



Poznań, 22/09/2025

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Zhili Honarmandrad

pt. *Management of broth after biomass hydrolysis to improve biohydrogen production*
(Zarządzanie bulionem po hydrolizie biomasy w celu poprawy produkcji biowodoru)

Recenzja została sporządzona na podstawie pisma Pana Przewodniczącego Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej, dr hab. inż. Marka Tobiszewskiego, prof. PG (znak L. Dz. 180 WCh/Dz/2025) z dnia 18 lipca 2025 r., powołującego się na uchwałę Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne z dnia 15 lipca 2025 r. w sprawie wyznaczenia recenzentów w przewodzie doktorskim mgr Zhili Honarmandrad.

Opis tematyki i ocena zgodności z dyscypliną naukową

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska pt. *Management of broth after biomass hydrolysis to improve biohydrogen production* została wykonana przez mgr Zhilę Honarmandrad pod opieką Pana Promotora dr hab. Jacka Gębickiego, prof. PG, w Katedrze Inżynierii Procesowej i Technologii Chemicznej, Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej.

W rozprawie doktorskiej Pani mgr Zhila Honarmandrad porusza bardzo ważną i aktualną tematykę związaną z dążeniem do korzystania ze zrównoważonej energii, gdzie niewątpliwie kluczową rolę odgrywają odnawialne źródła energii, takie jak słońce, wiatr, energia wodna, geotermalna i biomasa. Właśnie z biomasą związany jest eksperyment niniejszej rozprawy doktorskiej. Jak podkreśla Doktorantka, istotną zaletą biomasy jest jej zdolność do przekształcania produktów odpadowych, takich jak resztki rolnicze, odpady żywnościowe i stałe odpady komunalne, w cenne źródło energii. Odpady te mogą być spalane w celu wytworzenia ciepła lub przetwarzane na biopaliwa. Dlatego biomasa, ze względu na swoją neutralność pod względem emisji dwutlenku węgla, odgrywa istotną rolę w kontekście energii odnawialnej. Rosnący popyt na zrównoważoną energię zwiększył zainteresowanie produkcją biowodoru z biomasy ligninocelulozowej. Jednak hydroliza i fermentacja takiej biomasy generuje różne związki hamujące, takie jak furfural (FF), hydroksymetylofurfural (HMF), hydrochinon (HQ) i wanilina (VAN), które znacznie utrudniają aktywność mikrobiologiczną i zmniejszają wydajność produkcji biowodoru. Dlatego Doktorantka w rozprawie skupiła się na opracowaniu i ocenie skuteczności trzech nowych metod do usuwania w/w inhibitorów powstających podczas hydrolizy i fermentacji biomasy ligninocelulozowej. Zaproponowane przez Panią mgr Zhilę Honarmandrad metody oparte są na układach sorpcyjnych na bazie rozpuszczalników głęboko eutektycznych tj:



dr hab. JUSTYNA WERNER
WYDZIAŁ TECHNOLOGII CHEMICZNEJ
Instytut Chemii i Elektrochemii Technicznej
Zakład Chemii Ogólnej i Analitycznej
ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań
tel. 61 6652883; e-mail: justyna.werner@put.poznan.pl

- (1) hydrofobowe magnetyczne rozpuszczalniki głęboko eutektyczne (HMDES),
- (2) struktura metaloorganiczna z pseudo-DES (MOF@pseudo-DES),
- (3) supramolekularne rozpuszczalniki głęboko eutektyczne (SUPRADES).

Doktorantka przedstawiła również charakterystykę zaproponowanych układów sorpcyjnych, optymalizację parametrów sorpcji za pomocą narzędzi statystycznych (Plackett-Burman i Box-Behnken), a ich wydajność sorpcji sprawdziła zarówno na modelowych, jak i na rzeczywistych hydrolizatach.

Zgodnie z literaturą naukową rozprawa doktorska Pani mgr Zhili Honarmandrad zawiera zarówno elementy nowości naukowej, jak i oryginalności prowadzonych badań. Efektem zaangażowania Doktorantki jest jej współautorstwo 3 artykułów z listy JCR o wysokich współczynnikach wpływu ściśle związanych z częścią badawczą rozprawy doktorskiej tj.:

- Z. Honarmandrad, K. Kucharska, M. Kaykhaii, J. Gębicki, *Removal of phenolic inhibitor compounds from hydrolysates and post-fermentation broths by using a hydrophobic magnetic deep eutectic solvent*, Journal of Environmental Chemical Engineering, 12(3), 112621 (2024). **IF=7,2**
- Z. Honarmandrad, S.S.M. Khadem, K. Kucharska, M. Kaykhaii, J. Łuczak, J. Gebicki, *Enhanced sorption of inhibitory compounds from fermentation broth using a MOF@ pseudo-DES composite*, Journal of Molecular Liquids, 421, 126845 (2025). **IF=5,2**
- Z. Honarmandrad, K. Kucharska, E. Słupek, J. Cydejko, I. Strzelczyk, M. Kaykhaii J. Gębicki, *SUPRADES: A novel approach for inhibitor compound removal from hydrolysates with concurrent enhancement of biohydrogen production*, International Journal of Hydrogen Energy, 135, 361-371 (2025). **IF=8,3**

Należy podkreślić, że w w/w artykułach Pani mgr Zhila Honarmandrad jest pierwszym autorem, natomiast w jednej z tych prac jest również autorem korespondencyjnym. Ponadto Doktorantka wzięła udział w dwóch konferencjach: w 2022 roku w 64 Zjeździe Polskiego Towarzystwa Chemicznego w Lublinie oraz w 2024 roku w 7th International Congress on Water, Waste and Energy Management (WWEM-24) w Lizbonie (Portugalia).

Badania zawarte w rozprawie doktorskiej Pani mgr Zhili Honarmandrad były finansowane przez Narodowe Centrum Nauki w ramach projektu badawczego OPUS nr UMO-2021/41/B/ST8/02395.

Ponadto zgodnie z bazą Scopus (dane z dnia 15.09.2025) Pani mgr Zhila Honarmandrad jest współautorką w sumie 16 publikacji naukowych (choć w rozprawie doktorskiej nie zostały wszystkie przedstawione), indeks Hirsha Doktorantki wynosi 10, a liczba cytowań wszystkich publikacji wynosi 521, co uważam za imponujące na tym etapie rozwoju naukowego.



Zakres rozprawy doktorskiej obejmuje nauki chemiczne w tym zagadnienia związane z zastosowaniem technik instrumentalnych (HPLC-DAD, GC-TCD-FID), jak również syntezą nowych układów sorpcyjnych opartych na rozpuszczalnikach głęboko eutektycznych oraz ich charakterystyką (z zastosowaniem technik takich jak FT-IR, TGA, SEM, BET, XRD). Dlatego uważam, że podjęta przez Doktorantkę tematyka badawcza jest zgodna z dyscypliną nauki chemiczne.

Ocena merytoryczna rozprawy doktorskiej

Rozprawa doktorska jest napisana w języku angielskim. Układ rozprawy doktorskiej wydaje się zawierać wszystkie wymagane części, jednak standardowy podział na rozdziały nie został zachowany. Rozdział 1 to „Wprowadzenie”, następnie rozdziały 2-7, które są częścią literaturową rozprawy, jednak nie są tak nazwane. W rozdziale 8 przedstawiono cel rozprawy doktorskiej i zadania badawcze. Rozdział 9 nazwany jest „Materiały i metody”, zawiera wszystkie istotne informacje, które powinny znaleźć się w części eksperymentalnej. W kolejnych rozdziałach (10-15) omówiono na przemian rezultaty oraz wnioski kolejno dla trzech testowanych układów sorpcyjnych - HMDES, MOF@pseudo-DES i SUPRADES oraz w rozdziale 16 przedstawiono ich ocenę porównawczą. Następnie są: rozdział 17 – „Podsumowanie, nowość naukowa i cel rozprawy doktorskiej” (nie rozumiem dlaczego ponownie pojawia się cel rozprawy), rozdział 18 – „Wnioski ogólne” oraz rozdział 19 – „Przyszłe kierunki badań”. Uważam, że w rozprawie doktorskiej jest zbyt dużo podsumowań i wniosków, tym bardziej, że są one często powtarzane. Wystarczyłoby podsumować badania tylko raz na końcu rozprawy. Uzupełnieniem rozprawy doktorskiej są: „Streszczenie”, „Spis treści”, „Wykaz rysunków”, „Wykaz tabel”, „Bibliografia”, oraz „Osiągnięcia naukowe” Doktorantki. Łącznie rozprawa doktorska liczy 131 stron. Jest to praca z zachowaniem umiarkowanej proporcji części opisującej badania naukowe będące tematem rozprawy w stosunku do całości rozprawy doktorskiej (część literaturowa - 32 strony, część eksperymentalna i dyskusja wyników - 73 strony). Niestety jest wiele stron zapisanych tylko do połowy lub wstawiony jest rysunek/wykres, a pozostałe część strony jest pusta (np. strony: 30, 46, 55, 58, 59, 60, 61, 65, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 91, 95, 96, 97, 102, 103). Bibliografia zawiera 220 odnośników literaturowych (ponumerowane zgodnie z pierwszym użyciem w tekście), na które składa się literatura naukowa, w typ publikacje, rozdziały w książkach i materiały konferencyjne.

W części literaturowej Pani mgr Zhila Honarmandrad przedstawiła najistotniejsze zagadnienia wprowadzające w tematykę rozprawy doktorskiej, które obejmują: paliwa nieodnawialne oraz skutki ich stosowania, paliwa odnawialne oraz ich rodzaje i zalety, rodzaje biomasy, biowodór i metody jego produkcji, ligninoceluloza jako surowiec do produkcji biowodoru, inhibitory procesu fermentacji, metody usuwania związków



hamujących z hydrolizy biomasy ligninocelulozowej, rozpuszczalniki głęboko eutektyczne oraz ich podział i zastosowanie w bioprzetwarzaniu i usuwaniu inhibitorów.

Część literaturowa została napisana bardzo ogólnie i w dość nieuporządkowany sposób, z licznymi powtórzeniami tych samych informacji. Na przykład informacje dotyczące paliw kopalnych i ich wpływu na emisję gazów cieplarnianych jest opisany w akapicie 3 rozdziału 2, a następnie jest powtórzony na początku rozdziału 2.1. Jednak do tych samych informacji zacytowano inną bibliografię. Kolejny przykład: Podrozdział 4.1.2.1.2. „*Procesy biologiczne*” - pierwsze i ostatnie zdanie tego rozdziału zawiera te same informacje tylko inaczej ujęte. Powtórzeń tych samych definicji w całej części literaturowej jest dużo.

Rozdział 3.1. „*Rodzaje paliw odnawialnych*” powinien być raczej nazwany „*Rodzaje odnawialnych zasobów i źródeł energii*”. Ponadto każdy z podrozdziałów: 3.1.1. „*Paliwa z biomasy*”, 3.1.2. „*Energia słoneczna*”, 3.1.3 „*Energia wiatrowa*”, 3.1.4. „*Energia wodna*” oraz 3.1.5. „*Energia geotermalna*” zawierają tylko po 1-2 zdania oraz rysunek. Uważam, że na poziomie rozprawy doktorskiej to zdecydowanie za mało, szczególnie biorąc pod uwagę ilość zacytowanej literatury naukowej. Rozdział 3.2. powinien być nazwany „*Zalety i wady odnawialnych i nieodnawialnych źródeł energii*” zamiast „*Zalety stosowania paliw odnawialnych*”.

Szczególnie nielogicznie skomponowany jest Rozdział 4. „*Biomasa*”, który zawiera podrozdziały aż do 4.1.2.2.1.1. co bardzo utrudnia poruszanie się czytelnika pomiędzy podrozdziałami. Zagadnienia dotyczące np. ligninocelulozy mogłyby być potraktowane jako osobny rozdział, co uprościłoby „rząd” podrozdziałów.

W Rozdziale 5. „*Zielone rozpuszczalniki*” oraz 5.1.1. DES zacytowano pozycję literaturową nr 81, która nie dotyczy rozpuszczalników głęboko eutektycznych. Podrozdział 5.1. „*Ekstrakcji ciecz-ciecz*”, powinien raczej znaleźć się w podrozdziale 4.1.2.2.1.4. jako jedna z metod usuwania inhibitorów. Podrozdział 5.1.2. „*Zastosowanie DES w bioprzetwarzaniu*” zawiera tylko jedno zdanie.

Rozdział 7 to „*Podsumowanie nowych metod usuwania inhibitorów z brzożki fermentacyjnej*”, a podrozdziały to 7.1. „*Hydrofobowe magnetyczne DES*”, 7.2. „*Supramolekularne DES*”, 7.3. „*Metaloorganiczne struktury molekularne połączone z pseudo-DES*”. Te podrozdziały składają się z 2-3 zdań i pojawiają się w nich ponownie definicje poszczególnych typów DESów, które już były w poprzednich rozdziałach opisane. Ponadto HMDES, MOF@pseudo-DES i SUPRADES są układami sorpcyjnymi do usuwania inhibitorów, a nie metodami jak to jest przez Doktorantkę często określane.

Uważam, że część literaturowa rozprawy doktorskiej jest zdecydowanie jej najsłabszą stroną. Bardzo dużo jest powtórzeń tych samych stwierdzeń, panuje chaos w komponowaniu kolejnych rozdziałów i podrozdziałów, a biorąc pod uwagę liczbę pozycji



bibliograficznych zacytowanych przez Doktorantkę można by oczekiwać bardziej naukowych rozważań.

Pozytywne aspekty części literaturowej to zdecydowanie tabelę podsumowującą zalety i wady odpowiednio źródeł energii odnawialnych i nieodnawialnych (Tabela 1), metod przetwarzania ligninocelulozy (Tabela 2), metod usuwania inhibitorów (Tabela 3), które zostały przygotowane w bardzo profesjonalny i czytelny sposób, choć warto byłoby dodać bibliografię z jakiej korzystano do ich przygotowania. Większość rysunków w rozprawie doktorskiej również przygotowano estetycznie, z dbałością o szczegóły.

Celem rozprawy doktorskiej Pani mgr Zhili Honarmandrad było opracowanie i ocena nowych i wydajnych metod sorpcyjnych do usuwania inhibitorów (HQ, HMF, FF i VAN) powstających podczas hydrolizy i fermentacji biomasy ligninocelulozowej. Inhibitory te negatywnie wpływają na aktywność mikrobiologiczną i produkcję biowodoru, dlatego do ich usuwania zarówno w hydrolizatach modelowych, jak i rzeczywistych przetestowane zostały trzy układy sorpcyjne: HMDES (ferrofluid), MOF@pseudo-DES (sorbent stały) oraz SUPRADES (ciecz). Określono również możliwości ich wielokrotnego stosowania, jak i wpływu na fermentację. Celem było nie tylko usuwanie inhibitorów, ale także poprawa wydajności wytwarzania biowodoru.

W rozprawie doktorskiej Pani mgr Zhila Honarmandrad nie postawiła hipotez badawczych. Aby osiągnąć cel rozprawy Doktorantka przedstawiła zadania badawcze: (1) „Kompleksowy przegląd literatury dotyczący tworzenia inhibitorów podczas hydrolizy biomasy i ich wpływu na wydajność fermentacji”, (2) „Synteza nowych ekologicznych rozpuszczalników, w tym HMDES, SUPRADES i MOF@pseudo-DES” (3) „Charakterystyka fizykochemiczna opracowanych układów z wykorzystaniem technik takich jak FTIR, XRD, SEM, BET i TGA dla pseudo-DES@MOF oraz pomiary gęstości, lepkości i napięcia powierzchniowego dla SUPRADES”, (4) „Optymalizacja warunków ekstrakcji w celu uzyskania maksymalnego usunięcia inhibitorów z wykorzystaniem modeli statystycznych, takich jak układy Placketta-Burmana i Boxa-Behnkena”, (5) „Porównanie wydajności proponowanych ekologicznych rozpuszczalników z metodami konwencjonalnymi pod względem wydajności, selektywności i możliwości ponownego wykorzystania”, (6) „Zastosowanie zoptymalizowanych układów do rzeczywistych brzeczek fermentacyjnych w celu walidacji ich wydajności w warunkach praktycznych”, (7) „Ocena poprawy produkcji biowodoru po detoksykacji, potwierdzająca pozytywny wpływ usunięcia inhibitora na wytwarzanie wodoru przez mikroorganizmy”.

W rozdziałach dotyczących omówienia wyników używanych jest wiele kolokwializmów, np. „temperatura otoczenia”, „precyzyjnie odmierzoną ilość” (bez podania masy/objętości), „w porównaniu z widmami nieskazitelnego HMDES”, „procesy celowanej solubilizacji”, „rozległe wiązania wodorowe między składnikami” itp.



Ponadto w eksperymencie Doktorantka zastosowała technikę HPLC-DAD, jednak nie przedstawiła podstawowych parametrów walidacyjnych opracowanej metody oznaczania HQ, HMF, FF i VAN (takich jak zakres liniowości, współczynnik determinacji, równanie krzywej kalibracyjnej, granica wykrywalności i oznaczalności). Proszę o przedstawienie chromatogramu wzorców przy $\lambda=284$ nm oraz chromatogramów dla wybranych próbek. Na wszystkich wykresach przedstawionych w części eksperymentalnej nie podano słupków błędów. Czy wykonano tylko po jednym pomiarze dla każdego parametru? Czy wykonano więcej powtórzeń i można by obliczyć odchylenie standardowe?

Dlaczego do syntezy HMDES oraz SUPRADES wybrano mentol (jako HBA) i kwas nonanowy (jako HBD)? Natomiast do syntezy MOF@pseudo-DES wybrano chlorek choliny? Czym sugerowano się przy wyborze DESów do syntezy? Czy sprawdzano jak w tych układach sprawdzają się DESy o innej strukturze lub o innych stosunkach molowych HBD do HBA? Na jakiej podstawie stwierdzono, że opracowane i zastosowane materiały HMDES, SUPRADES i MOF@pseudo-DES są „zielone”, „przyjazne środowisku” i „zrównoważone”? Takie określenia często pojawiają się, szczególnie w podsumowaniach.

Na podstawie uzyskanych wyników proszę zaproponować mechanizm oddziaływań pomiędzy inhibitorami (HQ, HMF, FF i VAN), a układami sorpcyjnymi.

Czy widma FT-IR są wystarczające do monitorowania możliwych zmian strukturalnych w kolejnych cyklach użycia zaproponowanych układów sorpcyjnych?

W podsumowaniu rozprawy doktorskiej Pani mgr Zhila Honarmandrad podkreśla, że każda z opracowanych metod sorpcyjnych ma zalety. Jednak Doktorantka w analizie porównawczej wskazuje, że HMDES najlepiej nadaje się do szybkich, wielokrotnego użytku i skalowalnych operacji, SUPRADES do wstępnego oczyszczania zorientowanego na biowodór, a MOF@pseudo-DES do selektywnej detoksykacji w łagodnych warunkach. Ponadto Doktorantka stwierdza, że zaproponowane metody oparte na HMDES, SUPRADES i MOF@pseudo-DES oferują wydajne, zrównoważone i konfigurowalne rozwiązania w zakresie usuwania związków hamujących z brzojki fermentacyjnej. Ich zastosowanie prowadzi do zwiększenia wydajności fermentacji i poprawy wydajności produktu, co czyni je obiecującym postępem w przetwarzaniu biomasy i produkcji biowodoru. Można uznać, że założony cel rozprawy doktorskiej został osiągnięty, a zaplanowane zadania wykonane.

Ponadto Pani mgr Zhili Honarmandrad w rozdziale 17 podkreśla, że badania przedstawione w rozprawie doktorskiej koncentrujące się na użyciu HMDES do usuwania czterech inhibitorów przed i po fermentacji są nowością naukową i stanowią jeden z pierwszych opisanych postępów w tym temacie.



dr hab. JUSTYNA WERNER
WYDZIAŁ TECHNOLOGII CHEMICZNEJ
Instytut Chemii i Elektrochemii Technicznej
Zakład Chemii Ogólnej i Analitycznej
ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań
tel. 61 6652883; e-mail: justyna.werner@put.poznan.pl

Podsumowanie i wniosek końcowy

Pani mgr Zhila Honarmandrad w rozprawie doktorskiej zajęła się tematyką nie tylko bardzo istotną i aktualną naukowo, ale pozwalającą na praktyczne wykorzystanie wyników badań do modyfikacji czy udoskonalania procesów usuwania inhibitorów powstających podczas hydrolizy i fermentacji biomasy ligninocelulozowej. W rozprawie doktorskiej zsyntezowano, scharakteryzowano i zastosowano do usuwania inhibitorów fermentacji nowe układy sorpcyjne - HMDES, MOF@pseudo-DES i SUPRADES, które oferują obiecujące rozwiązania w zakresie zwiększania wydajności produkcji biowodoru. Dają również podstawę do kontynuowania eksperymentów w tym zakresie. Rozprawa doktorska jest napisana dość chaotycznie, bez dbałości o odpowiednie słownictwo naukowe oraz z licznymi powtórzeniami i podsumowaniami. Jednak chciałabym docenić wkład Pani mgr Zhili Honarmandrad w tak ważne naukowo zagadnienia w zakresie poprawy produkcji biowodoru, tym bardziej, że badania te zostały opublikowane w 3 artykułach o wysokim współczynniku wpływu. **Rozprawę doktorską oceniam pozytywnie**, jednak proszę, aby Doktorantka odniosła się do wszystkich moich komentarzy i pytań.

W podsumowaniu stwierdzam, że recenzowana rozprawa doktorska mgr Zhili Honarmandrad pt. *Management of broth after biomass hydrolysis to improve biohydrogen production*, spełnia kryteria stawiane pracom doktorskim określone w art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 roku Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2018 r. poz. 1668 z późn. zmianami), dlatego wnioskuję do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej o dopuszczenie Doktorantki - mgr Zhili Honarmandrad do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Justyna Werner