



Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy w Bydgoszczy
Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej

Zakład Inżynierii Chemicznej i Bioprosesowej

dr inż. Ireneusz Jerzy Grubecki

A u t o r e f e r a t

do wniosku o przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego

zawierający opis osiągnięcia naukowego
oraz osiągnięć w ramach działalności badawczej, dydaktycznej
i organizacyjnej

SPIS TREŚCI

I. Dane osobowe habilitanta	3
I.1. Imię i nazwisko	3
I.2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe	3
I.3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych	3
I.4. Staże i praktyki zawodowe	4
I.5. Liczbowe zestawienie najważniejszych osiągnięć naukowo-badawczych	4
II. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16, ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2016, poz. 882 ze zm. w Dz. U. z 2016 r. poz. 1311)	5
II.1. Tytuł osiągnięcia naukowego	5
II.2. Wykaz publikacji wchodzących w skład osiągnięcia naukowego	5
II.3. Wprowadzenie do tematyki badawczej	11
II.4. Omówienie celu naukowego oraz wyników opisanych w jednotematycznym cyklu publikacji stanowiących osiągnięcie naukowe	17
II.4.1. Tematyka osiągnięcia naukowego	17
II.4.2. Okresowy rozkład nadtlenu wodoru przez katalazę	21
II.4.3. Ciągły rozkład nadtlenu wodoru w reaktorze rurowym ze stałym złożem katalazy <i>Terminox Ultra</i>	28
II.4.4. Podsumowanie i wnioski	38
III. Pozostała działalność naukowo-badawcza	42
III.1. Efekty pozostałej działalności naukowej	42
III.2. Międzynarodowa i krajowa współpraca naukowa	56
III.3. Wykonane recenzje artykułów naukowych	56
III.4. Koordynacja i uczestnictwo w projektach i pracach naukowo-badawczych	57
III.5. Nagrody i wyróżnienia	58
IV. Współpraca z otoczeniem gospodarczym	58
V. Charakterystyka dorobku dydaktycznego	60
VI. Charakterystyka działalności organizacyjnej	62
VII. Dalsze plany naukowe	64

I. DANE OSOBOWE HABILITANTA

I.1. Imię i nazwisko: Ireneusz Jerzy Grubecki

I.2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe

- 1998** **Doktor nauk technicznych**, dyscyplina: inżynieria chemiczna. Stopień naukowy nadany uchwałą Rady Wydziału Inżynierii Chemicznej i Procesowej Politechniki Warszawskiej w dniu 26 maja 1998 r. na podstawie rozprawy doktorskiej pt: „*Analiza polityki temperaturowej dla reakcji enzymatycznej w bioreaktorze okresowym*” wykonanej pod kierunkiem dra hab. inż. Marka Wójcika, prof. nadzw. UTP
- 1991** **Magister inżynier chemik**, specjalność technologia chemiczna. Tytuł zawodowy uzyskany na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Akademii Techniczno-Rolniczej w Bydgoszczy w dniu 18 czerwca 1991 r. na podstawie pracy magisterskiej pt: „*Modelowanie matematyczne enzymatycznej hydrolizy stężonych roztworów sacharozy*” wykonanej w Zakładzie Inżynierii Chemicznej pod kierunkiem dra hab. inż. Marka Wójcika, prof. nadzw. UTP.
- 1986** **Technik przemysłu spożywczego** w zakresie technologii cukrownictwa. Tytuł zawodowy uzyskany w Pomaturalnym Studium Cukrowniczym w Toruniu na podstawie pracy dyplomowej zatytułowanej „*Wpływ nawapniania soku surowego przed drugą saturacją na jego oczyszczanie*” napisanej po kierunkiem mgr. inż. Czesława Dąbrowskiego.

I.3. Informacja o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych

- 1990 – 1991** asystent stażysta (jako student V roku studiów dziennych) w Zakładzie Chemii Fizycznej Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Akademii Techniczno-Rolniczej w Bydgoszczy
- 1991 – 1998** asystent w Zakładzie Inżynierii Chemicznej, a od 1992 r. w Zakładzie Inżynierii Chemicznej i Bioprocessowej Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Akademii Techniczno-Rolniczej w Bydgoszczy
- 1998 – nadal** adiunkt w Zakładzie Inżynierii Chemicznej i Bioprocessowej, a od 16 grudnia 1999 r. w Katedrze Inżynierii Chemicznej i Bioprocessowej Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Uniwersytetu Technologiczno-Przyrodniczego (od 23 listopada 2006 r. następcą prawnym Akademii Techniczno-Rolniczej) w Bydgoszczy. Od 1 października 2015 r., decyzją Rektora Uniwersytetu Technologiczno-Przyrodniczego jednostka funkcjonuje jako Zakład Inżynierii Chemicznej i Bioprocessowej, w którym pełnię funkcję kierownika.

I.4. Staże i praktyki zawodowe

Staże naukowe

1992 trzymiesięczny staż dla młodych pracowników naukowych na Wydziale Chemicznym Uniwersytetu Humboldta w Berlinie

Praktyki zawodowe

1998 – 2006 częściowe zatrudnienie w Biurze Projektowym BIPROCHEM Sp. z o.o. w Bydgoszczy oraz współpraca w obszarze merytorycznym i doradczym

1984 i 1985 praktyki zawodowe podczas kampanii buraczanej oraz okresów remontowych w Cukrowni „Chełmża”

I.5. Liczbowe zestawienie najważniejszych osiągnięć naukowo-badawczych

Mój całkowity dorobek naukowy obejmuje **49 artykułów**, w tym **18 artykułów** znajdujących się w bazie *Thomson Reuters Master Journal List* i opublikowanych po uzyskaniu stopnia naukowego doktora nauk technicznych. Pozostałe **31 artykułów** zostało opublikowanych w czasopiśmie nieznajdujących się w bazie *Thomson Reuters Master Journal List*, przy czym **3 z nich** ukazały się przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora.

Lp.	Składnik osiągnięcia naukowego	Przed doktoratem	Po doktoracie	Łącznie
1.	Publikacje w czasopiśmie posiadających współczynnik wpływu <i>Impact Factor</i> (IF) i znajdujących się w bazie <i>Journal Citation Reports</i> (JCR)	–	18	18
2.	Publikacje w czasopiśmie nieposiadających współczynnika wpływu <i>Impact Factor</i> (IF)	3	28	31
3.	Udzielone patenty	–	1	1
4.	Udział w projektach badawczych			
	• Kierownik/koordynator projektu *)	–	2	2
	• Główny wykonawca/wykonawca	1	1	2
5.	Udział w międzynarodowych i krajowych konferencjach naukowych			
	• wygłoszone referaty	–	10	10
	• wystąpienia w formie posterów	3	32	35
6.	Liczba cytowań **)			
	• sumaryczna	–	42	42
	• bez autocytowań	–	18	18
7.	Sumaryczny <i>Impact factor</i> ***) publikacji	–	21.639	21.639
8.	Liczba punktów MNIŚW ***)	12	528	540
9.	Index Hirscha **)	–	–	4



*) Projekt w formie vouchera badawczego;

**) Według bazy Web of Science (WoS) na dzień 2018-04-20;

***) Zgodny z rokiem opublikowania

Wyniki prowadzonych przeze mnie badań naukowych prezentowałem również na krajowych i międzynarodowych konferencjach. W konsekwencji, ukazało się **45 komunikatów konferencyjnych¹** prezentowanych na **34 konferencjach**, z czego 3 przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora. Należy zaznaczyć, że **13** ze wspomnianych konferencji miało wymiar międzynarodowy. Wśród składników mojego dorobku naukowego znajduje się również **1 patent** przyznany po osiągnięciu stopnia naukowego doktora.

II. WSKAZANIE OSIĄGNIĘCIA NAUKOWEGO WYNIKAJĄCEGO Z ART. 16, UST. 2 USTAWY Z DNIA 14 MARCA 2003 R. O STOPNIACH NAUKOWYCH I TYTULE NAUKOWYM ORAZ O STOPNIACH I TYTULE W ZAKRESIE SZTUKI (Dz. U. 2016, poz. 882 ze zm. w Dz. U. z 2016 r. poz. 1311)

II.1. Tytuł osiągnięcia naukowego

Osiągnięcie naukowe stanowi cykl **25 publikacji** powiązanych tematycznie – z których 8 jest zawartych w bazie *Journal Citation Reports* – pod wspólnym tytułem:

**ANALIZA MODELOWA PRZEBIEGU OKRESOWEGO I CIĄGŁEGO PROCESU
BIOTRANSFORMACJI Z RÓWNOLEGLĄ DEZAKTYWACJĄ BIOKATALIZATORA –
– ROZKŁAD NADTLENKU WODORU PRZEZ KATALAZĘ**

II.2. Wykaz publikacji wchodzących w skład osiągnięcia naukowego

Oświadczenia współautorów, określające ich wkład w powstanie wspólnych publikacji znajdują się w **Załączniku 3**. Z kolei pełne teksty artykułów zawiera **Załącznik 4**.

¹ Spośród 45 komunikatów konferencyjnych 25 z nich zostało opublikowanych w postaci publikacji zamieszczonych w czasopismach w Części A (3 artykuły) i Części B (22 artykuły) Wykazu Czasopism Naukowych MNiSW.

Ozn.	Dane bibliometryczne artykułów wraz z udziałem własnym	IF	Punktacja MNIŚW
Publikacje naukowe z Części A wykazu czasopism naukowych posiadających współczynnik wpływu <i>Impact Factor</i> (IF) znajdujące się w bazie <i>Journal Citation Reports</i> (JCR)			
H1	I. Grubecki, M. Wójcik (✉) Analytical solution of the Euler-Lagrange equation in optimization problem for a batch reactor with deactivating catalyst, <i>Chemical Engineering Science</i> , 56 (2001) 6617-6621 http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2509(01)00306-2	1,547	10
<i>Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji pracy, sformułowaniu modelu matematycznego, analitycznym jego rozwiązaniu dla stacjonarnie optymalnych warunkach temperaturowych z wykorzystaniem klasycznej metody rachunku wariacyjnego, napisaniu manuskryptu, doborze cytowanej literatury, wysłaniu pracy, korespondencji z edytorem jak również ustosunkowaniu się do uwag recenzentów wraz z przygotowaniem finalnej wersji manuskryptu.</i>			
Mój udział procentowy szacuję na 90%			
H2	I. Grubecki (✉), M. Wójcik Analityczne rozwiązanie równania Eulera-Lagrange'a w zadaniu optymalizacji dla bioreaktora okresowego z dezaktywacją niezależną od stężenia substratu <i>Inżynieria Chemiczna i Procesowa</i> , 22 , 3B (2001) 457-462	0,473	7
<i>Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji pracy, sformułowaniu modelu matematycznego, analitycznym jego rozwiązaniu dla stacjonarnie optymalnych warunków temperaturowych z wykorzystaniem klasycznej metody rachunku wariacyjnego, przeprowadzeniu obliczeń, napisaniu manuskryptu, doborze cytowanej literatury, wysłaniu pracy, korespondencji z edytorem jak również ustosunkowaniu się do uwag recenzentów wraz z przygotowaniem finalnej wersji manuskryptu.</i>			
Mój udział procentowy szacuję na 90%			
H3	I. Grubecki (✉) Optimal temperature control in a batch bioreactor with parallel deactivation of enzyme <i>Journal of Process Control</i> , 20 (2010) 573-584 http://dx.doi.org/10.1016/j.jprocont.2010.02.009	1,655	32
<i>Praca zawiera wprowadzenie teoretyczne do podjętego zagadnienia wraz z określonym celem pracy, sformułowanie modelu matematycznego procesu rozkładu nadtlenu wodoru w obecności katalazy natywnej, analityczne rozwiązanie modelu przy zastosowaniu klasycznej metody rachunku wariacyjnego, opis procedury obliczeniowej oraz opracowanie kodu w środowisku MATLAB, wizualizację i analizę uzyskanych wyników oraz wyciągnięte wnioski.</i>			
Mój udział procentowy szacuję na 100%			
H4	I. Grubecki (✉) Comparison between isothermal and optimal temperature policy for batch process with parallel (bio-)catalyst Deactivation <i>Journal of Chemical Engineering of Japan</i> , 43 , 12 (2010)1014-1019 http://dx.doi.org/10.1252/jcej.08we219	0,442	20
<i>Praca zawiera wprowadzenie teoretyczne do podjętego zagadnienia wraz z określonym celem pracy, sformułowanie modelu matematycznego (bio)procesu, analityczne rozwiązanie zagadnienia według klasycznej</i>			

metody rachunku wariacyjnego, opracowanie kodu w środowisku MATLAB, wizualizację i analizę uzyskanych wyników oraz wyciągnięte wnioski.

Mój udział procentowy szacuję na 100%

H5 I. Grubecki (✉) 0,569 20

Analytical determination of the optimal temperature profiles for the reactions with parallel deactivation of enzyme encapsulated inside microorganism cells

Chemical and Biochemical Engineering Q., **26**, 1 (2012) 31-43

Praca zawiera wprowadzenie teoretyczne do podjętego zagadnienia wraz z określonym celem pracy, sformułowanie modelu matematycznego procesu rozkładu nadtlenu wodoru w obecności komórek drobnoustrojów wykazujących aktywność katalazy, analityczne rozwiązanie modelu według klasycznej metody rachunku wariacyjnego, opis procedury obliczeniowej oraz opracowanie kodu w środowisku MATLAB, wizualizację i analizę uzyskanych wyników oraz wyciągnięte wnioski.

Mój udział procentowy szacuję na 100%

H6 I. Grubecki (✉) 2,700 35

How to run biotransformations – At the optimal temperature control or isothermally? Mathematical assessment

Journal of Process Control, **44** (2016) 79-91

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jprocont.2016.05.005>

Praca zawiera wprowadzenie teoretyczne do podjętego zagadnienia wraz z określonym celem pracy, sformułowanie modelu matematycznego procesu biotransformacji, który można odnieść do procesu zarówno z dezaktywacją enzymu natywnego zależną jak i niezależną od stężenia substratu, analityczne rozwiązanie zagadnienia oparte na klasycznej metodzie rachunku wariacyjnego, opracowanie algorytmu obliczeń oraz kodu do jego realizacji napisanego w środowisku MATLAB, wizualizację i analizę uzyskanych wyników oraz wyciągnięte wnioski.

Mój udział procentowy szacuję na 100%

H7 I. Grubecki (✉) 0,971 15

External mass transfer model for hydrogen peroxide decomposition by *Terminox Ultra* catalase in a packed-bed reactor

Chemical and Process Engineering, **38**, 2 (2017) 307-319

<http://dx.doi.org/10.1515/cpe-2017-0024>

Praca zawiera wprowadzenie teoretyczne do podjętego zagadnienia wraz z określonym celem pracy, opis metodyki badań eksperymentalnych, wykonanie wszystkich pomiarów, opracowanie modelu zewnętrznego transportu masy oraz procedury estymacji parametrów modelu określających jego zgodność z wynikami pomiarów eksperymentalnych, analizę i interpretację uzyskanych wyników oraz wyciągnięte wnioski.

Mój udział procentowy szacuję na 100%

H8 I. Grubecki (✉) 0,971 (2016) 15

Optimal feed temperature for an immobilized enzyme fixed-bed reactor:

A case study on hydrogen peroxide decomposition by commercial catalase

Chemical and Process Engineering, **39**, 1 (2018) 39-57

<http://dx.doi.org/10.24425/119098>

Praca zawiera wprowadzenie teoretyczne z określonym w nim celem pracy, sformułowanie modelu matematycznego analizowanego procesu, sformułowanie zadania optymalizacji wraz z opisem procedury obliczeniowej, wizualizację i analizę wyników uzyskanych na podstawie kodu opracowanego w środowisku MATLAB oraz wyciągnięte wnioski.

Mój udział procentowy szacuję na 100%

- H9** I. Grubecki (✉), S. Kwiatkowska-Marks – 6
Optymalne sterowanie temperaturą w bioreaktorze okresowym z
równoległą dezaktywacją enzymu
Inżynieria i Aparatura Chemiczna, **49**, 2 (2010) 47-48

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu jej koncepcji, sformułowaniu modelu matematycznego oraz analitycznym jego rozwiązaniu opartym na klasycznej metodzie rachunku wariacyjnego, opracowaniu procedury obliczeniowej wraz z napisaniem kodu w środowisku MATLAB, przeprowadzeniu obliczeń, wizualizacji i analizie uzyskanych wyników, napisaniu manuskryptu, doborze cytowanej literatury, wysłaniu pracy, korespondencji z edytorem jak również ustosunkowaniu się do uwag recenzentów wraz z przygotowaniem finalnej wersji manuskryptu.

Mój udział procentowy szacuję na 90%

- H10** I. Olczak (✉), I. Grubecki I., M. Wójcik – 6
Optymalizacja permeabilizacji komórek drożdży *Saccharomyces cerevisiae*
metanolem
Inżynieria i Aparatura Chemiczna, **49**, 3 (2010) 89-90

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na współudziale w opracowaniu koncepcji pracy, opracowaniu procedury obliczeniowej, przeprowadzeniu obliczeń oraz analizie i interpretacji uzyskanych wyników.

Mój udział procentowy szacuję na 45%

- H11** I. Grubecki (✉) – 7
The optimal temperature profiles for the reactions with parallel deactivation
of enzyme encapsulated inside microorganism cells
Computational Methods in Science and Technology, **17**, 1-2 (2011) 25-34
<http://dx.doi.org/10.12921/cmst.2011.17.01.25-34>

Praca zawiera wprowadzenie teoretyczne do podjętego zagadnienia wraz z określonym w nim celem pracy, sformułowanie modelu matematycznego procesu rozkładu nadtlenu wodoru w obecności komórek drobnoustrojów wykazujących aktywność katalazy, wykonanie analitycznych obliczeń opartych na klasycznej metodzie rachunku wariacyjnego, opis procedury obliczeniowej oraz opracowanie kodu w środowisku MATLAB, wizualizację i analizę uzyskanych wyników oraz wyciągnięte wnioski.

Mój udział procentowy szacuję na 100%

- H12** I. Grubecki (✉), M. Wójcik – 5
Optymalne sterowanie temperaturą w procesie rozkładu nadtlenu wodoru
przez katalazę *Aspergillus niger*
Inżynieria i Aparatura Chemiczna, **51**, 4 (2012) 125-127

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji pracy, sformułowaniu modelu matematycznego oraz analitycznym jego rozwiązaniu według klasycznej metody rachunku wariacyjnego, opracowaniu procedury obliczeniowej wraz z napisaniem kodu w środowisku MATLAB, przeprowadzeniu obliczeń, wizualizacji i analizie uzyskanych wyników, napisaniu manuskryptu, doborze cytowanej literatury, wysłaniu pracy, korespondencji z edytorem jak również ustosunkowaniu się do uwag recenzentów wraz z przygotowaniem finalnej wersji manuskryptu.

Mój udział procentowy szacuję na 90%

- H13** M. Wójcik (✉), I. Grubecki – 5
Ocena efektywności pułapkowania katalazy *Terminox Ultra* w żelu alginianu wapnia
Inżynieria i Aparatura Chemiczna, **51**, 4 (2012) 195-196
Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na udziale w opracowaniu koncepcji pracy oraz planowaniu i przeprowadzeniu eksperymentu, określeniu wpływu różnych parametrów na efektywność pułapkowania, wizualizacji i analizie uzyskanych wyników, napisaniu manuskryptu, doborze cytowanej literatury, wysłaniu pracy, korespondencji z edytorem jak również ustosunkowaniu się do uwag recenzentów wraz z przygotowaniem finalnej wersji manuskryptu.
M ó j u d z i a ł p r o c e n t o w y s z a c u j ę n a 70%
- H14** M. Wójcik, I. Grubecki, I. Trawczyńska (✉) – 4
The use of a new technique to immobilize yeast cells in alginate capsules
Ars Separatoria Acta, **9-10** (2012-2013) 73-78
Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na udziale w opracowaniu jej koncepcji, zaplanowaniu prac eksperymentalnych, określeniu wpływu różnych parametrów na efektywność immobilizacji, wizualizacji i analizie uzyskanych wyników, korespondencji z edytorem jak również ustosunkowaniu się do uwag recenzentów.
M ó j u d z i a ł p r o c e n t o w y s z a c u j ę n a 45%
- H15** I. Grubecki (✉), D. Politowska – 5
Porównanie ilości enzymu ulegającego dezaktywacji dozowanego do bioreaktora okresowego w warunkach izotermicznych oraz z optymalnym sterowaniem temperaturą
Inżynieria i Aparatura Chemiczna, **53**, 3 (2014) 149-150
Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu jej koncepcji, sformułowaniu modelu matematycznego oraz jego analitycznego rozwiązania opartego na klasycznej metodzie rachunku wariacyjnego, opracowanie procedury obliczeniowej wraz z napisaniem kodu w środowisku MATLAB, przeprowadzeniu obliczeń, wizualizacji i analizie uzyskanych wyników, napisaniu manuskryptu, doborze cytowanej literatury, wysłaniu pracy, korespondencji z edytorem jak również ustosunkowaniu się do uwag recenzentów wraz z przygotowaniem finalnej wersji manuskryptu.
M ó j u d z i a ł p r o c e n t o w y s z a c u j ę n a 95%
- H16** I. Grubecki (✉) – 7
Wpływ błony komórkowej na optymalne profile temperatury w procesie biotransformacji z równoległą dezaktywacją enzymu zawartego wewnątrz komórek drobnoustrojów
Inżynieria i Aparatura Chemiczna, **54**, 3 (2015) 87-89
Praca zawiera wprowadzenie teoretyczne do podjętego zagadnienia wraz z określonym w niej celem pracy, sformułowanie modelu matematycznego procesu rozkładu nadtlenu wodoru w obecności komórek drobnoustrojów wykazujących aktywność katalazy, analityczne rozwiązanie modelu przy użyciu klasycznej metody rachunku wariacyjnego, opis procedury obliczeniowej oraz opracowanie kodu w środowisku MATLAB, wizualizację i analizę uzyskanych wyników oraz wyciągnięte wnioski.
M ó j u d z i a ł p r o c e n t o w y s z a c u j ę n a 100%
- H17** I. Grubecki (✉), J. Miłek, I. Trawczyńska, M. Wójcik – 7
Optymalne sterowanie temperaturą w procesie rozkładu nadtlenu wodoru przez katalazę *Aspergillus niger* z uwzględnieniem termicznej dezaktywacji enzymu,
Inżynieria i Aparatura Chemiczna, **54**, 3 (2015) 90-92

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji pracy, sformułowaniu modelu matematycznego oraz analitycznym jego rozwiązaniu według klasycznej metody rachunku wariacyjnego, opracowaniu procedury obliczeniowej wraz z napisaniem kodu w środowisku MATLAB, przeprowadzeniu obliczeń, napisaniu manuskryptu, doborze cytowanej literatury, wysłaniu pracy, korespondencji z edytorem jak również ustosunkowaniu się do uwag recenzentów wraz z przygotowaniem finalnej wersji manuskryptu.

M ó j u d z i a ł p r o c e n t o w y s z a c u j ę n a 85%

- H18** I. Trawczyńska (✉), M. Wójcik, **I. Grubecki** – 7
 Permeabilizacja komórek drożdży piekarskich – skuteczność procesu
 w warunkach ustalonych
Inżynieria i Aparatura Chemiczna, 54, 3 (2015) 128-129

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na udziale w opracowaniu koncepcji pracy, współudziale w opracowaniu procedury obliczeniowej, przeprowadzeniu obliczeń oraz analizie i interpretacji uzyskanych wyników.

M ó j u d z i a ł p r o c e n t o w y s z a c u j ę n a 45%

- H19** J. Miłek (✉), M. Wójcik, S. Kwiatkowska-Marks, **I. Grubecki** – 7
 Wpływ dezaktywacji termicznej oraz dezaktywacji substratem na rozkład
 nadtlenku wodoru przez komercyjną katalazę
Inżynieria i Aparatura Chemiczna, 54, 4 (2015) 180-181

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na współudziale w wizualizacji oraz interpretacji uzyskanych wyników.

M ó j u d z i a ł p r o c e n t o w y s z a c u j ę n a 10%

- H20** **I. Grubecki** (✉) – 7
 Ocena zewnętrznych oporów dyfuzyjnych w procesie rozkładu H_2O_2
 przebiegającym w bioreaktorze ze złożem stałym
Inżynieria i Aparatura Chemiczna, 55, 4 (2016) 134-135

Praca zawiera wprowadzenie teoretyczne do podjętego zagadnienia wraz z określonym w nim celem pracy, opis metodyki badań eksperymentalnych, przeprowadzenie pomiarów eksperymentalnych, opracowanie modelu zewnętrznego transportu masy, identyfikację parametrów modelu określających jego zgodność z wynikami pomiarów eksperymentalnych, wizualizację i analizę uzyskanych wyników oraz wyciągnięte wnioski.

M ó j u d z i a ł p r o c e n t o w y s z a c u j ę n a 100%

- H21** **I. Grubecki** (✉) – 7
 Rozkład nadtlenku wodoru w reaktorze ze stałym złożem immobilizowanej
 katalazy *Terminox Ultra*: Ocena kinetycznych parametrów biotransformacji
Inżynieria i Aparatura Chemiczna, 55, 5 (2016) 180-181

Praca zawiera wprowadzenie teoretyczne do podjętego zagadnienia wraz z określonym w nim celem pracy, opis metodyki badań eksperymentalnych, przeprowadzenie pomiarów eksperymentalnych, opracowanie procedury obliczeniowej wraz z napisaniem kodu w środowisku MATLAB, opracowanie procedury estymacji parametrów modelu określających jego zgodność z wynikami pomiarów eksperymentalnych, ocenę statystyczną, wizualizację i analizę uzyskanych wyników oraz wyciągnięte wnioski.

M ó j u d z i a ł p r o c e n t o w y s z a c u j ę n a 100%

- H22** **I. Grubecki** (✉) – 7
 Jak najefektywniej oczyszczać ścieki przemysłowe z nadtlenku wodoru?
Inżynieria i Aparatura Chemiczna, 56, 3 (2017) 72-73

Praca zawiera wprowadzenie teoretyczne do podjętego zagadnienia wraz z określonym w nim celem pracy, sformułowanie modelu matematycznego procesu biotransformacji z dezaktywacją enzymu natywnego zależną od stężenia substratu, analityczne rozwiązanie zagadnienia oparte na klasycznej metodzie rachunku wariacyjnego, opracowanie algorytmu obliczeń oraz kodu do jego realizacji napisanego w środowisku MATLAB, wizualizację i analizę uzyskanych wyników oraz wyciągnięte wnioski.

Mój udział procentowy szacuję na 100%

H23 I. Grubecki (✉) – 7

Prognozowanie przebiegu rozkładu H_2O_2 w reaktorze rurowym ze stałym złożem katalazy *Terminox Ultra*: I. Ocena oporów dyfuzyjnych

Inżynieria i Aparatura Chemiczna, **56**, 3 (2017) 74-75

Praca zawiera wprowadzenie teoretyczne do podjętego zagadnienia wraz z określonym w nim celem pracy, stworzenie koncepcji analizy, opracowanie procedury obliczeniowej, opracowanie kodu napisanego w środowisku MATLAB, wizualizację i analizę uzyskanych wyników oraz wyciągnięte wnioski.

Mój udział procentowy szacuję na 100%

H24 I. Grubecki (✉) – 7

Prognozowanie przebiegu rozkładu H_2O_2 w reaktorze rurowym ze stałym złożem katalazy *Terminox Ultra*: II. Przepływ tłokowy

Inżynieria i Aparatura Chemiczna, **56**, 4 (2017) 118-119

Praca zawiera wprowadzenie teoretyczne z określonym w nim celem pracy, sformułowanie modelu matematycznego, opracowanie procedury obliczeniowej oraz kodu napisanego w środowisku MATLAB, rozwiązanie modelu, wizualizację i analizę uzyskanych wyników oraz wyciągnięte wnioski.

Mój udział procentowy szacuję na 100%

H25 I. Grubecki (✉), A. Zalewska – 7

Optymalna temperatura strumienia zasilającego reaktor rurowy do rozkładu H_2O_2 ze stałym złożem katalazy *Terminox Ultra*: Analiza przepływu tłokowego

Inżynieria i Aparatura Chemiczna, **56**, 5 (2017) 166-167

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji pracy, sformułowaniu modelu matematycznego oraz jego analitycznym rozwiązaniu, sformułowaniu zadania optymalizacji wraz z napisaniem kodu w środowisku MATLAB, przeprowadzeniu obliczeń, wizualizacji i analizie uzyskanych wyników, napisaniu manuskryptu, doborze cytowanej literatury, wysłaniu pracy, korespondencji z edytorem jak również ustosunkowaniu się do uwag recenzentów wraz z przygotowaniem finalnej wersji manuskryptu.

Mój udział procentowy szacuję na 90%

(✉) – autor korespondencyjny

II.3. Wprowadzenie do tematyki badawczej

W roku 1984 rozpocząłem naukę w dwuletnim, pomaturalnym studium cukrowniczym w Toruniu, które ukończyłem z wyróżnieniem uzyskując tytuł zawodowy technika przemysłu spożywczego, specjalność cukrownictwo. Podczas nauki odbyłem kilka praktyk zawodowych, w tym dwie trzymiesięczne w okresie kampanii buraczanej. Jak się później okazało, był to okres szczególny i jednocześnie decydujący dla mojej późniejszej kariery zawodowej, gdyż wtedy po

raz pierwszy miałem do czynienia z przebiegiem procesów i operacji jednostkowych inżynierii chemicznej. W konsekwencji, w 1986 roku rozpocząłem pięcioletnie studia magisterskie na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Akademii Techniczno-Rolniczej w Bydgoszczy. W 1991 roku obroniłem z wyróżnieniem pracę magisterską zatytułowaną „*Modelowanie matematyczne enzymatycznej hydrolizy stężonych roztworów sacharozy*” wykonaną w Zakładzie Inżynierii Chemicznej pod kierunkiem Prof. nzw. dra hab. inż. Marka Wójcika, uzyskując w efekcie niebieski dyplom ukończenia studiów wyższych. Już na czwartym roku studiów zostałem zatrudniony na stanowisku asystenta stażysty w Zakładzie Chemii Fizycznej, a po ich ukończeniu na stanowisku asystenta naukowo-dydaktycznego w Zakładzie Inżynierii Chemicznej. Tym samym rozpocząłem pracę ze studentami prowadząc zajęcia dydaktyczne z przedmiotu inżynieria chemiczna, w szczególności ćwiczenia rachunkowe oraz zajęcia laboratoryjne.

W październiku 1992 roku odbyłem trzymiesięczny staż dla młodych pracowników nauki na Wydziale Chemicznym Uniwersytetu Humboldta w Berlinie, gdzie brałem udział w pracach dydaktycznych i naukowych jednostek wewnątrzwydziałowych.

Przez cały okres studiów wykazywałem zainteresowania w kierunku zastosowania matematycznych metod obliczeniowych w technologii i inżynierii chemicznej. Stąd, po powrocie ze stypendium naukowego, pod kierunkiem Prof. nzw. dra hab. inż. Marka Wójcika rozpocząłem prace poświęcone matematycznej analizie procesów biotransformacji znajdujących zastosowanie w przemyśle spożywczym oraz prowadzonych w reaktorze ze złożem stałym. Efektem tych prac były 3 publikacje^{1,2,3} w czasopiśmie *Inżynieria i Aparatura Chemiczna* zamieszczonym obecnie w Części B Wykazu Czasopism Naukowych MNiSW. Wyniki zaprezentowane w tych pracach zakładały bardzo wolną dezaktywację biokatalizatora, co sprawiło, że w obliczeniach została ona pominięta. W efekcie, zainicjowało to podjęcie badań teoretycznych, których koncepcja dotyczyła analizy warunków temperaturowych, przy których reakcja enzymatyczna może przebiegać. Uwzględniono przy tym termiczną (niezależną od stężenia substratu) dezaktywację biokatalizatora, z jej najprostszym mechanizmem pierwszego rzędu ze względu na aktywność enzymu. Zwieńczeniem tych prac była rozprawa doktorska (Promotor: dr hab. inż. Marek Wójcik, prof. UTP) zatytułowana „*Analiza polityki*

¹ I. Grubecki, M. Wójcik, Modelowanie bioreaktora do enzymatycznej hydrolizy stężonych roztworów sacharozy, *Inżynieria i Aparatura Chemiczna*, **32**, 3 (1993) 20-22.

² I. Grubecki, M. Wójcik, Kinetyka enzymatycznej hydrolizy sacharozy, *Przemysł Fermentacyjny i Owocowo-Warzywny*, **37**, 12 (1993) 16-18.

³ I. Grubecki, M. Wójcik, Modelowanie adiabatyicznego bioreaktora ze złożem stałym, *Inżynieria i Aparatura Chemiczna*, **34**, 3 (1995) 19-23.

temperaturowej dla reakcji enzymatycznej w reaktorze okresowym” i obroniona w maju 1998 roku na Wydziale Inżynierii Chemicznej i Procesowej Politechniki Warszawskiej. Recenzentami w przewodzie doktorskim byli: Prof. dr hab. inż. Andrzej Jarzębski (Politechnika Śląska, Wydział Chemiczny) oraz Prof. dr hab. inż. Ryszard Marcinkowski (Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej).

Wspomniałem, że w pracy doktorskiej rozważyłem najprostszy model dezaktywacji termicznej chociaż wiadomo, że ten rodzaj dezaktywacji stanowi złożony mechanizm prowadzący od formy aktywnej do aktywnej lub nieaktywnej formy końcowej poprzez jedną, a nawet więcej, aktywnych form pośrednich. Szybkość dezaktywacji termicznej może być opisana za pomocą mniej lub bardziej skomplikowanych równań matematycznych^{1,2,3,4,5}, jednak równanie kinetyczne dezaktywacji zastosowane w rozprawie doktorskiej z wystarczającą dokładnością pozwala prognozować warunki operacyjne panujące w (bio)reaktorze. Zostało ono zweryfikowane eksperymentalnie dla takich natywnych form enzymów jak glikozylazy^{6,7,8,9,10},

¹ J.P. Henley, A. Sadana, Deactivation theory, *Biotechnology and Bioengineering*, **28**, 8 (1986) 1277-1285. <http://dx.doi.org/10.1002/bit.260280821>

² Z. Onderkova, J. Bryjak, K. Vankova, M. Polakovic, Kinetics of thermal inactivation of free *Aureobasidium pullulans* fructosyltransferase, *Enzyme and Microbial Technology*, **47**, 4 (2010) 134-139. <http://dx.doi.org/10.1016/j.enzmictec.2010.06.009>

³ M. Polakovic, P. Vrabel, Analysis of the mechanism and kinetics of thermal inactivation of enzymes: Critical assessment of isothermal inactivation experiments, *Process Biochemistry*, **31**, 8 (1996) 787-800. [http://dx.doi.org/10.1016/S0032-9592\(96\)00026-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0032-9592(96)00026-X)

⁴ H. Połata, A. Wilińska, J. Bryjak, M. Polakovic, Thermal inactivation kinetics of vegetable peroxidases, *Journal of Food Engineering*, **91**, 3 (2009) 387-391. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2008.09.017>

⁵ A. Sadana, Enzyme deactivation, *Biotechnology Advances*, **6**, 3 (1988) 349-446. [http://dx.doi.org/10.1016/0734-9750\(88\)91890-3](http://dx.doi.org/10.1016/0734-9750(88)91890-3)

⁶ R.S.S. Kumar, S.A. Singh, A.G.A. Rao, Thermal Stability of α -Amylase from Malted Jowar (*Sorghum bicolor*), *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **53**, 17 (2005) 6883-6888. <http://dx.doi.org/10.1021/jf0501701>

⁷ F. Makki, T.D. Durance, Thermal inactivation of lysozyme as influenced by pH, sucrose and sodium chloride and inactivation and preservative effect in beer, *Food Research International*, **29**, 7 (1996) 635-645. [http://dx.doi.org/10.1016/S0963-9969\(96\)00074-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0963-9969(96)00074-9)

⁸ M.H. Rashid, K.S. Siddiqui, Thermodynamic and kinetic study of stability of the native and chemically modified β -glucosidases from *Aspergillus niger*, *Process Biochemistry*, **33**, 2 (1998) 109-115. [http://dx.doi.org/10.1016/S0032-9592\(97\)00036-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0032-9592(97)00036-8)

⁹ E. Ricca, V. Calabro, S. Curcio, G. Iorio, Optimization of inulin hydrolysis by inulinase accounting for enzyme time- and temperature-dependent deactivation, *Biochemical Engineering Journal*, **48**, 1 (2009) 81-86. <http://dx.doi.org/10.1016/j.bej.2009.08.009>

¹⁰ D. Shao-Wei, L. Da-Nian, Kinetics of the thermal inactivation of *Bacillus subtilis* α -amylase and its application on the desizing of cotton fabrics, *Journal of Applied Polymer Science*, **109**, 6 (2008) 3733-3738. <http://dx.doi.org/10.1002/app.28612>

proteazy^{1,2} oraz innych^{3,4,5}, z jednoczesnym uwzględnieniem złożoności zmian zachodzących w biologicznie aktywnej strukturze enzymu pod wpływem temperatury. Zatem, dla przyjętego i uzasadnionego z punktu widzenia zastosowań praktycznych mechanizmu dezaktywacji enzymu w prostej nieodwracalnej reakcji enzymatycznej przebiegającej w reaktorze okresowym przeprowadziłem analizę, która pozwoliła określić wpływ warunków temperaturowych na teoretycznie wyznaczone profile zmian stężenia substratu i aktywności enzymu w czasie. Obliczenia wykonano w oparciu o dane kinetyczne odniesione do rzeczywistego bioprocessu.⁶ Rozpatrzyłem przy tym przebieg procesu w dwóch skrajnych warunkach temperaturowych, mianowicie w warunkach izotermicznych, jako najprostszych w realizacji warunków temperaturowych, oraz przy stacjonarnie optymalnym sterowaniu temperaturą (bez ograniczeń temperaturowych). W tym ostatnim przypadku w rozwiązaniu problemu wykorzystano zasadę maksimum Pontriagina stosując algorytm ze stałym hamiltonianem. W obu przypadkach wyznaczona polityka temperaturowa zapewniała realizację procesu biotransformacji od stanu początkowego do założonego z góry stanu końcowego określonego przez wartości stężenia substratu i aktywności enzymu. Przeanalizowano przy tym dwa warianty procesowe, mianowicie (1) z enzymem natywnym oraz (2) z komórkami drobnoustrojów wykazujących aktywność katalityczną. Dla pierwszej z wymienionych form enzymu uzyskałem rozwiązania analityczne, natomiast dla drugiej, jedynie rozwiązanie numeryczne. W obu analizowanych wariantach zastosowania enzymu oraz warunków temperaturowych analizie poddałem wpływ parametrów kinetycznych i procesowych na wartość temperatury procesu izotermicznego jak również przebieg stacjonarnie optymalnych profilów temperatury wraz z odpowiadającymi im profilami stężeń substratu i aktywnego enzymu.

¹ G.I. Katsaros, P. Katapodis, P.S. Taoukis, High hydrostatic pressure inactivation kinetics of the plant proteases ficin and papain, *Journal of Food Engineering*, **91**, 1 (2009) 42-48. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2008.08.002>

² G.I. Katsaros, P. Katapodis, P.S. Taoukis, Modeling the effect of temperature and high hydrostatic pressure on the proteolytic activity of kiwi fruit juice, *Journal of Food Engineering*, **94**, 1 (2009) 40-45. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2009.02.026>

³ D.S. Burdette, V. Tchernajenko, J.G. Zeikus, Effect of thermal and chemical denaturants on *Thermoanaerobacter ethanolicus* secondary-alcohol dehydrogenase stability and activity, *Enzyme and Microbial Technology*, **27**, 1-2 (2000) 11-18. [http://dx.doi.org/10.1016/S0141-0229\(00\)00192-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0141-0229(00)00192-7)

⁴ B.R. Mohapatra, W. Douglas Gould, O. Dinardo, S. Papavinasam, D.W. Koren, R. Winston Revie, Effect of Immobilization on Kinetic and Thermodynamic Characteristics of Sulfide Oxidase from *Arthrobacter* Species, *Preparative Biochemistry and Biotechnology*, **38**, 1 (2007) 61-73. <http://dx.doi.org/10.1080/10826060701774361>

⁵ C.A. Weemaes, L.R. Ludikhuyze, I. Van den Broeck, M.E. Hendrickx, Kinetics of combined pressure-temperature inactivation of avocado polyphenoloxidase, *Biotechnology and Bioengineering*, **60**, 3 (1998) 292-300. [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0290\(19981105\)60:3<292::AID-BIT4>3.0.CO;2-C](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1097-0290(19981105)60:3<292::AID-BIT4>3.0.CO;2-C)

⁶ H. Ooshima, Y. Harano, Optimal temperature operation for hydrolysis of sucrose by immobilized invertase, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **13**, 6 (1980) 484-489. <http://dx.doi.org/10.1252/jcej.13.484>

Pomimo teoretycznego charakteru rozprawy doktorskiej istotnym jej elementem była ocena praktycznej realizacji procesu prowadzonego przy stacjonarnie optymalnym profilu temperatury. Dla tych procesów, których realizacja w praktyce przemysłowej okazała się trudną ze względów technicznych lub niemożliwą zaproponowałem proste, możliwe w praktycznej realizacji, rozwiązanie suboptymalne. Pragnę wspomnieć, że podczas realizacji prac związanych z przygotowaniem rozprawy doktorskiej byłem głównym wykonawcą w granie promotorskim (3 T09C 007 13) o tym samym tytule, co dysertacja doktorska.

Po uzyskaniu stopnia naukowego doktora nauk technicznych, od września 1998 r. kontynuowałem pracę w macierzystej jednostce (decyzją Rektora Akademii Techniczno-Rolniczej z dnia 16 grudnia 1999 r. Zakład Inżynierii Chemicznej i Bioprocessowej zmienia nazwę na Katedra Inżynierii Chemicznej i Bioprocessowej) na stanowisku adiunkta, pozostając jednocześnie przy tematyce związanej z przebiegiem procesów biotransformacji w obecności dezaktywującego się biokatalizatora. W początkowym okresie pracy na stanowisku adiunkta, działalność naukowa ukierunkowana była na poszukiwanie rozwiązań analitycznych opartych o klasyczny rachunek wariacyjny i opisujących sterowanie stacjonarnie optymalne. Takie podejście było/jest zagadnieniem znacznie rzadziej wykorzystywanym w rozważaniach optymalizacyjnych w porównaniu z zasadą maksimum Pontriagina – najczęściej wykorzystywaną metodą optymalizacji warunków panujących w (bio)reaktorach. Wcześniej, klasyczne podejście wariacyjne w postaci zadania Lagrange’a stosowali Szepe i Levenspiel¹, Pommersheim i Chandra² oraz Hass et al.³ Nieco inne podejście zaprezentowali Lopes i Malcata.⁴ Stosując klasyczną metodę rachunku wariacyjnego, podjęli próbę rozwiązania problemu optymalizacyjnego zapewniającego najkrótszy czas przebiegu prostej reakcji enzymatycznej z termiczną dezaktywacją enzymu, której szybkość opisuje równanie kinetyczne rzędu pierwszego. W efekcie zastosowania warunku koniecznego (równanie Eulera-Lagrange’a) istnienia minimum sformułowanego funkcjonu opisu minimalizowany czas przebiegu procesu uzyskali równanie różniczkowe rzędu drugiego, którego postać nie pozwoliła na analityczne rozwiązanie zagadnienia. Z kolei, uzyskane rozwiązanie numeryczne okazało się

¹ S. Szépe, O. Levenspiel, Optimal temperature policies for reactors subject to catalyst deactivation—I Batch reactor, *Chemical Engineering Science*, **23**, 8 (1968) 881-894. [http://dx.doi.org/10.1016/0009-2509\(68\)80022-3](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2509(68)80022-3)

² J.M. Pommersheim, K. Chandra, Optimal batch reactor temperature policy for reactions with concentration dependent catalyst decay, *AIChE Journal*, **21**, 5 (1975) 1029-1032. <http://dx.doi.org/10.1002/aic.690210533>

³ W.R. Haas, L.L. Tavlarides, W.J. Wnek, Optimal temperature policy for reversible reactions with deactivation: Applied to enzyme reactors, *ibid.*, **20**, 4 (1974) 707-712. <http://dx.doi.org/10.1002/aic.690200411>

⁴ T.I. Lopes, F.X. Malcata, Optimum temperature policy for batch reactors performing biochemical reactions in the presence of enzyme deactivation, *Bioprocess Engineering*, **9**, 2 (1993) 129-133. <http://dx.doi.org/10.1007/bf00369042>

malejącą funkcją temperatury w czasie (rosnącą funkcją stężenia), co jest sprzeczne z wcześniejszymi doniesieniami.¹ W związku z tym podjąłem prace nad rozwiązaniem problemu podjętego przez Lopesa i Malcatę. Koncepcja tych prac zakładała poszukiwanie analitycznej postaci czaso-optymalnego sterowania temperaturą w procesie biotransformacji o dowolnych postaciach równań kinetycznych szybkości reakcji enzymatycznej oraz towarzyszącej jej dezaktywacji enzymu.

W kolejnym etapie prowadzonej działalności naukowej, zwróciłem również uwagę na drugi, znacznie rzadziej spotykany mechanizm dezaktywacji, a mianowicie mechanizm dezaktywacji zależnej od stężenia substratu (dezaktywacja równoległa). Temu mechanizmowi podlega katalaza stosowana do rozkładu pozostałości nadtlenu wodoru (*ang. hydrogen peroxide decomposition*, HPD) na tlen cząsteczkowy i wodę w przemyśle włókienniczym – po procesie bielenia włókien lnianych i bawełnianych^{2,3}, celulozowo-papierniczym – po odbarwieniu i bieleniu makulatury oraz mas celulozowych, spożywczym – w zimnej pasteryzacji mleka lub po wybielaniu produktów rybnych przy użyciu 1% H₂O₂^{4,5}, elektronicznym – po procesie oczyszczania płytek krzemowych oraz półprzewodników⁶, kosmetycznym i farmaceutycznym, gdzie służy do oznaczania nadtlenu wodoru w kremach, emulsjach i środkach dezynfekujących.^{7,8,9}

¹ Z. Szwaś, S. Sieniutycz, Optimal temperature profiles for parallel-consecutive reactions with deactivating catalyst, *Catalysis Today*, **66**, 2–4 (2001) 461-466. [http://dx.doi.org/10.1016/S0920-5861\(00\)00656-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0920-5861(00)00656-8)

² H.A. Eren, P. Anis, A. Davulcu, Enzymatic One-bath Desizing — Bleaching — Dyeing Process for Cotton Fabrics, *Textile Research Journal*, **79**, 12 (2009) 1091-1098. <http://dx.doi.org/10.1177/0040517508099388>

³ J.C. Soares, P.R. Moreira, A.C. Queiroga, J. Morgado, F.X. Malcata, M.E. Pintado, Application of immobilized enzyme technologies for the textile industry: a review, *Biocatalysis and Biotransformation*, **29**, 6 (2011) 223-237. <http://dx.doi.org/10.3109/10242422.2011.635301>

⁴ N.Y. Farkye, Cheese technology, *Int J Dairy Technol.*, **57**, 2-3 (2004) 91-98. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1471-0307.2004.00146.x>

⁵ L. Tarhan, Use of immobilised catalase to remove H₂O₂ used in the sterilisation of milk, *Process Biochemistry*, **30**, 7 (1995) 623-628. [http://dx.doi.org/10.1016/0032-9592\(94\)00066-2](http://dx.doi.org/10.1016/0032-9592(94)00066-2)

⁶ S.H. Oh, H.J. Yu, M.S. Kim, S. So, H.J. Suh, Biodegradation of hydrogen peroxide in semiconductor industrial wastewater with catalase from *Micrococcus* sp., *Journal of Food Sciences and Nutrition*, **7**, 1 (2002) 33-36. <http://dx.doi.org/10.3746/jfn.2002.7.1.033>

⁷ L. Campanella, R. Roversi, M.P. Sammartino, M. Tomassetti, Hydrogen peroxide determination in pharmaceutical formulations and cosmetics using a new catalase biosensor, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, **18**, 1–2 (1998) 105-116. [http://dx.doi.org/10.1016/S0731-7085\(98\)00155-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0731-7085(98)00155-1)

⁸ G. Görennek, E. Akyilmaz, E. Dinçkaya, Immobilization of Catalase by Entrapping in Alginate Beads and Catalase Biosensor Preparation for the Determination of Hydrogen Peroxide Decomposition, *Artificial Cells, Blood Substitutes, and Biotechnology*, **32**, 3 (2004) 453-461. <http://dx.doi.org/10.1081/BIO-200027518>

⁹ K.B. O'Brien, S.J. Killoran, R.D. O'Neill, J.P. Lowry, Development and characterization in vitro of a catalase-based biosensor for hydrogen peroxide monitoring, *Biosensors and Bioelectronics*, **22**, 12 (2007) 2994-3000. <http://dx.doi.org/10.1016/j.bios.2006.12.020>

Chociaż proces HPD w obecności katalaz różnego pochodzenia był wielokrotnie tematem rozważań teoretycznych^{1,2,3,4,5,6} oraz weryfikacji eksperymentalnych^{7,8,9,10,11,12}, w żadnej z prac nie została podjęta analiza dotycząca wpływu warunków operacyjnych na zmiany stężenia substratu i aktywności biokatalizatora podczas przebiegu procesu. Takie podejście wzbogaca wiedzę nad rozważanym procesem oraz umożliwia dobór warunków operacyjnych zapewniających efektywne usuwanie nadtlenu wodoru w warunkach przemysłowych z jednoczesnym utrzymaniem wysokiej aktywności katalazy, co wchodzi w zakres treści osiągnięcia naukowego prezentowanego poniżej.

II.4. Omówienie celu naukowego oraz wyników opisanych w jednotematycznym cyklu publikacji stanowiących osiągnięcie naukowe

II.4.1. Tematyka osiągnięcia naukowego

Ustalenie warunków operacyjnych, które gwarantują optymalne wykorzystanie biokatalizatora z jednoczesnym uzyskaniem maksymalnej wydajności bioreaktora jest zadaniem trudnym zapewniającym kompromis pomiędzy często sprzecznymi wskaźnikami,

¹ D.D. Do, Enzyme deactivation studies in a continuous stirred basket reactor, *Chemical Engineering Journal*, **28**, 3 (1984) B51-B60. [http://dx.doi.org/10.1016/0300-9467\(84\)85063-7](http://dx.doi.org/10.1016/0300-9467(84)85063-7)

² D.D. Do, R.H. Weiland, Self-poisoning in single catalyst pellets, *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, **20**, 1 (1981) 34-41. <http://dx.doi.org/10.1021/i100001a007>

³ D.D. Do, R.H. Weiland, Fixed bed reactors with catalyst poisoning: First order kinetics, *Chemical Engineering Science*, **36**, 1 (1981) 97-104. [http://dx.doi.org/10.1016/0009-2509\(81\)80051-6](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2509(81)80051-6)

⁴ D.D. Do, R.H. Weiland, Deactivation of single catalyst particles at large Thiele modulus. Travelling wave solutions, *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, **20**, 1 (1981) 48-54. <http://dx.doi.org/10.1021/i100001a009>

⁵ M.M. Hossain, D.D. Do, General theory of determining intraparticle active immobilized enzyme distribution and rate parameters, *Biotechnology and Bioengineering*, **33**, 8 (1989) 963-975. <http://dx.doi.org/10.1002/bit.260330805>

⁶ I. Grubecki, Analytical determination of the optimal temperature profiles for the reaction with parallel deactivation of enzyme encapsulated inside microorganisms cells, *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, **26**, 1 (2012) 31-43.

⁷ A. Trusek-Hołownia, A. Noworyta, Efficient utilisation of hydrogel preparations with encapsulated enzymes – a case study on catalase and hydrogen peroxide degradation, *Biotechnology Reports*, **6**, (2015) 13-19. <http://dx.doi.org/10.1016/j.btre.2014.12.012>

⁸ Ö. Alptekin, S.S. Tükel, D. Yıldırım, D. Alagöz, Characterization and properties of catalase immobilized onto controlled pore glass and its application in batch and plug-flow type reactors, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, **58**, 1-4 (2009) 124-131. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molcatb.2008.12.004>

⁹ N.M. Tai, P.F. Greenfield, Determination of the inherent deactivation characteristics for the parallel poisoning of immobilized catalase, *Biotechnology and Bioengineering*, **23**, 4 (1981) 805-822. <http://dx.doi.org/10.1002/bit.260230411>

¹⁰ S.A. Costa, T. Tzanov, A. Filipa Carneiro, A. Paar, G.M. Gübitz, A. Cavaco-Paulo, Studies of stabilization of native catalase using additives, *Enzyme and Microbial Technology*, **30**, 3 (2002) 387-391. [http://dx.doi.org/10.1016/S0141-0229\(01\)00505-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0141-0229(01)00505-1)

¹¹ L. Tarhan, A.H. Uslan, Characterization and operational stability of immobilized catalase, *Process Biochemistry*, **25**, 1 (1990) 14-18.

¹² A.S. Krishna, J.R. Kittrell, Reactor analysis with diffusion-limited, concentration-dependent deactivation, *AIChE Journal*, **36**, 5 (1990) 779-783. <http://dx.doi.org/10.1002/aic.690360516>

z równoczesnym spełnieniem ograniczeń technicznych i technologicznych. Jednym z powodów tych trudności jest dezaktywacja biokatalizatora towarzysząca każdej reakcji enzymatycznej i znacząco zwiększająca koszt jednostkowy produktu. Zachodzi ona pod wpływem wielu czynników, z których temperatura i stężenie substratu należą do najważniejszych. Mechanizm dezaktywacji pod wpływem drugiego z wymienionych czynników jest dobrze poznany, ale znacznie rzadziej spotykany w porównaniu z dezaktywacją termiczną.

W sytuacji, gdy charakterystyka procesu biotransformacji jest znana kluczowym zagadnieniem jest wybór formy zastosowanego biokatalizatora (natywny vs immobilizowany) a w konsekwencji typu (bio)reaktora (zbiornikowy vs rurowy) jak również trybu jego pracy (okresowy vs ciągły).

Użycie enzymu natywnego jest rekomendowane w przypadku, gdy enzym przedstawia wysoką aktywność i ulega szybkiej dezaktywacji lub jest tani, lub zanieczyszczenie enzymem jest nieszkodliwe dla jakości produktu, lub gdy jego immobilizacja jest kosztowna i nie pozwala na jego regenerację, lub gdy enzym stosowany jest w „chemii małotonażowej”. W takich przypadkach zastosowanie reaktora okresowego (*ang. batch reactor*, BR) może okazać się dobrym wyborem.

Zastosowanie enzymów immobilizowanych jest bardziej korzystne, gdyż oferuje łatwe oddzielenie produktu, wzrost stabilności termicznej, chemicznej i operacyjnej, ochronę przed szkodliwym działaniem czynników chemicznych i mechanicznych oraz łatwiejszą kontrolę i sterowanie procesami. W tych przypadkach zaleca się stosowanie reaktorów rurowych ze stałym złożem biokatalizatora (*ang. fixed-bed reactor*, FXBR) pozwalających na przebieg procesu z założoną wydajnością przez kilkadziesiąt a nawet kilkaset godzin. Użycie immobilizowanych enzymów możliwe jest również w okresowych (BR) i ciągłych reaktorach zbiornikowych z idealnym mieszaniem (*ang. mechanically agitated continuous reactor*, MACR). Jednak procesy biotransformacji prowadzone w MACR charakteryzują się mniejszą szybkością reakcji oraz szybszym spadkiem aktywności biokatalizatora powodowanym naprężeniami ścinającymi powstającymi przy intensywnym mieszaniu.¹ Mechaniczna dezintegracja biokatalizatora zauważalna jest również w BR, w których biokatalizator może być stosowany wielokrotnie do osiągnięcia stanu odpowiadającego najniższej, dopuszczalnej aktywności katalitycznej.

¹ G. Maria, M. Crisan, Evaluation of optimal operation alternatives of reactors used for d-glucose oxidation in a bi-enzymatic system with a complex deactivation kinetics, *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, **10**, 1 (2015) 22-44. <http://dx.doi.org/10.1002/apj.1825>

Wspomniane reguły stosowane są w większości procesach biotransformacji, w szczególności w procesie HPD przez katalazę (CAT), znajdującym zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu. Uzasadnia to w pełni podjęcie prac teoretycznych i modelowych zmierzających w kierunku doboru warunków operacyjnych zapewniających maksymalny stopień przemiany nadtlenu wodoru (*ang. hydrogen peroxide*, HP) w obecności katalazy w warunkach industrialnych występujących w zbiornikowym reaktorze okresowym, w przypadku natywnej formy enzymu, oraz w ciągłym reaktorze rurowym, w przypadku enzymu immobilizowanego. W analizie wykorzystano parametry kinetyczne i transportu masy wyznaczone w procesie HPD przez katalazę *Saccharomyces cerevisiae* (CSC) oraz katalazę o komercyjnej nazwie *Terminox Ultra* (TUCat) produkowanej przez Novozymes (Bagsvaerd, Dania) z *Aspergillus niger* oraz termofilnych grzybów *Scytalidium thermophilum*.¹ Zastosowanie katalazy różnego pochodzenia – odpowiednio mikrobiologicznego i grzybowego – wynika z różnorodności kinetycznych parametrów dla reakcji i dezaktywacji enzymu mających znaczący wpływ na warunki temperaturowe oraz osiągnięte profile stężenia substratu i aktywności biokatalizatora.

Realizacja problematyki ujętej w sformułowanym tytule osiągnięcia naukowego uwzględniała **(1) analizę reaktora okresowego** z:

- opracowaniem procedury optymalizacyjnej opartej na klasycznej metodzie rachunku wariacyjnego z analitycznym rozwiązaniem *zagadnienia Lagrange’a* oraz *równania Eulera-Lagrange’a* stanowiącego warunek konieczny istnienia minimum funkcjonału wzdłuż trajektorii czaso-optymalnej [**H1, H2**];
- doбором warunków temperaturowych uwzględniającym przebieg procesu HPD w warunkach izotermicznych oraz przy optymalnym sterowaniu temperaturą (z uwzględnieniem ograniczeń temperaturowych) wraz z analizą prognozującą zmiany stężenia nadtlenu wodoru i aktywności biokatalizatora w czasie, przy czym analizie poddano proces prowadzony w obecności enzymu natywnego [**H3, H9, H12, H17, H19**] oraz komórek drobnoustrojów wykazujących aktywność katalazy [**H5, H11, H16**];
- matematyczną oceną, która w prosty sposób uzasadnia (lub nie) przebieg procesu przy czaso-optymalnym sterowaniu temperaturą [**H4, H6, H15, H22**]

¹ N. Lončar, M.W. Fraaije, Catalases as biocatalysts in technical applications: current state and perspectives, *Applied Microbiology and Biotechnology*, **99**, 8 (2015) 3351-3357. <http://dx.doi.org/10.1007/s00253-015-6512-6>

oraz **(2) analizę reaktora ze złożem stałym do rozkładu nadtlenu wodoru** uwzględniając:

- inżynierskie podejście do problemu zewnętrznego transportu masy w procesie rozkładu nadtlenu wodoru przez katalazę *Terminox Ultra* immobilizowaną na nieporowatych kulkach szklanych oraz skorelowanie danych eksperymentalnych z modelem teoretycznym **[H7, H20, H21, H23]**;

- badanie hydrodynamiki bioreaktora, stosując analizę rozkładu czasu przebywania, wyrażonej wartością liczby Pecleta wzdłużnej dyspersji masy jako funkcji liczby Reynoldsa **[H8]**;

- symulację i analizę pozwalającą przewidzieć rozkład stężenia nadtlenu wodoru i aktywności immobilizowanej katalazy *Terminox Ultra* w złożu stosując dyspersyjny model reaktora rurowego oraz model z przepływem tłokowym uwzględniając przy tym model zewnętrznego transportu masy **[H8, H21, H24, H25]**;

- wyznaczenie optymalnej temperatury strumienia zasilającego zapewniającej maksymalny stopień przemiany nadtlenu wodoru na wylocie z reaktora uwzględniając przy tym dolne i górne ograniczenie temperaturowe **[H8, H25]**.

W realizacji powyższych zadań wykorzystano zależności opisujące szybkości reakcji¹ i dezaktywacji enzymu^{2,3,4,5,6} o postaci równania Michaelisa-Menten ze zróżnicowanymi wartościami stałych Michaelisa.⁷ Należy zaznaczyć, że w praktyce przemysłowej rozkład pozostałości HP przebiega w zakresie niskich jego stężeń, tj. poniżej 0,02 kmol·m⁻³. Zatem zależności kinetyczne opisujące szybkości reakcji i dezaktywacji biokatalizatora upraszczają się

¹ Y. Ogura, Catalase activity at high concentration of hydrogen peroxide, *Archives of Biochemistry and Biophysics*, **57**, 2 (1955) 288-300. [https://doi.org/10.1016/0003-9861\(55\)90291-5](https://doi.org/10.1016/0003-9861(55)90291-5)

² D.D. Do, R.H. Weiland, Consistency between rate expressions for enzyme reactions and deactivation, *Biotechnology and Bioengineering*, **22**, 5 (1980) 1087-1093. <http://dx.doi.org/10.1002/bit.260220515>

³ P. George, Reaction between catalase and hydrogen peroxide, *Nature*, **160**, 4054 (1947) 41-43. <http://dx.doi.org/10.1038/160041a0>

⁴ P. Jones, A. Suggett, The catalase-hydrogen peroxide system. Kinetics of catalytic action at high substrate concentrations, *Biochemical Journal*, **110**, 0 (1968) 617-620.

⁵ P.T. Vasudevan, R.H. Weiland, Deactivation of catalase by hydrogen peroxide, *Biotechnology and Bioengineering*, **36**, 8 (1990) 783-789. <http://dx.doi.org/10.1002/bit.260360805>

⁶ P.T. Vasudevan, R.H. Weiland, Immobilized catalase: Deactivation and reactor stability, *Biotechnology and Bioengineering*, **41**, 2 (1993) 231-236. <http://dx.doi.org/10.1002/bit.260410209>

⁷ O.M. Lardinois, M.M. Mestdagh, P.G. Rouxhet, Reversible inhibition and irreversible inactivation of catalase in presence of hydrogen peroxide, *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Protein Structure and Molecular Enzymology*, **1295**, 2 (1996) 222-238. [http://dx.doi.org/10.1016/0167-4838\(96\)00043-X](http://dx.doi.org/10.1016/0167-4838(96)00043-X)

do równań kinetycznych I rzędu. Taka postać równania kinetycznego dla reakcji HPD była stosowana wielokrotnie.^{1,2,3}

II.4.2. Okresowy rozkład nadtlenu wodoru przez katalazę

Temperatura jest najważniejszą zmienną decyzyjną w reaktorze okresowym. Ma decydujący wpływ na szybkość dezaktywacji enzymu i w konsekwencji na jego stabilność. W zakresie umiarkowanych temperatur szybkość dezaktywacji nie jest znacząca, natomiast szybkość reakcji wzrasta, gdy temperatura rośnie. W wyższych temperaturach stężenie aktywnego enzymu maleje jako wynik wzrostu szybkości dezaktywacji, która staje się dominującą. W konsekwencji szybkość reakcji maleje. Zatem optymalizacja warunków temperaturowych w BR nie jest łatwym zadaniem i ma na celu znalezienie kompromisu pomiędzy szybkością reakcji i dezaktywacji enzymu.

W warunkach przemysłowych proces HPD przez katalazę przebiega zazwyczaj w warunkach izotermicznych (najprostszych w realizacji warunkach temperaturowych) w temperaturze powyżej 323K⁴, chociaż optymalna aktywność CAT, podobnie jak większości enzymów, osiągana jest w zakresie umiarkowanych temperatur (293K – 323K).⁵

Aby zweryfikować powyższe stwierdzenie podjąłem prace mające na celu przeprowadzenie analizy modelowej określającej dobór warunków temperaturowych, które dla danych wartości początkowych stężenia HP i aktywności CAT oraz zadanych wartości końcowych tych zmiennych stanu minimalizują czas przebiegu procesu. Ze względu na operacyjną stabilność CAT uwzględniłem przy tym ograniczenia temperaturowe dolne i górne. W związku z tym, dla okresowego procesu HPD, przeanalizowałem jego przebieg w warunkach izotermicznych (*ang. isothermal conditions*, IC) oraz przy optymalnym sterowaniu temperaturą (*ang. optimal temperature control*, OTC).

¹ M. Ghadermarzi, A.A. Moosavi-Movahedi, Determination of the Kinetic Parameters for the "Suicide Substrate" Inactivation of Bovine Liver Catalase by Hydrogen Peroxide, *Journal of Enzyme Inhibition*, **10**, 3 (1996) 167-175. <http://dx.doi.org/10.3109/14756369609030310>

² M. Ghadermarzi, A.A. Moosavi-Movahedi, The effects of temperature and pH on the kinetics of reactions between catalase and its suicide substrate hydrogen peroxide, *Italian Journal of Biochemistry*, **46**, (1997) 197-205.

³ L. Tarhan, A. Telefoncu, Characterization of immobilized glucose oxidase—catalase and their deactivation in a fluid-bed reactor, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, **26**, 1 (1990) 45-57. <http://dx.doi.org/10.1007/BF02798392>

⁴ F. Horst, E.H. Rueda, M.L. Ferreira, Activity of magnetite-immobilized catalase in hydrogen peroxide decomposition, *Enzyme and Microbial Technology*, **38**, 7 (2006) 1005-1012. <http://dx.doi.org/10.1016/j.enzmictec.2005.08.035>

⁵ J. Miłek, Studying and modeling of deactivation of catalase, Ph.D. Thesis, in, West Pomeranian University of Technology, Szczecin, 2011.

Opis metody obliczeniowej opartej na klasycznym rachunku wariacyjnym. W celu weryfikacji postawionego celu wyznaczyłem analityczne rozwiązanie modelu matematycznego procesu HPD przebiegającego w IC oraz przy OTC. W rozwiązywaniu zagadnienia czaso-optimalnego wykorzystałem klasyczną metodę rachunku wariacyjnego (*ang. classical method of variational calculus*, CMVC) rozwiązując problem optymalizacyjny w postaci *zadania Lagrange’a* [H3]. Zgodnie z nim sformułowałem funkcję jakości optymalnej jako specjalny przypadek funkcjonału Bolzy i na jego podstawie – po wprowadzeniu mnożników Lagrange’a jako funkcji zmiennej niezależnej (czasu) – zmodyfikowany wskaźnik jakości uwzględniający istniejące ograniczenia równościowe. Zastosowanie równania Eulera-Lagrange’a względem sformułowanej funkcji celu prowadzi wprost do zależności opisującej poszukiwane sterowanie czaso-optimalne. Wykazano przy tym, że opracowany algorytm oparty na CMVC w postaci *zadania Lagrange’a* prowadzi do równań zasady maksimum Pontriagina [H3].

Przedstawione podejście wariacyjne może być wykorzystane w inżynierii (bio)reaktorowej w odniesieniu do problemów optymalizacji o dowolnej postaci równań stanu. Jednak w przypadku, gdy równania stanu mają strukturę rozdzielną względem zmiennej decyzyjnej i opisane są za pomocą dwóch zmiennych stanu możliwe jest zastosowanie podejścia wariacyjnego z analitycznym rozwiązaniem równania Eulera-Lagrange’a [H1]. W tym celu sformułowałem funkcję celu zależną od zmiennych stanu (stężenie HP i aktywność CAT) i pochodnej aktywności CAT względem stężenia HP, eliminując uprzednio zmienną decyzyjną. Zastosowanie równania Eulera-Lagrange’a będącego warunkiem koniecznym istnienia ekstremum sformułowanego funkcjonału prowadzi do równania różniczkowego rzędu drugiego. Równanie to rozwiązałem metodą przewidywań przyrównując jednocześnie do zera współczynnik przy kwadracie pierwszej pochodnej aktywności enzymu względem stężenia substratu. W celu weryfikacji opracowanej metody zastosowałem ją do rozwiązania problemu podjętego przez Lopesa i Malcatę uzyskując w pełni analityczne jego rozwiązanie [H2].

Przedstawiona metoda analityczna prowadzi do uzyskania stacjonarnie optymalnego sterowania temperaturą (SOTC). W rzeczywistości jednak, dla większości procesów konieczne jest uwzględnienie dolnego i górnego ograniczenia temperaturowego, poniżej i powyżej których odpowiednio profil temperatury nie powinien przebiegać. Wiadomo, że w przypadku pojedynczej reakcji enzymatycznej z dezaktywacją biokatalizatora optymalny profil temperatury rozpoczyna się zazwyczaj odcinkiem izotermicznym na poziomie dolnej temperatury dopuszczalnej, przebiega wzdłuż odcinka stacjonarnego i kończy się odcinkiem

izotermicznym na poziomie górnej temperatury dopuszczalnej rekompensującej spadek katalitycznej aktywności enzymu. W takim przypadku najistotniejszym zadaniem podczas konstrukcji optymalnego profilu temperatury jest wyznaczenie wartości stężenia HP, aktywności CAT i czasu, po osiągnięciu których dolny odcinek izotermiczny (jeżeli jest aktywny) przechodzi w odcinek stacjonarny i dalej odcinek stacjonarny przechodzi w odcinek izotermiczny przebiegający wzdłuż górnej temperatury dopuszczalnej. W związku z tym zaproponowałem analityczną procedurę pozwalającą wyznaczyć współrzędne wspomnianych punktów przecięcia [H3]. W tym celu równanie opisujące SOTC odniosłem do punktów przecięcia profilu stacjonarnego z górnym i dolnym ograniczeniem temperaturowym, a następnie odjąłem stronami uzyskane równania. Ponadto, z równań modelu odniesionych do izotermicznych części optymalnego profilu temperatury i przebiegających wzdłuż dolnego i górnego ograniczenia temperaturowego wyznaczyłem zależności aktywności enzymu od stężenia substratu. W efekcie uzyskałem układ trzech równań, których kombinacja prowadzi do funkcji dwóch zmiennych, tj. funkcji stężeń HP odpowiadających dolnemu i górnemu punktowi przecięcia, której minimum określa poszukiwane wartości wspomnianych stężeń. Mając dane współrzędne punktów przełączenia oraz stosując zasadę optymalności Bellmana¹ określiłem zależności opisujące SOTC oraz profile stężenia HP i aktywności CAT jak również czasy przebiegu procesu wzdłuż każdego z odcinków optymalnego profilu temperatury. Zaprezentowana metoda ma duże znaczenie dla optymalizacji przebiegu procesów okresowych i stanowi znaczne udogodnienie sprzyjające uzyskiwaniu zależności analitycznych w problemach obliczeniowych inżynierii bioreaktorowej opartych na CMVC.

Analiza modelowa okresowego procesu HPD przebiegającego w obecności katalazy natywnej. Jak już wspomniałem, najważniejszą zmienną decyzyjną w BR jest temperatura. W związku z tym przeanalizowałem przebieg procesu w dwóch skrajnych warunkach temperaturowych, a mianowicie w warunkach izotermicznych (IC) jako najprostszych w realizacji warunków temperaturowych oraz przy optymalnym sterowaniu temperaturą (OTC). Analizując IC określiłem temperaturę procesu oraz czas jego przebiegu. Z kolei w odniesieniu do procesu przebiegającego przy optymalnym profilu temperatury problem sformułowałem jako czaso-optymalne *zagadnienie Lagrange’a* uzyskując jego rozwiązanie według metody opisanej powyżej (CMVC). W konsekwencji określiłem analityczne zależności opisujące SOTC i dalej profile zmian stężenia HP

¹ M. Sniedovich, A new look at Bellman's principle of optimality, *Journal of Optimization Theory and Applications*, 49, 1 (1986) 161-176. <http://dx.doi.org/10.1007/bf00939252>

i aktywności CAT w czasie wzdłuż każdego z odcinków optymalnego profilu temperatury [**H3**, **H9**, **H12**, **H17**]. Wyniki obliczeń wraz z ich wizualizacją przeprowadziłem dla zbioru parametrów kinetycznych odniesionych do CSC. Rozkład HP w obecności katalazy tego pochodzenia charakteryzuje się wysoką wartością ilorazu energii aktywacji dezaktywacji i reakcji równą $E=12$. W oparciu o czas połowicznego spadku aktywności enzymu analizę rozszerzono o wartości ilorazu (E) energii aktywacji zawartego w przedziale od 1.5 do 12. Takie wartości ilorazu energii aktywacji (E) odpowiadają większości procesom spotykanym w praktyce przemysłowej, w szczególności analizowanemu procesowi HPD prowadzonemu w obecności CAT innego pochodzenia aniżeli CSC. Chociaż stałe Michaelisa dla reakcji i dezaktywacji nie zmieniają znacząco swych wartości ze zmianą temperatury i zazwyczaj rozważane są jako stałe, obliczenia przeprowadzono zarówno z uwzględnieniem [**H9**] jak i bez uwzględnienia wpływu temperatury [**H3**, **H12**, **H17**] na ich wartości.

Wykazałem, że w procesie biotransformacji z równoległą dezaktywacją enzymu, najbardziej korzystne jest, by sterowanie czaso-optymalne rozpocząć prowadząc proces przy możliwie niskiej temperaturze. W takich warunkach temperaturowych faworyzowany jest przebieg reakcji enzymatycznej ze stopniem przemiany substratu wynoszącym około 60 % oraz spadkiem aktywności enzymu o około 25%. W dalszej części procesu czaso-optymalnego powinno się stosować stacjonarny, monotonicznie rosnący odcinek temperatury, wzdłuż którego następuje dalszy wzrost stopnia konwersji do wartości około 80% oraz spadek aktywności biokatalizatora o dalsze 30%. W końcowej fazie procesu wskazane jest utrzymanie możliwie najwyższej temperatury, która bardziej sprzyja spadkowi aktywności enzymu i gwarantuje osiągnięcie założonych wartości końcowych stężenia HP i aktywności CAT. Należy przy tym zaznaczyć, że im niższe wartości końcowe zmiennych stanu są osiągane tym gwałtowniejszy wzrost temperatury wykazuje stacjonarny odcinek optymalnego profilu temperatury. Przebieg procesu do wyższych (niższych) końcowych wartości aktywności CSC skraca (wydłuża) sumaryczny czas procesu, przy czym jego przebieg wzdłuż górnej temperatury dopuszczalnej ulega skróceniu (wydłużeniu), natomiast pozostałe odcinki optymalnego profilu temperatury stają się dłuższe (krótsze). Dodatkowo, wzrostowi stopnia przemiany towarzyszy wydłużenie wszystkich etapów procesu czaso-optymalnego i w konsekwencji całkowitego czasu procesu. Wiadomo przy tym, że zastosowanie większej ilości katalazy (przy ustalonym stężeniu HP) powoduje skrócenie czasu przebiegu procesu, ze względu na przebieg optymalnego profilu temperatury w zakresie wyższych jej wartości.

W konsekwencji, optymalny profil temperatury lub znacząca jego część przebiega wzdłuż odcinka izotermicznego na poziomie górnej temperatury dopuszczalnej.

Zastosowanie w procesie HPD bardziej stabilnej komercyjnej katalazy *Terminox Ultra* (stała szybkości dezaktywacji w temperaturze 303K wynosi 1.516×10^2 1/h, natomiast dla CSC wynosi 2.488×10^4 1/h), dla której iloraz energii aktywacji przyjmuje niższą wartość i równą $E=3.84$ powoduje skrócenie czasu przebiegu procesu oraz mniej gwałtowny wzrost temperatury wzdłuż stacjonarnej części optymalnego profilu temperatury ze względu na wolniejszą dezaktywację TUCat.

Przebieg HPD w obecności komórek drobnoustrojów. Stosując w okresowym procesie HPD komórki drobnoustrojów wykazujące aktywność CAT, przy formułowaniu modelu matematycznego należy uwzględnić zjawiska dyfuzyjne związane z transportem HP przez błonę komórkową. Należy przy tym wspomnieć, że sformułowany model matematyczny oraz jego rozwiązanie może być odniesione nie tylko do procesu HPD katalizowanego przez komórki drobnoustrojów *Saccharomyces cerevisiae* [H5, H11, H16], lecz również prowadzonego w obecności CAT poddanej enkapsulacji [H14].

Pomimo obniżonej selektywności takiej formy biokatalizatora enzym wykazuje zwiększoną stabilność (wolniejszą dezaktywację) powodowaną wpływem naturalnego środowiska wewnątrzkomórkowego.

Chociaż zastosowanie komórek drobnoustrojów dość znacznie komplikuje wywód matematyczny, dla sformułowanego *zagadnienia Lagrange’a* zależności opisujące SOTC wraz z profilami stężenia HP i aktywności CAT uzyskałem w postaci analitycznej [H5]. Taki sposób rozwiązania był możliwy jedynie dla całkowitych wartości ilorazu energii aktywacji E oraz dla przypadku, w którym energie aktywacji transportu przez błonę komórkową (E_P) oraz reakcji (E_R) są sobie równe, jednak właściwości sterowań optymalnych uzyskane w tym przypadku wykazują identyczne prawidłowości jak dla przypadku ogólnego [H11, H16]. Należy zaznaczyć, że konstrukcja optymalnego profilu temperatury przebiega w identyczny sposób jak w przypadku, gdy w biokatalizie stosuje się enzym natywny. Obecność błony komórkowej wyraziłem za pomocą współczynnika efektywności enzymu zawartego wewnątrz komórek (η_{eff}) oraz wspomnianej energii aktywacji przenikania przez błonę komórkową (E_P).

Przeprowadzona analiza modelowa pokazała, że zastosowanie w procesie HPD komórek drobnoustrojów powoduje spowolnienie szybkości reakcji i przesunięcie czaso-optymalnego profilu temperatury (temperatury procesu izotermicznego) ku wyższym jej wartościom. Są one

tym bardziej zauważalne im niższe są przenikalność błony komórkowej (niższy η_{eff}) oraz wartość ilorazu energii aktywacji dezaktywacji i reakcji (E). W konsekwencji, obserwuje się wydłużenie czasu przebiegu procesu, przy czym dolne ograniczenie temperaturowe staje się nieaktywne. Wobec tego, profil temperatury optymalnej rozpoczyna się zazwyczaj odcinkiem stacjonarnym, po którym następuje odcinek izotermiczny na poziomie górnego ograniczenia temperaturowego. Należy zauważyć, że **dla niskich przenikalności błony komórkowej optymalna polityka temperaturowa jest zazwyczaj stricte izotermiczna i powinna być realizowana przy maksymalnej temperaturze dopuszczalnej.**

Aby polepszyć wewnątrzkomórkową aktywność CAT do rozkładu HP można zastosować permeabilizację komórek drożdży *Saccharomyces cerevisiae*, stosując między innymi alkohole metylowy, etylowy lub propylowy, powodując wzrost przenikalności błony komórkowej [H10, H18]. W efekcie można uzyskać około 50-krotny wzrost katalitycznej aktywności komórek drożdży aniżeli w sytuacji, gdy komórki nie zostały poddane procesowi permeabilizacji. Zatem zastosowanie permeabilizowanych komórek może pokonać problemy związane z wydzielaniem CAT z komórek drożdży oraz jej oczyszczaniem jak również związane z rozwojem niskonakładowych technologii rozkładu HP.

Jak prowadzić proces rozkładu nadtlenu wodoru w obecności katalazy? Optymalne sterowanie temperaturą wyznaczone dla okresowego procesu HPD w obecności CAT, które przedstawiłem powyżej, spełnia jedynie kryteria techniczne i procesowe. Natomiast wiadomym jest, że aspekt ekonomiczny nie powinien być pomijany. Zatem, konieczne jest przeprowadzenie dodatkowej analizy, która w prosty i efektywny sposób uzasadni realizację optymalnego sterowania temperaturą w praktyce przemysłowej [H4, H6, H22]. Wspomniałem, że analizie poddałem dwa skrajne przypadki dotyczące warunków temperaturowych, a mianowicie stacjonarnie optymalne sterowanie temperaturą lub czaso-optymalne sterowanie temperaturą oraz warunki izotermiczne. Biorąc to pod uwagę, zaproponowałem prosty wskaźnik pozwalający odpowiedzieć na pytanie, jak bardzo można skrócić czas procesu HPD w obecności CAT, gdy zamiast warunków izotermicznych (IC) zastosuje się stacjonarnie optymalne (SOTC) lub optymalne sterowanie temperaturą (OTC). Wspomniany wskaźnik wyraziłem w postaci analitycznej zależności opisującej iloraz czasów trwania procesu w analizowanych warunkach temperaturowych. Taki prosty wskaźnik wykazuje duże znaczenie w praktyce przemysłowej, ponieważ uzasadnia (lub nie) zastosowanie czaso-optymalnego sterowania temperaturą. Im

krótszy jest czas przebiegu procesu, tym lepsze wskaźniki ekonomiczne są przewidywane. Ponadto zaproponowałem rozszerzenie analizy na przypadki bardziej skomplikowane proponując przy tym blokowy schemat obliczeń [H6] przydatny w sytuacji, gdy analityczne rozwiązanie problemu nie jest możliwe.

Wykazałem, że **przebieg procesów biotransformacji przy SOTC lub OTC może prowadzić do znaczącej redukcji czasu przebiegu procesu w porównaniu z procesem izotermicznym**. Ta redukcja czasu jest tym bardziej znacząca im wyższa jest wartość ilorazu energii aktywacji E oraz im niższe końcowe wartości stężenia substratu i aktywności enzymu są osiągnane. Na przykład dla końcowej aktywności CAT równej 50% aktywności początkowej analizowany wskaźnik przyjmuje wartości nieznacznie większe od jedności i wówczas zastosowanie zarówno SOTC [H4] jak i OTC [H6] nie jest uzasadnione z punktu widzenia czasu przebiegu procesu. Z kolei, prowadząc proces przy SOTC do osiągnięcia aktywności końcowej równej 10% aktywności początkowej przy wyższych wartościach ilorazu energii aktywacji czas przebiegu procesu można skrócić pięciokrotnie lub nawet więcej w porównaniu z jego przebiegiem w warunkach izotermicznych. Należy zaznaczyć, że zastosowanie SOTC w procesie biotransformacji z równoległą dezaktywacją enzymu jest bardziej korzystne aniżeli w procesie z dezaktywacją enzymu niezależną od stężenia substratu [H6].

Uwzględnienie w analizie aktywnych ograniczeń temperaturowych sprawia, że skrócenie czasu przebiegu procesu prowadzonego przy OTC może być mniej znaczące, aniżeli w procesie stacjonarnie optymalnym. Wartość tego odchylenia zależy od różnicy pomiędzy górnym i dolnym ograniczeniem temperaturowym lub – przy nieaktywnym dolnym ograniczeniu temperaturowym – pomiędzy wartością górnej temperatury dopuszczalnej i początkowej temperatury odcinka stacjonarnego. Im większe są wspomniane różnice tym korzyści wynikające z zastosowania OTC są bardziej znaczące (wyższa wartość ilorazu czasów przebiegu) i wzrastają wraz ze spadkiem końcowej aktywności CAT. Jednak jak wykazały obliczenia, nie zawsze iloraz czasów przebiegu procesu w warunkach temperaturowych poddanych analizie wzrasta wraz ze spadkiem końcowej aktywności enzymu. Przypadek taki występuje, gdy proces charakteryzuje się względnie niskim ilorazem energii aktywacji (E) i prowadzony jest do osiągnięcia niskich wartości aktywności enzymu. W takiej sytuacji wartość temperatury procesu izotermicznego – zapewniająca realizację procesu od stanu początkowego do zadanego stanu końcowego – przyjmuje wartości bliskie górnej temperaturze dopuszczalnej lub ją przekracza. Wtedy, OTC zawiera w swej strukturze

profil stacjonarny z odcinkiem izotermicznym na poziomie górnej temperatury dopuszczalnej lub tylko ten ostatni. W konsekwencji, gdy końcowa aktywność CAT maleje analizowany wskaźnik (iloraz czasów) wzrasta wzdłuż odcinka stacjonarnego po czym maleje dążąc do jedności lub jest równy jedności wzdłuż całego procesu optymalnego. Zatem wykazałem, że **w ustalonych warunkach operacyjnych istnieje ściśle określona końcowa aktywność enzymu, która zapewnia maksymalną wartość ocenianego wskaźnika lub jego wartość największą.**

Zastosowanie komórek drobnoustrojów zmniejsza wartość analizowanego wskaźnika (ilorazu czasów przebywania w analizowanych warunkach temperaturowych), ponieważ zmniejszająca się przenikalność błony komórkowej powoduje zmniejszenie różnicy pomiędzy początkową i końcową temperaturą profilu nieizotermicznego oraz sprawia, że warunki temperaturowe zbliżają się do izotermicznych. Zatem **przebieg HPD w obecności komórek drobnoustrojów, w szczególności komórek drożdży *Saccharomyces cerevisiae*, przy SOTC lub OTC jest mniej korzystny w porównaniu z procesem prowadzonym w IC.**

II.4.3. Ciągły rozkład nadtlenu wodoru w reaktorze rurowym ze stałym złożem katalazy *Terminox Ultra*

Katalaza o komercyjnej nazwie *Terminox Ultra* (TUCat) jest produkowana przez Novozymes z *Aspergillus niger* oraz termofilnych grzybów *Scytalidium thermophilum*.¹ Ten rodzaj katalazy jest skoncentrowaną brunatną cieczą przeznaczoną do rozcieńczenia. Jej użycie w przemyśle włókienniczym redukuje zużycie energii o około 48%, koszty czynników chemicznych o około 83%, zmniejszenie zużycia wody o około 50% i w końcu redukuje o około 33% czas przebiegu procesu w porównaniu z procesem prowadzonym bez użycia katalazy.² Wspomniałem, że w rurowych reaktorach ciągłych korzystnie jest stosować enzymy immobilizowane. Jednak bez względu, która metoda immobilizacji jest stosowana należy spodziewać się występowania oporów dyfuzyjnych zewnętrznych (*ang. external difussional resistances*, EDR) i/lub wewnętrznych (*ang. internal difussional resistances*, IDR).

¹ N. Lončar, M.W. Fraaije, Catalases as biocatalysts in technical applications: current state and perspectives, *Applied Microbiology and Biotechnology*, **99**, 8 (2015) 3351-3357. <http://dx.doi.org/10.1007/s00253-015-6512-6>

² A.M. Eberhardt, V. Pedroni, M. Volpe, M.L. Ferreira, Immobilization of catalase from *Aspergillus niger* on inorganic and biopolymeric supports for H₂O₂ decomposition, *Applied Catalysis B: Environmental*, **47**, 3 (2004) 153-163. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2003.08.007>

Wśród wielu nośników używanych do immobilizacji materiału biologicznego, w szczególności katalazy¹, bardzo często stosowanym jest żel alginianu wapnia (Ca-alginian). Fakt ten wynika z prostoty procedury immobilizacji, którą przeprowadza się w łagodnych warunkach. Stąd, nie można było pominąć prób immobilizacji TUCat przez pułapkowanie w żelu Ca-alginianu i dokonania oceny efektywności tego zabiegu. Przeprowadzone badania potwierdziły możliwość skutecznej immobilizacji TUCat w strukturze użytego żelu [H13], przy czym stabilność TUCat wzrastała ze wzrostem stężenia alginianu sodowego (Na-alginian). Z drugiej strony, im większe stężenie Na-alginianu tym bardziej znaczące opory dyfuzyjne pojawiają się podczas transportu HP wewnątrz struktury żelu Ca-alginianu obniżając tym samym aktywność TUCat. Te znaczące opory dyfuzyjne oraz względnie niska stabilność sprawiają, że biokatalizator wyprodukowany na bazie Na-alginianu nie znajduje szerokiego zastosowania w procesie ciągłego usuwania pozostałości nadtlenu wodoru, chociaż z powodzeniem może być wykorzystywany wielokrotnie w procesach okresowych.²

Zazwyczaj penetracja substratu do wnętrza struktury cząstki biokatalizatora jest etapem najwolniejszym. Stąd EDR są pomijane w porównaniu z IDR. Założenie to jest częste, lecz w wielu przypadkach nieuzasadnione.

Aby zweryfikować słuszność powyższego założenia w odniesieniu do procesu HPD przebiegającego w obecności immobilizowanej TUCat podjąłem prace mające na celu sformułowanie modelu zewnętrznego transportu masy (*ang. external mass transfer model*, EMTM) wraz z oceną uzasadniającą znaczenie EDR w „globalnym” transporcie masy z rdzenia płynu do powierzchni biokatalizatora (EDR) i dalej do centrów aktywnych enzymu immobilizowanego w wewnętrznej strukturze nośnika (IDR). Wobec powyższego konieczne było uzyskanie danych eksperymentalnych pozwalających na pełną weryfikację postawionej hipotezy. Pozyskanie takich danych nie jest możliwe dla biokatalizatora wyprodukowanego na bazie Na-alginianu, ponieważ w tym przypadku enzym pułapkowany jest w całej objętości peletki biokatalizatora, co pozwala określić jedynie sumaryczny opór dyfuzyjny związany z transportem masy z rdzenia płynu do wnętrza struktury wyprodukowanego biokatalizatora. Zatem, weryfikację eksperymentalną wraz z oceną oporów dyfuzyjnych przeprowadziłem dla biokatalizatora stanowiącego TUCat immobilizowaną na powierzchni nieporowatych kulek szklanych uzyskując w ten sposób zbiór niezbędnych danych

¹ A.G. Grigoros, Catalase immobilization—A review, *Biochemical Engineering Journal*, **117**, Part B, (2017) 1-20. <http://dx.doi.org/10.1016/j.bej.2016.10.021>

² J. Miłek, S. Kwiatkowska-Marks, M. Wójcik, Immobilization of catalase from *Aspergillus niger* in calcium alginate gel, *Chemik*, **65**, 4 (2011) 305-308.

eksperymentalnych, co opisałem poniżej. Należy wspomnieć, że czasy połowicznego spadku aktywności wolnej i immobilizowanej na powierzchni peletek TUCat w temperaturze 303K i przy pH=7 wynoszą odpowiednio około 612 h i 882 h.¹

Badania eksperymentalne – określenie modelu zewnętrznego transportu masy. Zbiór danych empirycznych stanowiły wartości stopnia przemiany uzyskane w reaktorze modelowym o średnicy 8×10^{-3} m ze stałym złożem komercyjnej katalazy *Terminox Ultra* immobilizowanej na powierzchni nieporowatych kulek szklanych o średnicy zawartej w przedziale od 4.8×10^{-4} m do 6.0×10^{-4} m (wartość przeciętna 5.05×10^{-4} m).

Eksperyment przeprowadziłem w dwóch etapach [**H7**, **H20**, **H21**]. W pierwszym etapie określiłem wartości stałych pozornych szybkości reakcji w oparciu o wartości stopnia przemiany wyznaczone dla próbek roztworu przepływającego z różnymi prędkościami przez złożo o różnej masie. Pomiary przeprowadzono w warunkach, dla których dezaktywacja TUCat może być pominięta a przepływ roztworu HP jest bliski tłokowemu.

W drugim etapie wyznaczyłem wartości wewnętrznych stałych szybkości reakcji i dezaktywacji enzymu w oparciu o wartości stopnia przemiany HP zmierzone w reaktorze modelowym. Te parametry kinetyczne immobilizowanej TUCat reprezentują jej właściwe zachowanie i odpowiadają warunkom w układzie wolnym od EDR. Takie warunki ustalono przez monitorowanie stężenia nadtlenu wodoru w strumieniu wylotowym przy różnych prędkościach przepływu oraz niezmiennym czasie przebywania. Gdy takie warunki zostały osiągnięte dokonałem pomiaru stopnia przemiany w funkcji czasu (wieku biokatalizatora) oraz współrzędnej osiowej. Realizacja tego była możliwa dzięki połączeniu trzech reaktorów i wypełnieniu każdego z nich biokatalizatorem o masie ustalonej wcześniej. Taki układ trzech reaktorów może być rozważany jako pojedynczy reaktor umożliwiający kontrolę stopnia przemiany HP jako funkcję dwóch wspomnianych zmiennych niezależnych. Pomiary przeprowadziłem przy natężeniach przepływu zawartych w zakresie od 3.33 do 250 ($\times 10^{-8}$ m³·s⁻¹) i w temperaturach od 278K do 323K, przy czym stężenie HP monitorowano spektrofotometrycznie. Górna wartość prędkości przepływu sprawia, że układ jest wolny od EDR.

¹ S.A. Costa, T. Tzanov, F. Carneiro, G.M. Gubitz, A. Cavaco-Paulo, Recycling of textile bleaching effluents for dyeing using immobilized catalase, *Biotechnol. Lett.*, **24**, 3 (2002) 173-176. <http://dx.doi.org/10.1023/a:1014136703369>

Aby uzyskać wartości wewnętrznych stałych szybkości reakcji i dezaktywacji, równanie uzyskane przez Altomare i in.¹ dopasowałem do danych eksperymentalnych, stosując MATLAB Optimization Toolbox (Mathworks Inc., Natick MA, USA) [H21]. Na podstawie tych wartości wyznaczyłem wartości energii aktywacji oraz współczynników częstości dla reakcji i dezaktywacji enzymu równe odpowiednio $12.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ i 48.0 s^{-1} oraz $49.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ i $2.77 \times 10^7 \text{ m}^3\cdot\text{kmol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$. Z kolei, dysponując ustalonymi wartościami stałych pozornych szybkości reakcji oraz wewnętrznych stałych szybkości reakcji w różnych temperaturach jest możliwe, by wyznaczyć wartości współczynników n i K w równaniu Chiltona i Colburna² pomijając przy tym metodę „prób i błędów” zazwyczaj stosowaną.

Według procedury zaproponowanej przeze mnie, użycie metody regresji liniowej wprost prowadzi do wartości poszukiwanych ocen n i K równych odpowiednio 0,632 i 0,972.

Sformułowany model zewnętrznego transportu masy (*ang. external mass transfer model*, EMTM) przewiduje wartości stałych pozornych szybkości reakcji z błędem względnym mniejszym od 3.6%. Ponadto, uzyskany EMTM poddałem weryfikacji dla cząstek biokatalizatora o średnicy dwukrotnie większej (dwukrotnie większa liczba Re). Na tej podstawie można stwierdzić, że model jest użyteczny dla $Re \leq 20$.

Dodatkowa analiza przeprowadzona przeze mnie wykazała [H23], że **w procesie HPD prowadzonym w obecności immobilizowanej TUCat opory dyfuzji zewnętrznej nie powinny być pomijane. W efekcie globalny współczynnik efektywności powinien być wprowadzony by wyrazić złożony efekt EDR i IDR i właściwie przewidywać rzeczywiste warunki panujące w FXBR.**

Na potrzeby prowadzonej analizy modelowej niezbędne było również określenie intensywności dyspersji wzdłużnej [H8]. Do tego celu wykorzystałem rurę szklaną opisaną powyżej ($0.36 \text{ m} \times 8 \times 10^{-3} \text{ m}$), wypełnioną nieporowatymi kulkami szklanymi używanymi jako nośnik podczas immobilizacji TUCat. Jako traser zastosowałem roztwór HP o stężeniu $7.8 \times 10^{-2} \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ stosując impulsową metodę wprowadzenia jego do układu. Odpowiedź (stężenie HP vs czas) na wylocie z reaktora monitorowana była spektrofotometrycznie. W rezultacie uzyskałem funkcję rozkładu czasu przebywania (*ang. residence time distribution*, RTD) cząstek HP, na podstawie której obliczyłem liczbę Pecleta wzdłużnej dyspersji masy. Opisany pomiar

¹ R.E. Altomare, J. Kohler, P.F. Greenfield, J.R. Kittrell, Deactivation of immobilized beef liver catalase by hydrogen peroxide, *Biotechnology and Bioengineering*, **16**, 12 (1974) 1659-1673. <http://dx.doi.org/10.1002/bit.260161208>

² T.H. Chilton, A.P. Colburn, Mass transfer (absorption) coefficients predictions from data on heat transfer and fluid friction, *Industrial and Engineering Chemistry*, **26**, (1934) 1183-1187.

przeprowadziłem w temperaturze 303 K przy przepływie roztworu HP przez reaktor z objętościowymi natężeniami przepływu stosowanymi podczas analizy nad EMTM. W konsekwencji, **zaproponowałem matematyczną korelację opisującą liczbę Pecleta jako funkcję liczby Reynoldsa (Pe vs Re)**. Uzyskaną zależność wykorzystałem w analizie modelowej.

Analiza modelowa przebiegu procesu HPD prowadzonego w reaktorze ze stałym złożem TUCat. Przebieg procesów enzymatycznych uzależniony jest od wielu parametrów, których identyfikacja jest trudna do przeprowadzenia a nawet niemożliwa. Zatem, aby sformułować i w konsekwencji rozwiązać model matematyczny reaktora do przebiegu procesu HPD ze stałym złożem immobilizowanej TUCat dokonałem założeń upraszczających i jednocześnie zapewniających ogólny charakter uzyskanych prawidłowości. Są one następujące: (1) cząstki biokatalizatora są sferyczne i jednolicie upakowane wewnątrz reaktora; (2) objętość i gęstość przepływającego roztworu jest niezmienna podczas przepływu; (3) proces jest kontrolowany oporami dyfuzyjnymi; (4) efektywny współczynnik dyfuzji jest stały i nie zależy od stężenia substratu; (5) temperatury strumienia zasilającego i peletki biokatalizatora są stałe; (6) gradienty stężenia i temperatury w kierunku promieniowym przepływającego roztworu HP są nieznaczące i mogą zostać pominięte.

W oparciu o przyjęte założenia, wartości parametrów kinetycznych oraz opracowany model zewnętrznego transportu masy przeprowadziłem analizę modelową ciągłego procesu HPD przebiegającego w obecności immobilizowanej TUCat [H8, H24, H25]. Do tego celu wykorzystałem solver *pdepe* służący do rozwiązywania początkowo-brzegowych zagadnień opisanych układem równań różniczkowych cząstkowych w środowisku MATLAB i wykorzystujący numeryczną metodę elementów skończonych. **Celem podjętych prac było przeprowadzenie symulacji oraz analiza wyników uzyskanych dla bioreaktora ze stałym złożem immobilizowanej TUCat pracującego w różnych warunkach operacyjnych, by efektywnie usuwać pozostałości nadtlenu wodoru ze ścieków przemysłowych. Rozważyłem przy tym wpływ EDR i IDR jak również ich złożonego efektu wyrażonego globalnym współczynnikiem efektywności.** Należy zaznaczyć, że dobór warunków operacyjnych zapewniających maksymalną produktywność bioreaktora nie jest zadaniem łatwym i często wymaga zapewnienia kompromisu pomiędzy sprzecznymi wskaźnikami. Praktycznie, takie warunki operacyjne można osiągnąć w dwojaki sposób, mianowicie sterując natężeniem przepływu strumienia zasilającego i/lub temperaturą roztworu nadtlenu wodoru przepływającego przez reaktor. Jednak, najprostszym sposobem realizacji takich warunków

operacyjnych jest dobór temperatury strumienia zasilającego, który przy stałym jego natężeniu przepływu zapewni maksymalną produktywność bioreaktora. W związku z tym pokazałem, że dla analizowanych wartości parametrów kinetycznych i transportu masy istnieje temperatura strumienia zasilającego (*ang. optimal feed temperature*, OFT) maksymalizująca przeciętny stopień przemiany HP na wylocie z reaktora i jest ona ściśle powiązana z natężeniem przepływu a tym samym współczynnikiem efektywności biokatalizatora [H8, H25]. Oznacza to, że OFT może występować jedynie dla określonego (przynajmniej jednego) natężenia strumienia zasilającego Q^* a tym samym określonej wartości współczynnika efektywności η_{eff}^* .

Dla natężeń strumienia zasilającego większych od Q^* ($Q > Q^*$) przeciętny stopień przemiany HP maleje ze wzrostem temperatury zasilania i wtedy OFT odpowiada dolnej temperaturze dopuszczalnej. W przeciwnym przypadku, dla natężeń strumienia zasilającego mniejszych aniżeli Q^* ($Q < Q^*$), przeciętny stopień przemiany HP wzrasta ze wzrostem temperatury zasilania i wówczas OFT jest równa górnej temperaturze dopuszczalnej. Zatem, **istnieje taka temperatura strumienia zasilającego (OFT), dla której przeciętny stopień przemiany HP na wylocie z reaktora jest maksymalny lub najwyższy. Wartość tej temperatury jest tym wyższa im bardziej znaczące są opory dyfuzyjne.** Procedurę optymalizacyjną przeprowadziłem stosując Optimisation Toolbox środowiska MATLAB z uwzględnieniem dolnego i górnego ograniczenia temperaturowego gwarantujących optymalną aktywność TUCat i ustalonych podczas analizy procesu okresowego.

Dodatkowa analiza poświęcona przewidywaniu rozkładów zmiennych stanu pokazała, że rozkład aktywności immobilizowanej TUCat jest odbiciem zmian stężenia HP z najwyższym jego stopniem przemiany uzyskiwanym podczas kontaktu roztworu ze świeżym biokatalizatorem [H24]. W konsekwencji, aktywność TUCat gwałtownie spada, przy czym im wyższe natężenie przepływu, tym szybciej zachodzi dezaktywacja biokatalizatora. I odwrotnie, im niższa aktywność TUCat, tym mniej nadtlenku wodoru ulega rozkładowi. Stąd, **najniższą aktywność osiąga biokatalizator na wlocie do reaktora, przy czym im krótszy „wiek biokatalizatora” oraz im niższe stężenie strumienia zasilającego, tym wyższy przeciętny stopień przemiany na wylocie z reaktora jest osiągany.** Dodatkowo, im niższe natężenie przepływu strumienia zasilającego, tym wyższe przeciętne wartości stopnia konwersji są uzyskiwane. Ta ostatnia prawidłowość uzasadnia, że **w procesie HPD przebiegającego w obecności dezaktywującej się TUCat, strategia operacyjna powinna być realizowana przez stopniowe obniżanie w czasie natężenia przepływu strumienia zasilającego.**

Bowiem, im wolniej przepływa strumień nadtlenu wodoru, tym bardziej znaczące EDR i w efekcie wolniejsza dezaktywacja TUCat są spodziewane. W konsekwencji wyższe przeciętne wartości stopnia przemiany na wylocie z reaktora oraz aktywności TUCat w złożu mogą być osiągnęte. Obrazują to rozkłady stężenia HP i aktywności TUCat przedstawione na Rys. II.1-II.2 zawartych w dalszej części. Ze względu na ich przejrzystość na wykresach nie przedstawiono wyników pierwszego kroku obliczeniowego. Wykresy te nie zostały zamieszczone w pracy omawiającej dobór optymalnej temperatury zasilania [H8].

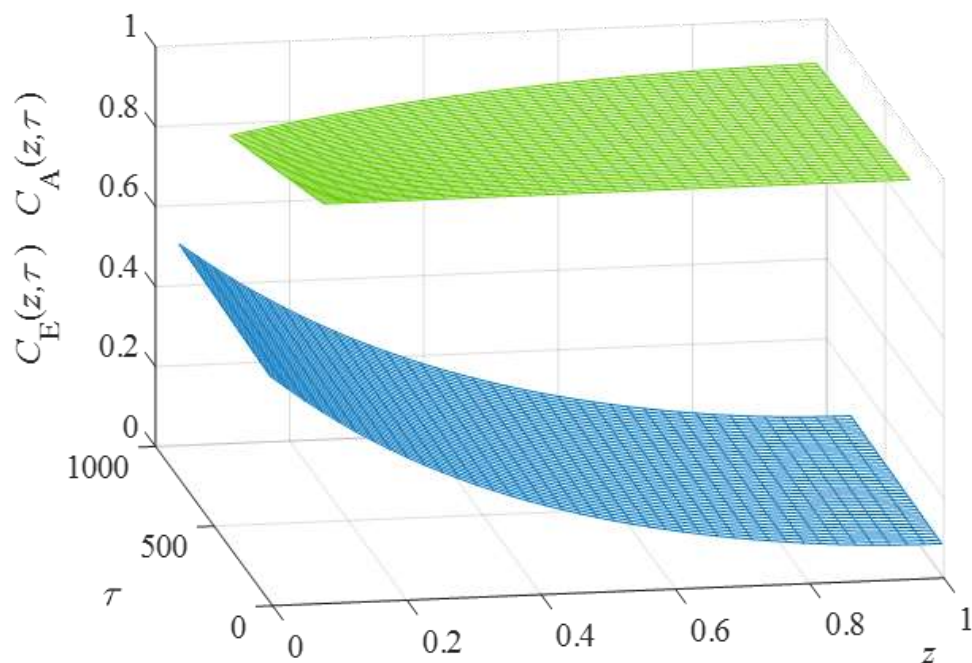
Prawidłowości uzyskane podczas analizy reaktora o modelu dyspersyjnym i zobrazowane na Rys. II.1-II.2 przenoszą się na proces przebiegający w reaktorze z idealnym przepływem tłokowym [H24, H25], przy czym zarówno stopień konwersji HP i w konsekwencji aktywność TUCat są o około 5% wyższe aniżeli przewidywane w reaktorze o modelu dyspersyjnym.

Uwzględnienie w modelu matematycznym bilansu cieplnego pozwoliło stwierdzić, że **ciepło reakcji wydzielające się podczas przebiegu procesu HPD prowadzonego przy niskich stężeniach HP wywołuje mało znaczący wzrost temperatury, co sprawia, że warunki temperaturowe panujące w bioreaktorze można uznać za izotermiczne**. Stwierdzenie to sformułowałem w oparciu o wyniki symulacji przeprowadzonej dla procesu adiabatycznego [H8]. Jednak dotyczy ono również, jak pokazała dokładniejsza analiza, procesu z zewnętrzną wymianą ciepła, który stanowi przypadek zazwyczaj spotykany. Wówczas warunki temperaturowe panujące w reaktorze ustala się poprzez odpowiedni dobór temperatury i/lub natężenia przepływu czynnika energetycznego przepływającego przez płaszcz grzejny.

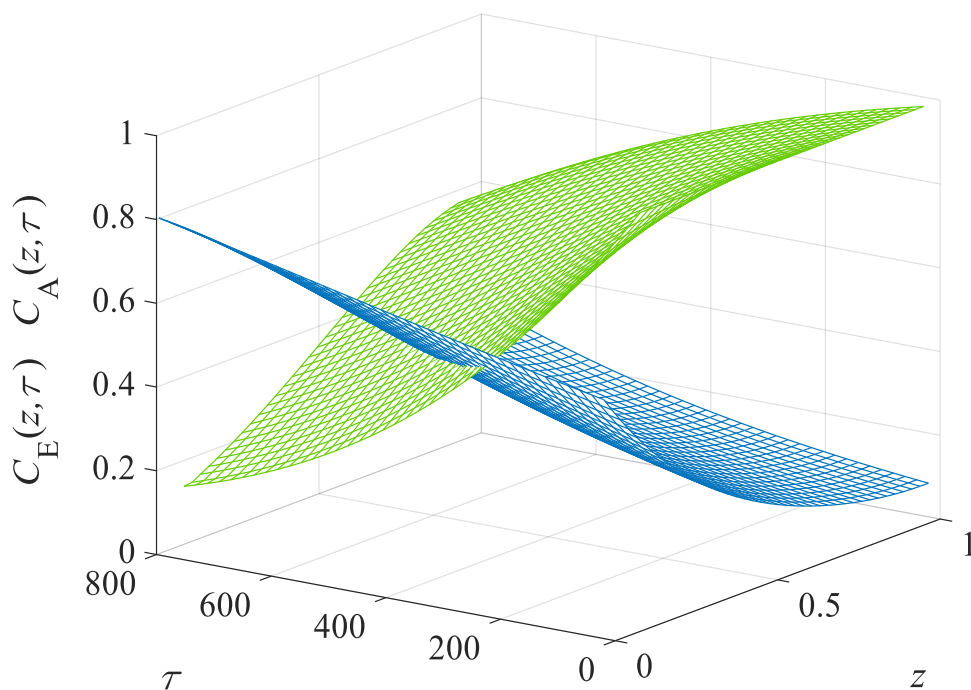
Pokazałem również, że rozkład temperatury w strumieniu przepływającym przez złożę jest niezależny od ciepła reakcji. Zatem prognozy teoretyczne (Rys. II.3) przeprowadzone dla procesu HPD z zewnętrzną wymianą ciepła pozwolą przewidzieć rozkład temperatury, gdy proces przebiega przy wyższych stężeniach HP, które mogą powodować wzrost temperatury od kilku do nawet kilkunastu stopni w porównaniu z temperaturą roztworu zasilającego.

Ogólnie, ze wzrostem stężenia HP szybszej dezaktywacji ulega enzym. W efekcie, najbardziej znaczący wzrost temperatury spodziewany jest w początkowej części reaktora, przy czym im wyższe stężenie HP w strumieniu zasilającym tym gwałtowniej wzrasta temperatura a jej maksimum występuje bliżej wlotu do reaktora. Dodatkowo, spadek natężenia strumienia zasilającego sprawia, że maksimum jest bardziej wyraźne.

A)

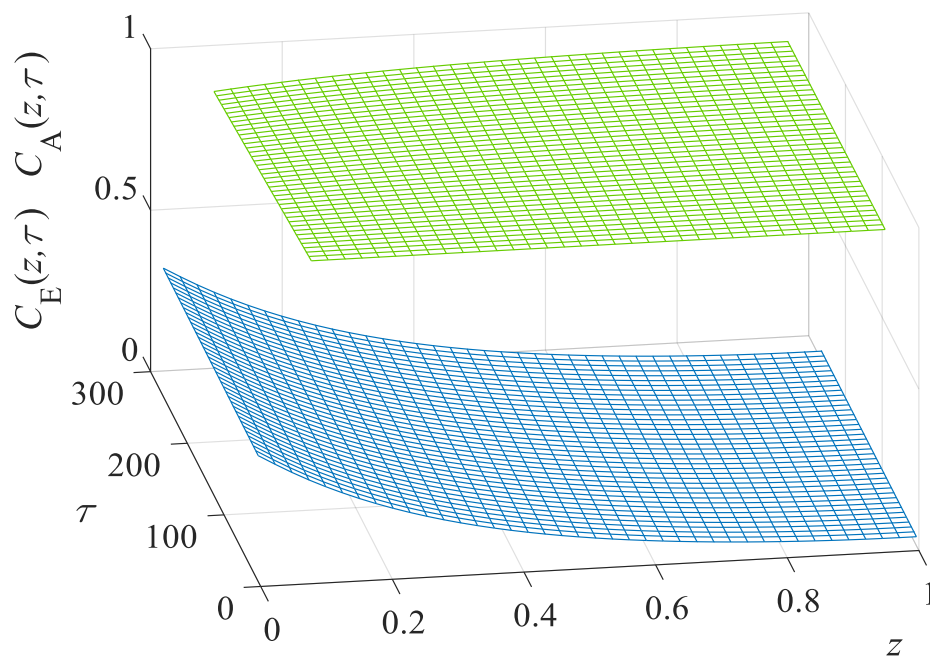


B)

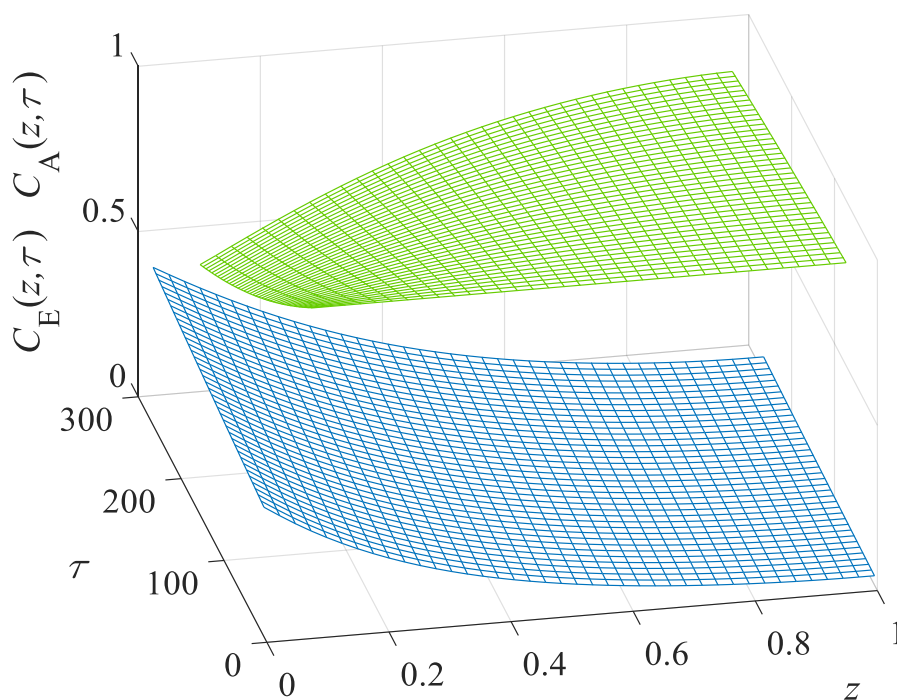


Rys. II.1. Przykładowe rozkłady stężenia HP $\bar{C}_A(z, \tau)$ (■) i aktywności enzymu $\bar{C}_E(z, \tau)$ (■) jako funkcje bezwymiarowej długości reaktora (z) i wieku biokatalizatora (τ) w procesie HPD kontrolowanym przez złożony wpływ EDR i IDR dla objętościowego natężenia przepływu $25 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ oraz stężenia strumienia zasilającego równych: **A)** $1 \times 10^{-3} \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$, **B)** $1 \times 10^{-2} \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$.

A)

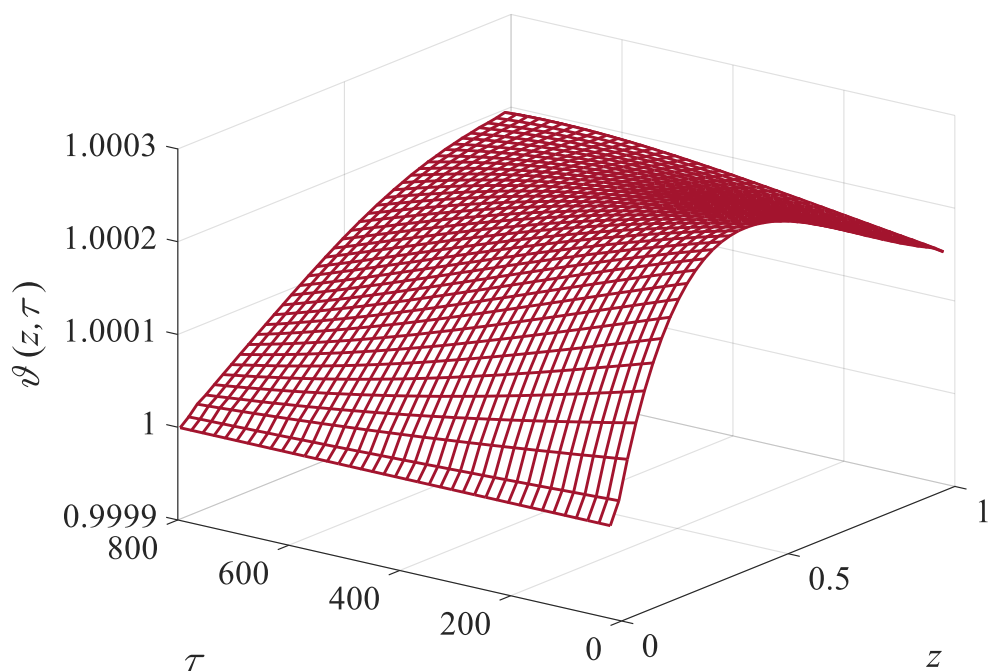


B)

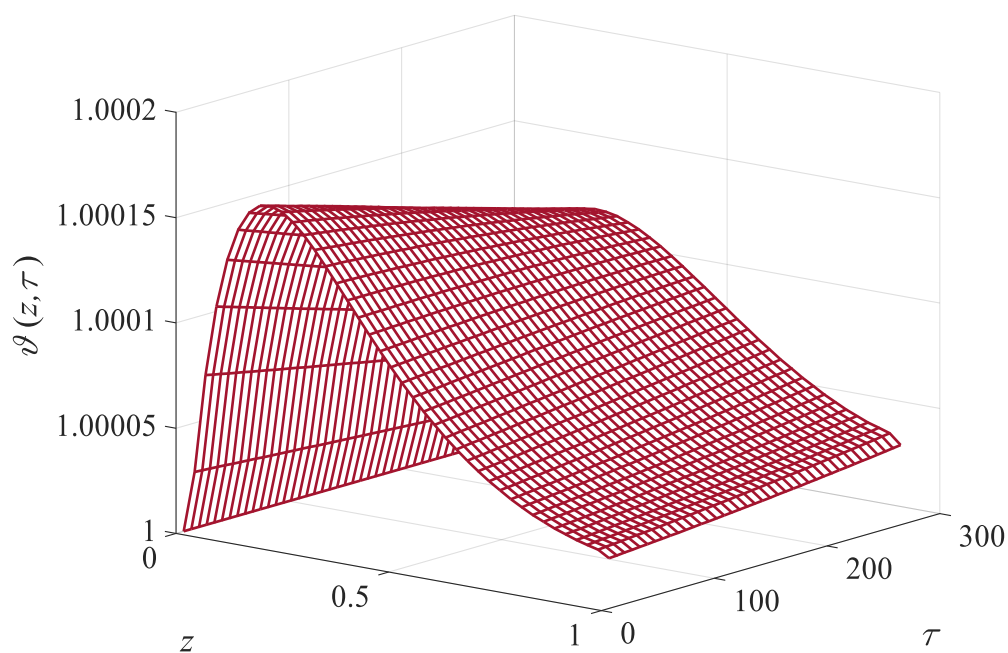


Rys. II.2. Przykładowe rozkłady stężenia HP $\bar{C}_A(z, \tau)$ (□) i aktywności enzymu $\bar{C}_E(z, \tau)$ (□) jako funkcje bezwymiarowej długości reaktora (z) i wieku biokatalizatora (τ) w procesie HPD kontrolowanym przez złożony wpływ EDR i IDR dla objętościowego natężenia przepływu $8,33 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ oraz stężeń strumienia zasilającego równych: **A)** $1 \times 10^{-3} \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$, **B)** $1 \times 10^{-2} \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$.

A)



B)



Rys. II.3. Przykładowy rozkład temperatury $\vartheta(z, \tau)$ jako funkcja bezwymiarowej długości reaktora (z) i wieku biokatalizatora (τ) w procesie HPD kontrolowanym przez złożony wpływ EDR i IDR dla stężenia strumienia zasilającego $1 \times 10^{-2} \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ oraz objętościowych natężeń przepływu równych: **A)** $25 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, **B)** $8,33 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

Opisane zmiany temperatury ujawniają się, gdy temperatura czynnika energetycznego jest równa temperaturze zasilania i są zgodne z ogólnymi prawidłowościami, jakie zauważa się podczas procesu biotransformacji z dezaktywacją biokatalizatora, w szczególności z dezaktywacją równoległą. Warto zaznaczyć, że temperatura roztworu HP przepływającego przez reaktor może maleć (wzrastać) wzdłuż długości reaktora, gdy temperatura strumienia zasilającego reaktor jest wyższa (niższa lub proces jest adiabatyczny) aniżeli temperatura czynnika energetycznego zasilającego płaszcz grzejny.

II.4.4. Podsumowanie i wnioski

Trudności występujące podczas projektowania reaktorów biochemicznych wskazują na wyraźną potrzebę zastosowania narzędzi numerycznych do wizualizacji, a w konsekwencji przewidywania warunków panujących w bioreaktorach i zapewniających pożądany przebieg procesów biotransformacji. Trudności te powodowane są zazwyczaj postępującą dezaktywacją biokatalizatora a czynniki wpływające na jej szybkość są jednocześnie decydującymi dla wyboru typu oraz trybu pracy bioreaktora. Istotne przy tym jest, aby w analizach prognostycznych i optymalizacyjnych posługiwać się parametrami kinetycznymi oraz transportu masy pochodzącymi z badań nad procesem poddanym rozważaniom. Zatem badania modelowe przeprowadzone i opisane przeze mnie w jednotematycznym cyklu publikacji stanowią doskonałą bazę niezbędną dla poprawnego doboru warunków procesowych w okresowym i/lub ciągłym procesie rozkładu pozostałości nadtlenu wodoru przez katalazę, co pozwala uniknąć nierzadko skomplikowanych testów eksperymentalnych poprzedzających przebieg procesu w warunkach industrialnych.

Najważniejsze osiągnięcia:

- (1) Zastosowanie klasycznej metody rachunku wariacyjnego z analitycznym rozwiązaniem równania Eulera-Lagrange'a w problemie optymalizacji okresowego procesu rozkładu nadtlenu wodoru.** Zastosowałem wariacyjne zagadnienie Lagrange'a w rozwiązaniu problemu optymalizacji dla okresowego procesu biotransformacji o dowolnej postaci równań opisujących szybkość reakcji i dezaktywacji enzymu. W przypadku, gdy model matematyczny stanowi układ równań o strukturze rozłącznej względem zmiennej sterującej (decyzyjnej) zaproponowałem procedurę obliczeniową z analitycznym rozwiązaniem równania Eulera-Lagrange'a,

stanowiącym warunek konieczny istnienia minimum (maksimum) funkcjonu wzdłuż trajektorii czaso-optimalnej. Umożliwiło to wyznaczenie czaso-optimalnego sterowania temperaturą w okresowym procesie rozkładu pozostałości nadtlenu wodoru przebiegającego w obecności katalazy natywnej.

- (2) Określenie struktury optimalnego profilu temperatury.** Aby prowadzić okresowy proces rozkładu nadtlenu wodoru efektywnie, określiłem strukturę czaso-optimalnego profilu temperatury, który początkowo powinien przebiegać izotermicznie wzdłuż dolnej temperatury dopuszczalnej, po czym następuje profil stacjonarny monotonicznie rosnący i dalej odcinek izotermiczny przebiegający wzdłuż górnego ograniczenia temperaturowego. Im niższa aktywność katalazy i wyższy stopień przemiany, tym dłuższy jest czas przebiegu procesu. Wydłuża się przy tym etap prowadzony wzdłuż górnego ograniczenia temperaturowego z jednoczesną redukcją czasu przebiegu procesu wzdłuż pozostałych odcinków optimalnego profilu temperatury.
- (3) Analiza modelowa rozkładu HP w obecności komórek drożdży z analitycznym rozwiązaniem czaso-optimalnego zagadnienia Lagrange'a.** Zastosowanie w okresowym procesie rozkładu nadtlenu wodoru komórek drożdży *Saccharomyces cerevisiae* wykazujących aktywność katalazy skutkuje spowolnieniem ogólnej szybkości procesu wywołanym transportem nadtlenu wodoru przez błonę komórkową. Zauważa się wówczas przesunięcie temperatury profilu optimalnego ku jej wyższym wartościom, w efekcie czego dolne ograniczenie temperaturowe staje się nieaktywne a początkowa temperatura stacjonarnie optimalnego profilu temperatury wzrasta. Są one tym bardziej znaczące im niższa jest przenikalność błony komórkowej (im niższy współczynnik efektywności). W efekcie obserwuje się wydłużenie czasu przebiegu procesu, natomiast optimalna polityka temperaturowa dąży do warunków ściśle izotermicznych.
- (4) Matematyczna ocena korzyści wynikających z zastosowania optimalnego sterowania temperaturą.** Zaproponowałem i przeprowadziłem prostą analizę, by ocenić czy zastosowanie czaso-optimalnego sterowania temperaturą jest uzasadnione z ekonomicznego punktu widzenia. W tym celu uzyskałem wyrażenie matematyczne opisujące iloraz czasów przebiegu procesu prowadzonego w warunkach izotermicznych (IC) oraz przy

optymalnym profilu temperatury (OTC). Im niższa jest końcowa aktywność CAT oraz im wyższy jest stopień przemiany HP, tym większe korzyści uzyskuje się, gdy zamiast warunków izotermicznych zastosuje się optymalne sterowanie temperaturą. Dodatkowo, przebieg HPD w obecności CAT o wyższej wartości ilorazu energii aktywacji dezaktywacji i reakcji sprawia, że zastosowanie OTC będzie bardziej korzystne.

Konieczność zastosowania ograniczeń temperaturowych sprawia, że zmniejszają się korzyści wynikające z zastosowania OTC. Są one tym niższe im mniejsza jest różnica pomiędzy górną i dolną temperaturą dopuszczalną. Wykazałem przy tym, że zawsze można wskazać pewną wartość górnego ograniczenia temperaturowego, że dla wartości ograniczeń wyższych aniżeli wskazana ze spadkiem aktywności katalazy zastosowanie OTC jest bardziej korzystne, podczas gdy dla górnych temperatur dopuszczalnych niższych od wskazanej prowadzenie procesu jest ekonomicznie nieuzasadnione i/lub proces przebiega w warunkach izotermicznych.

(5) Opracowanie modelu matematycznego zewnętrznego transportu masy. Wykazałem, że w procesie rozkładu nadtlenu wodoru przebiegającym w reaktorze rurowym ze stałym złożem immobilizowanej TUCat ogólna szybkość procesu – a tym samym uzyskiwany stopień przemiany – uzależnione są nie tylko od temperatury, lecz również od prędkości przepływu roztworu nadtlenu wodoru przez reaktor. Fakt ten ujawniły wartości stałej pozornej szybkości reakcji, której wartość rośnie wraz ze wzrostem obu zmiennych operacyjnych (natężenia przepływu i temperatury). Oznacza to, że ogólna szybkość procesu determinowana jest zarówno szybkością dyfuzji nadtlenu wodoru przez warstwę cieczy otaczającą peletkę biokatalizatora jak również szybkością rozkładu HP przez CAT. W efekcie wyznaczyłem model zewnętrznego transportu masy i udowodniłem, że w poddanym analizie procesie zewnętrzne opory dyfuzyjne nie powinny być pomijane przy przewidywaniu rzeczywistych warunków przebiegu procesu HPD w obecności immobilizowanej TUCat. W konsekwencji, by wyrazić złożony wpływ oporów dyfuzyjnych EDR i IDR należy wprowadzić globalny współczynnik efektywności.

(6) Określenie optymalnej temperatury roztworu zasilającego. Pokazałem, że w bioreaktorze ze stałym złożem TUCat, w którym przebiega proces rozkładu nadtlenu wodoru można wskazać takie natężenie strumienia zasilającego Q^* (odpowiadające współczynnikowi efektywności η_{eff}^*), że dla natężeń

przepływu większych od wskazanego ($Q > Q^*$) przeciętny stopień przemiany HP na wylocie z reaktora wzrasta ze wzrostem temperatury strumienia zasilającego, podczas gdy dla natężeń przepływu strumienia zasilającego mniejszych aniżeli wskazane ($Q < Q^*$) ze wzrostem temperatury strumienia zasilającego przeciętny stopień przemiany na wylocie z reaktora maleje. Zatem istnieje temperatura strumienia zasilającego – optymalna temperatura zasilania – dla której przeciętny stopień przemiany HP na wylocie z reaktora osiąga wartość maksymalną (dla $Q = Q^*$) lub jest najwyższy (dla $Q \neq Q^*$). Wartość tej temperatury jest tym wyższa, im bardziej znaczące są opory dyfuzyjne (im niższa jest wartość współczynnika efektywności), im niższe jest stężenie HP w strumieniu zasilającym oraz im wyższa jest aktywność CAT.

- (7) Przewidywanie rozkładów stężenia HP i aktywności T U C a t.** Najszybszy rozkład nadtlenu wodoru zauważa się podczas jego kontaktu ze świeżym biokatalizatorem, przy czym szybkość rozkładu maleje w miarę starzenia się biokatalizatora w reaktorze oraz wzrostem odległości od wlotu do reaktora. Znajduje to odbicie w rozkładzie aktywności biokatalizatora w złożu, która jest najniższa podczas przepływu roztworu nadtlenu wodoru o najwyższym stężeniu. Ponadto, im niższe jest natężenie przepływu strumienia zasilającego tym większe opory dyfuzyjne są generowane. W rezultacie, wolniej dezaktywuje się enzym (wyższa stabilność operacyjna) dając jednocześnie wyższe wartości przeciętnego stopnia przemiany na wylocie z bioreaktora, z najwyższymi jego wartościami w początkowej jego części. Zatem, przy niskich natężeniach przepływu strumienia zasilającego, po osiągnięciu założonego „wieku biokatalizatora” rekomenduje się wymianę biokatalizatora jedynie w początkowej części bioreaktora, podczas gdy przy szybszych przepływach roztworu nadtlenu wodoru przez reaktor zaleca się wymianę złoża biokatalizatora wzdłuż całej jego długości.
- (8) Przewidywanie rozkładu temperatury.** Pokazałem, że temperatura roztworu nadtlenu wodoru przepływającego przez złożę biokatalizatora może być malejącą funkcją wysokości złoża (gdy temperatura czynnika energetycznego jest niższa od temperatury strumienia zasilającego reaktor), rosnącą funkcją (gdy temperatura czynnika energetycznego jest wyższa od temperatury strumienia zasilającego reaktor lub gdy proces jest adiabatyczny) lub może osiągnąć wartość maksymalną (gdy temperatura czynnika energetycznego jest równa temperaturze strumienia zasilającego reaktor). Tej

maksymalnej wartości temperatury należy spodziewać się przy określonej wysokości złoża w ciągu całego czasu wykorzystania biokatalizatora, przy czym jej wartość jest tym wyższa im niższe jest natężenie przepływu strumienia zasilającego oraz im wyższe jest jego stężenie. Dodatkowo, ze wzrostem tego ostatniego maksimum temperatury ujawnia się bliżej wlotu do reaktora i przesuwa się w kierunku krótszych czasów wykorzystania biokatalizatora, w ciągu których spadek aktywności biokatalizatora zachodzi najszybciej i rekompensowany jest nagłym wzrostem temperatury. Teoretyczne prognozy rozkładu temperatury w roztworze HP przepływającym przez reaktor wykazały, że efekt cieplny występujący w procesie rozkładu nadtlenu wodoru przebiegającym w zakresie niskich stężeń wywołuje znikomo mały wzrost temperatury wzdłuż długości reaktora, co pozwala uznać warunki temperaturowe panujące w reaktorze jako izotermiczne.

Konkludując, **przeprowadzona analiza modelowa nie tylko dostarcza rozwiązań analitycznych i numerycznych, lecz również pozwala dokładnie zrozumieć inżynierski aspekt przebiegu procesu biotransformacji z równoległą dezaktywacją biokatalizatora. Ponadto, otrzymane wyniki mogą okazać się niezbędne przy powiększaniu skali bioreaktora do rozkładu nadtlenu wodoru w obecności katalazy bez uprzedniej oceny parametrów kinetycznych i procesowych wymaganych przy doborze warunków operacyjnych zapewniających maksymalną lub największą produktywność bioreaktora poddanego analizie.**

III. POZOSTAŁA DZIAŁALNOŚĆ NAUKOWO-BADAWCZA

III.1. Efekty pozostałej działalności naukowej

Publikacje, inne doniesienia naukowe i patenty niewchodzące w skład osiągnięcia naukowego. Poniżej zamieszczam wykaz prac opublikowanych przed i po uzyskaniu stopnia naukowego doktora, które nie są częścią dorobku stanowiącego osiągnięcie naukowe i wymienionego w punkcie II.2. Zamieszczam również szczegółowy spis prac, które ukazały się w materiałach pokonferencyjnych, a także przyznany patent.

Ozn.	Dane bibliometryczne wraz z udziałem własnym	IF	Punktacja MNiSW
Publikacje naukowe z Części A wykazu czasopism naukowych posiadających współczynnik wpływu <i>Impact Factor</i> (IF) znajdujące się w bazie <i>Journal Citation Reports</i> (JCR) ¹⁾			
P1	I. Grubecki (✉), M. Wójcik Comparison between isothermal and optimal temperature policy for batch reactor <i>Chemical Engineering Science</i> , 55 (2000) 5161-5163 http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2509(00)00134-2	1,053	9
<i>Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji pracy, sformułowaniu modelu matematycznego i jego analitycznym rozwiązaniu, wizualizacji i analizie uzyskanych wyników, napisaniu manuskryptu, wysłaniu pracy, korespondencji z edytorem jak również ustosunkowaniu się do uwag recenzentów wraz z przygotowaniem finalnej wersji manuskryptu.</i>			
Mój udział procentowy szacuję na 90%			
P2	S. Kwiatkowska (✉), M. Wójcik, I. Grubecki Wyznaczanie równowag sorpcyjnych dla sorpcji jonów Cu(II) przez granulki alginianowe <i>Inżynieria Chemiczna i Procesowa</i> , 22 , 3C (2001) 849-853	0,473	7
<i>Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na udziale w opracowaniu koncepcji pracy, napisaniu kodu w środowisku TURBO PASCAL, przeprowadzeniu obliczeń numerycznych, wizualizacji i analizie uzyskanych wyników.</i>			
Mój udział procentowy szacuję na 40 %			
P3	I. Grubecki (✉), M. Wójcik Comparative analysis of the temperature policy for the batch process with deactivating enzyme <i>Inżynieria Chemiczna i Procesowa</i> , 23 (2002) 447-459	0,051	7
<i>Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji pracy, sformułowaniu modelu matematycznego i jego analitycznym rozwiązaniu, opracowaniu procedury obliczeniowej wraz z napisaniem kodu w środowisku TURBO PASCAL, wizualizacji i analizie uzyskanych wyników, napisaniu manuskryptu, doborze cytowanej literatury, wysłaniu pracy, korespondencji z edytorem jak również ustosunkowaniu się do uwag recenzentów wraz z przygotowaniem finalnej wersji manuskryptu.</i>			
Mój udział procentowy szacuję na 90%			
P4	I. Grubecki (✉), M. Wójcik Optymalna i suboptymalna polityka temperaturowa dla reakcji prowadzonej w obecności komórek drobnoustrojów <i>Inżynieria Chemiczna i Procesowa</i> , 25 (2004) 895-900	0,337	7
<i>Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji pracy, sformułowaniu modelu matematycznego, opracowaniu procedury obliczeniowej wraz z napisaniem kodu w środowisku TURBO PASCAL, przeprowadzeniu obliczeń numerycznych, wizualizacji i analizie uzyskanych wyników, napisaniu manuskryptu,</i>			

¹⁾ Wszystkie publikacje z Części A Wykazu Czasopism Naukowych MNiSW zawarte w bazie JCR zostały opublikowane po uzyskaniu stopnia naukowego doktora.

doborze cytowanej literatury, wysłaniu pracy, korespondencji z edytorem jak również ustosunkowaniu się do uwag recenzentów wraz z przygotowaniem finalnej wersji manuskryptu.

Mój udział procentowy szacuję na 90%

P5 I. Grubecki (✉), M. Wójcik 0,594 15

Analysis of Temperature Policies for Batch Reactors with Concentration Independent Catalyst Deactivation

Journal of Chemical Engineering of Japan, **39**, 10 (2006) 1065-1068

<https://doi.org/10.1252/jcej.39.1065>

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji pracy, sformułowaniu modelu matematycznego i jego rozwiązaniu w oparciu o klasyczną metodę rachunku wariacyjnego, opracowaniu procedury obliczeniowej wraz z napisaniem kodu w środowisku MATLAB, wizualizacji i analizie uzyskanych wyników, napisaniu manuskryptu, doborze cytowanej literatury, wysłaniu pracy, korespondencji z edytorem jak również ustosunkowaniu się do uwag recenzentów wraz z przygotowaniem finalnej wersji manuskryptu.

Mój udział procentowy szacuję na 90%

P6 I. Grubecki (✉), M. Wójcik 1,889 24

Analytical determination of the optimal temperature profiles for the reaction occurring in the presence of microorganisms cells

Biochemical Engineering Journal, **39** (2008) 362-368

<http://dx.doi.org/10.1016/j.bej.2007.10.012>

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji pracy, przeprowadzeniu obliczeń analitycznych, opracowaniu procedury obliczeniowej wraz z napisaniem kodu w środowisku MATLAB, wizualizacji uzyskanych wyników oraz ich analizie, doborze cytowanej literatury, wysłaniu pracy, korespondencji z edytorem jak również ustosunkowaniu się do uwag recenzentów wraz z przygotowaniem finalnej wersji manuskryptu.

Mój udział procentowy szacuję na 90%

P7 I. Grubecki (✉), M. Wójcik 2,576 40

How much of enzyme can be saved in the process with the optimal temperature control?

Journal of Food Engineering, **116** (2013) 255-259.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2012.12.019>

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji pracy, sformułowaniu modelu matematycznego oraz jego rozwiązaniu w oparciu o klasyczną metodę rachunku wariacyjnego, opracowaniu procedury obliczeniowej wraz z napisaniem kodu w środowisku MATLAB, wizualizacji uzyskanych wyników oraz ich analizie, napisaniu manuskryptu, doborze cytowanej literatury, wysłaniu pracy, korespondencji z edytorem jak również ustosunkowaniu się do uwag recenzentów wraz z przygotowaniem finalnej wersji manuskryptu.

Mój udział procentowy szacuję na 90%

P8 I. Grubecki (✉), D. Politowska 0,644 15

Mathematical analysis of enzyme savings in the process operated in a batch bioreactor with the optimal temperature control under temperature constraints

Journal of Chemical Engineering of Japan, **47**, 3 (2014) 278-286.

<http://dx.doi.org/10.1252/jcej.13we161>

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji pracy, przeprowadzeniu obliczeń analitycznych, opracowaniu procedury obliczeniowej wraz z napisaniem kodu w środowisku MATLAB, wizualizacji uzyskanych wyników oraz ich analizie, napisaniu manuskryptu, doborze cytowanej literatury, wysłaniu pracy, korespondencji z edytorem jak również ustosunkowaniu się do uwag recenzentów wraz z przygotowaniem finalnej wersji manuskryptu.

Mój udział procentowy szacuję na 95%

- P9** I. Grubecki (✉) 1,997 35
 Airflow versus pressure drop for a mixture of bulk wood chips and bark
 at different moisture contents
Biosystems Engineering, **139** (2015) 100-110
<http://dx.doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2015.08.008>

Praca zawiera wprowadzenie teoretyczne do podjętego zagadnienia wraz z określonym celem pracy, opis metodyki badań eksperymentalnych, wyniki przeprowadzonych obliczeń analitycznych, opracowanie procedury obliczeniowej, napisaniu kodu w środowisku MATLAB, wizualizację i analizę uzyskanych wyników oraz wyciągnięte wnioski.

Mój udział procentowy szacuję na 100%

- P10** K. Mroczyńska, M. Kaczorowska, E. Kolehmainen, I. Grubecki, M. Pietrzak, B. Ośmiałowski (✉) 2,697 30
 Conformational equilibrium in supramolecular chemistry: Dibutyltriuret case
Beilstein Journal Organic Chemistry, **11** (2015) 2105-2116
<http://dx.doi.org/10.3762/bjoc.11.227>

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na dopasowaniu krzywej dose-response do danych eksperymentalnych wraz z opracowaniem kodu w środowisku MATLAB, przeprowadzeniu oceny statystycznej, ustosunkowaniu się do uwag recenzentów w odniesieniu do przeprowadzonych obliczeń.

Mój udział procentowy szacuję na 20%

Publikacje naukowe z Części B wykazu czasopism naukowych
 MNiSW nieposiadających współczynnika wpływu *Impact Factor*
 (IF)

Przed uzyskaniem stopnia naukowego

- P11** I. Grubecki (✉), M. Wójcik – 4
 Modelowanie bioreaktora do enzymatycznej hydrolizy stężonych roztworów
 sacharozy
Inżynieria i Aparatura Chemiczna, **32**, 3 (1993) 20-22

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na udziale w opracowaniu koncepcji pracy, sformułowaniu modelu matematycznego, opracowaniu procedury obliczeniowej wraz z napisaniem kodu w środowisku TURBO PASCAL, wizualizacji i analizie uzyskanych wyników, napisaniu manuskryptu, doborze cytowanej literatury, wystąpieniu pracy, korespondencji z edytorem jak również ustosunkowaniu się do uwag recenzentów wraz z przygotowaniem finalnej wersji manuskryptu.

Mój udział procentowy szacuję na 90%

- P12** I. Grubecki (✉), M. Wójcik – 4
 Kinetyka enzymatycznej hydrolizy sacharozy
Przemysł Fermentacyjny i Owocowo-Warzywny, **37**, 12 (1993) 16-18

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na udziale w opracowaniu koncepcji pracy, zaplanowaniu i przeprowadzeniu wszystkich pomiarów eksperymentalnych, wizualizacji i analizie uzyskanych wyników, napisaniu manuskryptu, doborze cytowanej literatury, wystąpieniu pracy, korespondencji z edytorem jak również ustosunkowaniu się do uwag recenzentów wraz z przygotowaniem finalnej wersji manuskryptu.

Mój udział procentowy szacuję na 90%

P13 I. Grubecki (✉), M. Wójcik

– 4

Modelowanie adiabatycznego bioreaktora ze złożem stałym

Inżynieria i Aparatura Chemiczna, **34**, 3 (1995) 19-23

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na udziale w opracowaniu koncepcji pracy, sformułowaniu modelu matematycznego, opracowaniu procedury obliczeniowej wraz z napisaniem kodu w środowisku TURBO PASCAL, przeprowadzeniu obliczeń, wizualizacji i analizie uzyskanych wyników, napisaniu manuskryptu, doborze cytowanej literatury, wysłaniu pracy, korespondencji z edytorem jak również ustosunkowaniu się do uwag recenzentów wraz z przygotowaniem finalnej wersji manuskryptu.

Mój udział procentowy szacuję na 90%

Po uzyskaniu stopnia naukowego

P14 S. Andrzejak, M. Wójcik, I. Grubecki (✉)

– 0,5

Badanie wpływu temperatury na stabilność lipazy

Zeszyty Naukowe Politechniki Łódzkiej, z. 26, No. 822 (1999) 185-190

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na współudziale w opracowaniu koncepcji pracy, przeprowadzeniu obliczeń analitycznych, opracowaniu procedury obliczeniowej wraz z napisaniem kodu w środowisku TURBO PASCAL, przeprowadzeniu obliczeń numerycznych, wizualizacji i analizie wyników pomiarów, napisaniu manuskryptu, doborze cytowanej literatury, wysłaniu pracy, korespondencji z edytorem jak również ustosunkowaniu się do uwag recenzentów wraz z przygotowaniem finalnej wersji manuskryptu.

Mój udział procentowy szacuję na 70%

P15 I. Grubecki (✉), M. Wójcik

– 0,5

Polityka temperaturowa procesów biotransformacji zachodzących w obecności komórek drobnoustrojów

Zeszyty Naukowe Politechniki Łódzkiej, z. 26, No. 822 (1999) 201-205.

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji pracy, przeprowadzeniu obliczeń analitycznych, opracowaniu procedury obliczeniowej oraz napisaniu kodu w środowisku TURBO PASCAL, przeprowadzeniu obliczeń, wizualizacji i analizie uzyskanych wyników, napisaniu manuskryptu, doborze cytowanej literatury, wysłaniu pracy, korespondencji z edytorem jak również ustosunkowaniu się do uwag recenzentów wraz z przygotowaniem finalnej wersji manuskryptu.

Mój udział procentowy szacuję na 90%

P16 I. Grubecki (✉), M. Wójcik

– 4

Ocena możliwości realizacji optymalnej polityki temperaturowej w praktyce przemysłowej dla prostej reakcji enzymatycznej – rozwiązanie suboptymalne

Inżynieria i Aparatura Chemiczna, **41**, 33 (2002) 14-18

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji pracy, opracowaniu procedury obliczeniowej wraz z napisaniem kodu w środowisku TURBO PASCAL, przeprowadzeniu obliczeń, wizualizacji i analizie uzyskanych wyników, napisaniu manuskryptu, doborze cytowanej literatury, wysłaniu pracy, korespondencji z edytorem jak również ustosunkowaniu się do uwag recenzentów wraz z przygotowaniem finalnej wersji manuskryptu.

Mój udział procentowy szacuję na 90%

P17 I. Grubecki, S. Kwiatkowska-Marks (✉), M. Wójcik

– 4

Badanie właściwości dyfuzyjnych skoncentrowanych żeli alginianowych

Inżynieria i Aparatura Chemiczna, **44**, 4s (2005) 25-26

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na udziale w opracowaniu koncepcji pracy, opracowaniu procedury obliczeniowej wraz z napisaniem kodu w środowisku TURBO PASCAL, przeprowadzeniu obliczeń numerycznych, wizualizacji i analizie uzyskanych wyników.

M ó j u d z i a ł p r o c e n t o w y s z a c u j ę n a 40%

P18 I. Grubecki, M. Wójcik (✉) – 4

Efektywność pułapkowania substancji wielkocząsteczkowych w żelu alginianu wapnia

Inżynieria i Aparatura Chemiczna, **44**, 4s (2005) 27-28

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na współudziale w opracowaniu koncepcji pracy, zaplanowaniu i przeprowadzeniu pomiarów eksperymentalnych, wizualizacji i analizie uzyskanych wyników, przygotowaniu finalnej wersji manuskryptu.

M ó j u d z i a ł p r o c e n t o w y s z a c u j ę n a 60%

P19 I. Grubecki (✉), M. Wójcik – 6

Analiza wpływu optymalnego sterowania temperaturą w reaktorze okresowym na stopień przemiany

Inżynieria i Aparatura Chemiczna, **49**, 6 (2010) 5-7

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji pracy, sformułowaniu modelu matematycznego i jego analitycznym rozwiązaniu, opracowaniu procedury obliczeniowej oraz napisaniu kodu w środowisku MATLAB, przeprowadzeniu obliczeń, wizualizacji i analizie uzyskanych wyników, napisaniu manuskryptu, doborze cytowanej literatury, wysłaniu pracy, korespondencji z edytorem jak również ustosunkowaniu się do uwag recenzentów wraz z przygotowaniem finalnej wersji manuskryptu.

M ó j u d z i a ł p r o c e n t o w y s z a c u j ę n a 80%

P20 I. Grubecki (✉), I. Trawczyńska – 5

Wpływ zawartości wilgoci na powierzchnię właściwą złoża biofiltracyjnego złożonego z nieregularnych cząstek drewna

Inżynieria i Aparatura Chemiczna, **53**, 4 (2014) 243-244

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji pracy, zaplanowaniu i wykonaniu wszystkich pomiarów, przeprowadzeniu analitycznych obliczeń matematycznych, opracowaniu procedury obliczeniowej wraz z napisaniem kodu w środowisku MATLAB, wizualizacji i analizie uzyskanych wyników, napisaniu manuskryptu, doborze cytowanej literatury, wysłaniu pracy, korespondencji z edytorem jak również ustosunkowaniu się do uwag recenzentów wraz z przygotowaniem finalnej wersji manuskryptu.

M ó j u d z i a ł p r o c e n t o w y s z a c u j ę n a 95%

P21 I. Grubecki (✉) – 7

Badania eksperymentalne spadku ciśnienia w złożu biofiltracyjnym

Inżynieria i Aparatura Chemiczna, **54**, 5 (2015) 241-242

Praca zawiera wprowadzenie teoretyczne do podjętego zagadnienia wraz z określonym celem pracy, opis metodyki pomiarów eksperymentalnych, wyniki przeprowadzonych obliczeń matematycznych, opracowanie procedury obliczeniowej wraz z napisaniem kodu w środowisku MATLAB, wizualizację i analizę uzyskanych wyników oraz wyciągnięte wnioski.

M ó j u d z i a ł p r o c e n t o w y s z a c u j ę n a 100%

P22 I. Grubecki (✉) – 7

Agregacja cząstek drewna w procesie biofiltracji pod wpływem wilgoci

Inżynieria i Aparatura Chemiczna, **55**, 3 (2016) 93-94

Praca zawiera wprowadzenie teoretyczne do podjętego zagadnienia wraz z określonym celem pracy, opis metodyki pomiarów eksperymentalnych, wyniki przeprowadzonych obliczeń analitycznych, opracowanie procedury obliczeniowej wraz z napisaniem kodu w środowisku MATLAB, wizualizację i analizę uzyskanych wyników oraz wyciągnięte wnioski.

Mój udział procentowy szacuję na 100%

P23 A. Zalewska (✉), I. Grubecki – 7

Powłoki lakierowe z farb wodorozcieńczalnych – Alternatywa na zmniejszenie emisji lotnych związków organicznych

Inżynieria i Aparatura Chemiczna, **56**, 4 (2017) 152-153

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na udziale w opracowaniu koncepcji pracy, opracowaniu procedury obliczeniowej wraz z napisaniem kodu w środowisku MATLAB, przeprowadzeniu obliczeń, wizualizacji i analizie wyników pomiarów, napisaniu manuskryptu, ustosunkowaniu się do uwag recenzentów wraz z przygotowaniem finalnej wersji manuskryptu.

Mój udział procentowy szacuję na 50%

P24 A. Zalewska (✉), I. Grubecki, J. Michałko – 7

Rozkład wymiarów cząstek wybranych emulsji w zależności od zawartości emulgatora

Inżynieria i Aparatura Chemiczna, **56**, 5 (2017) 184-185

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na udziale w opracowaniu koncepcji pracy, opracowaniu procedury obliczeniowej wraz z napisaniem kodu w środowisku MATLAB, przeprowadzeniu obliczeń, wizualizacji i analizie wyników pomiarów, napisaniu manuskryptu, ustosunkowaniu się do uwag recenzentów wraz z przygotowaniem finalnej wersji manuskryptu.

Mój udział procentowy szacuję na 40%

(✉) – autor korespondencyjny

Inne doniesienia naukowe

[K1] I. Grubecki, M. Wójcik, *Modelowanie bioreaktora do enzymatycznej hydrolizy stężonych roztworów sacharozy*. XIV Ogólnopolska Konferencja Naukowa Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Kraków, Wrzesień 1992 – poster

[K2] I. Grubecki, M. Wójcik, *Modelowanie bioreaktora do enzymatycznej hydrolizy stężonych roztworów sacharozy*. V Ogólnokrajowa Konferencja Naukowa „Postępy Inżynierii Bioreaktorowej”, Łódź-Pleszewo, Wrzesień, 1993 – poster

[K3] I. Grubecki, M. Wójcik, *Modelowanie adiabatycznego bioreaktora ze złożem stałym*. XV Ogólnopolska Konferencja Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Gdańsk-Sobieszewo, Września 1995 – poster

[K4] I. Grubecki, M. Wójcik, *Analiza polityki temperaturowej dla reakcji enzymatycznej przebiegającej w bioreaktorze okresowym*, XVI Ogólnopolska Konferencja Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Kraków-Muszyna, Wrzesień (1998) – referat

[K5] VII Ogólnokrajowa Konferencja Naukowa „Postępy Inżynierii Bioreaktorowej” wraz z Kongresem Biotechnologii, Wrocław, Wrzesień 1999

1) I. Grubecki, M. Wójcik, *Polityka temperaturowa procesów biotransformacji zachodzących w obecności komórek drobnoustrojów* – poster

2) S. Andrzejak, M. Wójcik, I. Grubecki, *Badanie wpływu temperatury na stabilność lipazy* – poster

- [K6] I. Grubecki, M. Wójcik, *Optimal temperature policy for a deactivating encapsulated enzyme in a batch reactor*, IX th International BRG Workshop on Bioencapsulation, Warsaw, May 2001 – **poster**
- [K7] XVII Ogólnopolska Konferencja Naukowa Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Wrocław-Polonica Zdrój, Wrzesień 2001
- 1) S. Kwiatkowska, M. Wójcik, I. Grubecki, *Wyznaczanie równowag sorpcyjnych dla sorpcji jonów Cu(II) przez granulki alginianowe* – **poster**
- 2) I. Grubecki, M. Wójcik, *Analityczne rozwiązanie równania Eulera-Lagrange'a w zadaniu optymalizacji dla bioreaktora okresowego z dezaktywacją niezależną od stężenia substratu* – **poster**
- [K8] I. Grubecki, M. Wójcik, *Optimal temperature policy for batch reactor in the presence of catalyst deactivation*, 15th International Congress of Chemical and Process Engineering CHISA, Praha, August 2002 – **poster**
- [K9] S. Bartoś, I. Grubecki, L. Kopiński, M. Wójcik.: *Influence of rotation on extrusion of alginate solution through a nozzle*, Proceedings of XI th International Workshop on Bioencapsulation, Strasbourg (France), May (2003) – **poster**
- [K10] I. Grubecki, M. Wójcik, *Entrapment efficiency of macromolecules in alginate gel*, Proceedings of COST 840 Workshop – Functional Microparticles for Neutraceuticals, Biotechnology and Agrochemical Applications, Thessaloniki (Greece) (2003) – **poster**
- [K11] I. Grubecki, M. Wójcik, *Dyfuzja poliwinylpirolidonu w żelu alginianu wapnia*, XII International Workshop on Bioencapsulation, Vitoria (Spain), September 2004 – **poster**
- [K12] I. Grubecki, M. Wójcik, *Optymalna i suboptymalna polityka temperaturowa dla reakcji prowadzonej w obecności komórek drobnoustrojów*, XVIII Ogólnopolska Konferencja Naukowa Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Gliwice-Szczyrk, Czerwiec 2004 – **poster**
- [K13] IX Ogólnokrajowa Konferencja Naukowa „Postępy Inżynierii Bioreaktorowej”, Łódź-Rzgów, Czerwiec 2005
- 1) I. Grubecki, M. Wójcik, *Badanie właściwości dyfuzyjnych skoncentrowanych żeli alginianowych* – **poster**
- 2) I. Grubecki, M. Wójcik, *Efektywność pułapkowania substancji wielkocząsteczkowych w żelu alginianu wapnia* – **poster**
- [K14] I. Grubecki, M. Wójcik, *Comparative analysis of the temperature policy for processes with a deactivating native enzyme*, 12th European Congress on Biotechnology, Copenhagen (Denmark), August 2005 – **poster**
- [K15] M. Badowska, J. Miłek, I. Grubecki, M. Wójcik, *A novel approach to entrapment in alginate – silicate sol – gel matrix*, XIV International Workshop on Bioencapsulation, Lausanne (Switzerland), October 2006 – **poster**
- [K16] J. Miłek, I. Grubecki, L. Kopiński, M. Wójcik, *Decomposition of hydrogen peroxide by immobilized catalase from ASPERGILLUS NIGER*, X Ukrainian-Polish Symposium on theoretical and experimental studies of interfacial phenomena and their technological applications, Lwów (Ukraine) (2006) – **poster**
- [K17] J. Miłek, I. Grubecki, M. Wójcik, *Applications of encapsulated catalase for hydrogen peroxide decomposition*, XV International Workshop on Bioencapsulation, Lizbona (Portugal) 2007 – **poster**
- [K18] I. Grubecki, M. Wójcik, *Analysis of the effect of optimum temperature control in bioreactor on conversion*, XIX Ogólnopolska Konferencja Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Rzeszów, Wrzesień 2007 – **referat**
- [K19] I. Grubecki, J. Miłek, M. Wójcik, *A novel approach to immobilization of whole microbial cells in alginate capsules*, COST 865 Workshop, Bioencapsulation Sciences to Applications, Lublana (Slovenia), April 2008 – **poster**
- [K20] I. Grubecki, *The optimal temperature profiles for the reactions with parallel deactivation of enzyme encapsulated inside microorganism cells*, 37th Conference of Slovak Society of Chemical Engineering, Tatranske Maltiare (Slovakia), May 2010 – **poster**

- [K21] XX Jubileuszowa Ogólnopolska Konferencja Naukowa Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Gdańsk, Wrzesień 2010
- 1) **I. Grubecki**, S. Kwiatkowska-Marks, *Optymalne sterowanie temperaturą w bioreaktorze okresowym z równoległą dezaktywacją enzymu* – **poster**
 - 2) I. Olczak, **I. Grubecki**, M. Wójcik, *Optymalizacja permeabilizacji komórek drożdży *Saccharomyces cerevisiae* metanolem* – **poster**
- [K22] **I. Grubecki**, M. Wójcik, *How much of enzyme can be saved in the process with the optimal temperature control?* International Conference on Materials and Technologies for Green Chemistry, Tallinn (Estonia), September 2011 – **poster**
- [K23] XI Ogólnopolska Konferencja Naukowa „Postępy Inżynierii Bioreaktorowej”, Łódź-Aleksandrów Łódzki, Wrzesień 2012
- 1) **I. Grubecki**, M. Wójcik, *Optymalne sterowanie temperaturą w procesie rozkładu nadtlenu wodoru przez katalazę *Aspergillus niger** – **referat**
 - 2) M. Wójcik, **I. Grubecki**, *Ocena efektywności pułapkowania katalazy Terminox Ultra w żelu alginianu wapnia* – **poster**
- [K24] D. Politowska, **I. Grubecki**, M. Wójcik, I. Trawczyńska, *Immobilization of catalase in TEOS/PVA network*, 40th Conference of Slovak Society of Chemical Engineering, Tatranske Maltiare (Słowacja), 2013 – **poster**
- [K25] **I. Grubecki**, D. Politowska, *Porównanie ilości enzymu ulegającego dezaktywacji dozowanego do bioreaktora okresowego w warunkach izotermicznych oraz z optymalnym sterowaniem temperaturą*, XXI Ogólnopolska Konferencja Naukowa Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Szczecin-Kołobrzeg, Wrzesień 2013 – **poster**
- [K26] I. Trawczyńska, **I. Grubecki**, *Zastosowanie metody powierzchni odpowiedzi do optymalizacji procesu permeabilizacji komórek drożdży*. Konferencja „Wpływ młodych naukowców na osiągnięcia polskiej nauki”, Gdańsk, Kwiecień 2014 – **poster**
- [K27] **I. Grubecki**, I. Trawczyńska, *Wpływ zawartości wilgoci na powierzchnię właściwą złoża biofiltracyjnego złożonego z nieregularnych cząstek drewna*, IX Konferencja Naukowa „Inżynieria Procesowa w Ochronie Środowiska”, Sarbinowo, Wrzesień 2014 – **poster**
- [K28] XII Ogólnokrajowa Konferencja Naukowa „Postępy Inżynierii Bioreaktorowej”, Łódź-Uniejów, 2015.
- 1) **I. Grubecki**, *Wpływ błony komórkowej na optymalne profile temperatury w procesie biotransformacji z równoległą dezaktywacją enzymu zawartego wewnątrz komórek drobnoustrojów* – **referat**
 - 2) **I. Grubecki**, J. Miłek, I. Trawczyńska, M. Wójcik, *Optymalne sterowanie temperaturą w procesie rozkładu nadtlenu wodoru przez katalazę *Aspergillus niger* z uwzględnieniem termicznej dezaktywacji enzymu* – **poster**
 - 3) J. Miłek, M. Wójcik, S. Kwiatkowska-Marks, **I. Grubecki**, *Wpływ dezaktywacji termicznej oraz dezaktywacji substratem na rozkład nadtlenu wodoru przez komercyjną katalazę* – **poster**
 - 4) I. Trawczyńska, M. Wójcik, **I. Grubecki**, *Permeabilizacja komórek drożdży piekarskich – skuteczność procesu w warunkach ustalonych* – **poster**
- [K29] **I. Grubecki**, *Badania eksperymentalne spadku ciśnienia w złożu biofiltracyjnym*, XXII Ogólnokrajowa Konferencja Naukowa „Żywność Człowieka-Inżynieria Maszyn”, Bydgoszcz-Gdańsk, Wrzesień 2015 – **referat**
- [K30] **I. Grubecki**, *Agregacja cząstek drewna w procesie biofiltracji pod wpływem wilgoci*, XXII Konferencja Naukowo-Techniczna „II Kolokwium o Rozwoju Zaawansowanego Rozdrabniania”, Bydgoszcz, Kwiecień 2016 – **poster**
- [K31] **I. Grubecki**, *Model zewnętrznego transportu masy dla reakcji rozkładu nadtlenu wodoru zachodzącej w reaktorze ze stałym złożem katalazy Terminox Ultra*, XXII Ogólnopolska Konferencja Naukowa Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Łódź-Spała, Wrzesień 2016 – **poster**
- [K32] X Konferencja Naukowa „Inżynieria Procesowa w Ochronie Środowiska” Warszawa-Sarbinowo, Wrzesień 2017

- 1) **I. Grubecki**, *Prognozowanie przebiegu rozkładu H_2O_2 w reaktorze rurowym ze stałym złożem katalazy Terminox Ultra: I. Ocena oporów dyfuzyjnych* – **referat**
- 2) **I. Grubecki**, *Prognozowanie przebiegu rozkładu H_2O_2 w reaktorze rurowym ze stałym złożem katalazy Terminox Ultra: II. Przepływ tłokowy* – **referat**
- 3) **I. Grubecki**, *Jak najefektywniej oczyszczać ścieki przemysłowe z nadtlenu wodoru?* – **referat**
- 4) **A. Zalewska**, **I. Grubecki**, *Powłoki lakierowe z farb wodorozcieńczalnych – Alternatywa na zmniejszenie emisji lotnych związków organicznych* – **poster**

[K33] **I. Grubecki**, **A. Zalewska**, *Optymalna temperatura strumienia zasilającego reaktor rurowy do rozkładu H_2O_2 ze stałym złożem katalazy Terminox Ultra: Analiza przepływu tłokowego*, Konferencja Naukowo Techniczna „Recykulacja w budowie maszyn”, Bydgoszcz-Gdańsk, Wrzesień 2017 – **referat**

[K34] **A. Zalewska**, **I. Grubecki**, **J. Michałko**, *Rozkład wielkości cząstek – analiza wybranych emulsji w zależności od ich składu*, XXIII Konferencja Naukowo-Techniczna „III Kolokwium o Rozwoju Zaawansowanego Rozdrabniania”, Gdańsk, Bydgoszcz-Gdańsk, Wrzesień 2017 – **referat**

Udzielone patenty

Patent na wynalazek: **I. Grubecki**, **M. Wójcik**, „Sposób prowadzenia w reaktorze okresowym procesu biotransformacji”, nr zgłoszenia patentowego 332359, data zgłoszenia 1999-03-31, data decyzji: 31.03.2006, data publikacji BUP: 09.10.2000, nr prawa wyłącznego: 191180

Mój wkład w powstanie tego patentu polegał na współudziale w opracowaniu jego koncepcji, przeprowadzeniu analitycznych obliczeń matematycznych, opracowaniu procedury obliczeniowej wraz z napisaniem kodu w środowisku TURBO PASCAL, opisanie patentu, doborze cytowanej literatury, wysłaniu patentu, prowadzeniu niezbędnej korespondencji oraz przygotowaniem finalnej wersji opisu patentowego.

Mój udział procentowy szacuje na 70%

Omówienie pozostałych efektów naukowych. Po uzyskaniu stopnia naukowego doktora nauk technicznych swoją pracę badawczą kontynuowałem w trzech obszarach naukowych, mianowicie w obszarze nauk technicznych, obszarze nauk leśnych, rolnych i weterynaryjnych oraz w obszarze nauk ścisłych. W **obszarze nauk technicznych**, pozostałem przy tematyce wpływu temperatury na przebieg procesów biotransformacji w obecności enzymu natywnego ulegającego dezaktywacji termicznej – niezależnej od stężenia substratu, zajmując się nieco bardziej skomplikowanymi jej mechanizmami. Do takich niewątpliwie należą mechanizmy II poziomu wg Polakovica i Vrabela.¹ Jednemu z nich podlega lipaza pochodząca z drożdży *Candida rugosa*, mająca zastosowanie w hydrolizie tłuszczów²,

¹ M. Polakovic, P. Vrabel, Analysis of the mechanism and kinetics of thermal inactivation of enzymes: Critical assessment of isothermal inactivation experiments, *Process Biochemistry*, **31**, 8 (1996) 787-800. [http://dx.doi.org/10.1016/S0032-9592\(96\)00026-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0032-9592(96)00026-X)

² C. Albasi, J.P. Riba, I. Sokolovska, V. Bales, Enzymatic Hydrolysis of Sunflower Oil: Characterisation of Interface, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, **69**, 3 (1997) 329-336. [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4660\(199707\)69:3<329::AID-JCTB712>3.0.CO;2-X](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1097-4660(199707)69:3<329::AID-JCTB712>3.0.CO;2-X)

w otrzymywaniu mono- i diglicerydów¹ oraz w procesach estryfikacji i transestryfikacji.² W odniesieniu do wspomnianego enzymu byłem współautorem badań nad jego stabilnością termiczną. Na ich podstawie stwierdzono bardzo szybką dezaktywację badanej lipazy w temperaturach powyżej 325K oraz wykonano prace modelowe prowadzące do uzyskania równania kinetycznego opisującego szybkość dezaktywacji lipazy pochodzącej z drożdży *Candida rugosa*.

Większość jednak prac badawczych dotyczyła poszukiwania analitycznych zależności opisujących stacjonarnie czaso-optimalne profile temperatury (bez aktywnych ograniczeń temperaturowych) wraz z profilami stężeń substratu i aktywnego enzymu [**P1**, **P3**, **P5-P8**, **P19**] dla okresowych procesów biotransformacji prowadzonych w obecności biokatalizatora ulegającego dezaktywacji termicznej. Na podstawie tak uzyskanych rozwiązań, przeprowadziłem analizę mającą na celu porównanie podstawowych wskaźników osiąganych w procesie izotermicznym oraz stacjonarnie optymalnym i świadczących o efektywności procesu, a mianowicie: **(1)** czasów przebiegu procesu [**P1**, **P3**, **P5**], **(2)** stopni przemiany [**P19**] oraz **(3)** początkowej ilości enzymu [**P7**, **P8**]. W analizowanych przypadkach wskazałem na możliwość odpowiednio znaczącego skrócenia czasu przebiegu procesu, wzrostu stopnia przemiany oraz redukcji ilości użytego enzymu wynikających z zastosowania SOTC względem IC. Wspomniane korzyści są tym większe im wyższa jest wartość ilorazu energii aktywacji dezaktywacji i reakcji (E) oraz im niższa jest końcowa aktywność biokatalizatora.

W ramach działalności naukowej dotyczącej stricte analitycznego podejścia w rozwiązywaniu problemów optymalizacyjnych, na szczególną uwagę zasługują rozwiązania analityczne odniesione do okresowego procesu biotransformacji o kinetyce reakcji zgodnej z równaniem Michaelisa-Menten, przebiegającego z udziałem komórek drobnoustrojów wykazujących aktywność enzymu ulegającego dezaktywacji termicznej [**P6**] oraz te, w których zastosowano podejście analityczne oparte na CMVC i stanowiące moje osiągnięcie naukowe [**P5**, **P7**]. Rozwiązanie analityczne zaproponowane w pierwszej ze wspomnianych prac uzyskałem dla całkowitych wartości ilorazu energii aktywacji E oraz równości energii aktywacji przenikania przez błonę komórkową (E_P) i energii aktywacji reakcji (E_R), jak również przypadku rozważanego jako graniczny, w którym $E_P=0$. Na tej podstawie określono wpływ

¹ F.J. Plou, M. Barandiarán, M.V. Calvo, A. Ballesteros, E. Pastor, High-yield production of mono- and diolelylglycerol by lipase-catalyzed hydrolysis of triolein, *Enzyme and Microbial Technology*, **18**, 1 (1996) 66-71. [https://doi.org/10.1016/0141-0229\(96\)00054-3](https://doi.org/10.1016/0141-0229(96)00054-3)

² Y.-Y. Linko, M. Lämsä, A. Huhtala, O. Rantanen, Lipase biocatalysis in the production of esters, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **72**, 11 (1995) 1293-1299. <http://dx.doi.org/10.1007/bf02546202>

współczynnika efektywności (η_{eff}) na przebieg stacjonarnie optymalnych profili temperatury oraz dodatkowo, wpływ energii aktywacji E_P dla jej wartości $E_P > 0$ i $E_P \neq E_R$ uzyskany w wyniku rozwiązań numerycznych. W ten sposób pokazałem, że spadek przenikalności błony komórkowej daje w efekcie bardziej spłaszczone stacjonarnie optymalne profile temperatury co sprawia, że temperaturowe warunki procesu dążą do izotermicznych. Z kolei rozważania przedstawione w pracy [P5] zostały odniesione do (bio)procesu o potęgowym modelu opisującym szybkość reakcji i dezaktywacji, analizując przy tym wpływ rzędu równania kinetycznego szybkości dezaktywacji na korzyści wynikające z zastosowania SOTC względem IC i wyrażone ilorazem czasów przebiegu procesu we wspomnianych warunkach temperaturowych. Na tej podstawie stwierdziłem, że oprócz niskich wartości aktywności enzymu oraz wysokich wartości ilorazu E , dodatkowo, korzyści wynikające z zastosowania SOTC wzrastają wraz ze wzrostem rzędu równania kinetycznego szybkości dezaktywacji. Taką prawidłowość zauważa się, gdy $E > 4$. W sytuacji przeciwnej ($E \leq 4$), korzyści wynikające z zastosowania SOTC względem IC są zależne od wartości rzędu równania kinetycznego szybkości dezaktywacji. Należy przy tym mocno podkreślić, że w **procesie biotransformacji z dezaktywacją niezależną od stężenia substratu, korzyści wynikające z zastosowania SOTC względem IC i wyrażone ilorazem czasów przebywania, stopni przemiany oraz początkowych aktywności enzymu w analizowanych warunkach temperaturowych są niezależne od kinetyki reakcji, co wykazałem matematycznie [P1, P7]**.

Oprócz prac modelowych opisanych powyżej brałem również udział w realizacji prac badawczych dotyczących alginianów jako naturalnych polisacharydów powszechnie stosowanych do immobilizacji enzymów i komórek drobnoustrojów przez ich pułapkowanie oraz do enkapsulacji wielkocząsteczkowych substancji leczniczych [P17, P18]. Zazwyczaj stosuje się alginiany o ich stężeniu w żelu od 2% do 6%. Wiadomo jednak, że zastosowanie alginianów jest ograniczone uwalnianiem materiału biologicznego/wielkocząsteczkowego w trakcie pułapkowania. Im mniejszy jest rozmiar substancji poddanej pułapkowaniu tym mniejsza jest efektywność tego zabiegu. Jednym ze sposobów poprawy efektywności pułapkowania jest stosowanie alginianu o wyższym stężeniu, tj. od 10% do 30%. Takie jednak rozwiązanie powoduje spadek współczynnika dyfuzji pułapkowanych substancji generując tym samym znaczące opory dyfuzji wewnętrznej, co stwierdzono dokonując oceny efektywności pułapkowania na przykładzie glukozy [P17] oraz poliwinylpirolidonu [P18].

Oprócz zastosowania alginianów jako nośników podczas immobilizacji, mogą być one wykorzystane jako sorbenty do usuwania jonów metali ciężkich z rozcieńczonych roztworów

wodnych [P2]. Prowadząc badania w tym temacie zostało zauważone, że **pojemność sorpcyjna alginianu zmieniała się odwrotnie proporcjonalnie do jego stężenia w granulkach żelu uzyskując wartość maksymalną dla alginianu o najniższym stężeniu**. Wykazano przy tym, że granulki Ca-alginianu można stosować jako efektywne biosorbenty do usuwania jonów Cu(II) z roztworów o stężeniu tego metalu poniżej 100 mg·dm⁻³.

W ramach działalności naukowej byłem również współautorem prac dotyczących homogenizacji układów dyspersyjnych mających znaczenie w żywieniu nie tylko człowieka lecz również zwierząt [P24] oraz prac nad badaniem właściwości termomechanicznych powłok lakierowych z farb wodorozcieńczalnych [P23]. W ramach prac wymienionych w pierwszej kolejności przeprowadzona została analiza statystyczna dotycząca wpływu ilości emulgatora na rozkład wielkości cząstek w układach dyspersyjnych poddanych homogenizacji. Stwierdzono, że **ze wzrostem zawartości emulgatora w układzie maleje wartość objętościowej średnicy zastępczej oraz średnicy Sautera, co świadczy o mniejszym rozrzucie wielkości cząstek a tym samym lepszej homogenizacji badanych układów dyspersyjnych**. Wykonane prace są przyczynkiem do dalszych badań nad homogenizacją układów dyspersyjnych mających zastosowanie w procesach żywieniowych ludzi i zwierząt. Z kolei w ramach prac wymienionych w drugiej kolejności wykonano analizę właściwości termomechanicznych błon uzyskanych z kompozycji lakierowych, przy czym ocenie został poddany wpływ środka powierzchniowo-czynnego oraz zagęszczacza na wspomniane właściwości. Zaproponowano również model matematyczny opisujący zmiany deformacji badanych powłok pod wpływem temperatury. Zostało pokazane, że **istnieje ściśle określona zawartość środka powierzchniowo-czynnego (powyżej 19% mas.), po przekroczeniu której następuje utrata pożądanych właściwości termomechanicznych**.

Działalność naukowo-badawcza w **obszarze nauk leśnych, rolnych i weterynaryjnych** została zapoczątkowana współpracą (opisana w punkcie IV) ze Spółką Wodno-Ściekową GWDA Sp. z o.o. w Pile w zakresie badania wpływu zawartości wilgoci na spadek ciśnienia powietrza przepływającego przez złożo biofiltracyjne złożone z mieszaniny nieregularnych cząstek kory drzewnej i zrębków drewnianych. Tego typu złoża znajdują zastosowanie w biofiltrach do usuwania składników złowonnych (odorów) z powietrza, a ich właściwy dobór nie jest zadaniem prostym i wymaga spełnienia wielu, często sprzecznych kryteriów. Wykazałem to podczas analizy wpływu wilgotności złoża na opory przepływającego przez złożo powietrza. Należy zaznaczyć, że wilgotność złoża jest jednym z najważniejszych parametrów wpływających na efektywność oczyszczania powietrza, a jej poziom w złożu powinien wynosić

od 35% do 65%.^{1,2} Wysoka zawartość wilgoci w złożu, z jednej strony, jest niezbędna do utrzymania pożądanej aktywności mikroorganizmów, z drugiej zaś (jak się okazało) wywiera niekorzystny wpływ na zmiany we właściwościach fizycznych złoża, tj. na jego powierzchnię właściwą, która powinna być możliwie największa. Stąd uznałem, że podjęcie nieco dokładniejszych badań eksperymentalnych i w konsekwencji obliczeń modelowych opartych na pomiarze spadku ciśnienia przepływającego powietrza przez złożo o wilgotności zawartej w szerokim zakresie jej wartości jest w pełni uzasadnione i pozwoli wyjaśnić powstałe wątpliwości dotyczące zmian najważniejszych wielkości charakteryzujących złożo pod wpływem zawartej w nim wilgoci [P9, P20, P21, P22]. W tym celu do zbioru danych eksperymentalnych uzyskanych dla każdej z analizowanych wilgotności złoża dopasowałem równanie Erguna, by przewidywać wartości spadku ciśnienia dla prędkości przepływu powietrza zmieniających się od 0 do 0,8 m·s⁻¹ [P9, P21].

Śledząc zmiany spadku ciśnienia przepływającego powietrza na badanym złożu biofiltracyjnym pokazałem, że **istnieje graniczny poziom zawartości wilgoci w badanym złożu, powyżej którego zauważa się drastyczne zmiany w jego właściwościach fizycznych**. Ta graniczna wartość zawartości wilgoci wynosząca około 30% mas. i zapewniająca maksymalną powierzchnię właściwą jest niewystarczająca, by zapewnić warunki, przy których aktywność mikroorganizmów jest najwyższa. I odwrotnie, zawartość wilgoci zapewniająca największą aktywność mikroorganizmów niekoniecznie gwarantuje największą powierzchnię właściwą [P9, P20]. Zatem, **w każdym przypadku istnieją warunki będące kompromisem pomiędzy zawartością wilgoci i powierzchnią właściwą stosowanego medium biofiltracyjnego**. Warto wspomnieć, że wzrost zawartości wilgoci w złożu od 30% mas. do 65% mas., czyli w zakresie wartości rekomendowanych, powoduje spadek powierzchni właściwej złoża z 2200 m²·m⁻³ do 470 m²·m⁻³, co odpowiada względnej redukcji wynoszącej około 80%. Ten drastyczny spadek powierzchni właściwej pod wpływem wilgoci zawartej w złożu może być wynikiem agregacji cząstek mniejszych z większymi i w konsekwencji wzrostu średnicy Sautera [P9, P22].

¹ M.-C. Delhoménie, M. Heitz, Biofiltration of Air: A Review, *Critical Reviews in Biotechnology*, **25**, 1-2 (2005) 53-72. <http://dx.doi.org/10.1080/07388550590935814>

² C. Kennes, E.R. Rene, M.C. Veiga, Bioprocesses for air pollution control, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, **84**, 10 (2009) 1419-1436. <http://dx.doi.org/10.1002/jctb.2216>

Zaprezentowana procedura obliczeniowa może być zastosowana nie tylko do poddanej analizie mieszaniny nieregularnych cząstek kory i zrębków drewnianych, lecz również do innych wypełnień używanych w biofiltrach.

W **obszarze nauk ścisłych** brałem udział w pracach realizowanych we współpracy międzynarodowej i dotyczących badań modelowych równowag konformacyjnych w związkach tworzących kompleksy supramolekularne, tj. badań nad zmianami kształtu cząsteczki wynikającymi z oddziaływań międzycząsteczkowych i z dopasowania geometrii cząsteczki "gospodarza" do cząsteczki "gościa" [P10]. Jako związek modelowy ("gospodarz") użyto triuretu, który w stanie wolnym może istnieć w pięciu konformacjach. Z kolei, jako "gościa" użyto soli kwasów karboksylowych o regularnie (w sensie charakteru elektrono-donorowego i akceptorowego podstawnika) zmieniających się właściwościach zasadowych oraz soli tetra-n-butyloamonowej 2,7-dihydroksy-1,8-naftyrydyny jako czynnika porównawczego. W ramach opisanego problemu przeprowadziłem obliczenia mające na celu poszukiwanie punktu przegięcia dla krzywych miareczkowania ^1H NMR dla serii podstawionych anionów oddziałujących z pochodną triuretu. Wspomniane punkty przegięcia wskazano dopasowując krzywą dose-response do danych eksperymentalnych stosując w tym celu Statistic Toolbox środowiska MATLAB. Udowodniono przy tym, że **właściwości podstawnika wpływają liniowo na stan przejściowy podczas zmiany konformacji triuretu w roztworze.**

III. 2. Międzynarodowa i krajowa współpraca naukowa

W ramach współpracy międzynarodowej prowadzone są badania z Uniwersytetem w Jyväskylä (Finlandia) w zakresie równowag konformacyjnych oraz ich wpływu na samoorganizację cząsteczek związków organicznych. Badania te wnoszą nowe treści do wiedzy o chemii supramolekularnej. Współpraca z Uniwersytetem w Jyväskylä dotyczy zarówno badań eksperymentalnych jak i obliczeń stosowanych w interpretacji tych danych. Stąd, moja rola w badaniach sprowadza się do wykonywania obliczeń mających na celu dopasowanie krzywych analitycznych do danych eksperymentalnych wraz z oceną statystyczną trafności dokonanego dopasowania.

III.3. Wykonane recenzje artykułów naukowych

W ramach własnej działalności naukowej – na zaproszenie Edytorów czasopism naukowych znajdujących się zarówno w Części A Wykazu Czasopism Naukowych MNiSW, w Części B tego Wykazu, jak również na zaproszenie Edytorów międzynarodowych

wydawnictw konferencyjnych – pełniłem rolę recenzenta artykułów naukowych wg poniższego zestawienia:

Czasopisma z Części A (w kolejności alfabetycznej)

- Arabian Journal of Organic Chemistry – 1 recenzja
- Chemical and Process Engineering – 2 recenzje
- Chemical Engineering Communications – 2 recenzje
- Chemical Engineering Design & Research – 1 recenzja
- Journal of Process Control – 3 recenzje
- Powder Technology – 2 recenzje

Czasopisma z Części B

- Inżynieria i Aparatura Chemiczna – 10 recenzji

Wydawnictwa Konferencyjne

- International Federation of Automatic Control (IFAC) – 2 recenzje

III.4. Koordynacja i uczestnictwo w projektach i pracach naukowo-badawczych

W ramach dotychczasowej działalności naukowej koordynowałem prace badawcze realizowane we współpracy z firmą PURINOVA Sp. z o. o. w ramach pozyskanego przez firmę dofinansowania projektu badawczego. Ponadto byłem głównym wykonawcą w dwóch projektach badawczych. **Łączna kwota projektów badawczych 267 120 zł.**

Koordynacja prac badawczych w ramach:

1) projektu pt. *„Wzrost konkurencyjności Purinova Sp. z o. o. poprzez zakup usług badawczych, niezbędnych do opracowania innowacyjnej technologii”* w ramach regionalnego Programu Operacyjnego Województwa Kujawsko-Pomorskiego na lata 2007-2013, Oś Priorytetowa 5: Wzmocnienie konkurencyjności przedsiębiorstw, Działanie 5.4: Wzmocnienie regionalnego potencjału badań i rozwoju technologii, Projekt: Voucher badawczy.

W ramach projektu w okresie od 01-07-2014 r. do 14-02-2015 r. koordynowałem prace badawcze według poniższego zakresu:

- DZIAŁANIE I – Charakterystyka reagentów reakcji polikondensacji,
- DZIAŁANIE II – Optymalizacja procesu polikondensacji żywic poliestrowych,
- DZIAŁANIE III – Opracowanie metody neutralizacji wody polikondensacyjnej powstającej podczas procesu polikondensacji

oraz w okresie od 01-06-2014 r. do 30-11-2015 r. prace badawcze realizowane dla firmy PURINOVA Sp. z o. o. i zatytułowane

2) „Badanie rozrzutu masy cząsteczkowej polioli poliestrowych metodą GPS oraz badanie parametrów fizykochemicznych estrów”

3) „Badanie składu poszczególnych frakcji metodą HPLC”

Główny wykonawca

1) Grant promotorski nr 3 T09C 007 13 zatytułowany „Analiza polityki temperaturowej dla reakcji enzymatycznej w bioreaktorze okresowym” i finansowany przez Komitet Badań Naukowych w latach 1997-1998

2) Projekt badawczy nr 3 T09C 016 27 zatytułowany „Badanie procesu pułapkowania substancji wielkocząsteczkowych w żelu alginianu wapnia” i finansowany przez Komitet Badań Naukowych w latach 2004-2006.

III.5. Nagrody i wyróżnienia

Za osiągnięcia w działalności naukowej, dydaktycznej i organizacyjnej wielokrotnie byłem wyróżniony nagrodami indywidualnymi i zespołowymi oraz rocznym stypendium JM Rektora Macierzystej Uczelni, wymienionymi poniżej:

- Stypendium doktoranckie w roku 1996,
- Nagroda Zespołowa II stopnia w roku 1999,
- Nagroda Zespołowa I stopnia za osiągnięcia naukowe w roku 2001,
- Nagroda Zespołowa I stopnia za osiągnięcia w działalności naukowej w latach 2010, 2015, 2016,
- Nagroda Zespołowa za osiągnięcia w działalności naukowej w latach 2012, 2013,
- Nagroda Zespołowa za działalność dydaktyczną i organizacyjną w roku 2014.

IV. WSPÓŁPRACA Z OTOCZENIEM GOSPODARCZYM

W latach 1998 – 2006 aktywnie współpracowałem z Biurem Projektów BIPROCHEM Spółka z o. o. w Bydgoszczy w zakresie projektowania i realizacji zagadnień technologicznych związanych z inżynierią chemiczną i procesową (**Załącznik 5**). Współpraca, którą podjąłem jako pracownik naukowy Akademii Techniczno-Rolniczej (od 23 listopada 2006 r. Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy), obejmowała nie tylko obszar merytoryczny i doradczy, lecz również moją działalność jako inżyniera chemika zatrudnionego na

częściowym etapie. W obu obszarach współpracy z Biurem Projektowym BIPROCHEM na rzecz przemysłu brałem udział w następujących projektach:

- projekt instalacji dozowania kwasu siarkowego do masy celulozowej w maszynie papierniczej MP-5 Frantschach Świecie (obecnie Mondi Świecie S.A.), gdzie uczestniczyłem w rozwiązaniu problemu prawidłowego wymieszania niewielkiej ilości rozcieńczonego kwasu siarkowego z dużą objętością bardzo gęstej i lepkiej masy celulozowej,
- modernizacja instalacji produkcyjnej siarczanu glinowego w Frantschach Świecie (obecnie Mondi Świecie S.A.),
- regulacja pH w maszynach papierniczych MP-1 i MP-2 w Frantschach Świecie (obecnie Mondi Świecie S.A.),
- modernizacja systemu napowietrzania komór biologicznych w Oczyszczalni Ścieków Zakładów Farmaceutycznych POLPHARMA S.A. (Starogard Gdański), gdzie zainstalowano stację dmuchaw a powietrze rozprowadzono do dyfuzorów zanurzonych w komorach biologicznych za pomocą systemu kolektorów o zmiennej średnicy,
- modernizacja i intensyfikacja produkcji toluilenodiizocyanianu (TDI) w Zakładach Chemicznych ZACHEM S.A. Bydgoszcz, gdzie uczestniczyłem w wykonaniu projektu terminalu kontenerowego na aminę importowaną drogą morską,
- modernizacja instalacji elektrolizy solanki w ZACHEM S.A. Bydgoszcz uwzględniająca neutralizację pozostałości chloru za pomocą ługu sodowego w nowoprojektowanej kolumnie absorpcyjnej z wypełnieniem,
- wykonanie technologicznej koncepcji powiększenia skali reaktora kolumnowego do hydrolizy smół po produkcji TDI.

Opracowując technologiczną koncepcję powyższych rozwiązań przeprowadziłem obliczenia projektowe, w przypadku projektów nowych, oraz obliczenia sprawdzające, w przypadku modernizacji rozwiązań już istniejących.

W ramach współpracy z Biurem Projektowym BIPROCHEM S.A. udzielałem również merytorycznych porad w zakresie realizacji innych projektów prowadzonych w:

- Centralnej Stacji Neutralizacji Ścieków w ZACHEM S.A.,
- Biologicznej Oczyszczalni Ścieków KAPUŚCISKA Bydgoszcz

i wykonywanych przez firmy EKOBUD Warszawa oraz BIPROWOD Warszawa, gdzie Biuro Projektów BIPROCHEM S.A., jako partner lokalny, wykonywało niektóre projekty branżowe.

W ramach współpracy z otoczeniem gospodarczym od roku 2009 – w którym to jednostka macierzysta stała się posiadaczem Reometru R/S Plus CC Brookfield – koordynowałem prace

badawcze wykonywane w ramach długofalowej współpracy dla firmy PURINOVA Sp. z o. o. w Bydgoszczy w zakresie badania właściwości reologicznych komponentów polimerowych oraz analogiczne prace wykonane jednorazowo dla Biura Projektowo-Konstrukcyjnego SKARTECH w Plewiskach oraz firmy POL-ELEKTRA Sp. z o. o. w Łochowicach k/Bydgoszczy.

W roku 2011 współpracowałem również ze Spółką Wodno-Ściekową w Pile, świadczącą usługi oczyszczania ścieków komunalnych w tym mieście. Współpraca obejmowała zagadnienia związane z określeniem wpływu zawartości wilgoci na opory przepływu powietrza przez złoża biofiltracyjne. W konsekwencji wykonane pomiary stały się przyczynkiem do bardziej wnikliwej analizy, którą przeprowadziłem w późniejszym okresie, a wyniki opublikowałem w *Biosystems Engineering* [P9], co opisałem wcześniej (str. 54-55).

Obecnie, moja współpraca z otoczeniem gospodarczym województwa kujawsko-pomorskiego ma charakter merytoryczno-doradczy, przede wszystkim z firmą PURINOVA. Ponadto, we wrześniu 2017 roku, podczas Konferencji Naukowej *III Kolokwium o Rozwoju Zaawansowanego Rozdrabniania* organizowanej przez Wydział Inżynierii Mechanicznej UTP w Bydgoszczy, we współautorstwie mojej osoby dokonano prezentacji pt. „*Rozkład wielkości cząstek – Analiza wybranych emulsji w zależności od ich składu*”. Wystąpienie wzbudziło zainteresowanie firmy HYDRAPRESS, co zaowocowało podjęciem rozmów i w konsekwencji szerokiej współpracy nie tylko w zakresie tematyki prezentowanej na konferencji, lecz również zagadnień dotyczących rekultywacji terenów zniszczonych działalnością Zakładów Chemicznych „ZACHEM” w Bydgoszczy. Należy wspomnieć, że HYDRAPRESS jest firmą, która od ponad 35 lat zajmuje się projektowaniem i budową 1) precyzyjnych dozowników ślimakowych materiałów sypkich dla przemysłu chemicznego i spożywczego, 2) urządzeń podających materiały sypkie, 3) urządzeń do wyznaczania wagowego (MFR) i objętościowego (MVR) współczynnika płynięcia tworzyw sztucznych, 4) układów naważania itp.

V. CHARAKTERYSTYKA DOROBKU DYDAKTYCZNEGO

W trakcie mojego dotychczasowego zatrudnienia na Uniwersytecie Technologiczno-Przyrodniczym w Bydgoszczy w ramach działalności dydaktycznej prowadziłem wykłady i ćwiczenia audytoryjne oraz ćwiczenia projektowe i laboratoryjne na czterech kierunkach kształcenia: technologia chemiczna, ochrona środowiska (do 2009 roku), inżynieria materiałowa, technologia żywności i żywienie człowieka oraz analityka chemiczna i spożywcza, z przedmiotów zamieszczonych poniżej. Do wymienionych przedmiotów opracowałem sylabusy. Przyczyniłem się również do rozbudowy bazy laboratoryjnej przez uruchomienie

nowych stanowisk doświadczalnych do przedmiotów inżynieria chemiczna i procesowa, reaktory biochemiczne, inżynieria bioprosesowa oraz biotechnologia przemysłowa.

Wykaz przedmiotów objętych procesem dydaktycznym

Lp.	Przedmiot	Forma zajęć			
		W	Ćw	P	L
1.	Inżynieria chemiczna i procesowa	+	+	–	+
2.	Operacje rozdzielania mieszanin	+	–	+	–
3.	Inżynieria reaktorów chemicznych	+	+	–	–
4.	Inżynieria bioprosesowa	+	+	–	+
5.	Reaktory biochemiczne	+	–	–	+
6.	Optymalizacja procesów	+	+	+	–
7.	Modelowanie matematyczne procesów (bio)technologicznych	+	–	–	+
8.	Projekt technologiczny	+	–	+	–
9.	Technologia chemiczna	–	+	–	+
10.	Informatyka w biotechnologii	–	–	–	+
11.	Biotechnologia w ochronie środowiska	+	–	–	–
12.	Biotechnologia przemysłowa	–	–	–	+

W – wykład, Ćw – ćwiczenia audytoryjne, P – ćwiczenia projektowe, L – ćwiczenia laboratoryjne,
+ realizacja procesu dydaktycznego, – brak realizacji procesu dydaktycznego

Na szczególną jednak uwagę zasługują ćwiczenia audytoryjne prowadzone w ramach przedmiotu inżynieria chemiczna i procesowa. Wychodząc z założenia, że najlepszą metodą uczenia się przedmiotów opartych na podstawach matematycznych jest równoczesna analiza teoretyczna oraz rozwiązywanie zadań na niej opartych, na potrzeby wspomnianych ćwiczeń audytoryjnych opracowałem i wydałem zbiór zadań „Przykłady i zadania rachunkowe z wybranych operacji mechanicznych w inżynierii chemicznej” (**Załącznik 6**). Zawiera on około 340 zadań, w tym 130 przykładów w pełni rozwiązanych, z podstawowych zagadnień dotyczących: **(1)** przepływu płynów oraz niektórych **(2)** operacji dynamicznych zachodzących w układach niejednorodnych. Należy przy tym zaznaczyć, że problemy rachunkowe zawarte w drugiej części zbioru i dotyczące oporów przepływu płynu przez wypełnienie, sposobu wyznaczenia krytycznych prędkości w przepływie jedno- i dwufazowym, a przede wszystkim zagadnień dotyczących opadania cząstek ciała stałego w płynach – ze względu na dość ograniczone opracowania w dostępnej literaturze – przedstawiłem w sposób przydatny nie tylko studentom, lecz również inżynierom zatrudnionym w biurach projektowych oraz przemyśle chemicznym i spożywczym. Każdy rozdział poprzedzony jest wstępem teoretycznym,

gdzie Czytelnik znajdzie krótkie wprowadzenie do tematyki zadań, obejmujące materiał w formie zwartej wykładany na uczelniach technicznych w ramach przedmiotu inżynieria chemiczna i procesowa, w jej części dotyczącej operacji mechanicznych.

Ponadto, w latach 1998-2016 byłem promotorem 8 prac inżynierskich oraz 16 prac magisterskich wykonanych w Katedrze Inżynierii Chemicznej i Bioprosesowej. Ich tematyka dotyczyła głównie optymalizacji i modelowania (bio)reaktorów jak również modelowania kinetyki dezaktywacji enzymów. Na szczególną uwagę zasługują dwie prace (1 praca inżynierska i 1 magisterska) spośród 24 o aspekcie praktycznym, dotyczące optymalizacji przepływu wody w rurociągach zasilających sieć centralnego ogrzewania w jednej z pomorskich elektrociepłowni i napisane przez dyplomanta (tego samego) zatrudnionego w tejże elektrociepłowni.

Ponadto, angażowałem się w popularyzowanie nauk chemicznych wśród uczniów szkół średnich regionu kujawsko-pomorskiego biorąc udział w tzw. Dniach Otwartych na macierzystym Wydziale jak również w Festiwalu Nauki przygotowując i prowadząc pokazy z zakresu inżynierii chemicznej i bioprosesowej. Zawsze byłem pozytywnie oceniony przez studentów w anonimowych ankietach studenckich.

VI. CHARAKTERYSTYKA DZIAŁALNOŚCI ORGANIZACYJNEJ

Niezależnie od pracy naukowo-badawczej i dydaktycznej, biorę również udział w pracach organizacyjnych na rzecz macierzystego Zakładu, w którym pełnię funkcje kierownika, oraz na rzecz Wydziału, a nawet całego Uniwersytetu.

Od roku 2003 do chwili obecnej pełniłem lub pełnię następujące funkcje:

Funkcje na rzecz Uniwersytetu

- 2002-2006 – Pełnomocnik Rektora ds. Przyjęć na I Rok Studiów
- 2012-nadal – Członek Senackiej Komisji ds. Nauki
- 2012-nadal – Członek Senackiej Komisji ds. Współpracy z Otoczeniem Krajowym i Zagranicznym
- 2016-nadal – Członek Komisji ds. Oceny Urlopów Naukowych przy Senackiej Komisji ds. Nauki
- 2012-2016 – Członek Uczelnianego Kolegium Elektorów

Funkcje na rzecz Wydziału

- 2011-nadal – Prodziekan ds. Nauki

- 2011-nadal – Członek Rady Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej UTP w Bydgoszczy
- 2016-nadal – Współkoordynator prac remontowych zaplecza naukowo-badawczego Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej w projekcie „*Modernizacja i adaptacja budynku Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej w Uniwersytecie Technologiczno-Przyrodniczym w Bydgoszczy przy ul. Seminaryjnej 3*”
- 2012-nadal – Przewodniczący Wydziałowej Komisji ds. Nauki
- 2012-2016 – Członek Wydziałowej Komisji ds. Oceny Kadry (do końca kadencji 2012-2016)
- 2016-nadal – Członek Wydziałowej Komisji ds. Organizacji, Rozwoju i Oceny Kadry powołanej w miejsce Wydziałowej Komisji ds. Oceny Kadry
- 2015-nadal – Kierownik Zakładu Inżynierii Chemicznej i Bioprosesowej

Członkostwo w Komitetach Organizacyjnych Konferencji

- 2014 – International Symposium on Physicochemical Method of Separation *Ars Separatoria*
- 2017 – Konferencja Naukowo-Techniczna *III Kolokwium o Rozwoju Zaawansowanego Rozdrabniania* organizowana przez Wydział Inżynierii Mechanicznej UTP w Bydgoszczy
- 2017 – Konferencja *Recykulacja w Budowie Maszyn: MATERIAŁ, PROCES, SYSTEM* organizowana przez Wydział Inżynierii Mechanicznej UTP w Bydgoszczy

Członkostwo w Radach Naukowych Konferencji

- 2016 – Konferencja *II Kolokwium o Rozwoju Zaawansowanego Rozdrabniania* organizowana przez Wydział Inżynierii Mechanicznej UTP w Bydgoszczy
- 2017 – Konferencja *Inżynieria Procesowa w Ochronie Środowiska* organizowana przez Katedrę Procesów Zintegrowanych Wydziału Inżynierii Chemicznej i Procesowej Politechniki Warszawskiej

- 2017 – Konferencja *Recykulacja w Budowie Maszyn: MATERIAŁ, PROCES, SYSTEM* organizowana przez Wydział Inżynierii Mechanicznej UTP w Bydgoszczy
- 2017 – Konferencja *III Kolokwium o Rozwoju Zaawansowanego Rozdrabniania* organizowana przez Wydział Inżynierii Mechanicznej UTP w Bydgoszczy

VII. DALSZE PLANY NAUKOWE

Planuję, że w dalszym etapie działalność naukowa prowadzona będzie w dwóch obszarach naukowych, a mianowicie w **obszarze nauk technicznych** oraz **obszarze nauk leśnych, rolnych i weterynaryjnych**. Tematyka badań w pierwszym z wymienionych obszarów związana będzie przede wszystkim z optymalizacją ciągłych procesów biotransformacji przebiegających w reaktorze rurowym w obecności biokatalizatora ulegającego dezaktywacji. W tego typu reaktorach zmiany stężeń substratu oraz aktywnego enzymu mogą być uzależnione zarówno od czasu jak i od współrzędnej przestrzennej, co znacząco komplikuje procedurę prowadzącą do sterowań stacjonarnie optymalnych. Zatem przewiduje się przeprowadzenie prac badawczych dotyczących **rozkładu temperatury w strumieniu przepływającym przez stałe złożo immobilizowanego enzymu/układu enzymatycznego** jak również **sterowania jego natężeniem**, by zapewnić maksymalną produktywność reaktora, przy czym analizę planuję odnieść do reaktora zarówno z tłokowym jak i dyspersyjnym przepływem strumienia substratu z jednoczesnym uwzględnieniem oporów dyfuzyjnych związanych z transportem substratu do wewnętrznej struktury peletki biokatalizatora. Ponadto rozważania planuję odnieść do optymalizacji mono- i wielokryterialnej, uzyskując w tym ostatnim przypadku obszar najlepszych kompromisowych rozwiązań optymalnych w sensie Pareto.

Z kolei w **obszarze nauk leśnych, rolnych i weterynaryjnych** planuję prowadzić prace eksperymentalne i modelowe dotyczące **homogenizacji układów dyspersyjnych z punktu widzenia procesów żywieniowych** zarówno ludzi jak i zwierząt stosując w tym celu analizator laserowy *Analysette 22 MicroTec Plus* firmy Fritsch GmbH.

Jerzy Grubicki