było osiągnięcie bardzo wysokich konwersji GA, np. dla czasu 1h konwersja geraniolu wynosiła 88% mol. W patencie **PL 240438 [H-15]** opisałam sposób izomeryzacji geraniolu w fazie ciekłej i w obecności MIR jako katalizatora. W badaniach zastosowałam MIR o następującym składzie: glin 2,825%, krzem 13,579%, fosfor 0,165%, siarka 0,930%, chlor 0,150%, potas 2,351%, wapń 4,895%, tytan 0,489, wanad 0,014%, chrom 0,004%, mangan 0,097%, żelazo 5,473% i nikiel 0,008%. W reakcji, jako produkty główne powstawały: IZO (selektywność sięgająca 64% mol), TH (selektywność do 36% mol) i LO (selektywność do 17% mol), pozostałe produkty tworzyły się ze znacznie niższymi selektywnościami. W patencie **PL 240439 [H-14]** opisałam izomeryzację geraniolu na HAL. Proces przebiegał w fazie ciekłej i w obecności katalizatora, przy czym jako katalizator stosowano HAL zmielony do postaci proszku i odsiany na sicie 0,25 mm w ilości 2,5-15% wag. w mieszaninie reakcyjnej. Zastosowałam HAL o składzie: glin 10,27%, krzem

11,10%, fosfor 0,31%, wapń 0,70%, potas 0,22%, żelazo 20,60%, tytan 1,76% i mangan 0,35%. W reakcji jako produkty główne powstawały: IZO (selektywność sięgająca 17% mol), TH (selektywność do 34% mol), LO (selektywność do 3% mol) i NE (selektywność do 3% mol). Pozostałe produkty tworzyły się ze znacznie niższymi selektywnościami.W patencie **P.434907 [H-17]** przedstawiłam proces transformacji GA z zastosowaniem HAL-MOD przez przemywanie 0,1 M roztworem kwasu siarkowego (VI). Zastosowany haloizyt zmodyfikowany przez przemycie 0,1 M roztworem kwasu siarkowego (VI) miał następujący skład: Al_2O_3 32,6%, SiO_2 38,17%, P_2O_5 1,05%, SO_3 0,17%, TiO_2 2,36% i Fe_2O_3 24,02%. W reakcji jako produkty główne powstawały: IZO (selektywność sięgająca 44% mol) oraz TH(selektywność do 53% mol).

Niniejsze badania szczegółowo opisałam w pracy **[H-5]** gdzie wykazałam, że każdy z badanych minerałów MMT, MIR, HAL jak również HAL-MOD są aktywnymi katalizatorami w procesie transformacji GA. Dodatkowo zauważyłam, że każdy z badanych parametrów: temperatura, ilość katalizatora oraz czas reakcji mają istotny wpływ na wartości konwersji GA oraz selektywność przemiany do poszczególnych produktów.

Prowadząc proces w obecności MMT zaobserwowałam, że konwersja GA wykazywała tendencję do wzrostu. Początkowo wynosiła ona około 80% mol w temperaturze 50 °C, a następnie wzrastała do około 99% mol w temperaturze 80 °C. Powyżej tej temperatury w mieszaninie poreakcyjnej znajdowały się jedynie produkty polimeryzacji. W przypadku MIR konwersja GA wzrastała z około 63% mol (80 °C) do około 100% mol (110 °C). W wyższych zakresach temperatur funkcja pozostawała stała, natomiast powyżej 150 °C powstawały tylko produkty polimeryzacji, co utrudniało analizę mieszanin poreakcyjnych. W przypadku HAL, najniższą wartość konwersji GA uzyskano w temperaturze 80 °C, wynosiła ona około 53% mol. Po podwyższeniu temperatury wartość konwersji GA wzrastała do ok. 99% mol (w zakresie temperatur od 90 do 150 °C). Dla HAL-MOD wartości konwersji GA wzrastały od około 85% mol (50 °C) do około 99% mol (80 °C). Udowodniłam, ze aktywacja kwasowa HAL spowodowała wzrost zawartości miejsc aktywnych Ti, co skutkowało wysokimi wartościami konwersji GA już w 50 °C. W wyższych temperaturach powstawała duża liczba produktów polimeryzacji, co uniemożliwiało mi szczegółową analizę procesu. W przypadku zastosowania w procesie HAL głównymi produktami były DC, TH i NE. Największe wartości selektywności tych związków uzyskano dla TH ok. 18% mol (100 °C), DC 8% mol (90 °C) i NE 3% mol (90 °C). W przypadku HAL-MOD w zakresie niskich temperatur tworzył się tylko jeden produkt – BP, z selektywnością około 35% mol. Dopiero w 80 °C zaobserwowałam tworzenie się innych produktów: LO, NE, DC i TH. Powyżej 120 °C powstawały jedynie produkty polimeryzacji.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdziłam, że wysoką aktywność HAL-MOD w tworzeniu BP można tłumaczyć efektem uzyskanym poprzez modyfikację struktury tego minerału. Aktywacja kwasowa z wykorzystaniem kwasów nieorganicznych (w tym przypadku HCl), oprócz zwiększenia powierzchni właściwej, zwiększa porowatość i pojemność adsorpcyjną minerału oraz prowadzi do usunięcia ewentualnych zanieczyszczeń. Najprawdopodobniej na powierzchni katalizatora, na której znajdują się centra aktywne Ti, powstają cząsteczki BP. Na powierzchni cząsteczka geraniolu przekształca się z liniowej w monocykliczną w wyniku dehydratacji, która zachodzi na centrach aktywnych Ti. Wskazuje to na to, że struktura cykliczna z 10 atomami węgla jest bardziej preferowana w porach HAL-MOD niż liniowa. W przypadku prowadzenia procesu w obecności MMT konwersja GA utrzymywała się praktycznie na stałym poziomie ok. 99-100% mol w całym zakresie badanej ilości katalizatora. Najwyższe wartości konwersji GA, około 100% mol, w przypadku MIR uzyskano dla zawartości katalizatora 2,5 i 5,0% wag. Wraz ze wzrostem ilości katalizatora wartości tej funkcji procesu obniżają się do około 82% mol. Najwyższe wartości konwersji GA uzyskano dla HAL - ok. 99% mol przy zastosowaniu katalizatora w ilości 10,0% wag. W zakresie zawartości katalizatora 2,5-5,0% wag. konwersja GA utrzymywała się na poziomie ok. 75% mol, a następnie po przekroczeniu zawartości katalizatora 10,0% wag. jej wartości zaczęły obniżać się do 76% mol (15,0% wag.). Konwersja GA w przypadku zastosowania modyfikowanego haloizytu jest praktycznie stała i wynosi ok. 98-99% mol w całym zakresie badanych ilości katalizatora. W obecności MMT produkty o najwyższych wartościach selektywności powstają w zakresie niskich zawartości katalizatora. Najwyższe wartości dla wszystkich tworzonych związków uzyskałam przy zawartości katalizatora wynoszącej 1,0% wag. (LO - ok. 36% mol, DC ok. 27% mol, TH ok. 28% mol). Wraz ze wzrostem ilości katalizatora ich wartości malały. Najwyższe wartości selektywności DC (ok. 44% mol) uzyskałam dla zawartości katalizatora 2,5% wag., a przy wyższej zawartości katalizatora jej wartości nieznacznie malały. Drugim tworzonym związkiem jest TH, dla którego najwyższe wartości (selektywność ok. 36% mol) uzyskałam przy zawartości katalizatora 5,0%wag. W zakresie wyższych zawartości katalizatora powstają niewielkie ilości NE. Wraz ze wzrostem ilości katalizatora - HAL - wzrasta ilość tworzonych produktów. Ich największą ilość zaobserwowałam przy zawartości katalizatora 10,0% wag. Przy tej zawartości tworzy się TH z najwyższą selektywnością 14% mol, następnie DC 8% mol oraz NE i LO o podobnych wartościach. Po przekroczeniu ilości katalizatora wynoszącej 10% wag. widoczny jest gwałtowny spadek wartości selektywności przemiany do wyżej wymienionych produktów, a nawet ich brak. Prowadząc proces w obecności HAL-MOD, najwyższą selektywność

uzyskałam dla BP, ok. 60% mol przy zawartości katalizatora 5,0% wag. Poniżej tej ilości wartości funkcji mieszczą się w zakresie około 35-37% mol, natomiast powyżej wartości tej funkcji obniżają się do około 30% mol. Wartości selektywności przemiany do DC i TH maleją w całym badanym zakresie zawartości katalizatora: dla DC od 24% mol (1% wag.) do 2% mol (10% wag.), dla TH od 33% mol (1% wag.) do 5% mol (10% wag.). W przypadku MMT, konwersja powoli wzrasta z około 80% mol (15 min) do około 100% mol (180 min) dla krótkich czasów reakcji, a następnie pozostaje na mniej więcej tym samym poziomie. Gdy proces prowadziłam jest w obecności MIR, konwersja GA pozostawała na wysokim poziomie ok. 97-100% mol pomiędzy 15 a 180 minutą. Poza tym czasem jej wartości obniżały się do około 72% mol. W przypadku HAL wartości konwersji rosną do 240 minuty, a następnie utrzymują się na stałym poziomie 100% mol. Inaczej sytuacja wygląda w przypadku HAL-MOD, gdzie konwersja geraniolu pozostaje stała w całym badanym zakresie czasów reakcji, jedynie przy dłuższych czasach reakcji zachodzą reakcje oligomeryzacji i polimeryzacji.

Gdy proces prowadzony jest w obecności MIR widać, że dla czasów do 60 minut, w procesie nie powstają żadne produkty. Dopiero, gdy proces trwa 120 minut i dłużej, pojawiają się produkty reakcji: dwa dominujące (DC, TH) oraz powstające w niewielkich ilościach (BP, LO, NE). Wraz z wydłużaniem czasu reakcji malały ilości produktów fragmentacji i cyklizacji, a dodatkowo powstawały inne produkty reakcji. Gdy proces transformacji prowadzono w obecności MMT, powstawały trzy produkty (LO, DC, TH). Przebiegi funkcji selektywności przemiany są podobne dla wszystkich produktów. W początkowej fazie wartości selektywności przemiany do odpowiednich produktów wzrastają, następnie osiągają maksimum, po czym maleją. To maksimum dla większości związków występuje do 120-130 minut (LO- ok. 41% mol, DC- 29% mol, TH - 29% mol). W przypadku HAL w krótkim czasie reakcji powstaje niewiele produktów, natomiast znaczny wzrost można zaobserwować, gdy reakcja trwa dłużej niż 2 godziny. Wówczas selektywność dla TH wynosi około 34% mol, DC 17% mol, natomiast pozostałe produkty powstają tylko w nieznacznych ilościach. Wraz z wydłużaniem czasu reakcji, ilości powstających produktów znacznie maleją i w zakresie 240-1440 min są praktycznie stałe. Gdy proces prowadzony był w obecności HAL-MOD, w krótkim czasie reakcji - 15 minut, powstawał jedynie BP z selektywnością ok. 80% mol. W miarę wydłużania czasu reakcji zaczynają pojawiać się inne produkty, takie jak: LO, NE, DC i TH, ale w znacznie mniejszych ilościach. Gdy proces trwa trzy godziny, selektywność BP maleje, natomiast selektywność pozostałych produktów znacznie wzrasta. Ze względu na wydłużony czas reakcji, analiza mieszaniny poreakcyjnej jest niemożliwa ze względu na duże ilości powstałych produktów polimeryzacji.

Z przeprowadzonych przeze mnie badań wynika, że prowadzenie syntez w wyższych zakresach temperatur, przy wyższych zawartościach katalizatorów oraz stosowanie długich czasów reakcji, powodowało powstawanie produktów polimeryzacji lub produktów niepożądanych w procesie, co niekorzystnie wpływało na ogólną wydajność procesu. Porównując wyniki dla różnych katalizatorów, stwierdziłam, że pomimo małej powierzchni właściwej, najbardziej korzystne (niska temperatura, ilość katalizatora i krótki czas) warunki dla procesu transformacji GA uzyskano dla HAL-MOD. Równie korzystne warunki wyznaczyłam dla MMT, co może wynikać z jego silnie rozwiniętej powierzchni właściwej i stosunkowo dużej objętości porów. MIR charakteryzuje się bardzo małą powierzchnią właściwą, natomiast dużą objętością porów i mikroporów, co zdecydowanie wpłynęło na uzyskane wyniki. HAL charakteryzuje się umiarkowanie rozwiniętą powierzchnią właściwą, podobnie, jak w przypadku objętości porów i mikroporów. Podsumowując, przeprowadzone przeze mnie badania wykazały, że każdy z badanych parametrów znacząco wpływa na uzyskane wyniki związane z przemianami geraniolu. Zarówno struktura, jak i morfologia użytych minerałów, ma istotny wpływ na otrzymane produkty. Modyfikacja HAL kwasem siarkowym niewątpliwie wpłynęła na uzyskane wyniki. Ze względu na nierozwiniętą powierzchnię właściwą można przyjąć, że reakcja w obecności HAL-MOD jako katalizatora zachodzi na jego powierzchni. Duże nagromadzenie centrów aktywnych Ti może prowadzić do dehydratacji cząsteczek geraniolu, w wyniku czego powstają związki zawierające 10 atomów węgla.

W celu optymalizacji procesu transformacji geraniolu zastosowałam metodę płaszczyzny odpowiedzi (ang. Response Surface Methodology - RSM), która wykorzystuje metody analizy matematycznej oraz statystycznej do określenia interakcji między badanymi zmiennymi pozwalającymi na wyznaczenie właściwej odpowiedzi przy minimalnej liczbie doświadczeń. Wykonanie eksperymentu, a następnie interpretacja jego wyników pozwala na ocenę wpływu poszczególnych czynników badanych na wartość powierzchni odpowiedzi. Tą fazę badań eksperymentalnych zwykle nazywa się fazą zerową metody powierzchni odpowiedzi, natomiast eksperymenty wykonywane w jej trakcie określa się mianem eksperymentów przeglądowych. Gdy znaczenie poszczególnych czynników badanych zostanie ustalone, przechodzi się do kolejnej fazy badań. W tym etapie zadaniem eksperymentatora jest stwierdzenie, czy aktualne wartości zmiennych niezależnych (wartości nominalne) odpowiadają ekstremum powierzchni odpowiedzi. Jeżeli aktualne wartości czynników badanych nie odpowiadają optimum funkcji odpowiedzi, konieczne jest podjęcie dodatkowych działań w celu przesunięcia procesu w kierunku sąsiedztwa punktu optymalnego. Podczas tej

fazy doskonalenia procesu technologicznego zwykle stosowana jest metoda największego spadku. Ta technika optymalizacyjna w dużym stopniu wykorzystuje plany eksperymentalne frakcyjne, dwuwartościowe. Celem stosowania tego typu eksperymentów jest określenie lokalnych tendencji zmian powierzchni odpowiedzi opisywanych przy użyciu wielomianów pierwszego stopnia. Jeżeli proces jest bliski optimum - wykonywana jest druga, a zarazem końcowa faza optymalizacji doświadczalnej. Jej celem jest uzyskanie możliwie jak najbardziej dokładnego opisu procesu w otoczeniu punktu odpowiadającemu ekstremum. Obszar przestrzeni czynnikowej objęty eksperymentem musi być wystarczająco wąski by uzyskać dokładną aproksymację funkcji odpowiedzi. Z uwagi na to, że procedura optymalizacji osiągnęła sąsiedztwo optimum należy się spodziewać wystąpienia efektu krzywizny. Przyjmując powyższe założenia, w wielu przypadkach wystarczająco dobrym przybliżeniem funkcji odpowiedzi jest wielomian drugiego stopnia.

W pracy **[H-6]** przeprowadziłam modelowanie procesu transformacji GA w obecności MIR z wykorzystaniem metodologii powierzchni odpowiedzi (RSM). Optymalizowałam wpływ najważniejszych parametrów procesu, takich jak: temperatura 20-110 °C, ilość katalizatora (MIR) 1,0-5,0 %wag. oraz czas reakcji 0,25-2 h. Funkcjami odpowiedzi były: konwersja GA, selektywność przemiany do TH oraz selektywność przemiany do DMC. Dodatkowo, wpływ wszystkich parametrów kontrolnych na każdy z parametrów odpowiedzi przedstawiłam w postaci wielomianów drugiego rzędu. Starałam się określić warunki prowadzenia procesu, które pozwoliłyby na uzyskanie wysokich wartości funkcji procesu. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdziłam, że konwersja geraniolu przyjmuje najmniejsze wartości dla minimalnego stężenia katalizatora, najniższej temperatury oraz najkrótszego czasu reakcji. Wzrost stężenia i czasu reakcji następował wraz ze wzrostem konwersji geraniolu. W tym przypadku zaobserwowałam zależność wprost proporcjonalną. Maksymalną konwersję geraniolu (97% mol) zaobserwowałam dla maksymalnej temperatury i maksymalnego stężenia katalizatora, przy czasie reakcji równym dwóm godzinom. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdziłam, że selektywność DMC przyjmowała najmniejsze wartości dla najniższej temperatury, najkrótszego czasu reakcji i najniższego stężenia. Wzrost wszystkich parametrów kontrolnych: temperatury, czasu reakcji i stężenia, powodował wzrost selektywności DMC. Jest to zależność wprost proporcjonalna, natomiast dla temperatury optimum obserwowałam w zakresie 80-90 °C. W przypadku selektywności TH, wpływ stężenia był wyraźnie optymalny w zakresie 3-4 % wag. Wzrost temperatury i czasu prowadził do wzrostu wartości selektywności TH. Maksymalne wartości selektywności TH

(ponad 44 mol%) zostały osiągnięte dla maksymalnej temperatury oraz dla stężenia katalizatora 3,5% wag. przy maksymalnym czasie reakcji 2 h.

Ponadto dokonałam oceny pożądalności indywidualnej i złożonej. Pożądalność indywidualna i złożona ocenia, w jakim stopniu dana zmienna realizuje wyznaczone cele reakcji. Pojedyncza pożądalność (d) pokazuje, jak zestawy mogą optymalizować indywidualną reakcję. Pożądalność złożona (D) szacuje, jak ustawienia optymalizują zbiór reakcji w całości. Wartości pożądalności zostały wzięte z przedziału {0;1}. Wartość 0 wyraża najlepszy przypadek, a wartość 1 odsłania, że jedna lub więcej odpowiedzi przekracza ich dopuszczalne ograniczenia. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdziłam, że pożądalność osiąga wartość 1 (lub bliską 1), co sugeruje, że proces przy tych ustawieniach osiąga odpowiednie wyniki dla każdej odpowiedzi.

Na podstawie zastosowanej metody odpowiedzi powierzchniowej (RSM) w procesie transformacji geraniolu określiłam, które z badanych parametrów procesu, istotnie wpływają na jego przebieg. Ustaliłam wartości parametrów kontrolnych, które pozwalają uzyskać maksymalne wartości badanych funkcji, a także określić interakcje pomiędzy czynnikami badanych funkcji. Dla konwersji GA optimum uzyskano na poziomie ponad 99% mol przy temperaturze równej 71,8 °C, ilości katalizatora równej 5% wag. i czasie reakcji równym 2 h. Dla selektywności DMC optimum osiągnięto przy 45% mol w temperaturze 20 °C, ilości katalizatora 1% mol i czasie reakcji prawie 2 h. Dla selektywności TH optymalną wartość uzyskano 50,1% mol dla czynników kontrolnych: temperatury równej 87,3 °C, ilości katalizatora równej 5% wag. i okresu reakcji równego 2 h. Na podstawie badań stwierdziłam, że optymalny zestaw czynników kontrolnych dla wszystkich czynników wyjściowych to: temperatura równa 55,5 °C, ilość katalizatora równa 5% wag. i czas reakcji równy 2 h. Zastosowanie metody RSM pozwoliło na ułatwienie procedur badawczych, związanych ze skróceniem czasu uzyskania odpowiednich wyników, a także obniżenia kosztów badań poprzez zmniejszenie niezbędnej liczby testów.

W publikacji **[H-7]** wykonałam badania, których celem był wybór optymalnych parametrów procesu transformacji geraniolu z uwzględnieniem temperatury, ilości katalizatora oraz czasu reakcji w obecności diatomitu. W tym celu przeprowadziłam eksperyment trójczynnikowy, w którym czynnikami zmiennymi były temperatura (80, 110, 150°C), ilość katalizatora (1% wag., 5% wag., 10% wag.) oraz czas reakcji (0.25h, 12h, 24h). Funkcjami odpowiedzi charakteryzującymi proces były konwersja GA oraz selektywność BP. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdziłam, że wszystkie czynniki istotnie wpływały na badane zmienne.

Dodatkowo w celu weryfikacji precyzji modelu dla każdej z analizowanych funkcji wyznaczyłam współczynnik korelacji (R^2) oraz skorygowany współczynnik korelacji (R^2adj). Jak wynika z analizy, wartość R^2 dla konwersji GA wyniosła 0,971, a R^2 adj 0,956. W związku z tym model opisywał 92,33% zmienności w danych. W przypadku selektywności BP współczynnik R^2 wyniósł 0,977, a R^2 adj 0,965. Zatem model opisywał 93,57% zmienności danych. Ponadto wariancja pomiędzy R^2 i R^2adj była mniejsza niż 0,2 dla wszystkich zmiennych odpowiedzi, co sugeruje, że powierzchnia odpowiedzi prawidłowo opisuje dane.

Udowodniłam, że zarówno wzrost temperatury, jak i stężenia katalizatora powoduje znaczny wzrost wartości konwersji GA. Dla temperatur, które mieszczą się już w zakresie od ok. 110 °C do 150 °C, wartości konwersji osiągają maksimum >80% mol. Podobną zależność można zaobserwować dla stężenia katalizatora, dla którego funkcja konwersji GA przyjmuje maksimum >90% mol w zakresie od około 6% wag. do 10% wag. Dla czasu reakcji, funkcja konwersji GA przyjmuje niskie wartości dla krótkich okresów czasu. W miarę wzrostu czasu reakcji, wartości konwersji GA wzrastają do około >70% mol. W przypadku funkcji selektywności BP zauważyłam podobną tendencję. Wartości funkcji rosną wraz ze wzrostem analizowanego parametru. W przypadku temperatury można zaobserwować wzrost wartości selektywności BP począwszy od około 100 °C. Podobnie w przypadku stężenia katalizatora, funkcja selektywności osiąga maksimum w zakresie od 9 do 10% wag. Zwiększenie czasu reakcji do około 20 h powoduje, że funkcja selektywności BP osiąga maksymalne wartości >60 mol%.

W celu sprawdzenia adekwatności modelu dla wartości funkcji konwersji GA oraz selektywności przemiany do BP wykonałam tzw. wykres resztkowy (rys. 13). Wykres ten przedstawia różnice między wartościami rzeczywistymi a przewidywanymi przez model dla każdej obserwacji danych. Reszty te nazywane są resztami modelu. Wykres jest istotnym elementem diagnostycznym, ponieważ umożliwia ocenę, czy istnieją jakieś wzorce lub struktury w resztach modelu. Jeśli reszty wykazują jakieś wzorce, oznacza to, że model nie działa poprawnie lub że istnieją czynniki, które są uwzględnione w modelu. Analiza takiego wykresu pozwala na określenie, czy model jest poprawny i czy można go użyć do przewidywania wartości zmiennych objaśnionych. Jeśli wykres resztkowy wykazuje jakieś wzorce, należy zbadać przyczyny i ewentualnie wprowadzić poprawki do modelu. Na podstawie wykresu resztkowego stwierdziłam, że model odpowiedzi jest poprawny dla obu funkcji. Oznacza to, że ani zmiana odpowiedzi nie miała wpływu, ani nie było widocznego innego wpływu na normalizację. Wykres *Normal Probability Plot* dla obu analizowanych

funkcji tworzy linię prostą, która reprezentuje teoretyczny rozkład normalny. Punkty na wykresach leżą w pobliżu linii prostej, co oznacza, że dane mają rozkład prawidłowy.

Uzyskany optymalny zestaw parametrów sterowania procesem dla wszystkich parametrów wyjściowych to: temperatura 80°C, ilość katalizatora 1,0% wag. oraz czas procesu 0,25 h. Zastosowanie statystycznych metod eksperymentów planowania i optymalizacji procesu pozwoliło na: dokładne zbadanie założonej przestrzeni czynników przy minimalnej liczbie wykonanych eksperymentów, pełną analizę błędów modelu i eksperymentów, uzyskanie modeli matematycznych procesu w postaci analitycznej i graficznej. Ponadto dla konwersji GA optimum (99% mol) osiągnięto dla następujących parametrów kontrolnych: temperatura 133°C, ilość katalizatora 10,0 %mol i czas 24 h, dla selektywności BP 89% mol dla następujących parametrów kontrolnych: 110°C, ilość katalizatora 10,0% mol i czas prawie 24 h. W ten sposób można uprościć proces badawczy, skracając czas uzyskania wiarygodnych wyników oraz obniżyć koszty badań poprzez zmniejszenie liczby wymaganych testów.

W celu ostatecznej weryfikacji poprawności przyjętych modeli regresji oraz wyznaczonych na ich podstawie optymalnych parametrów badanego procesu, przeprowadziłam eksperyment w warunkach optymalnych uzyskanych metodą RSM. Dla eksperymentu wyznaczyłam wartości głównych funkcji opisujących proces, tj. konwersji GA i selektywność BP. Następnie wartości eksperymentalne porównałam z wartościami przewidywanymi. Stwierdziłam, że uzyskane wyniki mieściły się w granicach wyznaczonych przez odpowiednie przedziały ufności, co potwierdziło poprawność przyjętych modeli regresji i wybór modelu.

W pracy **[H-8]** przedstawiłam optymalizację procesu transformacji geraniolu, w której jako katalizator procesu zastosowałam haloizyt. Przedstawiłam wpływ najważniejszych parametrów procesu, takich jak: temperatura (20 °C, 70 °C, 120 °C), ilość katalizatora (1,5% wag., 7% wag., 12,5% wag.) i czas reakcji (0,25h, 1h, 3h). Funkcjami odpowiedzi charakteryzującymi proces były: konwersja GA, selektywność TH oraz selektywność DC. Dla poszczególnych parametrów procesu wyznaczono ich wpływ na wszystkie parametry początkowe w postaci wielomianów drugiego stopnia oraz określono takie warunki prowadzenia procesu, aby osiągnąć ich maksimum. Dla każdej funkcji obliczyłam współczynnik VIF, który służy do oceny stopnia wieloliniowości między zmiennymi objaśniającymi. Wartość VIF dla każdej zmiennej objaśniającej określa, w jakim stopniu ta zmienna jest skorelowana z pozostałymi zmiennymi objaśniającymi. Im wyższa wartość VIF, tym większa jest korelacja między daną zmienną a pozostałymi zmiennymi, co sugeruje, że ta zmienna może wprowadzać do modelu niepotrzebne skorelowanie. Gdy VIF wynosi 1,0, to

wieloliniowość nie występuje. Dla wszystkich badanych czynników nie zaobserwowałam istotnej nieliniowości, ponieważ VIF mieścił się w przedziale {1, 1,07}.

Dodatkowo dla każdej analizowanej funkcji w procesie transformacji GA opracowałam wykresy Pareto. Wykres ten pozwala na przedstawienie ilościowych danych w kolejności malejącej. Składa się on z dwóch elementów: słupków oraz krzywej Pareto. Słupki sa ustawione w kolejności malejącej i przedstawiają wartości poszczególnych elementów. Krzywa Pareto to krzywa kumulatywna, która przedstawia łączną wartość elementów na osi pionowej. Na podstawie wykresu możemy stwierdzić, które czynniki przyczyniają się najbardziej do analizowanego procesu. Ponadto wykres ten pozwala szybko zidentyfikować, które czynniki sa najważniejsze, a które są mniej istotne lub nie maja wpływu. Im wyższy słupek tym większy wpływ ma dany czynnik. W przypadku analizowanego procesu transformacji GA w obecności haloizytu dla każdej funkcji opisującej proces uzyskano bardzo zbliżony wpływ poszczególnych parametrów. Okazuje się, że we wszystkich przypadkach największe znaczenie w przebiegu procesu ma temperatura *(T),* następnie czas reakcji *(*t) oraz ilość katalizatora *(C_c)*.

Ponadto oceniłam pożądalność indywidualną (dla każdego czynnika wyjściowego) i złożoną. Pożądalność indywidualna i złożona szacują, jak dobrze zmienna spełnia określone cele reakcji. Pożądalność indywidualna (ang. Individual Desirability) to miara oceny jakości optymalizacji dla pojedynczego parametru. Przyjmuje wartości od 0 do 1, gdzie 1 oznacza idealne osiągnięcie wartości docelowej, a 0 oznacza brak osiągnięcia celu. Pożądalność złożona (ang. Overall Desirability) to miara oceny jakości optymalizacji dla wielu parametrów jednocześnie. W przypadku, gdy mamy kilka parametrów, to pożądalność indywidualna dla każdego z nich może być złączona w jedną wartość pożądalności złożonej. Wartości pożądane dla każdego parametru są ważone ze sobą, aby uzyskać jedną wartość reprezentującą jakość całego procesu. Pożądalność złożona przyjmuje wartości od 0 do 1, gdzie 1 oznacza idealne osiągnięcie celu, a 0 oznacza brak osiągnięcia celu.

W przypadku procesu transformacji GA w obecności HAL, zarówno pożądalność indywidualna jak i złożona jest równa 1, co oznacza, idealne osiągnięcie celu. Na tej podstawie określiłam optimum dla wszystkich parametrów wyjściowych. Najlepszy zestaw parametrów kontrolnych to: temperatura 120 °C, stężenie katalizatora 12,5% mol i czas reakcji 2,42 h.

Na podstawie przeprowadzonych badań sformułowałam następujące wnioski: dla konwersji GA optimum 99% mol osiągnięto dla następujących parametrów kontrolnych: temperatura 120°C, ilość katalizatora 12,5 %wag. i czas 2,2 h, dla selektywności DCM 16% mol osiągnięto dla następujących parametrów kontrolnych: 120°C, stężenie katalizatora 12,5 % wag. i czas prawie 2 h. Dla selektywności TH optimum 45% mol osiągnięto przy

następujących parametrach kontrolnych: temperatura 120°C, ilość katalizatora 12,5% wag. i czas 2,4 h. Optymalny zestaw parametrów sterowania procesem dla wszystkich parametrów wyjściowych to następujące temperatury 120°C, ilość katalizatora 12,5% wag. i czas procesu 2,42 h.

W pracy **[H-9]** zaprezentowałam wyniki badań uzyskane dla transformacji GA w obecności granatu jako katalizatora z wykorzystaniem metody powierzchni odpowiedzi (RSM). Analizowałam wpływ następujących parametrów: temperatury 50°C-150°C, stężenia katalizatora (granatu) 1,0-10,0% wag. oraz czasu reakcji 0,25-24 h. Funkcje odpowiedzi obejmowały konwersję GA, selektywność przemiany do neralu (NE) oraz selektywność przemiany do cytronelolu (CL).

Granaty to grupa minerałów zaliczana do gromady krzemianów, które zawierają różne pierwiastki, głównie magnez, glin, wapń, żelazo i mangan. Na podstawie przeprowadzonej analizy EDXRF stwierdziłam, że głównymi pierwiastkami wchodzącymi w skład granatu są Si w ilości 53,1%, Al w ilości 24,5%, Ca w ilości 13,2% oraz Mg w ilości 9,2%. Jego kryształy mogą być przezroczyste, półprzezroczyste i nieprzezroczyste, jak również mogą mieć różne kolory: biały, różowy, czerwony, żółty, zielony lub czarny. Charakteryzują się szklistą lub niekiedy nieregularną strukturą.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdziłam, że wzrost wartości temperatury do około 100 °C powoduje wzrost wartości konwersji geraniolu w całym zakresie badanego stężenia katalizatora (granatu). Dodatkowo wzrost stężenia katalizatora powoduje proporcjonalny wzrost wartości konwersji geraniolu w całym badanym zakresie. Wzrost stężenia katalizatora powoduje proporcjonalny wzrost wartości konwersji GA w całym zakresie badanej temperatury i czasu reakcji. W przypadku zmiany czasu reakcji wartość maksymalna została osiągnięta w środku przedziału (ok. 12-13 h) dla wszystkich pozostałych parametrów . Dodatkowo na podstawie wykresu Pareto stwierdziłam, że najistotniejszy wpływ na przebieg wartości konwersji GA w procesie transformacji ma temperatura, ilość katalizatora oraz czas reakcji. Ponadto wzrostem wartości funkcji temperatury, ilości katalizatora i czasu reakcji, następuje wzrost wartości selektywności przemiany do NE, aż do osiągnięcia maksimum w środku zakresu, po czym następuje spadek. Wraz wydłużaniem czasu reakcji wartości selektywności NE gwałtownie rosną, osiągając najwyższe wartości w zakresie od 45 do 65 mol%. Minimalne wartości selektywności NE zaobserwowałam dla niskich wartości wszystkich parametrów kontrolnych. Dodatkowo na podstawie wykresu Pareto stwierdziłam, że najistotniejszy wpływ na wartości selektywności NE ma czas reakcji, następnie na zbliżonym poziomie temperatura oraz ilość katalizatora.

Udowodniłam, iż w całym zakresie badanych parametrów kontrolnych widoczna jest tendencja wzrostowa wartości selektywności CL. W przypadku temperatury funkcja ta rośnie liniowo w całym badanym zakresie. Wydłużanie czasu reakcji do około 15h powoduje wzrost wartości selektywności CL, a następnie ich spadek. Analizując wykres Pareto stwierdziłam, że czas reakcji ma najistotniejszy wpływ na wartości selektywności CL.

Na podstawie przeprowadzonych doświadczeń stwierdziłam, że optymalnymi parametrami procesu transformacji GA w obecności granatu była temperatura 55 °C, ilość katalizatora 5% wag. oraz czas reakcji 2 h, dla których uzyskano wysokie wartości funkcji konwersji GA oraz selektywności przemiany do NE i CL. Dla konwersji GA optimum uzyskano przy 94% mol w temperaturze 60 °C, ilość katalizatora równym 5,0% wag. i czasie reakcji 2 h. Dla selektywności NE optimum osiągnięto przy 49% mol w temperaturze 60 °C, ilości katalizatora równej 2,5 (5,0)% wag. i czasie reakcji prawie 2 h. Dla selektywności CL optymalną wartość 49% mol uzyskano dla czynników kontrolnych: temperatury równej 20 °C, ilość katalizatora równego 5,0% wag. i czasu reakcji równego 2 h.

Dodatkowo w pracy **[H-10]**, przeprowadziłam dla procesu transformacji geraniolu w obecności mironekutonu, eksperymenty według tablicy ortogonalnej Taguchi L9 z trzema zmiennymi sterującymi procesem, każda na trzech poziomach. Metoda ta ma na celu optymalizację procesów i projektów inżynierskich poprzez minimalizację wpływu zmiennych na wynik końcowy. Metoda Taguchi wykorzystuje eksperymenty, aby ustalić, które czynniki procesu mają największy wpływ na wynik końcowy, a następnie pomaga w zoptymalizowaniu tych czynników, aby uzyskać najlepsze wyniki. Analiza Taguchi składa się z trzech etapów: planowania eksperymentu, przeprowadzania eksperymentu i analizy wyników. Planowanie eksperymentu polega na wyborze czynników procesu, które mają wpływ na wynik końcowy oraz określenie poziomów tych czynników, które zostaną przetestowane. Przeprowadzanie eksperymentu polega na przetestowaniu różnych kombinacji poziomów czynników, aby określić, które kombinacje mają największy wpływ na wynik końcowy. Analiza wyników polega na wykorzystaniu narzędzi statystycznych, takich jak analiza wariancji (ANOVA), do identyfikacji najważniejszych czynników procesu i optymalizacji poziomów tych czynników w celu uzyskania najlepszych wyników. Metoda ta pomaga w wybieraniu najważniejszych czynników procesu i minimalizowaniu wpływu pozostałych czynników, co prowadzi do lepszej jakości produktów, wyższej wydajności procesu i zmniejszenia kosztów. Następnie dla uzyskanych wyników badań laboratoryjnych wyznaczyłam wartości celowości szczegółowej za pomocą równań konwersji GA, selektywności przemiany do DCM lub TH. Ostatecznie, na podstawie celowości indywidualnej, obliczyłam łączną celowość (d_i). W dalszej kolejności

obliczyłam średnią wpływów czynników na każdym poziomie d_i. Najwyższą średnią d_i uzyskałam przy temperaturze równej 60°C, stężeniu równym 5% wag. i czasie reakcji równym 2 h. Kolejnym krokiem w celu poprawy efektów działań było przeprowadzenie dodatkowego laboratoryjnego testu, przy parametrach kontrolnych odpowiadających najwyższym wartościom. Stwierdziłam, że współczynnik d_i wzrasta z wartości 0,9332 do wartości 0,9423. W konsekwencji spowodowało to poprawę wartości głównych funkcji opisujących proces, a w szczególności konwersji GA oraz selektywności DCM.

Przeprowadzone badania pozwoliły potwierdzić przeze mnie zasadność zastosowania metody w wielokryterialnej optymalizacji procesu transformacji GA oraz potwierdziły poprawę miar efektywności. Na podstawie metody DFA stwierdziłam, że najlepszą możliwą kombinacją parametrów procesu do optymalizacji parametrów wyjściowych jest: temperatura 60°C, ilość katalizatora 5 % wag. i czas reakcji 1h. Zmiana czasu reakcji powoduje największe zmiany efektów, następnie temperatury reakcji, a najmniejszy wpływ zaobserwowałam dla ilości katalizatora.

W pracy **[H-11]** przedstawiłam rozważania innych badaczy nad aktywnością biologiczną S-karwonu, geraniolu i pochodnych tych związków, które powstają w procesie transformacji. Ponadto, w pracy przedstawiłam wstępne badania mikrobiologiczne kremów z dodatkiem biologicznie aktywnych związków: nerolu, linalolu i cytralu. Zawartość badanych związków w kremach wahała się od 0,5 do 3 wet%. Do badań mikrobiologicznych wybrałam następujące mikroorganizmy: bakterie Gram-ujemne, Escherichia coli K12, bakterie Gram-dodatnie Staphylococcus epidermidis, grzyby Candida albicans, Trichophyton rubrum, Aspergillus niger i Penicillium chrysogenum.

W celu przygotowania kremów, odważyłam fazę olejową składającą się z 12,5 g oleju krokoszowego i 3 g wosku pszczelego. Następnie odważyłam fazę wodną o następującym składzie: 3,5 g mocznika, 0,5 g alantoina i 21,25 g wody. Związki aktywne (geraniol, nerol, linalol i cytral) lub mieszaninę po izomeryzacji S-karwonu, dodawawałam do fazy olejowej w stężeniach 0,5, 1,0, 2,0 i 3,0 % mas. Zlewki z fazą wodną i olejową umieszczałam w łaźni wodnej w temperaturze 80 °C. Po rozpuszczeniu składników fazy olejowej zlewki wyjmowałam z łaźni i do wody dodawałam fazę olejową, intensywnie mieszając. Mieszaninę mieszałam do momentu uzyskania jednorodnej kremowej konsystencji.

Właściwości przeciwdrobnoustrojowe kremów badałam wobec bakterii Gram-ujemnych Escherichia coli (ATCC 25922) i bakterii Gram-dodatnich Staphylococcus epidermidis (ATCC 49461), oportunistyczne drożdże Candida albicans oraz grzyby dermatofitowe Trichophyton rubrum wyizolowane od pacjentów z zaburzeniami odporności.

Dodatkowo przebadałam wybrane grzyby pleśniowe powszechnie występujące w powietrzu, takie jak N3 Aspergillus niger oraz ASM1 Penicillium chrysogenum. Analizy przeprowadziłam metodą dyfuzji krążkowej. W celu przygotowania kultury roboczej badanych mikroorganizmów wykonywałam prekulturę z kultury wyjściowej z użyciem zalecanych podłoży dla każdego mikroorganizmu. Tabela 5 zawiera wykaz podłoży hodowlanych użytych w niniejszych badaniach. Aktywność przeciwdrobnoustrojową określano na podstawie pomiaru średnicy strefy zahamowania wzrostu. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdziłam, że tylko nerol i linalol były skutecznymi związkami przeciwbakteryjnymi w kremach wobec bakterii E. coli i S. epidermidis. Nerol, geraniol i cytral w stężeniu 3% wykazywały aktywność przeciwgrzybiczą wobec patogenów skóry C. albicans i T. rubrum. Ponadto, 3% cytral słabo hamował wzrost grzybów pleśniowych P. chrysogenum i A. niger. Wstępne wyniki wskazują, że obecność związków naturalnych (terpenów) lub ich pochodnych może znacząco wspomagać działanie innych konserwantów i pełnić rolę konserwantów wspomagających.

D) Podsumowanie - elementy nowości naukowej

Szczegółowa analiza problematyki badawczej rozwiniętej przeze mnie wypełnia w szerokim zakresie obszar wiedzy związanej z procesem transformacji geraniolu ((2E)-3,7-dimetylo-2,6-octadiene-1-olu) w obecności wybranych minerałów pochodzenia naturalnego. Przeprowadzone badania zawierają elementy nowości naukowej, które wzbogacają inżynierię chemiczną, a w szczególności technologię transformacji związków pochodzenia naturalnego do bardziej użytecznych produktów. Do głównych kierunków badań Kandydatki należą:

1. zbadanie wpływu minerałów pochodzenia naturalnego zastosowanych w roli katalizatorów, w procesie transformacji geraniolu ((2E)-3,7-dimetylo-2,6-octadiene-1-olu). Zbadano właściwości fizykochemiczne (morfologia kryształów katalizatorów, określenie struktury krystalicznej, określenie składu chemicznego, wyznaczenie powierzchni właściwej, objętości porów i mikroporów) takich minerałów jak: sepiolit, klinoptylolit, haloizyt, montmorylonit, bentonit, wermikulit, ałun glinowo-potasowy, diatomit, mironekuton, alamandyn, kaolin oraz sprawdzono ich aktywność w procesie transformacji geraniolu (**H-2**, **H-3**, **H-4**, **H-5**, **H-12**, **H-13**, **H-14**, **H-15**, **H-16**, **H-17**);
2. analiza wpływu parametrów technologicznych, na proces konwersji geraniolu, takich jak: temperatura w zakresie od 50 ^{o}C do 150^{o}C, ilość katalizatora 1,0-15% wag. oraz czas od 15 minut do 24h (**H-2**, **H-3**, **H-4**, **H-5**, **H-12**, **H-13**, **H-14**, **H-15**, **H-16**, **H-17**);

3. wykazanie dla różnych układów katalizator-substrat, iż proces transformacji katalizowany przez minerały pochodzenia naturalnego może być atrakcyjną technologicznie, wysoko produktywną metodą otrzymywania związków biologicznie aktywnych, a także substratów do ich otrzymywania (**H-1**, **H-2**, **H-3**, **H-4**, **H-5**);
4. modyfikacja minerałów w celu uzyskania bardziej aktywnych katalizatorów dla procesu transformacji geraniolu (**H-5**);
5. opracowanie modeli matematycznych procesu transformacji geraniolu ((2E)-3,7-dimetylo-2,6-octadiene-1-olu) w oparciu o metodę RSM (Metoda Powierzchni Odpowiedzi) (**H-6**, **H-7**, **H-8**, **H-9**, **H-10**);
6. przeprowadzenie testów mikrobiologicznych z geraniolem oraz z wybranymi produktami procesu transformacji geraniolu w preparatach kosmetycznych w postaci kremów (**H-11**);

E) Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych

W 2002 r. rozpoczęłam studia magisterskie na kierunku Technologia Chemiczna na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Szczecińskiej. Pracę dyplomową pt. „Epoksydacja alkoholu allilowego na katalizatorach tytanowo-silikalitowych Ti-Beta oraz Ti-MCM-41", której promotorem była dr hab. inż. Agnieszka Wróblewska, obroniłam w 2007 r. Od października 2007 do marca 2013 r. byłam uczestnikiem Studiów Doktoranckich Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie, na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej (Instytut Technologii Chemicznej Organicznej) Pracę doktorską pt. „Epoksydacja alkoholi allilowych na katalizatorze tytanowo-silikalitowym Ti-MWW", napisaną pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Eugeniusza Milcherta, obroniłam z wyróżnieniem 14 października 2011 roku. Dodatkowo w trakcie studiów doktoranckich odbyłam trzysemestralne studia podyplomowe z pedagogiki w Wyższej Szkole Pedagogicznej Towarzystwa Wiedzy Powszechnej w Szczecinie. Wyniki przeprowadzonych badań wstępnych w ramach pracy doktorskiej pozwoliły mi na przygotowanie wniosku o grant promotorski „Epoksydacja alkoholi allilowych na katalizatorze tytanowo-silikalitowym Ti-MWW", który otrzymałam w roku 2008 (nr grantu N N209 147336). W roku 2007 otrzymałam stypendium Wojewódzkiego Urzędu Pracy w Szczecinie „Inwestycja w wiedzę motorem rozwoju innowacyjności w regionie", za innowacyjność prowadzonych badań. W ramach realizacji pracy doktorskiej, grantu promotorskiego i przyznanych stypendiów powstały liczne publikacje naukowe oraz patenty przedstawione w wykazie mojego dorobku naukowego. Jako elementy nowości naukowej we wspomnianych publikacjach należy wymienić:

1. opracowanie sposobu otrzymywania katalizatora tytanowo-silikalitowego Ti-MWW w obecności dwóch prekursorów piperydyny oraz heksametylenoimimy metodą hydrotermalną,
2. zastosowanie katalizatora tytanowo-silikalitowego Ti-MWW w procesie epoksydacji związków allilowych zarówno metodą ciśnieniową jak i pod ciśnieniem atmosferycznym,
3. analiza wpływu parametrów procesu: temperatury, stosunku molowego zwiazku allilowego/H_2O_2, stężenia rozpuszczalnika, stężenia katalizatora oraz czasu reakcji na proces epoksydacji związków allilowych (alkohol allilowy, metallilowy, krotylowy oraz 1-buen-3-ol) metodą ciśnieniową oraz pod ciśnieniem atmosferycznym, w oparciu o takie wielkości procesowe jak: selektywność przemiany do epoksydu w odniesieniu do przereagowanego związku allilowego, konwersja związku allilowego, konwersja nadtlenku wodoru i selektywność przemiany do związków organicznych w odniesieniu do przereagowanego nadtlenku wodoru,
4. optymalizacja parametrów procesu oparta na matematycznej metodzie planowania doświadczeń (plan rotalno-uniformalny).

W roku 2013 podjęłam pracę w Laboratorium Kryminalistycznym w Gorzowie Wielkopolskim. W trakcie mojej pracy w 2014 roku ukończyłam specjalistyczny kurs dla kandydatów na biegłych policyjnych laboratoriów kryminalistycznych, który prowadzony był przez Wyższą Szkołę Policji w Szczytnie. Pozytywne ukończenie w/w kursu spowodowało, iż w dalszej kolejności rozpoczęłam przygotowania do uzyskania uprawnień biegłego z zakresu badań chemicznych prowadzonych w laboratorium kryminalistycznym. W tym czasie odbyłam liczne praktyki w Centralnym Laboratorium Kryminalistycznym w Warszawie oraz w Laboratorium Kryminalistycznym w Szczecinie, gdzie zapoznawałam się m.in. z: badaniem substancji łatwopalnych metodą mikroekstrakcji do fazy stałej, analizą wyników badań substancji łatwopalnych techniką chromatografii gazowej ze spektrometria mas, metodą jakościowego oraz ilościowego oznaczania alkoholu etylowego w płynach ustrojowych człowieka metodą chromatografii gazowej techniką „head-space", ilościowym oznaczaniem siarczanu amfetaminy metodą chromatografii gazowej, identyfikacją substancji sproszkowanych metodą spektrometrii w podczerwieni FTIR, technikami badań mikrośladów μ-XRF ED, SEM EDX, jakościowym badaniem narkotyków metodami FTIR-ATR, XRD, GCMS, badaniami wstępnymi odzieży pod kątem ujawnienia i zabezpieczenia mikrośladów. Dnia 5 czerwca 2015 roku decyzją Dyrektora Laboratorium Kryminalistycznego Policji

w Warszawie uzyskałam uprawnienia (Świadectwo nr 142) z zakresu badań chemicznych, uprawniających mnie do wydawania następujących opinii:

- badania jakościowe oraz ilościowe środków odurzających, substancji psychotropowych i prekursorów, profilowanie narkotyków syntetycznych i ich prekursorów, identyfikacja metod produkcji narkotyków syntetycznych i ich prekursorów oraz badania śladów kontaktowych środków odurzających i substancji psychotropowych,
- badania: mikrośladów, włókien, farb, lakierów, tworzyw sztucznych, klejów, szkieł, metali i ich stopów oraz nietypowych śladów,
- badania: substancji popożarowych, łatwopalnych, środków drażniących i alkoholi oraz substancji nieznanych,
- badania związków w kierunku określenia środka zastępczego.

Od lutego 2017 roku podjęłam pracę w Akademii im. Jakuba z Paradyża w Gorzowie Wielkopolskim na Wydziale Technicznym na stanowisku adiunkta. Dotychczas zostałam pięciokrotnie nagrodzona przez Rektora Akademii im. Jakuba z Paradyża w Gorzowie Wielkopolskim za osiągnięcia w pracy naukowej. Brałam/biorę udział w 4 krajowych projektach badawczych i badawczo-rozwojowych realizowanych w Akademii im. Jakuba z Paradyża w Gorzowie Wielkopolskim. Od 2020 r. jestem członkiem komitetu organizacyjnego oraz naukowego międzynarodowej konferencji naukowej pt. „Nowoczesne Technologie w Przemyśle" oraz pełnię funkcję redaktora publikacji pokonferencyjnej. Dodatkowo jestem recenzentem 77 artykułów w czasopismach anglojęzycznych indeksowanych w Web of Science. Kilkukrotnie realizowałam prace na rzecz przedsiębiorstw, które dotyczyły m.in. badań związanych z identyfikacją hydrokseetylometakrylanu (hema) w produktach firmy kosmetycznej. Dla tej samej firmy wykonałam opinię o innowacyjności technologii produktywnej pt.: „Biodegradowalna powłoka ochronna odpowiadająca na wyzwania transformacji". Ponadto prowadziłam badania związane z analizą fizykochemiczną wody, które zostały zlecone przez Miejskie Zakłady Komunalne w Witnicy. Dodatkowo w ramach współpracy z Katedrą Inżynierii Odnawialnych Źródeł Energii prowadzę wspólne badania związane z analizą biowęgla uzyskanego w procesie karbonizacji biomasy drzewnej, ustalenie optymalnych parametrów pracy układu scrubera przeznaczonego do redukcji emisji gazów złowonnych jak również określenie zawartości poszczególnych składników gazu generatorowego uzyskanego w procesie odgazowania biomasy konopii włóknistych. W roku 2021 odbyłam staż zagraniczny na Lwowskim Narodowym Uniwersytecie Rolniczym na Ukrainie, którego celem było opracowanie sposobu uzysku biogazu z organicznych pozostałości rolniczych rozkładanych w reaktorze biogazowym. Opiekunami moimi byli dr

Natalia Panas oraz dr inż. Serhiy Syrotyuk. Wielokrotnie brałam udział w wyjazdach w ramach programu Europejskiego Erasmus+ do Niemiec oraz Czech.

Moja działalność w zakresie popularyzacji nauki obejmuje m.in. współorganizację i prowadzenie zajęć w ramach „Skorupki" na Wydziale Technicznym, zajęć „Lekcja chemii" w przedszkolach i w szkołach podstawowych oraz warsztatów chemicznych zarówno dla dzieci, młodzieży, jak i seniorów, które obejmowały tematykę wytwarzania mydeł naturalnych oraz świec woskowych. Organizuję także wyjazdowe zajęcia tematyczne dla studentów w celu zapoznania studentów z procesami technologicznymi, budową i zasadami działania urządzeń obsługujących te procesy. Jestem autorką dwóch skryptów do prowadzenia zajęć z przedmiotu chemia (skrypt do ćwiczeń oraz do zajęć laboratoryjnych). Ponadto jestem współautorką dwóch monografii: Biomasa i jej zastosowania oraz Charakterystyka wybranych katalizatorów tytanowo-silikalitowych. Prowadziłam następujące zajęcia laboratoryjne: „Chemia", „Ochrona środowiska w energetyce i odnawialne źródła energii", „Technologia Tworzyw Sztucznych" oraz „Analiza instrumentalna w inżynierii środowiska". Dwukrotnie pełniłam funkcję Członka Komisji Oceny Wniosków do projektu „Z bonem po innowacje 3.0!" – lata 2021 oraz 2022.

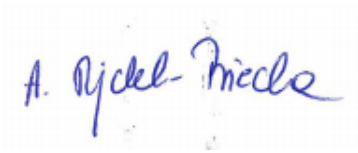
Szczegółowy wykaz moich publikacji zawiera załącznik nr 4, natomiast zestawienie dorobku naukowego i pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych, dydaktycznych i organizacyjnych zestawia Tabela 1.

Tabela 1. Charakterystyka dorobku Anny Fajdek-Bieda

Parametr	Przed uzyskaniem stopnia doktora	Po uzyskaniu stopnia doktora	Łącznie
Całkowita liczba publikacji	19	55	74
Publikacje w czasopismach znajdujących się w bazie Journal Citation Reports (JCR)	9	17	26
Publikacje w czasopismach recenzowanych innych niż znajdujące się w bazie JCR	-	2	2
Monografie	-	4	4
Patenty	10	7	17
Zgłoszenia patentowe	-	7	7
Rozdziały w monografiach	-	18	18
Sumaryczny IF[a]	**13,68**	**44,01**	**57,69**
Liczba cytowań publikacji wg Scopus[c]	-	-	185
Liczba cytowań publikacji wg WoS[c]	92	37	129
Liczba cytowań publikacji wg WoS z wyłączeniem autocytowań[c]	92	28	120

Indeks Hirscha wg Scopus i WoS	WoS h-index 7 Scopus h-index 8		
Indeks Hirscha wg Research Gate i Google Scholar	Research Gate h-index 8 Google Scholar h-index 9		
Liczba punktów MNiSW[b]	916	2435	**3351**

[a]Współczynnik impact factor według listy Journal Citation Reports (JCR), zgodnie z rokiem opublikowania;
[b] Liczba punktów wg wykazu czasopism naukowych MNiSW zgodnie z rokiem opublikowania;
[c] Stan z dnia 14.07.2021



……..……..……

(podpis wnioskodawcy)