

Załącznik 2

do wniosku o przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego

## **AUTOREFERAT**

przedstawiający opis dorobku i osiągnięć naukowych

### **EKSTRAKCJA SUROWCÓW NATURALNYCH DITLENKIEM WĘGLA W STANIE NADKRYTYCZNYM - MODELOWANIE MATEMATYCZNE I OPTYMALIZACJA PROCESÓW W ZŁOŻU STAŁYM**

**dr inż. Irena Žižović**  
**Politechnika Wrocławska**  
**Wydział Chemiczny**

### 1. Imię i nazwisko: Irena ŽIŽOVIĆ

### 2. Wykształcenie i stopnie naukowe - z podaniem stopnia, miejsca i roku uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej

- **Absolwent** inżynierii chemicznej, Uniwersytet w Belgradzie, Wydział Technologii i Metalurgii, Belgrad, 1991.
- **Magister** inżynierii chemicznej, Uniwersytet w Belgradzie, Wydział Technologii i Metalurgii, Belgrad 1996.  
Tytuł pracy magisterskiej: *Rozpuszczalność wielonienasyconych kwasów tłuszczowych w nadkrytycznym ditlenku węgla*.  
Promotor: prof. dr Dejan Skala.
- **Doktor nauk technicznych** w dziedzinie inżynierii chemicznej, Uniwersytet w Belgradzie, Wydział Technologii i Metalurgii, Belgrad, 2006.  
Tytuł rozprawy doktorskiej: *Ekstrakcja olejków eterycznych nadkrytycznym ditlenkiem węgla - modelowanie matematyczne i optymalizacja procesu*.  
Promotor: prof. dr Dejan Skala.  
Członkowie komisji: prof. dr Aleksandar Orlović (Uniwersytet w Belgradzie) prof. dr Vlada Veljković (Uniwersytet w Niszu).

### 3. Informacje o zatrudnieniu w instytutach badawczych

- Profesor wizytujący z zakresu inżynierii chemicznej, Politechnika Wrocławska, Wydział Chemiczny, Polska, 10/2017 – obecnie
- Profesor zwyczajny (full professor) z zakresu inżynierii chemicznej, Uniwersytet w Belgradzie, Wydział Technologii i Metalurgii, Serbia, 06/2016 – 10/2018
- Profesor nadzwyczajny (associate professor) z zakresu inżynierii chemicznej, Uniwersytet w Belgradzie, Wydział Technologii i Metalurgii, Serbia, 09/2011 – 06/2016
- Adiunkt (assistant professor) z zakresu inżynierii chemicznej, Uniwersytet w Belgradzie, Wydział Technologii i Metalurgii, Serbia, 04/2007 – 09/2011
- Profesor wizytujący z zakresu inżynierii chemicznej, Uniwersytet Czarnogóry, Wydział Metalurgii i Technologii, Podgorica, Czarnogóra 2007 – 2013.
- Starszy asystent dydaktyczny z zakresu inżynierii chemicznej, Uniwersytet w Belgradzie, Wydział Technologii i Metalurgii, Serbia, 03/1997 – 04/2007 (z przerwami w pracy z powodów rodzinnych)
- Asystent dydaktyczny z zakresu inżynierii chemicznej, Uniwersytet w Belgradzie, Wydział Technologii i Metalurgii, Serbia, 03/1992 – 03/1997

4. Osiągnięcia naukowe, zgodnie z art. 16 par. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. w sprawie stopni naukowych i tytułów naukowych (Dz. U. z 2016 r., poz. 882 z późn. zm. w Dz. U. z 2016 r., poz. 1311)

a) Tytuł osiągnięcia naukowego

*EKSTRAKCJA SUROWCÓW NATURALNYCH DITLENKIEM WĘGLA W STANIE NADKRYTYCZNYM - MODELOWANIE MATEMATYCZNE I OPTYMALIZACJA PROCESÓW W ZŁOŻU STAŁYM*

b) Wykaz publikacji stanowiących dorobek naukowy<sup>1</sup>

Cykl publikacji tematycznych:

I.B.1. **I. Zizovic**, M. Stamenic, A. Orlovic, D. Skala. Supercritical carbon dioxide extraction of essential oils from plants with secretory ducts: Mathematical modelling on the micro-scale [Ekstrakcja olejków eterycznych z roślin z kanałami wydzielniczymi za pomocą ditlenku węgla w stanie nadkrytycznym: Modelowanie matematyczne w skali mikro], The Journal of Supercritical Fluids, 39 (2007) 338-346, IF2007= 2.189. doi:10.1016/j.supflu.2006.03.009

I.B.2. D. Mišić, **I. Zizovic**, M. Stamenic, R. Ašanin, M. Ristić, S. D. Petrović, D. Skala. Antimicrobial activity of celery fruit isolates and SFE process modeling [Działanie przeciwdrobnoustrojowe izolatów owoców selera i modelowanie procesu SFE], Biochemical Engineering Journal, 42 (2008) 148-152, IF2008= 1.889. doi:10.1016/j.bej.2008.06.008

I.B.3. **I. Zizovic**, M. Stamenic, J. Ivanović, A. Orlović, M. Ristić, S. Djordjević, S.D: Petrović, D. Skala. Supercritical extraction of sesquiterpenes from valerian root [Ekstrakcja w stanie nadkrytycznym seskwiterpenów z korzenia kozłka lekarskiego], The Journal of Supercritical Fluids, 43 (2007) 249-258, IF2007= 2.189. doi:10.1016/j.supflu.2007.05.007

I.B.4. M. Stamenic, **I. Zizovic**, A. Orlovic, D. Skala. Mathematical modelling of essential oil SFE on the micro-scale—Classification of plant material [Modelowanie matematyczne procesu SFE olejku eterycznego w mikroskali - Klasyfikacja materiału roślinnego], The Journal of Supercritical Fluids, 46 (2008) 285-292, IF2008= 2.428. doi:10.1016/j.supflu.2008.03.007

I.B.5. M. Stamenic, **I. Zizovic**, The mathematics of modelling the supercritical fluid extraction of essential oils from glandular trichomes [Modelowania matematyczne ekstrakcji olejków eterycznych w płynie w stanie nadkrytycznym z trychomów gruczołowych], Computers and

---

<sup>1</sup> Numeracja wykazu publikacji jest zgodna z numeracją Listy osiągnięć (Załącznik 5).

Chemical Engineering, 48 (2013) 89-95, IF2013= 2.452.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.compchemeng.2012.08.006>

I.B.6. M. Stamenic, J. Ivanovic, S. Grujic, S. Milovanovic, **I. Zizovic**, S. Petrovic, Comparative analysis of mathematical models for supercritical extraction simulation from industrially valuable Lamiaceae herbs [Analiza porównawcza matematycznych modeli symulacyjnych ekstrakcji nadkrytycznej z cennych dla przemysłu roślin z rodziny jasnotowatych], The Canadian Journal of Chemical Engineering, 92 (2014) 75–81, IF2014= 1.231. DOI 10.1002/cjce.21789

I.B.7. F. Meyer, M. Stamenic, **I. Zizovic**, R. Eggers, Fixed bed property changes during scCO<sub>2</sub> extraction of natural materials – Experiments and modeling [Zmiany właściwości złoż stałych podczas ekstrakcji surowców roślinnych metodą scCO<sub>2</sub> – Doświadczenia i modelowanie], The Journal of Supercritical Fluids, 72 (2012) 140-149, IF2012= 2.732.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2012.08.022>

I.B.8. F. Meyer, M. Stamenic, **I. Zizovic**, R. Eggers, Advances in modeling of Supercritical Extraction Processes [Postępy w modelowaniu nadkrytycznych procesów ekstrakcji] w: “Mathematical Modeling in Social Sciences and Engineering”, (red.) Juan Carlos Cortes Lopes, Lucas Antonio Jodar Sanchez oraz Rafael Jacinto Villanueva Mico, Nova Publishers, New York, 2014, pp59-70. ISBN: 978-1-63117-339-4.

I.B.9. F. Meyer, P. Jaeger, R. Eggers, M. Stamenic, S. Milovanovic, **I. Zizovic**, Effect of CO<sub>2</sub> pre-treatment on scCO<sub>2</sub> extraction of natural material [Wpływ obróbki wstępnej CO<sub>2</sub> na ekstrakcję surowców roślinnych metodą scCO<sub>2</sub>], Chemical engineering and processing: Process intensification, 56 (2012) 37-45, IF2012= 1.950. doi:10.1016/j.cep.2012.02.003

I.B.10. J. Ivanovic, F. Meyer, D. Misic, J. Asanin, P. Jaeger, **I. Zizovic**, R. Eggers, Influence of different pre-treatment methods on isolation of extracts with strong antibacterial activity from lichen *Usnea barbata* using carbon dioxide as a solvent [Wpływ różnych metod obróbki wstępnej na izolację substancji o silnym działaniu antybakteryjnym z porostu *Usnea barbata* z użyciem ditlenku węgla jako rozpuszczalnika], The Journal of Supercritical Fluids, 76 (2013) 1-9, IF2013= 2.571. <http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2013.01.005>

### **c) Omówienie celu naukowego wyżej wymienionych prac i uzyskanych wyników z ich potencjalnym zastosowaniem**

#### **Wprowadzenie**

W 2006 r. obroniłam pracę doktorską “Ekstrakcja wyciągów roślinnych nadkrytycznym ditlenkiem węgla – modelowanie matematyczne i optymalizacja procesu” oraz kontynuowałam badania związane z modelowaniem matematycznym procesów nadkrytycznej ekstrakcji płynów

na poziomie struktur wydzielniczych materiału roślinnego, łącząc w ten sposób inżynierię chemiczną to wymiana masy i wiedzę z zakresu fizjologii roślin. Celem takiego podejścia była optymalizacja procesu pod kątem szybszej ekstrakcji i lepszej wydajności ekstrakcji dzięki odpowiedniej obróbce wstępnej surowców naturalnych i właściwemu przebiegowi procesu ekstrakcji ze stałego złoża oraz dokładnej analizie zjawisk wymiany masy (I.B.1-6). Mój promotor, prof. dr Dejan Skala, objął stanowisko profesora na Uniwersytecie Texas A&M w Katarze w 2007 roku; tym samym zostałam jednocześnie kierownikiem laboratorium wysokich ciśnień w Belgradzie i kierownikiem realizowanych projektów krajowych.

W 2006 roku nawiązałam kontakt z grupą badawczą prof. dr inż. Rudolfa Eggersa (z Politechniki w Hamburgu), który był pionierem procesów nadkrytycznej ekstrakcji surowców na skalę przemysłową. Okazało się, że badania nad obróbką wstępną i zachowaniem się matrycy międzykomórkowej podczas ekstrakcji płynem w stanie nadkrytycznym były w centrum zainteresowania obu grup, co poskutkowało owocną współpracą. Jednym z efektów współpracy było opracowanie nowatorskiego modelu matematycznego do symulacji nadkrytycznej ekstrakcji ze stałego złoża o zmiennych właściwościach (I.B.7,8). Grupa niemiecka uczestniczyła w pracach eksperymentalnych, podczas gdy moim zadaniem było opracowanie modelu. Dalsze wspólne badania dwóch grup ukierunkowane były na intensyfikację ekstrakcji płynem nadkrytycznym poprzez odpowiednią obróbkę wstępną surowca i właściwy sposób prowadzenia procesu (I.B.9, 10, II.A18).

Od 2011 roku zastosowanie płynów nadkrytycznych do impregnacji jest również przedmiotem moich zainteresowań badawczych. W 2011 roku zostałam kierownikiem zespołu badawczego, składającego się z naukowców z zakresu inżynierii chemicznej, mikrobiologii i farmacji, w ramach projektu III45017, finansowanego przez Ministerstwo Edukacji, Nauki i Rozwoju Technologicznego Republiki Serbii. Efektem pracy zespołu były liczne publikacje, dwa patenty i jeden wniosek PCT. Kierowałam Laboratorium Wysokich Ciśnień na Uniwersytecie w Belgradzie do 2017 roku, kiedy to objęłam stanowisko profesora wizytującego na Politechnice Wrocławskiej.

### **Omówienie motywacji, celu i zakresu badań obejmujących osiągnięcia naukowe**

Po uzyskaniu doktoratu kontynuowałam badania nad modelowaniem matematycznym w skali mikro, które następnie rozszerzyłam o obróbkę wstępną surowca naturalnego i problem optymalizacji procesu. Podsumowując, moje główne tematy badawcze w okresie 7 lat po uzyskaniu doktoratu obejmują modelowanie matematyczne i optymalizację ekstrakcji płynem nadkrytycznym (SFE) ze stałego złoża surowca naturalnego.

Ekstrakty roślinne ponownie znalazły się w centrum uwagi naukowej w latach dziewięćdziesiątych ubiegłego wieku, najpierw ze względu na wzrost świadomości konsumentów na temat wad stosowania dodatków syntetycznych w przemyśle spożywczym, a następnie ze

względem na katastrofalne skutki nadużywania antybiotyków oraz pojawienia się opornych i wielolekoopornych szczepów bakterii. Od tego czasu wiele badań zostało ukierunkowanych na izolację naturalnych składników bioaktywnych w celu ich zastosowania jako środki antibakteryjne, przeciwutleniacze, środki aromatyzujące lub jako substytuty leków syntetycznych. Z drugiej strony, badania materiałowe ujawniły możliwości prowadzenia doświadczeń pod wysokim ciśnieniami, co ułatwiło zastosowanie nadkrytycznych płynów do ekstrakcji zarówno w skali laboratoryjnej, jak i przemysłowej. SFE uznano za zaawansowaną i wysokowydajną technikę wykonywaną w łagodnych warunkach temperaturowych, która umożliwia wytwarzanie naturalnych ekstraktów bez stosowania rozpuszczalników organicznych i wytwarzania ścieków.

Model matematyczny, szeroko stosowany w literaturze na potrzeby symulacji SFE, został wprowadzony przez Sovovą<sup>2</sup>. Podstawowym założeniem modelu jest to, że część komórek (hipotetyczne jednostki zawierające olej) została otwarta w procesie mielenia. Najpierw ekstrahuje się łatwo dostępny ekstrakt z komórek otwartych w procesie mielenia, a następnie wolniej ekstrahuje się ekstrakt zabezpieczony ścianami komórek. Zaletą tego modelu jest możliwość jego zastosowania do wszelkiego rodzaju surowców zielarskich, np. może być stosowany do ekstrakcji SFE zarówno olejków eterycznych, jak i kwasów tłuszczowych. Znaczący wkład w modelowanie ekstrakcji SFE olejku eterycznego miał Reverchon<sup>3</sup>, który wprowadził modele matematyczne oparte na różniczkowym bilansie masy i analogii wymiany ciepła. Jednakże na początku lat dwutysięcznych, większość zjawisk wymiany masy w procesie SFE z materiału roślinnego pozostała niezbadana z punktu widzenia struktury tkanki roślinnej. Założyłam, że w celu uzyskania optymalnych wyników, należy dostosować proces do różnych typów tkanek roślinnych i to było główną motywacją do badań, które prowadziłam w okresie 7 lat po uzyskaniu tytułu doktora, z następującymi celami i zakresem badań:

1. Badanie wpływu ditlenku węgla w stanie nadkrytycznym (scCO<sub>2</sub>) na różne rodzaje materiału roślinnego.
2. Opracowanie modeli matematycznych dla ekstrakcji SFE z materiału roślinnego, które obejmują zjawiska wymiany masy zachodzące w układach rzeczywistych, których opis został wsparty wiedzą o fizjologii roślin. Ilościowe określenie współczynników wymiany masy i dyfuzji w procesach ekstrakcji.
3. Klasyfikacja materiału roślinnego według odporności na wymianę masy w procesie SFE oraz optymalizacja metod obróbki wstępnej i przebiegu procesu, które zapewnią najwyższe wyniki w uzyskiwaniu pożądaných składników aktywnych.

---

<sup>2</sup> H. Sovova, Rate of vegetable oil extraction with supercritical CO<sub>2</sub>—modelling of extraction curves, Chem. Eng. Sci. 49 (1994) 409.

<sup>3</sup> E. Reverchon, G. Donsi, O. Sesti, Modeling of supercritical fluid extraction from herbaceous matrices, Ind. Eng. Chem. Res. 32 (1993) 2721; E. Reverchon, O. Sesti, D. Gorgoglione, Supercritical CO<sub>2</sub> extraction of basil oil: characterization of products and process modeling, J. Supercrit. Fluids 7 (1994) 185.; E. Reverchon, Mathematical modelling of supercritical extraction of sage oil, AIChE J. 42 (1996) 1756.

Ekstrakcja SFE ze stałego złoża materiału roślinnego o zmieniających się właściwościach w trakcie ekstrakcji również nie była badana do czasu wspólnych badań zespołów niemieckich i serbskich. Chociaż opis mechanizmów ekstrakcyjnych różnił się znacznie w poprzednio opublikowanych modelach matematycznych w literaturze naukowej, wszystkie modele były oparte na tym samym uproszczeniu – właściwości stałego złoża materiału roślinnego podczas ekstrakcji uznano za stałe. Założenie to może być całkiem prawdziwe w przypadku materiału roślinnego o stosunkowo niewielkiej ilości substancji podlegających do ekstrakcji. Pozostaje jednak pytanie, czy właściwości złoża stałego pozostają takie same w przypadku ekstrakcji z materiału o dużej ilości substancji nadających się do ekstrakcji, jak w przypadku nasion oleistych, w przypadku których spodziewana jest wysoka wydajność. Dlatego czwartym celem i zakresem badań jakie wówczas prowadziłam było:

4. Opracowanie modelu matematycznego ekstrakcji SFE ze złoża stałego o zmiennych właściwościach.

### **Omówienie zastosowanej metodologii i wyników badań własnych**

Wyniki prezentowane w ramach publikacji tematycznych można podzielić na trzy grupy:

- I. Modelowanie matematyczne SFE w skali mikro
- II. Modelowanie matematyczne SFE w złożu stałym o zmiennych właściwościach
- III. Optymalizacja SFE poprzez właściwą obróbkę wstępną surowca naturalnego

#### ***I. Modelowanie matematyczne SFE w skali mikro***

Olejki eteryczne są złożonymi, lotnymi mieszaninami niektórych wtórnych metabolitów roślinnych, do których należą głównie terpenoidy i fenylopropeny. W materiale roślinnym olejki eteryczne z żywicami i gumami lub bez nich występują w specjalnych strukturach wydzielniczych zlokalizowanych w tkankach roślinnych lub na powierzchni rośliny (trychomy). Rodzaj struktury wydzielniczej jest specyficzny dla rodziny lub gatunku roślin. Struktury wydzielnicze na powierzchni rośliny to trychomy gruczołowe, które są zmodyfikowanymi włoskami epidermy pokrywającymi liście, łodygi, a nawet części kwiatów. Do utworów wydzielniczych w tkance roślinnej należą kanały wydzielnicze, komórki wydzielnicze lub zbiorniki wydzielnicze.

Uzyskałam teoretyczne modele matematyczne do symulacji SFE olejków eterycznych (II.A.1<sup>4</sup> i I.B.1-5). Modele oparto na właściwościach struktur wydzielniczych i ich zachowaniu podczas ekstrakcji pod wpływem działania scCO<sub>2</sub>. Dzięki wglądowi w zjawiska wymiany masy w skali mikro (skala struktury wydzielniczej) za pomocą wspomnianych modeli matematycznych

---

<sup>4</sup> I. Zizovic, M. Stamenic, A. Orlovic, D. Skala. Supercritical carbon dioxide essential oil extraction of Lamiaceae family species – mathematical modeling on the micro-scale and process optimization, Chem. Eng.Sci. 2005, 60, 6747-6756.

możliwe było określenie optymalnej obróbki wstępnej surowca oraz optymalnej procedury przetwarzania w celu uzyskania maksymalnej wydajności przy minimalizacji energii.

Wprowadziłam *Model ogólny w mikroskali* oparty na bilansie materiałowym fazy nadkrytycznej w naczyniu ekstrakcyjnym. W przypadku układu izotermicznego i izobarycznego bilans materiałowy można zapisać w następujący sposób:

$$\frac{\partial c^{sf}}{\partial t} = D_l \frac{\partial^2 c^{sf}}{\partial x^2} - u \frac{\partial c^{sf}}{\partial x} + ST \quad (1)$$

gdzie  $c^{sf}$  jest stężeniem olejków eterycznych w fazie nadkrytycznej,  $D_l$  jest osiowym współczynnikiem dyspersji,  $u$  jest powierzchniową prędkością płynu nadkrytycznego, a  $ST$  jest parametrem źródłowym i wymiany masy, które opisuje wymianę masy olejków eterycznych z określonej struktury wydzielniczej do nadkrytycznej fazy płynu. Olejek eteryczny jest opisany przez pojedynczy pseudoskładnik. Odpowiadające warunki początkowe i graniczne to:

$$t = 0, \quad 0 \leq x \leq L, \quad c^{sf} = 0 \quad (1a)$$

$$t > 0, \quad x = 0, \quad c^{sf} = 0 \quad (1b)$$

$$t > 0, \quad x = L, \quad \frac{\partial c^{sf}}{\partial x} = 0. \quad (1c)$$

Równanie (1) zostało rozwiązane dla różnych typów struktur wydzielniczych, po zdefiniowaniu parametru  $ST$  dla każdego konkretnego typu struktury.

W artykule I.B.1 uzyskano model matematyczny do symulacji SFE olejku eterycznego z roślin z kanałami wydzielniczymi, będącymi zbiornikami olejku eterycznego. Wyniki doświadczeń z ekstrakcji SFE olejku eterycznego z gatunków z rodziny Asteraceae, nagietka i rumianku wskazują, że wielkość cząstek nie ma wpływu na szybkość ekstrakcji w dwóch najbardziej skrajnych przypadkach: drobno zmielonego materiału roślinnego i materiału roślinnego przyciętego na długość 5 mm. Wyniki te potwierdziły wcześniej zgłoszone<sup>5</sup>, ale nie wyjaśnione zjawisko, że w niektórych przypadkach wielkość cząstek nie miała wpływu na szybkość procesu SFE. W celu wyjaśnienia tego zachowania opracowano i zastosowano model matematyczny uwzględniający zjawiska zachodzące w skali kanału wydzielniczego, symulujący dane doświadczalne ekstrakcji SFE z nagietka i rumianku. Proponowany model zastosowano również do danych doświadczalnych z literatury fachowej dotyczących procesu SFE z owoców kopru włoskiego, w których zaobserwowano to samo zjawisko<sup>5</sup>. W celu uzyskania informacji na temat struktur wydzielniczych przeprowadzono skaningowe badanie (SEM) materiału roślinnego

<sup>5</sup> J.A.P. Coelho, A.P. Pereira, R.L. Mendes, A.M.F. Palavra, Supercritical carbon dioxide extraction of *Foeniculum vulgare* volatile oil [Ekstrakcja olejku eterycznego *Foeniculum vulgare* nadkrytycznym ditlenkiem węgla], *Flavour Fragr. J.* 18 (2003) 316.

M. Bocevska, H. Sovov'a, Supercritical CO<sub>2</sub> extraction of essential oil from yarrow, [Ekstrakcja olejku eterycznego z krwawnika przy użyciu nadkrytycznego CO<sub>2</sub>] w: XVI Międzynarodowy Kongres Inżynierii Chemicznej i Procesowej, CHISA 2004, Praha, Czech Republic, 2004, Summaries 2, P3.93, 712, Full Text CD Rom.



przy użyciu mikroskopu elektronowego. Aby opracować model, wzięto pod uwagę następującą hipotezę: a) system jest izotermiczny i izobaryczny, a właściwości scCO<sub>2</sub> są stałe; b) osiowe wymieszanie scCO<sub>2</sub> zachodzi w złożu stałym materiału roślinnego, a natężenie przepływu scCO<sub>2</sub> jest stałe podczas procesu ekstrakcji; c) olejki eteryczne są opisane przez pojedynczy pseudo-składnik i są przechowywane w kanałach wydzielniczych, będących zbiornikami oleju eterycznego; d) przyjmuje się przeciętną średnicę kanału zgodnie z obrazami SEM, a jego długość jest równa przeciętnej średnicy cząstek; e) kanały są otwarte z obu stron przez wstępne mielenie i scCO<sub>2</sub> rozpuszcza się w oleju powodując zwiększenie objętości oleju, co w konsekwencji prowadzi do wylewania się oleju eterycznego z kanałów (faza olejowa zawierająca rozpuszczony CO<sub>2</sub>) oraz zewnętrznego zwilżania cząstek; f) wszystkie cząstki są kuliste i równomiernie zwilżone, a w przypadku cząstek 5 mm (pocięty materiał roślinny) zastosowano średnią średnicę cząstek; g) przejście scCO<sub>2</sub> przez fazę stałą i przejście w fazę olejową wewnątrz kanałów są procesami natychmiastowymi, które miały miejsce podczas zwiększania ciśnienia w układzie przed ekstrakcją; h) najpierw następuje proces SFE oleju, który zawiera cząstki, a dyfuzja przez warstwę wokół fazy olejowej kontroluje proces ekstrakcji na pierwszym etapie SFE; i) po ekstrakcji oleju eterycznego, który zawiera cząstki, rozpoczyna się proces SFE oleju z przewodów wydzielniczych (drugi etap), ponieważ olejek eteryczny zawarty w kanale jest usuwany w wyniku procesu ekstrakcji, kropla oleju przesuwana się od końca kanału w kierunku środka kanału, gdzie następuje dyfuzja oleju w fazie nadkrytycznej wewnątrz kanału; obecna jest również dyfuzja przez błonę wokół cząstki; j) dyfuzja przez kanał nie jest utrudniana przez średnicę kanału i jest opisywana przez dyfuzję molekularną oleju eterycznego przez scCO<sub>2</sub>.

Zgodnie z podstawową hipotezą modelu można zapisać następujące równania matematyczne opisujące parametr ST przewodu wydzielniczego:

$$ST = a_w k (c^* - c^{sf}) \quad \text{for } t \leq t_w \quad (2a)$$

$$ST = a_d k (c^e - c^{sf}) \quad \text{for } t > t_w \quad (2b)$$

gdzie  $t_w$  jest momentem, w którym olejek otaczający cząstki został wyodrębniony,  $c^*$  jest stężeniem równowagowym oleju eterycznego w scCO<sub>2</sub> na granicy fazy nadkrytycznej i oleju eterycznego,  $c^e$  jest stężeniem oleju eterycznego w fazie nadkrytycznej na końcu przewodu,  $a_w$  jest właściwą powierzchnią zwilżonych cząstek w odniesieniu do objętości płynu nadkrytycznego i jest zależna od czasu, miejsca w naczyniu ekstrakcyjnym oraz ilości oleju otaczającego cząstki,  $a_d$  jest to właściwa powierzchnia otwartych kanałów dostępna dla wymiany masy w odniesieniu do objętości płynu nadkrytycznego, oraz  $k$  jest współczynnikiem wymiany masy przez nadkrytyczną powłokę otaczającą cząstki.

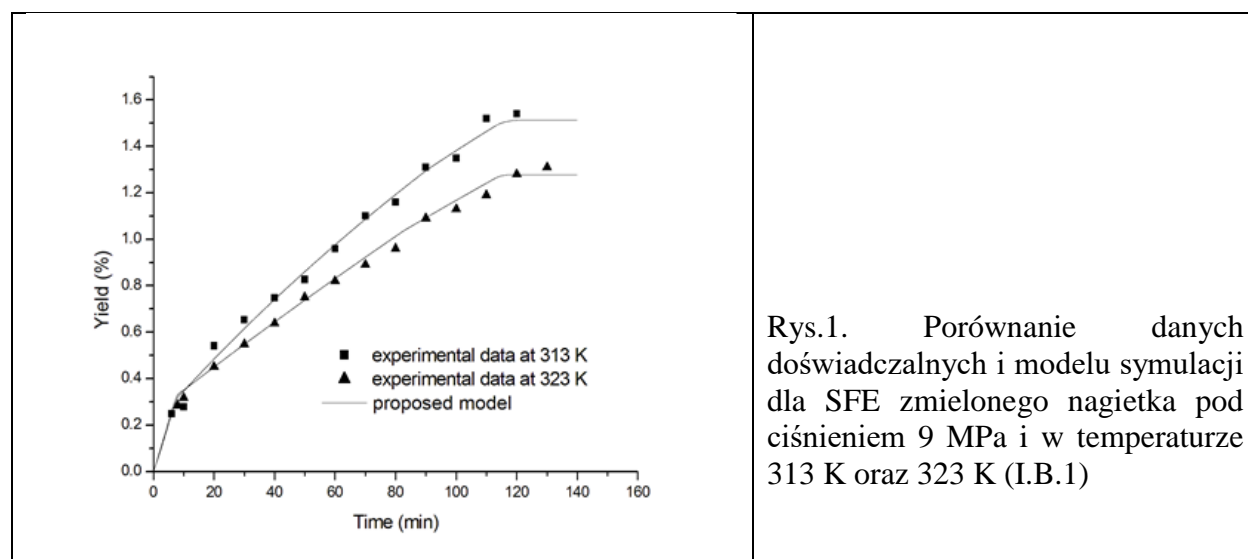
Równanie modelu ogólnego (1) rozwiązano jawną metodą różnic skończonych. W tym celu ekstraktor podzielono na dwadzieścia przyrostów przestrzennych. Zmniejszenie objętości zwilżanych cząstek na skutek ekstrakcji oleju otaczającego cząstki (pierwszy etap SFE) obliczono rozwiązując równania różniczkowe zwykle opisujące wymianę masy w funkcji czasu dla każdego przyrostu objętości (równania przedstawione w artykule). Stężenie olejków

etrycznych w fazie nadkrytycznej na końcu kanału obliczono na podstawie równych strumieni na granicy kanału i fazy nadkrytycznej dla każdego przyrostu czasu i objętości:

$$-D \frac{dc}{dx} = k(c^e - c^{sf}) \quad (3)$$

gdzie  $D$  jest współczynnikiem dyfuzji olejku w fazie nadkrytycznej.

Współczynnik wymiany masy w  $\text{scCO}_2$  obliczono na podstawie korelacji empirycznej Tana, łączącej liczby Reynoldsa, Schmidta i Sherwooda. Szczegóły modelowania przedstawiono w skrypcie I.B.1. Proponowany model z dużą dokładnością symulował dane doświadczalne dla procesu SFE z nagietka, rumianku i kopru włoskiego (Rys. 1).



Rys.1. Porównanie danych doświadczalnych i modelu symulacji dla SFE zmielonego nagietka pod ciśnieniem 9 MPa i w temperaturze 313 K oraz 323 K (I.B.1)

W artykule I.B.2 zweryfikowano ten sam model matematyczny dla ekstrakcji SFE olejków eterycznych z kanałów wydzielniczych owoców selera jako surowca do izolacji cennych składników o działaniu przeciwdrobnoustrojowym. W celu uzyskania danych dotyczących wymiarów struktury wydzielniczej niezbędnej dla modelu w mikroskali przeprowadzono badanie SEM. Na podstawie wyników analizy chemicznej stwierdzono, że sedanenolid jest pseudo-składnikiem. Model z dużą dokładnością symulował dane eksperymentalne.

W artykule I.B.3 przedstawiono model matematyczny ekstrakcji SFE z materiałów zawierających komórki wydzielnicze w przypadku ekstrakcji olejku eterycznego z korzenia kozłka lekarskiego. Stwierdzono, że na proces ten duży wpływ ma wielkość cząstek. W celu wyprowadzenia modelu przyjęto następujące hipotezy podstawowe: (a) frakcja sferycznych struktur wydzielniczych (komórek wydzielniczych) uszkodzonych w procesie mielenia jest równa stosunkowi średniej średnicy struktury wydzielniczej i średniej średnicy cząstek (prawdopodobieństwo, że objętość cząstek wydzieliny do objętości cząstek uszkodzonych przez mielenie jako proces trójwymiarowy); (b) faza olejkowa każdej uszkodzonej struktury wydzielniczej jest uważana za kulistą wraz z rozpuszczoną w niej ilością równowagową  $\text{CO}_2$ ; podczas procesu ekstrakcji ilość olejku w uszkodzonej komórce (objętość kropli olejowej) zmniejsza się w zależności od czasu i

pozycji w ekstraktorze; wymianę masy w warstwie otaczającej kroplę olejową stanowi w tym procesie etap ograniczający; (c) ekstrakcja olejku z uszkodzonych i nieuszkodzonych struktur wydzielniczych jest procesem równoczesnym. W przypadku ekstrakcji SFE z komórek nieuszkodzonych, wymiana masy w fazie stałej z komórek nieuszkodzonych do fazy SFE jest etapem ograniczającym.

Zgodnie z tymi założeniami można wyprowadzić następujące równanie matematyczne dla zależności źródło- wymiana (ST):

$$ST = a_d MPk(c^* - c^{sf}) + M(1 - P)a_{nd}K(c - c^{sf}) \quad (4)$$

gdzie  $a_d$  jest właściwą powierzchnią kulek olejowych z uszkodzonych komórek wydzielniczych w odniesieniu do objętości płynu nadkrytycznego i zależy od czasu oraz miejsca w aparacie ekstrakcyjnym,  $M$  jest całkowitą liczbą struktur wydzielniczych,  $P$  jest prawdopodobieństwem, że struktura wydzielnicza zostanie uszkodzona podczas procesu mielenia,  $c^*$  jest stężeniem równowagowym olejku eterycznego w scCO<sub>2</sub> na granicy fazy nadkrytycznej i olejku eterycznego;  $a_{nd}$  jest właściwą powierzchnią komórek wydzielniczych nieuszkodzonych w procesie mielenia w odniesieniu do objętości płynu nadkrytycznego i jest stała,  $K$  jest średnią wartością współczynnika wymiany masy w fazie stałej,  $k$  jest współczynnikiem wymiany masy w warstwie płynu nadkrytycznego otaczającego cząstki; zaś  $c$  jest stężeniem olejków eterycznych w nienaruszonej komórce wydzielniczej z fazą olejową nasyconą CO<sub>2</sub> i jest funkcją czasu i miejsca w ekstraktorze.

Równanie modelu ogólnego (1) zostało rozwiązane z użyciem metody różnic skończonych, gdzie ekstraktor został podzielony na dwadzieścia przyrostów przestrzennych. Promień objętości kropli olejowej (komórki uszkodzonej), zmieniający się w wyniku ekstrakcji oleju, obliczono w funkcji czasu, rozwiązując równanie różniczkowe zwyczajne dla każdego przyrostu przestrzennego (szczegóły dotyczące wyprowadzenia równania przedstawiono w artykule I.B.3):

$$-\frac{dR_d}{dt} = \frac{k}{c_{sat}}(c^* - c^{sf}) \quad (5)$$

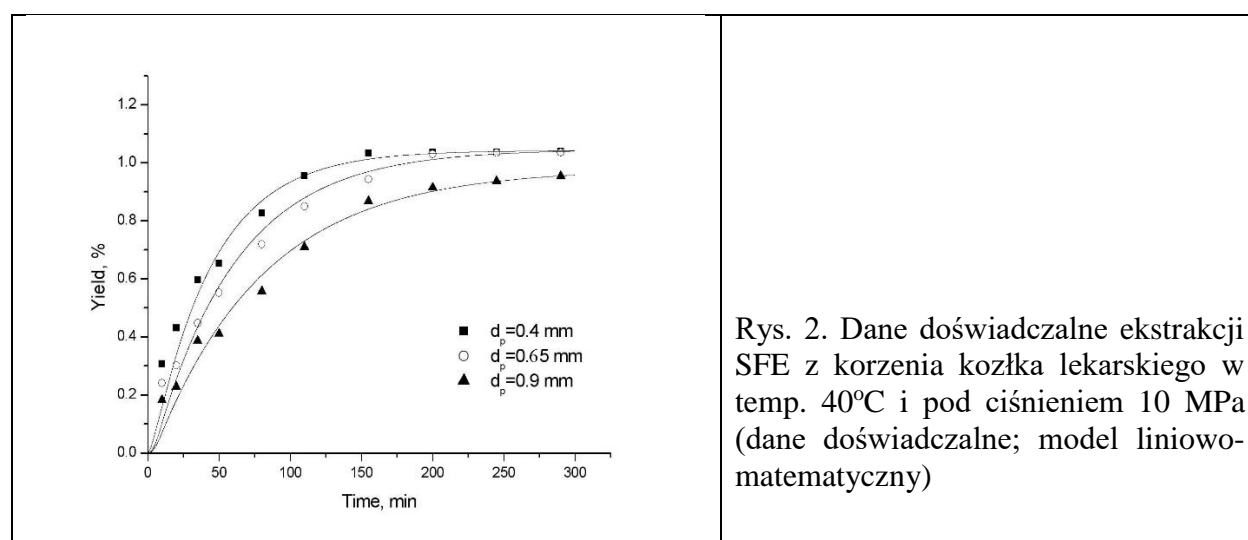
gdzie  $R_d$  jest promieniem kropli olejowej, zależym od czasu i miejsca w aparacie ekstrakcyjnym,  $c_{sat}$  jest stężeniem olejku eterycznego w uszkodzonej komórce wydzielniczej, które jest stałe i równe stężeniu fazy olejowej nasyconej CO<sub>2</sub>, a  $k$  jest współczynnikiem wymiany masy w warstwie wokół uszkodzonej komórki wydzielniczej.

Stężenie olejku w nieuszkodzonej strukturze wydzielniczej ( $c$ ) można obliczyć na podstawie bilansu materiałowego dla jednej struktury sekrecyjnej dla każdego przyrostu przestrzennego:

$$-\frac{dc}{dt} = \frac{3K\delta}{R^2}(c - c^{sf}) \quad (6)$$

gdzie  $\delta$  jest średnią wartością dyfuzji z komórki wydzielniczej przez cząsteczkę i przyjmuje się, że jest to różnica między promieniem cząstki a promieniem struktury wydzielniczej (otrzymanym w wyniku analizy SEM).

Model zastosowano do danych doświadczalnych dotyczących procesu SFE z korzenia kozłka lekarskiego trzech różnych odmian pod ciśnieniem 10 i 15 MPa, w temperaturach 40 i 50°C oraz przy różnej średniej wielkości cząstek (Rys. 2). W wyniku modelowania uzyskano średni współczynnik wymiany masy w fazie stałej (K), który był jedynym regulowanym parametrem modelu. Model ten z dużą dokładnością symulował dane doświadczalne.



W artykule I.B.4 modele matematyczne w mikroskali podsumowano i przedstawiono w formie bezwymiarowego równania różniczkowego cząstkowego będącego bilansem materiałowym dla fazy nadkrytycznej (model ogólny (równanie 1) napisany w formie bezwymiarowej). Parametry ST zostały opisane i skomentowane dla każdego rodzaju struktury wydzielniczej. Wprowadzono nowy parametr ST dla ekstrakcji SFE z jam wydzielniczych rodziny cytrusów oraz przedstawiono ulepszony model matematyczny ekstrakcji za pomocą płynów nadkrytycznych z trychomów gruczołowych. W zależności od zachowania struktur wydzielniczych roślin podczas ekstrakcji, a także od wyników modelowania, materiał roślinny został sklasyfikowany pod względem dominującej odporności na wymianę masy podczas procesu ekstrakcji. W tym celu przedstawiono nowe dane doświadczalne, a także uwzględniono wcześniej uzyskane wyniki. Wykazano, że zewnętrzny wymiana masy był czynnikiem ograniczającym szybkość ekstrakcji z roślin z kanałami wydzielniczymi i jamami wydzielniczymi rodziny cytrusów. W przypadku ekstrakcji z komórek wydzielniczych dyfuzja wewnętrzna była czynnikiem ograniczającym szybkość. W ekstrakcji trychomów gruczołowych na proces ten

wpłynęła zarówno zewnętrzna wymiana masy, jak i dyfuzja przez błonę gruczołową. Przedstawiono rzędy wielkości współczynników wymiana masy i/lub współczynników dyfuzji dla wymiany masy z każdego typu struktury wydzielniczej.

*Nowy parametr ST dla procesu ekstrakcji SFE z rodziny owoców cytrusowych*

W przypadku rodziny owoców cytrusowych struktura wydzielnicza to jama wydzielnicza o średniej średnicy podobnej do średnicy cząstek lub większej od średnicy cząstek. Podstawowe hipotezy modelu, odnoszące się do zachowania struktury sekrecyjnej to: a) prawie wszystkie struktury sekrecyjne są uszkodzone podczas procesu mielenia i cząstki sferyczne są równomiernie zwilżone; b) część mniejszych struktur sekrecyjnych pozostaje nienaruszona; zgodnie z obrazami SEM frakcja ta powinna wynosić mniej niż 10%; c) najpierw ekstrahowany jest olej zwilżający cząstki, a następnie następuje powolny proces ekstrakcji z nienaruszonych pomniejszych utworów wydzielniczych.

Zgodnie z tymi założeniami można wyprowadzić następujące równania matematyczne dla składnika ST:

$$ST = a_w k (c^* - c^{sf}) \quad \text{for } t \leq t_w \quad (7a)$$

$$ST = M a_c \frac{\bar{D}_m}{\delta} (c - c^{sf}) \quad \text{for } t > t_w \quad (7b)$$

gdzie  $M$  jest liczbą mniejszych struktur wydzielniczych, które pozostały nieuszkodzone w procesie mielenia,  $\bar{D}_m$  jest średnią dyfuzyjnością olejku w materiale roślinnym,  $\delta$  jest różnicą między średnim promieniem cząstki i średnim promieniem nieuszkodzonej jamy,  $a_w$  jest powierzchnią właściwą zwilżonych cząstek w odniesieniu do objętości płynu nadkrytycznego,  $a_c$  jest powierzchnią właściwą jamy w odniesieniu do objętości płynu nadkrytycznego,  $c$  jest stężeniem olejku z nieuszkodzonego utworu wydzielniczego. Grubość warstwy olejku otaczającego cząstki na początku procesu ekstrakcji oraz liczbę mniejszych struktur wydzielniczych oblicza się na podstawie frakcji olejku z nieuszkodzonych struktur po procesie mielenia ( $\xi$ ). Stężenie olejku w nietkniętej strukturze sekrecyjnej jest funkcją czasu i miejsca w ekstraktorze i można je obliczyć na podstawie bilansu materiałowego jednej struktury sekrecyjnej:

$$-\frac{dc}{dt} = \frac{3\bar{D}_m}{R^2} (c - c^{sf}) \quad (8)$$

gdzie  $R$  jest średnią średnicą struktury wydzielniczej. Model zastosowano do literaturowych danych doświadczalnych dla ekstrakcji SFE z skórki pomarańczowej w temperaturze 323 K i pod ciśnieniem 15 MPa.

*Nowy parametr ST dla ekstrakcji SFE z trychomów gruczołowych*

W 2001<sup>6</sup> r. odkryto, że w przypadku rodziny Lamiaceae (rodzina jasnotowatych zawierająca cenne surowce roślinne dla przemysłu spożywczego, kosmetycznego i farmaceutycznego, jak szalwia, rozmaryn, oregano, tymianek, lawenda itp.), cały olejek eteryczny jest produkowany i przechowywany w jednym typie kulistych trychomów gruczołowych zwanych tarczowatymi. Odkrycie to pozwoliło na optymalizację ekstrakcji SFE olejków eterycznych z tego rodzaju surowców. W swojej pracy doktorskiej pokazałam, że część gruczołów tarczowatych nietkniętych w procesie mielenia, uległaby pęknięciu z powodu CO<sub>2</sub> rozpuszczonego w fazie olejowej wewnątrz gruczołów i opracowałam model matematyczny symulacji procesu SFE (opublikowany w artykule II.A.1<sup>4</sup>). Model ten zawierał uproszczenie, że pękanie gruczołów na skutek rozpuszczania CO<sub>2</sub> (a w konsekwencji zwiększenie objętości olejku) było natychmiastowe dla wszystkich gruczołów i wystąpiło w momencie, gdy olejek w gruczołach został nasycony CO<sub>2</sub>. Przedstawiony w pracy poprawiony model (I.B.4) obejmował rozkład czasów pękania (CTD, Cracking Time Distribution) gruczołów podczas procesu ekstrakcji, który został ustalony eksperymentalnie i wprowadzony do modelu w postaci rozkładu Gamma dla każdego przyrostu przestrzennego ekstraktora (modelowanie matematyczne zostało szczegółowo przedstawione w artykule I.B.5 i zostanie również przedstawione w dalszej części tekstu). Do rozwiązania równania różniczkowego (1) zastosowano jawną metodę różnic skończonych. Ulepszony model, chociaż bez parametrów dopasowania, a zawierający jedynie doświadczalnie określone parametry o znaczeniu fizycznym (np. CTD), wykazał najwyższą odnotowaną dokładność dla symulacji SFE i odchylenie standardowe wynoszące 10<sup>-4</sup> rzędów wielkości.

W artykule (I.B.4) wykazano również, że znajomość struktury wydzielniczej umożliwia przewidywanie zachowania się materiału zielnego podczas ekstrakcji SFE olejków eterycznych oraz optymalizację procesu SFE w kierunku zmniejszenia zużycia scCO<sub>2</sub>. Optymalny proces SFE w przypadku trychomów gruczołowych powinien obejmować mielenie i obróbkę wstępną scCO<sub>2</sub> wsadu (bez przepływu) przed ciągłą ekstrakcją przepływową, która spowoduje pękanie gruczołów nietkniętych w procesie mielenia (z powodu rozpuszczania CO<sub>2</sub>). W przypadku ekstrakcji SFE z gatunków z przewodami wydzielniczymi można oczekiwać, że wielkość cząstek nie będzie miała wpływu na wydajność ekstrakcji, jak wykazano w szeregu doświadczeń. Należy oczekiwać, że zewnętrzna wymiana masy będzie czynnikiem ograniczającym szybkość ekstrakcji z roślin z kanałami i jamami wydzielniczymi z rodziny cytrusów. W przypadku ekstrakcji z komórek wydzielniczych czynnikiem ograniczającym szybkość była dyfuzja przez cząstkę zmielonego materiału roślinnego. W ekstrakcji z trychomów gruczołowych (gruczołów tarczowatych) na proces wpłynęła zarówno zewnętrzna wymiana masy, jak i dyfuzja przez błonę gruczołową. Modele te z dużą dokładnością opisywały dane eksperymentalne. Chociaż modelowanie w skali mikro jest bardziej wymagające (wymiar struktury sekretacyjnej, analiza statystyczna SEM),

---

<sup>6</sup> Gang, D.R., Wang, J., Duradeva, N., Nam, K.H., Simon, J.E., Lewinsohn, E., Pichersky, E., 2001. An investigation of the storage and biosynthesis of phenylpropenes in sweet basil [Badanie przechowywania i biosyntezy fenylopropenu w bazylii]. *Plant Physiology* 125, 539–555.

ujawnia zjawiska wymiany masy w cząstce zmielonego materiału roślinnego i dostarcza cennych informacji dla optymalizacji procesu SFE.

W artykule I.B.5 szczegółowo przedstawiono podstawy matematyczne modelowania SFE z trychomów gruczołowych (gruczołów tarczkwatych) zastosowaną w udoskonalonym modelu. Proces ekstrakcji jest dokładnie przeanalizowany i matematycznie prezentowany dla złoża stałego oraz dla pojedynczego trychomu. Do rozwiązania równań różniczkowych modelu zastosowano metodę różnic skończonych. W tym celu zbiornik ekstrakcyjny podzielono na dwadzieścia przyrostów przestrzennych, natomiast czas ekstrakcji na dziesięć tysięcy przyrostów czasowych. CTD trychomów gruczołowych w postaci rozkładu Gamma włączono do każdego z dwudziestu przyrostów przestrzennych. Model zastosowano do symulacji odchyłek wyników modelu od danych doświadczalnych, które były o 9,6-35,7% niższe dla modelu ulepszanego niż dla modelu w mikroskali bez rozkładu czasu pęknięcia (II.A.1). Aby zrozumieć wkład udoskonalonego modelu, modelowania matematycznego i przeprowadzonych wszechstronnych prac doświadczalnych, konieczne jest najpierw wyjaśnienie podstawowej hipotezy dotyczącej pierwotnego modelu (II.A.1): (a) po wstępnym mieleniu część gruczołów tarczkwatych ulega uszkodzeniu, dzięki czemu olej z tej część można poddać procesowi  $scCO_2$ ; dyfuzja w warstwie wokół fazy olejowej kontroluje proces ekstrakcji; na granicy faz  $scCO_2$  jest nasycony, a ponieważ stężenie nasycenia jest wyjątkowe, wydajność procesu ekstrakcji staje się niezależna od ilości oleju w uszkodzonych gruczołach. (b) pozostała część gruczołów tarczkwatych stanowiąca frakcję  $(1-\Phi)$  jest poddana działaniu  $scCO_2$ , który przenika przez membranę gruczołów i rozpuszcza się w oleju.  $CO_2$  rozpuszcza się aż do nasycenia olejku wewnątrz gruczołów; rozpuszczanie powoduje zwiększenie objętości trychomów gruczołowych i rozciągnięcie ich membrany. Ten proces jest kontrolowany przez dyfuzję  $scCO_2$  przez membranę. Membrana jest półprzepuszczalna i podczas tego procesu nie dokonuje się ekstrakcji oleju z gruczołów tarczkwatych; (c) Po osiągnięciu równowagi pomiędzy stężeniami  $scCO_2$  i  $CO_2$  rozpuszczonymi w oleju wewnątrz nienaruszonych gruczołów tarczkwatych i nasyceniu olejku wewnątrz gruczołów  $CO_2$ , kolejna część gruczołów tarczkwatych  $(1-\Phi)\phi$  zostaje uszkodzona z powodu pęknięcia rozciągniętej membrany i zawartość olejku wewnątrz tych gruczołów może być poddana działaniu  $scCO_2$ . Dyfuzja w warstwie wokół fazy olejowej każdego nowo uszkodzonego gruczołu kontroluje późniejszy proces ekstrakcji oleju; (d) zakłada się, że pęknięcie gruczołów tarczkwatych następuje natychmiast dla całej frakcji gruczołów, która pęka w wyniku rozpuszczania się  $scCO_2$  (w funkcji czasu  $t_d$ ); (e) pozostała frakcja gruczołów tarczkwatych  $(1-\Phi)(1-\phi)$  pozostaje nienaruszona, a w wyniku rozciągnięcia membrana staje się częściowo przepuszczalna dla olejku, w następstwie czego zaczyna się powolny proces ekstrakcji olejku z nieuszkodzonych gruczołów. Proces ten jest kontrolowany przez dyfuzję olejku przez membranę. Na podstawie tych założeń parametr ST określono w następujący sposób:

$$N\phi ak(c^* - c^{sf}) \text{ dla } t \leq t_d \quad (9)$$

$$N\phi ak(c^* - c^{sf}) + N(1-\phi)\phi ak(c^* - c^{sf}) + N(1-\phi)(1-\phi)a_{nd} \frac{3}{R_{nd}} D_m (c - c^{sf}) \text{ dla } t > t_d \quad (10)$$

gdzie  $N$  jest liczbą gruczołów,  $a$  jest powierzchnią właściwą uszkodzonego gruczołu tarczowatego w odniesieniu do objętości płynu nadkrytycznego;  $a_{nd}$  jest powierzchnią właściwą uszkodzonego gruczołu tarczowatego zawierającego eteryczny olejek nasycony  $\text{CO}_2$  w odniesieniu do objętości płynu nadkrytycznego,  $R_{nd}$  jest promieniem nieuszkodzonego gruczołu tarczowatego, w którym eteryczny olej jest nasycony  $\text{CO}_2$ , a  $c$  jest stężeniem olejku eterycznego w nieuszkodzonych utworach wydzielniczych (równania modelu zostały przedstawione w artykule II.A.1).

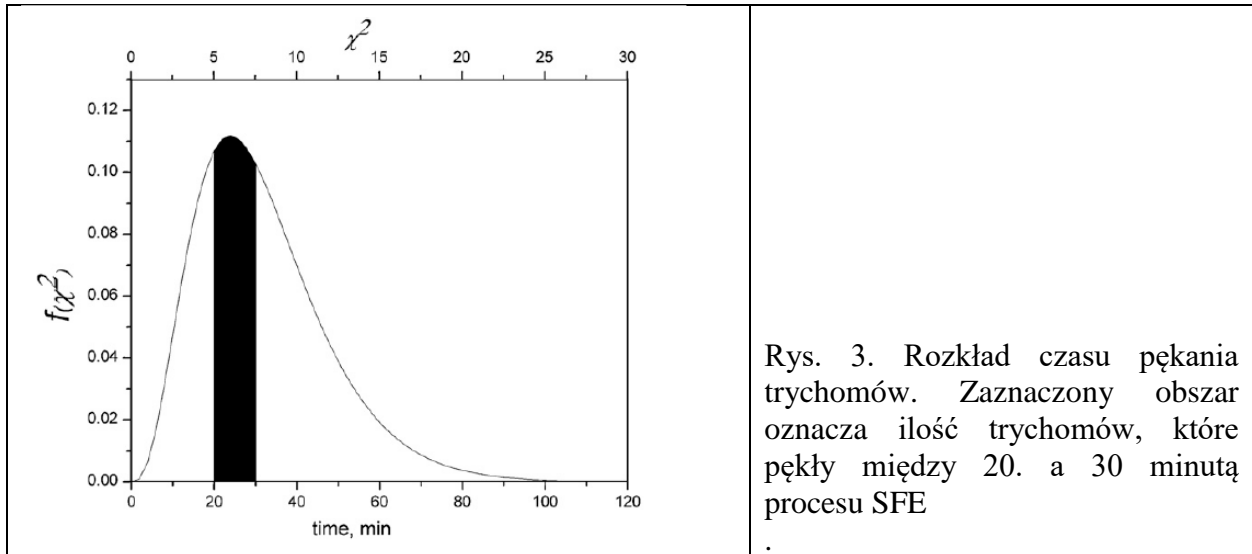
W poprawionym modelu przedstawionym w artykule I.B.5 zmodyfikowano założenia (c) i (d) poprzez wprowadzenie rozkładu czasów pęknięcia CTD (Cracking Time Distribution) gruczołów. Oznacza to, że trychomy nie pękają z powodu jednoczesnego rozpuszczania się  $\text{scCO}_2$ , ale raczej w określonym czasie zgodnie z funkcją CTD. Na podstawie wyników badań doświadczalnych ustalono CTD w postaci rozkładu Gamma:

$$f(\chi^2) = \frac{1}{2^{\nu/2} \Gamma(\nu/2)} \exp\left(-\frac{\chi^2}{2}\right) (\chi^2)^{\nu/2-1} \quad (11)$$

gdzie funkcja gamma z definicji jest postaci:

$$\Gamma(\alpha) = \int_0^{\infty} e^{-x} x^{\alpha-1} dx, \text{ dla } \alpha > 0 \quad (12)$$

Dla  $\alpha$  liczby całkowitej (jak w naszym przypadku) ma ona taką właściwość, że  $\Gamma(\alpha + 1) = \alpha!$ . Liczba stopni swobody ( $\nu$ ) wynosi 8. W naszym przypadku  $\chi^2$  odpowiada  $t/4$ . Uzyskany CTD pokazano na Rys. 3.



Eksperymenty w celu ustalenia CTD obejmowały: (a) ekspozycję surowca roślinnego na działanie  $\text{scCO}_2$  w różnych odstępach czasu, po której następowała bardzo powolna dekompresja w celu uniknięcia pęknięcia trychomów w wyniku nagłego spadku ciśnienia; (b) analizę surowca



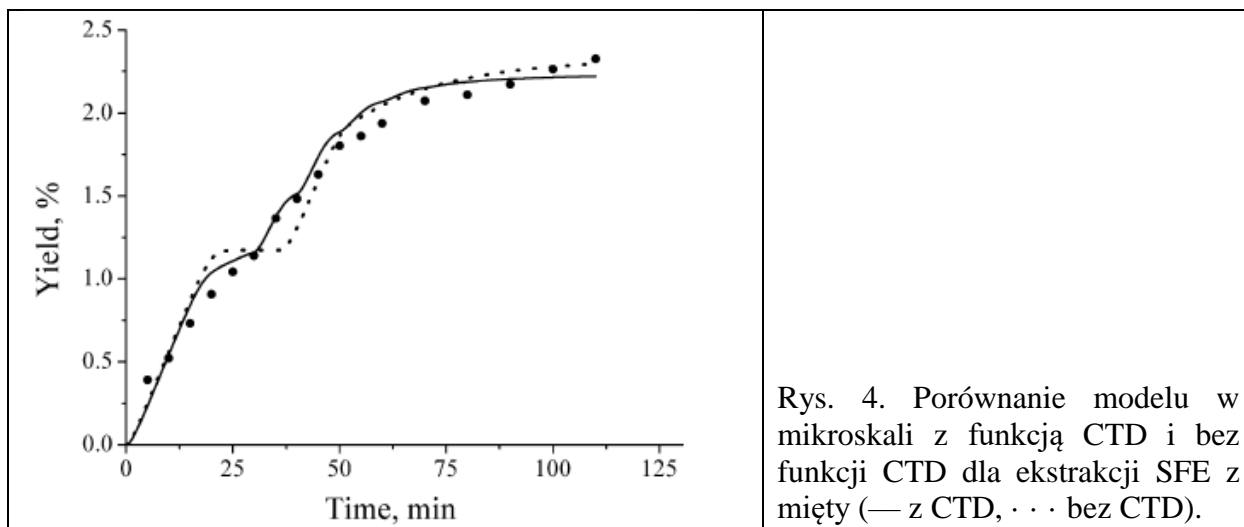
roślinnego za pomocą SEM; (c) analizę statystyczną w celu uzyskania frakcji trychomów uszkodzonych w wyniku ekspozycji na działanie  $\text{scCO}_2$  w funkcji czasu ekspozycji.

W ten sposób parametr  $\phi$  (frakcja gruczołów, które pękły w wyniku rozpuszczania  $\text{scCO}_2$ ) stał się funkcją czasu. Parametr ST podzielono na trzy części opisujące warunki źródłowe i wymiany masy związane z ekstrakcją z trychomów: trychomy pęknięte w wyniku wstępnego mielenia (ST1), trychomy pęknięte w wyniku rozpuszczania  $\text{scCO}_2$  (ST2) oraz trychomy nieuszkodzone (ST3).

$$ST = ST1 + ST2 + ST3 =$$

$$N\phi ak(c^* - c^{sf}) + N(1 - \phi)ak(c^* - c^{sf}) + N(1 - \phi)(1 - \phi)a_{nd} \frac{3}{R_{nd}} D_m (c - c^{sf}) \quad (13)$$

Rzeczywistego włączenia funkcji CTD do modelu dokonano poprzez podzielenie frakcji trychomów uszkodzonych przez rozpuszczenie  $\text{scCO}_2$  na dziesięć podgrup w zależności od czasu, jaki upłynął od procesu SFE. Dokonano tego poprzez podzielenie całego czasu ekstrakcji na 10 przedziałów czasowych, w których parametr  $\phi$ , zgodnie z funkcją CTD, miał dziesięć różnych wartości, zakładając, że pękanie trychomów występuje na początku każdego przedziału czasowego. W artykule tym przedstawiono szczegółowo zastosowanie jawnej metody różnic skończonych do ulepszonego modelu. Przewagę modelu z funkcją CTD wykazano w przypadku ekstrakcji SFE z pięciu gatunków jasnotowatych: hyzopu, dzikiego tymianku, mięty (Rys. 4.), oregano i gojnika.



Rys. 4. Porównanie modelu w mikroskali z funkcją CTD i bez funkcji CTD dla ekstrakcji SFE z mięty (— z CTD, ··· bez CTD).

Artykuł I.B.6 miał na celu porównanie różnych modeli matematycznych używanych do symulacji procesu SFE z rodziny jasnotowatych (Lamiaceae) o znaczeniu komercyjnym. Ekstrakcję SFE z rozmarynu, szalwii, tymianku i lawendy wykonano pod ciśnieniem 10 MPa i w temperaturze 40°C Uzyskane krzywe ekstrakcyjne wykorzystano w symulacji z użyciem modelu

opartym na analogii wymiany ciepła, modelu Sovovej i modelu w skali mikro. Modele wykorzystano do analizy zjawisk wymiany masy oraz do ilościowego określenia parametrów wymiany masy w fazie płynnej lub stałej, a także rozpuszczalności ekstraktu w fazie nadkrytycznej. Model oparty na analogii wymiany ciepła, znany również jako model gorącej kuli, opisuje wymianę masy pomiędzy pojedynczą kulistą porowatą cząstką a rozpuszczalnikiem w stanie nadkrytycznym poprzez zastosowanie drugiego prawa dyfuzji Ficka. Zgodnie z modelem, dyfuzja wewnętrzna jest czynnikiem ograniczającym szybkość, a zewnętrzny współczynnik wymiany masy jest pomijany. Model ten zakłada, że cząstki są kuliste a substancja rozpuszczana jest początkowo równomiernie rozłożona i ulega dyfuzji przez matrycę, analogicznie do dyfuzji ciepła. Profil stężenia wewnątrz cząstek w funkcji czasu jest opisany równaniami stosowanymi do opisu chłodzenia kuli. Model Sovovej opiera się na różniczkowych bilansach masy naczynia ekstrakcyjnego i cząstek materiału roślinnego. Zakłada się, że istnieje interakcja między substancją rozpuszczaną a matrycą surowca roślinnego, tak że stężenia w fazie nadkrytycznej i stałej na granicy faz znajdują się w równowadze liniowej, ze współczynnikiem podziału  $K_m$ . W niniejszej pracy zastosowano model uproszczony, pozwalający na analityczne rozwiązanie równań różniczkowych. Krzywa ekstrakcji składa się z dwóch części: części liniowej na początku procesu SFE oraz części asymptotycznej na późniejszych etapach procesu. Część liniowa reprezentuje ekstrakcję łatwo dostępnego olejku eterycznego z uszkodzonych komórek i trwa do wyczerpania całej łatwo dostępnej frakcji. Krzywe ekstrakcji obliczone za pomocą modeli opartych na różniczkowym bilansie masy naczynia ekstrakcyjnego (model Sovovej i model w skali mikro) opisywały dane doświadczalne z odchyleniem standardowym o jeden rząd wielkości mniejszym w porównaniu z danymi obliczonymi za pomocą modelu opartego na analogii wymiany ciepła. Niższa dokładność modelu gorącej kuli wynika z pominięcia zewnętrznego oporu wymiany masy i założenia, że wszystkie cząstki znajdują się na tym samym etapie ekstrakcji niezależnie od ich pozycji w ekstraktorze. Model w mikroskali był najdokładniejszy. Wyświetla on również najbardziej realistyczne zjawiska wymiany masy w procesie SFE, ale wymaga więcej parametrów wejściowych niż model Sovovej i model gorącej kuli. Ponieważ opis zjawisk wymiany masy wymaga znajomości fizjologii roślin, należy określić dodatkowe parametry, które są związane z charakterystyką określonego typu struktur wydzielniczych. Jednakże zastosowanie analizy SEM nie zawsze jest konieczne ze względu na podobne cechy charakterystyczne trychomów gruczołowych różnych gatunków z rodziny jasnotowatych, jak również ich podobne zachowanie. W związku z tym można było z powodzeniem zastosować wcześniej opublikowane dane dotyczące cech charakterystycznych trychomów gruczołowych.

## ***II. Modelowanie matematyczne SFE w złożu stałym o zmiennych właściwościach***

W artykule I.B.7 i rozdziale I.B.8 przedstawiono badanie i modelowanie procesu SFE ze stałego złoża o zmiennych właściwościach w trakcie ekstrakcji. Znaczenie, wyjątkowość i nowatorstwo tego modelu są następujące: w literaturze naukowej wszystkie wcześniej opublikowane modele uwzględniały to samo uproszczenie - właściwości stałego złoża materiału

roślinnego podczas ekstrakcji (dotyczy to również reakcji chemicznej w stałych złożach) uznano za stałe. Założenie to może być całkiem prawdziwe w przypadku surowca roślinnego o stosunkowo niewielkiej ilości substancji nadającej się do ekstrakcji. Pozostaje jednak pytanie, czy właściwości złoża stałego pozostają takie same w przypadku ekstrakcji z materiału o dużej ilości substancji nadających się do ekstrakcji, np. z nasion oleistych, w przypadku których spodziewana jest wysoka wydajność. W badaniu I.B.7 zaobserwowano zmianę właściwości stałego złoża - porowatości, gęstości i wielkości cząstek, w trakcie ekstrakcji nasion rzepaku metodą scCO<sub>2</sub>. W związku z tym uzyskano model, który uwzględniał ciągłe zmiany właściwości stałego złoża podczas ekstrakcji. Model ten został dodatkowo udoskonalony w rozdziale I.B.8 poprzez wprowadzenie równowagi (ilość rozpuszczonej substancji w scCO<sub>2</sub>) jako zmiennej w przebiegu ekstrakcji (nie tylko porowatość złoża oraz gęstość i wielkość cząstek).

W pracy I.B.7 badano właściwości złoża stałego materiału roślinnego podczas procesu SFE z nasion rzepaku dla dwóch rodzajów obróbki mechanicznej: płatkowania i mielenia. Gęstość cząstek, gęstość nasypową i rozkład wielkości cząstek rzepaku poddanego mechanicznej obróbce wstępnej oraz pozostałości ekstrakcyjne z procesu SFE oznaczano konwencjonalnymi metodami, takimi jak pomiar piknometrem helowym, pomiar grawimetryczny i metoda DIN 66165. Pęcznienie złoża stałego rzepaku nieprzetworzonego oraz poddanego wstępnej obróbce mechanicznej zostało ustalone w komorze wysokociśnieniowej w szklanym cylindrze z podziałką. Równania modelu dla fazy stałej (równanie (14)) i fazy ciekłej (równanie (15)) są następujące:

$$\rho_s (1-\varepsilon) \frac{dx}{dt} - \rho_s x \frac{d\varepsilon}{dt} + x(1-\varepsilon) \frac{d\rho_s}{dt} = -J(x, y) \quad (14)$$

$$\rho \left( y \frac{d\varepsilon}{dt} + \varepsilon \frac{dy}{dt} \right) + \rho u \frac{dy}{dz} = J(x, y) \quad (15)$$

gdzie  $y$  i  $x$  są stężeniami substancji rozpuszczalnej odpowiednio w fazie nadkrytycznej i stałej,  $\rho$  i  $\rho_s$  są gęstościami odpowiednio nadkrytycznego płynu i cząstki surowca roślinnego,  $\varepsilon$  jest porowatością złoża,  $t$  oznacza czas,  $z$  jest współrzędną osiową naczynia ekstrakcyjnego, a  $J(x, y)$  oznacza wymianę masy.

Jeżeli frakcja komórek otwartych w wyniku obróbki wstępnej jest oznaczona symbolem  $G$ , wówczas zależność  $(1-G)x_0$ , gdzie  $x_0$  oznacza początkowe stężenie substancji rozpuszczanej w fazie stałej, oznaczałaby w rzeczywistości stężenie substancji rozpuszczanej niedostępnej lub pozostającej w komórkach, które nie pękły w trakcie obróbki wstępnej. W przypadku stężeń w fazie stałej wyższych niż  $(1-G)x_0$  nastąpiłaby szybka ekstrakcja, natomiast w przypadku niższych stężeń ekstrakcja powolna. Do matematycznego opisu wymiany masy zastosowano równania wprowadzone przez Sovovą<sup>2</sup> w następujących etapach:

$$J(x, y) = k_f a \rho (y_r - y), \text{ dla } x \geq (1 - G)x_0 \quad (16)$$

$$J(x, y) = k_s a \rho_s \left(1 - \frac{y}{y_r}\right), \text{ dla } x < (1 - G)x_0 \quad (17)$$

gdzie  $y_r$  jest rozpuszczalnością substancji rozpuszczanej w płynie nadkrytycznym,  $k_f$  oraz  $k_s$  są współczynnikami wymiany masy odpowiednio w fazie nadkrytycznej i stałej, zaś  $a$  jest powierzchnią właściwą cząstki surowca roślinnego.

Matematyczne wyrażenie wymiany masy z cząstki stałej do fazy nadkrytycznej (równania (16) i (17)) zostało uznane za zależne od stopnia zużycia surowca roślinnego. Zależność ta w praktyce oznacza, że proces SFE składa się z dwóch etapów: etapu szybkiej ekstrakcji i etapu powolnej ekstrakcji. Koncepcja dwóch etapów, po raz pierwszy wprowadzona przez Sovová<sup>2</sup>, jest dobrze znana w dziedzinie ekstrakcji SFE i akceptowana przez wielu autorów. Szybki proces ekstrakcji charakteryzuje się szybkim wzrostem wydajności ekstrakcji. Po wyczerpaniu się zasobów wolnego oleju, rozpoczyna się etap powolnej ekstrakcji materiału roślinnego. Ta część procesu jest ograniczona wymianą masy w fazie stałej. W przypadku rzepaku, olej przechowywany jest w komórkami olejowych rozmieszczonych warstwach w nasieniu. Zdjęcia SEM nasion rzepaku mielonego i płatkowanego wykazały, że uszkodzenia struktury komórkowej w przypadku mielenia były ograniczone, natomiast w przypadku rzepaku płatkowanego zaobserwowano poważne uszkodzenia struktury wydzielniczej. Średnia średnica komórki olejowej, zgodnie ze zdjęciami SEM, została ustalona na 15  $\mu\text{m}$ . W przypadku płatkowania, szerokość płatka wynosiła 0,15 mm, co oznacza, że składał się on z około 10 warstw komórek olejowych. Na podstawie tych ustaleń oszacowano ilości swobodnie dostępnego oleju (z uszkodzonych komórek) oraz oleju, który pozostał w nienaruszonych komórkach, dla każdego rodzaju obróbki wstępnej i zastosowano do określenia wymiany masy z fazy stałej do nadkrytycznej.

Zgodnie z wynikami badań zmiany gęstości cząstek i porowatości złoza stałego uznano za funkcje liniowe zawartości oleju w fazie stałej:

$$\rho_s = A_1 - B_1 x \quad (18) \quad \varepsilon = A_2 - B_2 x \quad (19)$$

W badaniach tych eksperymentalnie ustalono, że wielkość cząstek zmielonego materiału roślinnego nie zmieniała się w trakcie procesu SFE. Eksperymenty wykazały jednak, że wielkość płatków zmieniała się w trakcie procesu ekstrakcji. Zmniejszenie wielkości cząstek w przypadku materiału płatkowanego był prawdopodobnie spowodowany przez deglomerację, której towarzyszyło zużycie materiału. W modelowaniu założono, że zmniejszenie można uznać za zależne liniowo od zawartości oleju w fazie stałej:

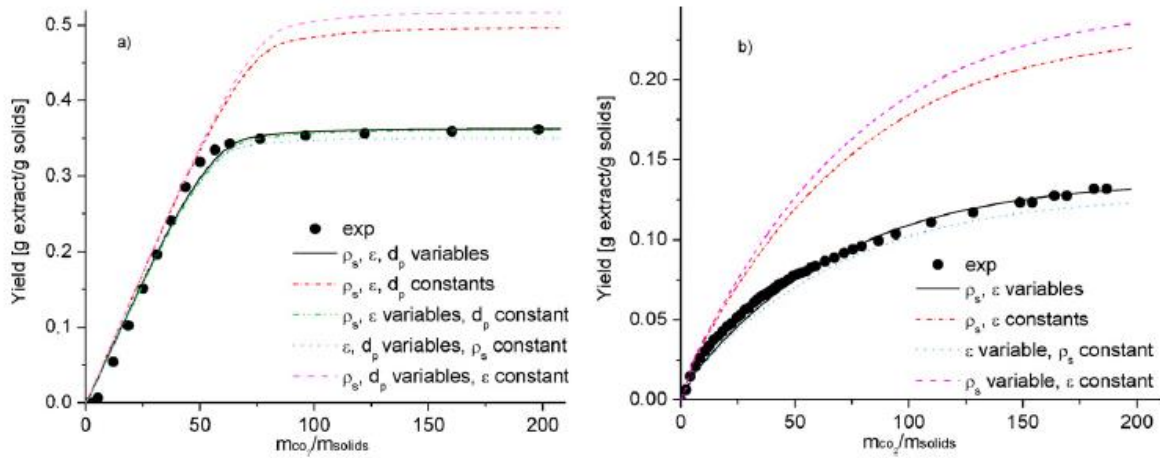
$$d_p = A_3 - B_3 x \quad (20)$$

Zmiana ta bezpośrednio powoduje zmianę powierzchni właściwej i współczynnika wymiany masy w fazie nadkrytycznej w trakcie procesu SFE z materiału płatkowanego. Dlatego też w modelowaniu procesu SFE z materiału płatkowanego parametry te uznano za zmienne, a ich

zależność od średnicy cząstek określono na podstawie relacji liczb Reynoldsa, Sherwooda i Schmidta podanych w korelacji Tana<sup>6</sup>. Zależność między współczynnikiem wymiany masy ( $k_f$ ) a stężeniem w stanie stałym ( $x$ ) można zapisać w następujący sposób (szczegóły przedstawiono w artykule I.B.7):

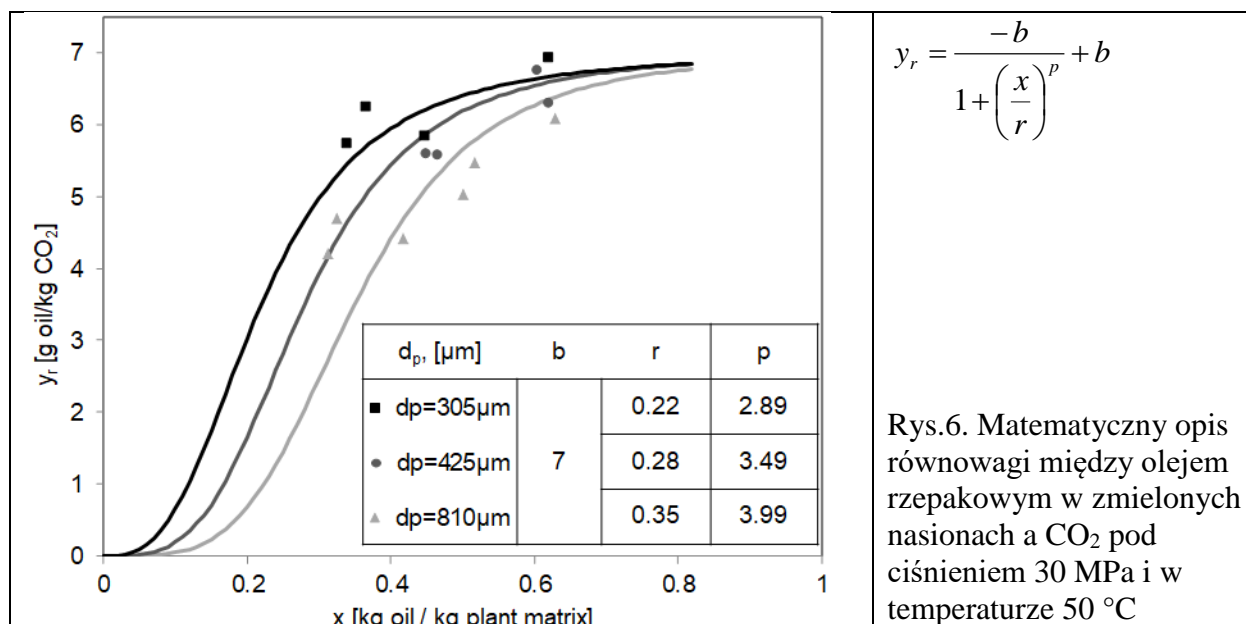
$$k_{f,n+1} = k_{f,n} \left( \frac{A_3 - B_3 x_n}{A_3 - B_3 x_{n+1}} \right)^{0.17} \quad (21)$$

Zastosowany model matematyczny wykazał dużą dokładność w opisie danych doświadczalnych (Rys. 5).

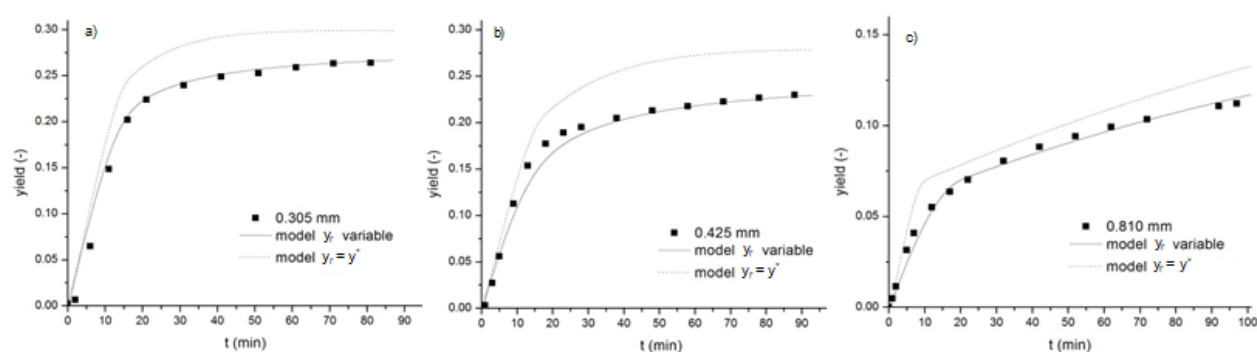


Rys. 5. Wpływ zmienności porowatości złoza, gęstości cząstek i średnicy cząstek na dynamikę procesu SFE dla rzepaku płatkowanego (a) i mielonego (b) pod ciśnieniem 30 MPa i 60 °C.

W rozdziale I.B.8. eksperymentalnie oznaczono stan równowagi zmiennej (stężenie substancji rozpuszczanej w fazie stałej i nadkrytycznej) i wprowadzono do wymiany masy.



Wpływ zmiennej  $y_r$  pokazano na rys. 7. Krzywe stałej  $y_{sat}$  uzyskano obliczając kinetykę ekstrakcji z parametrami wynikającymi z kompletnego modelu ze zmienną  $y_r$ . Oczywiście jest, że model ze stałą  $y_{sat}$  zwiększa wydajność ekstrakcji. Efekt ten jest najbardziej widoczny na etapie ekstrakcji powolnej i można go wytłumaczyć niedostępnym olejem, który jest opisany stanem równowagi zmiennej. Możliwe jest również modelowanie kinetyki ekstrakcji przy stałej wartości  $y_r = y^*$ . W takim przypadku należy odpowiednio dostosować parametry - aby zneutralizować przeszacowanie wydajności, należy zmniejszyć początkową zawartość oleju  $x_0$ , która przez to traci na znaczeniu.

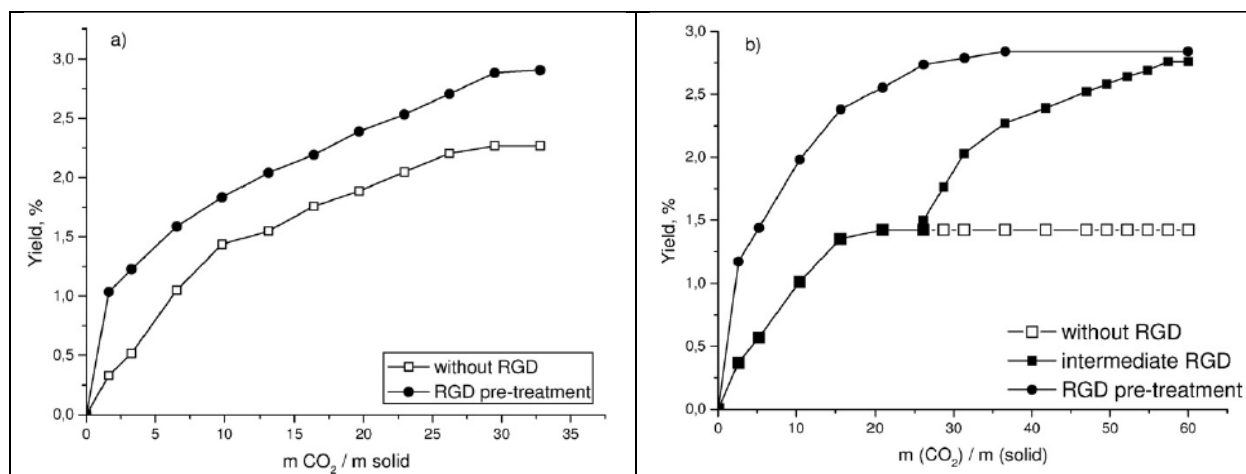


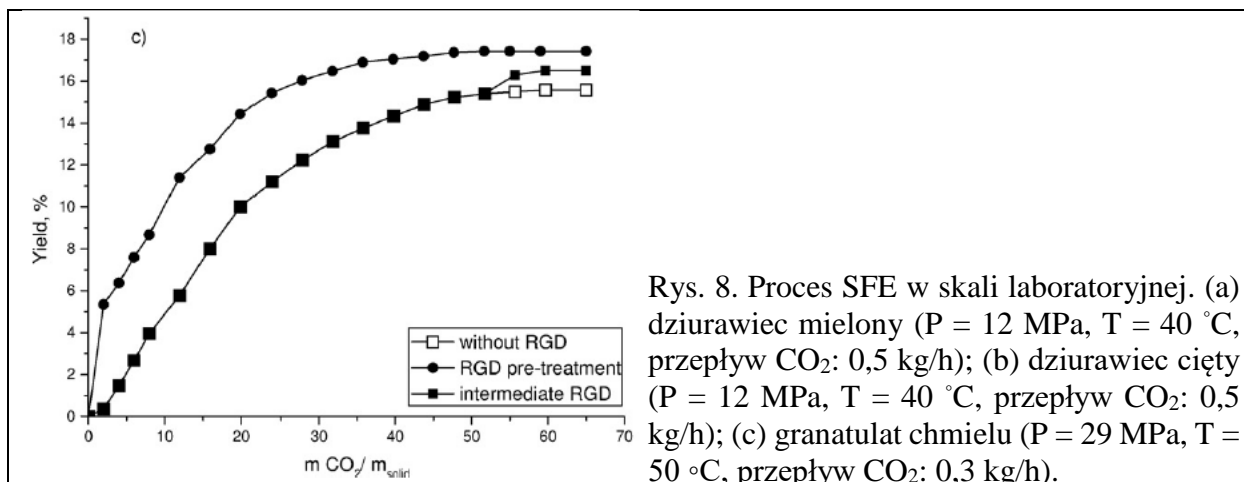
Rys. 7. Wpływ zmiennej równowagowej na ekstrakcję nasion zmielonego rzepaku w CO<sub>2</sub> pod ciśnieniem 30 MPa i w temperaturze 50 °C: .a)  $d_p=305\mu\text{m}$  b)  $d_p=425\mu\text{m}$  c)  $d_p=810\mu\text{m}$ .

### III. Optymalizacja SFE poprzez właściwą obróbkę wstępną materiału roślinnego

W artykułach I.B.9 i I.B.10 przedstawiono kompleksowe badania dotyczące znaczenia obróbki wstępnej surowca roślinnego przed ciągłym procesem SFE, w oparciu o modelowanie eksperymentów w skali mikro i wgląd w zjawiska wymiany masy. Obróbka wstępna materiałów roślinnych przed ich ekstrakcją silnie wpływa na efektywność procesu. Dlatego odpowiedni dobór metody obróbki wstępnej umożliwia intensyfikację procesu ekstrakcji.

W ramach pracy opisanej w I.B.9 badano „szybką dekompresję gazów” (RGD) jako metodę obróbki wstępnej z zastosowaniem ditlenku węgla jako płynu roboczego, w połączeniu z mechaniczną obróbką wstępną. Nasiona oleiste (rzepak i słonecznik), dziurawiec zwyczajny i chmiel badano jako cenne surowce do przemysłowego zastosowania SFE. Charakterystykę sorpcyjną ditlenku węgla w tych surowcach roślinnych zbadano grawimetrycznie w warunkach wysokiego ciśnienia od 5 do 26 MPa oraz w temperaturach od 40 do 60 °C z użyciem wysokociśnieniowej wagi magnetycznej. Stwierdzono, że w materiale roślinnym pojawiają się znaczne ilości sorbentu ditlenku węgla i następuje połączenie procesu rozpuszczania w fazie substancji rozpuszczanej i adsorpcji w matrycy roślinnej. RGD stosowano jako metodę obróbki wstępnej przed ekstrakcją lub jako metodę pośrednią w trakcie procesu ekstrakcji. Wyniki wykazały, że wpływ RGD na ekstrakcję był najbardziej wyraźny w przypadku dziurawca zwyczajnego, co umożliwiło wydajną ekstrakcję SFE z materiału tylko ciętego (nie mielonego), ale również wpłynęło na kinetykę ekstrakcji pozostałych surowców. W przypadku granulatu chmielowego, RGD na początku procesu umożliwiło uzyskanie wyższej wydajności ekstrakcji w porównaniu z SFE bez RGD. Stwierdzono, że nie można całkowicie zastąpić konwencjonalnej obróbki mechanicznej, ale oprócz metod mechanicznych można zastosować obróbkę za pomocą RGD. Interesującym pytaniem, które należy rozważyć w przyszłości, było to, czy ten rodzaj obróbki wstępnej może dostarczyć ekstraktów o wyższej jakości, unikając naprężeń termicznych powstających w wyniku tarcia podczas stosowania ekstensywnych metod mechanicznej obróbki wstępnej. Wybrane wyniki przedstawiono na rys. 8.





Rys. 8. Proces SFE w skali laboratoryjnej. (a) dziurawiec mielony ( $P = 12$  MPa,  $T = 40$  °C, przepływ  $\text{CO}_2$ : 0,5 kg/h); (b) dziurawiec cięty ( $P = 12$  MPa,  $T = 40$  °C, przepływ  $\text{CO}_2$ : 0,5 kg/h); (c) granulat chmielu ( $P = 29$  MPa,  $T = 50$  °C, przepływ  $\text{CO}_2$ : 0,3 kg/h).

Porost brodaczka właściwa (*Usnea barbata*) jest ważnym źródłem wtórnych metabolitów o silnym działaniu przeciwbakteryjnym. W artykule I.B.10 przeanalizowano różne metody mechanicznej obróbki wstępnej przed ekstrakcją SFE z porostu w odniesieniu do wydajności ekstrakcji, odzyskiwania kwasu usninowego i aktywności antybakteryjnej uzyskanych ekstraktów wobec ponad trzydziestu szczepów gronkowców odpornych na metycylinę. Badano również ekstrakcję *Usnea barbata* nadkrytycznym ditlenkiem węgla.

Mechaniczną obróbkę wstępną pociętego porostu przeprowadzono ręcznie za pomocą trzech rodzajów młynów: walcowego, ultraodśrodkowego oraz tnącego. Alternatywną metodą obróbki wstępnej było zastosowanie RGD do uprzednio poddanego obróbce mechanicznej porostu w tym samym naczyniu, w którym dokonano ekstrakcji.

Wyniki badań wykazały, że metoda obróbki wstępnej miała duży wpływ na wydajność ekstrakcji, zawartość kwasu usninowego i aktywność antybakteryjną ekstraktów. Intensywne metody obróbki wstępnej, takie jak płatkowanie i cięcie + mielenie, spowodowały znaczne rozdrobnienie plechy i umożliwiły uzyskanie wysokiej wydajności ekstrakcji. Z drugiej strony, łagodna obróbka wstępna porostu, taka jak tłuczenie + cięcie, umożliwiła wyizolowanie ekstraktów przy niższych wartościach minimalnego stężenia hamującego (MIC). Wyniki badań doświadczalnych wykazały, że najbardziej zadowalającą wydajność ekstrakcji (2,08%) uzyskano przy ekstrakcji ciekłym ditlenkiem węgla pod ciśnieniem 30 MPa i w temperaturze 25°C. Ekstrakt wyizolowany ciekłym ditlenkiem węgla charakteryzował się wysoką zawartością kwasu usninowego (632 g/kg) i bardzo silnym działaniem antybakteryjnym (średnia MIC 19,11 µg/ml). Aktywność antybakteryjna wszystkich ekstraktów w stosunku do badanych szczepów była porównywalna do czystego kwasu usninowego lub nawet silniejsza.



## **Podsumowanie osiągnięć naukowych i elementów nowatorskich**

Cykl publikacji (I.B.1-I.B.10), stanowiący przedstawione do oceny osiągnięcie naukowe, zawiera spójny zbiór badań eksperymentalnych i teoretycznych. Uzyskane wyniki stanowią wkład w optymalizację SFE i modelowanie matematyczne procesów ekstrakcyjnych w złożu stałym. Jako mój dorobek naukowy i element nowatorski uważam:

1. Nowe podejście do modelowania matematycznego ekstrakcji SFE z materiału roślinnego poprzez opracowanie oryginalnych modeli uwzględniających wiedzę z zakresu fizjologii roślin dotyczącą wydzielania i przechowywania związków w tkance roślinnej. Największa część tego wkładu do wiedzy prezentowana jest w publikacjach I.B.1-6.
2. Ilościowe oznaczanie parametrów wymiany masy w SFE oraz klasyfikacja surowca roślinnego w odniesieniu do oporu wobec wymiany masy w procesach SFE, przedstawione w publikacjach I.B.4 i 6. Klasyfikacja taka była nowatorska w dziedzinie procesów ekstrakcyjnych.
3. Opracowanie nowego modelu SFE ze złoża stałego o zmiennych właściwościach w trakcie ekstrakcji. Model ten, z niewielkimi zmianami, może być z powodzeniem stosowany do każdego rodzaju złoża stałego o zmiennych właściwościach w procesach inżynierii chemicznej (np. reakcje płyn-ciało stałe w złożu stałym). Model ten jest wprowadzany do literatury naukowej poprzez publikacje I.B.7 i 8.
4. Optymalizację procesu SFE poprzez obróbkę wstępną surowca roślinnego w celu uzyskania jak największej ilości składników aktywnych przedstawiono w publikacjach I.B.4, 9 i 10. W dziedzinie procesów ekstrakcji wprowadzono obróbkę wstępną płynami nadkrytycznymi (np. poddanie materiału mielonego działaniu  $\text{scCO}_2$  w celu wymuszenia dodatkowego pękania trychomów gruczołowych nietkniętych w trakcie mielenia lub szybkiej dekompresji gazu w celu zwiększenia współczynników dyfuzji w fazie stałej), jako nowatorską metodę i narzędzie optymalizacji procesu SFE.

## **5. Omówienie innych osiągnięć badawczych**

Moje inne opublikowane osiągnięcia badawcze można pogrupować następująco:

### *5.1. Kontynuacja badań dotyczących obróbki wstępnej i optymalizacji SFE*

W publikacjach II.A.7 and II.A.18 przedstawiono wyniki innych wspólnych badań z kolegami z Niemiec nad optymalizacją procesu SFE z surowców roślinnych poprzez mechaniczną obróbkę wstępną oraz obróbkę wstępną nadkrytycznym ditlenkiem węgla w celu zwiększenia współczynników dyfuzji w fazie stałej. Wyniki modelowania matematycznego i/lub oszczędności energii w zoptymalizowanym procesie SFE z wybranych surowców przedstawiono w publikacjach II.A.1, II.A.10 i II.E8.

W artykule II.A.7 przedstawiono badanie pęcznienia różnych materiałów roślinnych w  $scCO_2$ . Pomiary wysokociśnieniowej sorpcji i desorpcji  $CO_2$  z wykorzystaniem równowagi zawiesiny magnetycznej wykonano w celu wyznaczenia współczynników dyfuzji w materiałach przed i po spęcznieniu. Zaproponowano optymalną obróbkę wstępną w celu zwiększenia szybkości wymiany masy. W pracy II.A.18 zoptymalizowano produkcję za pomocą procesu SFE dodatków naturalnych o znaczeniu komercyjnym dla przemysłu spożywczego i farmaceutycznego poprzez odpowiednią obróbkę wstępną matrycy roślinnej. Zastosowano różne techniki redukcji rozmiaru, a także RGD z użyciem  $scCO_2$ . Uzyskano znaczny wzrost wydajności ekstrakcji. W badaniu II.E.8 oszczędność energii dzięki optymalnej obróbce wstępnej została określona ilościowo dla ekstrakcji SFE naturalnych przeciwutleniaczy z rodziny Lamiaceae.

W publikacjach II.A.9 i II.A.13 została przedstawiona nowa metoda intensyfikacji SFE poprzez jednoczesną ekstrakcję SFE z mieszaniny materiału roślinnego lub poprzez dodanie wtórnych metabolitów roślinnych innego gatunku, które będą działały jako rozpuszczalniki w procesie SFE i zwiększą szybkość ekstrakcji pożądanych składników z surowca pierwotnego. Uwzględniono kinetykę SFE oraz profile chemiczne substancji podlegających ekstrakcji i stwierdzono, że obecność metabolitów wtórnych drugiego gatunku (szałwii) zwiększyła szybkość ekstrakcji związków pierwszego gatunku (pączki goździka).

### *5.2. Badania doświadczalne nad ekstrakcją SFE i biologiczną aktywnością otrzymanych ekstraktów, symulacje rozpuszczalności*

Izolacja składników bioaktywnych i ekstraktów z materiału roślinnego, głównie za pomocą SFE, ale również za pomocą innych technik ekstrakcji, jest ważną częścią moich prac badawczych. Eksperymentalne wyniki dotyczące izolacji składników naturalnych o właściwościach antybakteryjnych, przeciwutleniających lub innych właściwościach biologicznych są prezentowane w publikacjach: II.A.2-6, II.A.6, II.A.8, II.A.11, II.A.12-14, II.A.19, II.A.20, II.A.30, II.E.3, II.E.4, II.E.7, II.E.9-13 and E.23. Zastosowanie sześciennych równań stanu do przewidywania rozpuszczalności ekstraktów w  $scCO_2$  przedstawiono w publikacjach: II.E2 i II.E.6.

W artykułach II.A.19, II.A.4, II.A.10 oraz II.E.10 porównano SFE z technikami konwencjonalnymi. Przedstawiono korzyści SFE w zakresie jakości uzyskiwanych ekstraktów, zapotrzebowania na energię procesową oraz wartości współczynników dyfuzji w fazie stałej.

### *5.3. Projektowanie produktu*

W oparciu o wiedzę zdobytą w zakresie izolacji składników bioaktywnych z surowca roślinnego opracowano i zabezpieczono nowe kompozycje farmaceutyczne (II.B.1-4) (II.C.1-3). Nowatorskie kompozycje są wynikiem narodowego projektu III45017, w którym byłam głównym wykonawcą i kierownikiem zespołu składającego się z naukowców inżynierii chemicznej, farmacji i mikrobiologii.

#### *5.4. Impregnacja rozpuszczalnikiem nadkrytycznym*

Impregnacja wybranych materiałów polimerowych substancjami bioaktywnymi w nadkrytycznym ditlenku węgla, co może również obejmować dostosowanie właściwości polimeru (np. rozkład wielkości porów), w celu opracowania materiałów o dużej wartości dodanej, rusztowań czy systemów do kontrolowanego uwalniania substancji czynnych, to temat, nad którym pracuję od 2011 roku. Wyniki impregnacji różnych materiałów polimerowych składnikami bioaktywnymi przedstawiono w publikacjach: II.A.15-17, II.A.21-27, II.A.29-35, II.E.14-16 oraz II.E.20-22. Bardzo ważną częścią moich badań w tym zakresie jest projektowanie nowego procesu: połączonego procesu ekstrakcji nadkrytycznej i impregnacji, mającego na celu bezpośrednie impregnowanie stałych nośników substancjami czynnymi wyizolowanymi w trakcie ekstrakcji płynami nadkrytycznymi. Proces został opracowany we współpracy z naukowcami z Niemiec, Argentyny i Serbii. Wyniki prezentowane są w kolejnych publikacjach: II.A.16, II.A.23, II.A.24, II.A.28, II.E.20-22.

W artykule II.A.16 przedstawiono proces wytwarzania rusztowania na bazie polikaprolaktonu (PCL) o właściwościach antybakteryjnych metodą SFE w połączeniu z procesem impregnacji. Zintegrowany proces obejmował izolację ekstraktu o właściwościach antybakteryjnych z porostu, jego impregnację na wybrany polimer (PCL) oraz dopasowanie właściwości polimeru (rozkład wielkości porów). W artykule II.A.15 przedstawiono wyniki badań rozpuszczalności tymolu w pomiarach i modelowaniu  $scCO_2$ . Na podstawie tych wyników zoptymalizowano impregnację gazy bawełnianej tymolem z użyciem rozpuszczalnika nadkrytycznego (SSI) w celu uzyskania opatrunku o właściwościach antybakteryjnych. W artykule II.A.22 zoptymalizowano SSI włókien polipropylenowych (PP) z użyciem tymolu w tym samym celu. Wykazano, że obróbka koronowa włókien PP przed impregnacją zwiększała hydrofilowość produktu końcowego. W badaniu II.A.21 zoptymalizowano SSI octanu celulozy tymolem. Kinetykę impregnacji zastosowano w różnych warunkach procesu. Czas uwalniania tymolu z wytworzonych materiałów wahał się od kilku godzin do 17 dni w zależności od zawartości tymolu w polimerze. W badaniach II.A.23 i II.A.24 zoptymalizowano produkcję rusztowań na bazie PCL i hydroksyapatytu. Na podstawie pomiarów sorpcyjnych i kalorymetrycznych pod wysokim ciśnieniem dobrano odpowiednie warunki dla SSI. Rozkład wielkości porów został dostosowany do szybkości dekompresji. Artykuły II.A.17, II.A.25 i II.A.32 odnoszą się do modyfikacji i impregnacji skrobi i materiałów opartych na chitozanie przy użyciu  $scCO_2$ . W artykułach II.A.29 i II.A.31 przedstawiono duży potencjał SSI w produkcji materiałów o właściwościach repelentujących, od odzieży pierwotnej i wtórnej po środki repelentujące stosowane wewnątrz i na zewnątrz budynków. Ostatni wkład w rozwój nowatorskich materiałów poprzez przetwarzanie wysokociśnieniowe wnoszą badania opublikowane w artykułach II.A.33 i II.A.34. W artykule II.A.33 nanowłókna poliamidowe modyfikowano za pomocą nadkrytycznej impregnacji tymolem. Opracowano nowy materiał o silnych właściwościach przeciwdrobnoustrojowych, którego nie można było uzyskać ani przy pomocy innych technik impregnacji, ani przy użyciu innych form poliamidu. Dokładnie zbadano parametry procesu i właściwości produktu. Przedstawiono istotne ustalenia dotyczące zachowania

się nanowłókien tego polimeru w środowisku nadkrytycznym. W artykule II.A.34 przedstawiono wpływ różnych parametrów procesu na charakterystykę produktu końcowego przy produkcji w procesie wysokociśnieniowym folii na bazie octanu celulozy o silnych właściwościach antybakteryjnych. Wynikiem 3-letniego badania było uzyskanie octanu celulozy, który zapobiega powstawaniu biofilmów w *Pseudomonas aeruginosa* i *Staphylococcus aureus*, włącznie ze szczepami opornymi.

## **6. Podsumowanie osiągnięć naukowych**

### **Moje osiągnięcia naukowe obejmują:**

- a) 44 artykuły naukowe opublikowane w czasopismach z listy JRC, w tym 43 artykuły po uzyskaniu stopnia doktora (I.B.1-7, I.B.9, I.B.10 and II.A.1– II.A.35).
- b) 17 artykułów naukowych w recenzowanych czasopismach spoza listy JRC (w momencie publikacji), w tym 8 artykułów po uzyskaniu stopnia doktora (II.E.1– II.E.17).
- c) 8 rozdziałów w monografiach w recenzowanych międzynarodowych monografiach (I.B.8, II.E.18-II.E.24).
- d) jedna krajowa monografia recenzowana (II.E.25).
- e) 4 rozwiązania technologiczne (II.B.1-4), 2 patenty krajowe i jeden wniosek o PCT (II.C.1-3).
- f) 30 publikacji w recenzowanych materiałach pokonferencyjnych, w tym 23 publikacji po uzyskaniu stopnia doktora (II.E.26– II.E.55).

### **Wskaźniki bibliometryczne:**

- a) Łączny wskaźnik cytowań IF: 105.528 (w tym po uzyskaniu stopnia doktora 103.793).
- b) Liczba cytowań według Web of Science (WoS): 613 bez autocytowań (713 z autocytatami) na dzień 10 września 2018 r.
- c) Indeks Hirscha według Web of Science (WoS): 17.
- d) Łączna liczba punktów MNiSzW: 1334 (w tym po uzyskaniu tytułu doktora: 1302).

## **7. Omówienie innych osiągnięć**

### **7.1. Projekty**

Byłam kierownikiem w 4 projektach międzynarodowych (II.J.1-4); w ostatnim z nich (II.J.4, Projekt Eureka E!9906 COMPLANT (2016-2017) "Kompleksowe przetwarzanie ekstraktów roślinnych na potrzeby produktów o wysokiej wartości dodanej" brało udział konsorcjum z Niemiec, Polski, Serbii i Czarnogóry. Byłam również kierownikiem w dwóch serbskich projektach krajowych (II.J.7.8); w drugi projekt (II.J.8, Krajowy Projekt III45017, Funkcjonalne fizjologicznie czynne surowce roślinne o dodatkowych wartościach dla przemysłu farmaceutycznego i spożywczego, Ministerstwo Edukacji, Nauki i Rozwoju Technologicznego Republiki Serbii, 2011-2017) zaangażowane było konsorcjum pomiędzy 8 instytucjami. Jako wykonawca uczestniczyłam w dwóch projektach międzynarodowych (II.J.5.6) i ośmiu projektach krajowych (II.J.9-16).

## **7.2. Osiągnięcia dydaktyczne**

Od roku akademickiego 2006/2007 do 2016/17, jako adiunkt (Assistant Professor), profesor nadzwyczajny (Associate Professor) oraz profesor zwyczajny (Full Professor) Uniwersytetu w Belgradzie, nauczałam projektowania reaktorów chemicznych (Elementy projektowania reaktorów, Projektowanie reaktorów chemicznych oraz Inżynieria reakcji polimerowych – studia licencjackie), technologii chemii organicznej (Procesy separacji w przemyśle petrochemicznym – studia licencjackie; Modelowanie i korelacja danych w procesach petrochemicznych – studia magisterskie); technologii wysokociśnieniowych (Procesy separacji pod wysokim ciśnieniem – studia magisterskie; Procesy wysokociśnieniowe – studia doktoranckie) oraz chemii zielonej (studia doktoranckie). Opracowałam programy następujących kursów: Modelowanie i korelacja danych w procesach petrochemicznych, Procesy wysokociśnieniowe i Zielona chemia. Jestem jedynym autorem oficjalnej książki studenckiej na Uniwersytecie w Belgradzie dla kursu Elementy projektowania reaktorów.

W latach 2007-2013, jako profesor wizytujący, prowadziłam kurs „Reaktory chemiczne” na Uniwersytecie w Czarnogórze.

W roku akademickim 2017/18, jako profesor wizytujący, prowadziłam na Politechnice Wrocławskiej szereg kursów w języku angielskim: Podstawy inżynierii chemicznej, Gospodarka odpadami przemysłowymi, Projekty wymiany ciepła, Projekty procesów dyfuzyjnych, Metody matematyczne w projektowaniu eksperymentalnym, Projekt bioprocessów (studia magisterskie) i Obliczenia inżynierii chemicznej. Kursy te będą kontynuowane od października 2018 roku.

Na Uniwersytecie w Belgradzie byłam promotorem 23 prac dyplomowych (przed wdrożeniem systemu bolońskiego), jednej pracy magisterskiej (wdrożeniem systemu bolońskiego), 14 prac licencjackich i 4 prac magisterskich. Byłam promotorem 4 prac doktorskich (III.K.1-4) i członkiem komisji doktorskiej przy obronie 4 rozpraw doktorskich w Serbii i jednej w Hiszpanii (III.K.5-9). Obecnie na Politechnice Wrocławskiej we Wrocławiu jestem promotorem dwóch prac magisterskich: „Impregnacja membran polipropylenowych i poliamidowych tytalem w nadkrytycznym ditlenku węgla” oraz „Rozdział mieszanin metan-ditlenek węgla”.

Od 2012 roku jestem wykładowcą w letnich szkołach technologii wysokociśnieniowych (III.I.4) organizowanych przez Grupę Roboczą Technologii Wysokociśnieniowych Europejskiej Federacji Inżynierii Chemicznej (której członkiem jestem od 2014 roku).

## **7.3. Konferencje i inne formy popularyzacji nauki**

Praca naukowa moja i moich współpracowników była prezentowana na 30 konferencjach międzynarodowych w formie pełnego tekstu (II.E.26-50) oraz na 22 konferencjach międzynarodowych w postaci opublikowanych streszczeń (II.L.1-22).

Moja praca nad popularyzacją nauki była również związana z produktami opracowanymi w ramach ogólnopolskiego projektu II.J.8. (II.B.1-4, II.C.1-3), uczestnictwem w licznych targach naukowych oraz udziałem w programach telewizyjnych i radiowych poświęconych nauce.

#### **7.4. Osiągnięcia w zakresie współpracy**

Przed uzyskaniem stopnia doktora (2006) byłam członkiem zespołu prof. dr Dejana Skali (od 1991 do 2006), który był promotorem mojej pracy dyplomowej, pracy magisterskiej i rozprawy doktorskiej. Prof. Dejan Skala nawiązał współpracę z Instytutem Badań nad Roślinami Lecznicznymi „Dr Josif Pancic”. W 2006 roku Prof. Skala opuścił Uniwersytet w Belgradzie i przeniósł się na Uniwersytet Texas A&M w Katarze. Przekazał mi kierowanie zespołem wydziałowym, zarządzanie dwoma projektami krajowymi oraz prowadzenie kursów.

##### **7.4.1 Współpraca w Serbii**

W 2006 roku nawiązałam ścisłą współpracę z Wydziałem Weterynarii Uniwersytetu w Belgradzie. W 2006 roku rozpoczęłam również współpracę z wiodącą krajową firmą spożywczą ALEVA (Novi Knezevac, Serbia), która zaowocowała realizacją międzynarodowego projektu EUREKA współfinansowanego przez Ministerstwo Nauki Republiki Serbii w 2007 roku (II.J.5.). Z pozyskanych środków zostało wyposażone laboratorium wysokociśnieniowe. ALEVA a.d. jest jednym z wiodących serbskich producentów żywności, z ponad 60-letnią obecnością na rynku krajowym i zagranicznym.

W 2010 r. pozyskaliśmy kolejny projekt EUREKA z firmą ALEVA jako uczestnikiem i ponownie odnowiliśmy pomieszczenia laboratoryjne (II.J.1.). W kolejnych latach Instytut Badań Roślin Lecznicznych „Dr Josif Pancic” oraz Wydział Lekarski Uniwersytetu w Niszu przystąpiły do nawiązanej wcześniej współpracy z Wydziałem Technologii i Metalurgii oraz Wydziałem Medycyny Weterynaryjnej.

Od 2011 roku kieruję multidyscyplinarnym zespołem badawczym, w skład którego wchodzi naukowcy z Inżynierii Chemicznej, Mikrobiologii i Farmacji. Głównymi tematami grupy są: izolacja naturalnych substancji czynnych za pomocą płynów nadkrytycznych, opracowywanie kompozycji farmaceutycznych opartych na składnikach aktywnych wyizolowanych za pomocą ekstrakcji nadkrytycznej, impregnacja za pomocą płynów nadkrytycznych oraz produkcja materiałów o dużej wartości dodanej o właściwościach antybakteryjnych i/lub przeciwzapalnych za pomocą płynów nadkrytycznych. Oprócz Wydziału Technologii i Metalurgii, członkowie grupy badawczej kierowanej przez Irenę Zizovic są zatrudnieni również w innych instytucjach, takich jak wymieniony już: Wydział Weterynarii Uniwersytetu w Belgradzie, Instytut Badań nad Roślinami Lecznicznymi „Dr Josif Pancic” oraz Uniwersytet Medyczny w Niszu, dzięki czemu nawiązane zostały stałe kontakty między Wydziałem Technologii i Metalurgii a wyżej wymienionymi instytucjami.

W wyniku pracy zespołowej w latach 2011-2016 (II.J.8.) zaprojektowano i wyprodukowano na poziomie przemysłowym pięć produktów - preparatów farmaceutycznych opartych na ekstraktach roślinnych. Uzyskano dwa patenty krajowe (II.C.1,2). W celu komercjalizacji produktów nawiązana została współpraca z Centrum Wymiany Technologii Uniwersytetu w Belgradzie (CTT). Podczas współpracy z CTT, wynalazek zespołu został wybrany przez ISIS Innovation University of Oxford (Centrum Wymiany Technologii Uniwersytetu Oksfordzkiego, obecnie zmieniony na Oxford University Innovation) w celu złożenia wniosku o PCT (II.C.3.), w którym byłam osobą odpowiedzialną za współpracę z CTT, ISIS Innovation University of Oxford, jak również z Urzędem Własności Intelektualnej Republiki Serbii i Światową Organizacją Własności Intelektualnej (WIPO) .

Poza wspomnianymi już instytucjami w Serbii, nawiązałam kontakty instytucjonalne i przeprowadziłam wspólne badania z naukowcami zatrudnionymi w: Instytucie Genetyki Molekularnej i Inżynierii Genetycznej Uniwersytetu w Belgradzie, Instytucie Ekonomicznym w Belgradzie, Wydziale Politechniki w Nowym Sadzie i Wydziale Nauk Uniwersytetu w Niszu.

W 2014 roku rozpoczęła się współpraca z firmą Swiss Nature. Swiss Nature jest firmą specjalizującą się w produkcji produktów dietetycznych - suplementów diety i żywności funkcjonalnej. Dzięki współpracy z Swiss Nature i międzynarodowymi partnerami, w 2016 r. uzyskano nowy projekt EUREKA (II.J.4.).

#### **7.4.2 Współpraca międzynarodowa**

##### *Politechnika Hamburgska (TUHH), Niemcy*

Współpraca z grupą profesora Rudolfa Eggersa rozpoczęła się w 2006 roku w zakresie pęcznienia surowca roślinnego narażonego na działanie nadkrytycznego ditlenku węgla oraz wstępnej obróbki surowca roślinnego przed procesami ekstrakcyjnymi. Owocem wspólnych badań było opublikowanie dziewięciu artykułów w wiodących czasopismach światowych, dwa rozdziały i artykuły na licznych konferencjach. W ramach projektu dwustronnego (2011-2012) (II.J.2.): „Systematyczna obróbka wstępna surowców naturalnych w celu optymalizacji uwalniania związków aktywnych podczas ekstrakcji płynami nadkrytycznymi” (Wydział Technologii i Metalurgii Uniwersytetu w Belgradzie – Politechnika w Hamburgu), prowadzona przeze mnie jako przedstawiciela strony serbskiej i prof. Rudolfa Eggersa ze strony niemieckiej, młodzi naukowcy z Serbii otrzymali szansę pracy w grupie prof. Eggersa, zaś doktoranci z Niemiec poznali modele matematyczne opracowane przez grupę serbską. W rezultacie opracowano unikalny model matematyczny dla wymiany masy w złożu stałym o zmiennych właściwościach.

##### *Eurotechnica GmbH, Niemcy*

Współpraca z Eurotechnica GmbH rozpoczęła się w 2006 roku, podobnie jak z TUHH, ponieważ dyrektor zarządzający spółki Eurotechnica, dr Philip Jaeger, był członkiem grupy prof. Eggersa. Główna działalność Eurotechnica koncentruje się na zastosowaniu płynów pod wysokim

ciśnieniem: eksperymentalne prace badawczo-rozwojowe, projektowanie i obliczanie urządzeń i procesów wysokociśnieniowych oraz produkcja urządzeń laboratoryjnych i pilotażowych. Jednym z wyników wspólnych badań jest opracowanie zintegrowanego procesu nadkrytycznej ekstrakcji i impregnacji.

*Instytut Nowych Syntezy Chemicznych (INS) (dawniej: Instytut Nawozów Sztucznych), Puławy, Polska*

Współpraca z prof. dr Edwardem Rojem rozpoczęła się w 2006 r. w dziedzinie metod obróbki wstępnej w procesie SFE, a w kolejnych latach została rozszerzona na dziedzinę aktywności biologicznej ekstraktów nadkrytycznych. Rozszerzenie to było możliwe dzięki projektowi uzyskanemu w 2013 r. (II.J.3.):

Program Operacyjny Kapitał Ludzki. Budowa potencjału naukowo-inżynierskiego INS poprzez wdrażanie opracowanych technologii do praktyki przemysłowej (2013-2014). Projekt UE: OIC Poland - Wydział Technologii i Metalurgii Uniwersytetu w Belgradzie – Uniwersytet w Cardiff, które umożliwiły odwiedziny serbskiego zespołu w INS, polskiego zespołu w Serbii, a także zorganizowanie w Polsce konferencji poświęconych zastosowaniom płynów nadkrytycznych i biologicznej aktywności ekstraktów nadkrytycznych. Wyniki prezentowane były na licznych konferencjach i w artykułach, rozdziałach monografii, a także w dwóch monografiach.

Wreszcie, wspólne badania naukowe doprowadziły do pozyskania projektu Eureka w 2016 r. (II.J.4.): Projekt Eureka E!9906 COMPLANT (2016-2017) „Kompleksowe przetwarzanie ekstraktów roślinnych na potrzeby produktów o wysokiej wartości dodanej”. W projekcie, w którym zostałam kierownikiem konsorcjum, wzięli udział badacze z Polski, Niemiec, Czarnogóry i Serbii.

*Państwowy Uniwersytet w Mar del Plata, Argentyna*

Współpraca z prof. Marią Alejandrą Fanovich rozpoczęła się w 2009 roku. Jednym z wyników wspólnych badań grup z Niemiec, Serbii i Argentyny jest opracowanie zintegrowanego procesu ekstrakcji i impregnacji nadkrytycznej.

*Łotewski Państwowy Instytut Uprawy Owoców, Łotwa Latvia State Institute of Fruit Growing, Latvia*

Współpraca z Łotewskim Państwowym Instytutem Uprawy Owoców realizowana była w ramach dwóch projektów Eureka (II.J.1,5):

1. Projekt Eureka E!6240 PLANTCOSMEHEL (2010-2012) „Rozwój nowych produktów z surowców roślinnych dla potrzeb farmaceutycznych i kosmetycznych”.
2. Projekt Eureka E!3490 HEALTHFOOD (2007-2009), „Funkcjonalne składniki żywności pochodzenia roślinnego”.



*Uniwersytet/ Wydział Technologii Żywności w Kownie, Litwa*

Współpraca z prof. Rimantasem Venskutonisem realizowana była w ramach projektu Eureka E!3490 HEALTHFOOD (2007-2009) (II.J.5).

*BIOVICO i INS (Polska), BAFA GmbH (Niemcy), Wydział Metalurgii i Politechnika w Podgoricy (Czarnogóra)*

Współpraca z tymi instytucjami została zrealizowana w ramach projektu Eureka E!9906 COMPLANT (2016-2017) (II.J.4.).

*Europejska Federacja Inżynierów Chemików (EFCE) - Grupa Robocza ds. Technologii Wysokociśnieniowych*

Jestem aktywnym członkiem Grupy Roboczej EFCE ds. Technologii Wysokociśnieniowych. Mój wkład to również rola wykładowcy na intensywnym kursie organizowanym każdego lata przez Grupę Roboczą dla doktorantów i osób zainteresowanych.

*Uniwersytet w Bochum w Zagłębiu Ruhry, Wydział Mechaniczny, Niemcy*

Współpraca z Uniwersytetem w Bochum rozpoczęła się w 2015 roku od dwustronnego projektu z Niemcami (2015-2016) (II.J.6), "Nowe eksperymentalne techniki pomiaru właściwości termodynamicznych polimerów pod wysokim ciśnieniem na potrzeby impregnacji i spieniania nadkrytycznymi płynami" (Uniwersytet w Belgradzie, Wydział Technologii i Metalurgii – Uniwersytet w Bochum, Wydział Mechaniczny), kierowanego przez dr Jasną Ivanovic (byłam promotorem jej pracy doktorskiej).

### **7.5. Recenzje artykułów**

Do tej pory napisałam ponad 50 recenzji w 15 czasopismach z listy SCI (III.P.1-15), z czego większość (14) zostało opublikowanych w *Journal of Supercritical Fluids* (ELSEVIER, 5-letni wskaźnik cytowań IF: 2.842).

### **7.6. Nagrody i wyróżnienia**

Otrzymane przeze mnie nagrody (II.K.1-3) zostały przyznane na wystawach wynalazków i odnoszą się do produktów uzyskiwanych w ramach projektów krajowych (II.J.7.8) pod moim kierownictwem.

## 8. Plan działań na Politechnice Wrocławskiej we Wrocławiu

Moje działania na Politechnice Wrocławskiej we Wrocławiu są ukierunkowane na następujące cele:

### *1. Utworzenie laboratorium procesów wysokociśnieniowych*

W maju 2018 roku z powodzeniem uruchomiliśmy laboratorium wysokich ciśnień na Wydziale Chemii w Zakładzie Inżynierii Bioprocessowej i Biomedycznej, gdzie obecnie możemy prowadzić eksperymenty w zakresie ekstrakcji płynami nadkrytycznymi, impregnacji płynami nadkrytycznymi, równowagi parowo-cieczowej pod podwyższonym ciśnieniem oraz modyfikacji polimerów z zastosowaniem płynów nadkrytycznych.

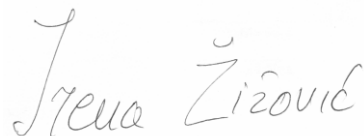
### *2. Ustanowienie powiązania pomiędzy aktualnymi obszarami badań prowadzonych w Zakładzie Inżynierii Bioprocessowej i Biomedycznej a zastosowaniami płynów nadkrytycznych*

Zakład Inżynierii Bioprocessowej i Biomedycznej posiada duże doświadczenie w procesach separacji membran, wydajności bioreaktorów i rozwoju systemów kontrolowanego uwalniania leków. Najnowsze trendy badawcze wskazują na wysoki potencjał nadkrytycznego ditlenku węgla w syntezach lub modyfikacji membran polimerowych, a także w rozwoju systemów kontrolowanego uwalniania leków. Obecnie pod moim kierunkiem powstają dwie prace magisterskie, z których pierwsza dotyczy impregnacji komercyjnych membran polimerowych przeznaczonych do bioreaktorów substancjami antybakteryjnymi z zastosowaniem nadkrytycznego ditlenku węgla. Druga praca magisterska dotyczy zastosowania nadkrytycznych płynów w syntezie membran przeznaczonych do frakcjonowania gazu ziemnego. Wyniki obu prac posłużą jako podstawa do dwóch wniosków projektowych (krajowego i międzynarodowego).

### *3) Kursy dydaktyczne w zakresie inżynierii chemicznej*

PWr oferuje różnorodne kursy w języku angielskim, zarówno na stopniu licencjackim jak i magisterskim, dla studentów programu Erasmus, jak i dla studentów polskich, a także dla coraz liczniejszych studentów zagranicznych zainteresowanych kursami inżynierii chemicznej na PWr. Lista 8 kursów, które prowadziłam w roku akademickim 2017/18 jest podana w Załączniku 4 (część A, sekcja A.1.3. Wykładowca Politechniki Wrocławskiej). Te same kursy są planowane w roku akademickim 2018-19.

Ukończyłam naukę języka polskiego na poziomie A2 i zamierzam kontynuować.



.....  
podpis Wnioskodawcy