



Toruń, 12.09.2025 r.

Recenzja

pracy doktorskiej Pani mgr MSc Zhila Honarmandrad, „Management of broth after biomass hydrolysis to improve biohydrogen production”

Ocena wyboru tematyki badań

Pani mgr Zhila Honarmandrad ukończyła pracę doktorską pod kierunkiem dr hab. Jacka Gębickiego, prof. PG na Wydziale Inżynierii Procesowej i Technologii Chemicznej Politechniki Gdańskiej. Moim zdaniem temat pracy i badań jest bardzo aktualny. Odnawialne źródła energii mają kluczowe znaczenie, zwłaszcza teraz, w czasach narastającego kryzysu klimatycznego, co nie budzi już żadnych zastrzeżeń. Badania nad paliwami odnawialnymi są bardzo ważne, a ich znaczenie dla przyszłości środowiska i życia ludzkiego nie ulega wątpliwości. Paliwa te wykorzystują światło słoneczne, wiatr, wodę, biomasę i niektóre odpady. Biomasa jest szczególnie interesująca, ponieważ stanowi źródło biowodoru. Mimo że jego produkcja wiąże się z wieloma wyzwaniami (niska wydajność, rozwój ciemnej fermentacji, fotofermentacja), badania nad biowodorem są obecnie jedną z najszybciej rozwijających się dziedzin, zwłaszcza w zakresie zwiększania skalowalności lub zmniejszania aktywności inhibitorów. Konieczne jest zatem poszukiwanie nowych metod i nowych materiałów umożliwiających usuwanie inhibitorów, które zmniejszają wydajność produkcji biowodoru z biomasy. Praca doktorska doskonale wpisuje się w te trendy. Pomimo badań prowadzonych na całym świecie w tej dziedzinie, temat pozostaje aktualny ze względu na praktyczne aspekty stosowania nowych rodzajów materiałów do ekstrakcji/adsorpcji związków inhibitorowych.

Formalna i merytoryczna ocena pracy

Z formalnego punktu widzenia praca doktorska składa się ze 123 stron maszynopisu i ma formę klasycznej rozprawy. Składa się z siedmiu podstawowych części, w tym: streszczenia, przeglądu literatury, celów, metodologii, wyników własnych badań wraz z omówieniem, wniosków i bibliografii. Praca jest ilustrowana wykresami, diagramami i tabelami. Na szczególną uwagę zasługuje wysoka jakość prezentacji wyników. Część teoretyczna zajmuje tylko 32 strony, natomiast część eksperymentalna – 77 stron.

W przeglądzie literatury naukowej Doktorantka krótko omówiła paliwa nieodnawialne, podkreślając negatywne skutki ich stosowania. Przedstawione informacje stanowią dobre wprowadzenie do następnego rozdziału, poświęconego paliwom odnawialnym, który zawiera krótki opis biomasy, energii słonecznej i wiatrowej, energii wodnej, energii geotermalnej i oceanicznej, a na koniec energii z wodoru. Tabela podsumowująca zalety i wady energii odnawialnej i nieodnawialnej jest bardzo dobrym podsumowaniem, zasługującym na uznanie. W kolejnej części pracy doktorskiej Pani mgr



Zhila Honarmandrad przedstawiła zagadnienia związane z biomasą, ze szczególnym uwzględnieniem biopaliw, które są produktami jej rozkładu. Autorka zwróciła szczególną uwagę na biowodór, ponieważ jednym z celów pracy doktorskiej było zwiększenie wydajności jego produkcji poprzez zmniejszenie aktywności inhibitorów. Z tego powodu uzasadniony jest przegląd literatury naukowej poświęconej metodom produkcji biowodoru w procesach termochemicznych i biologicznych. Praca została rozszerzona o surowców do produkcji biowodoru. Mgr Zhila Honarmandrad kompleksowo przedstawiła lignocelulozę jako źródło biomasy roślinnej. Jej rozkład prowadzi do produkcji biowodoru po odpowiedniej obróbce wstępnej. Do tego celu można wykorzystać fermentację, ale jej wydajność w dużej mierze zależy od inhibitorów powstających podczas tego procesu. Problem ten jest dobrze znany i opisany zarówno w literaturze naukowej, jak i w pracy doktorskiej. Co więcej, Doktorantka przedstawiła fizykochemiczne i biologiczne metody usuwania inhibitorów po hydrolizie biomasy lignocelulozowej. Kolejna część pracy doktorskiej poświęcona jest ekologicznym rozpuszczalnikom, takim jak rozpuszczalniki głęboko eutektyczne (DES), hydrofobowe magnetyczne rozpuszczalniki głęboko eutektyczne (HMDES) oraz supramolekularne rozpuszczalniki głęboko eutektyczne (SUPRADES). Rozdział ten, choć ma kluczowe znaczenie dla badań eksperymentalnych, ma tylko pięć stron i moim zdaniem jest zdecydowanie za krótki, podobnie jak następny rozdział poświęcony nowym typom adsorbentów, w tym strukturom metalowo-organicznym (MOF) i integracji MOF z DES.

Podsumowując, chciałbym podkreślić, że część teoretyczna pracy doktorskiej stanowi dobre wprowadzenie do celu badań eksperymentalnych. Przegląd literatury naukowej przedstawia i wyjaśnia powody, które skłoniły Doktorantkę do wyboru tego tematu badawczego. Głównym celem było opracowanie i scharakteryzowanie nowych, innowacyjnych i zrównoważonych metod ekstrakcji w celu usunięcia inhibitorów z pożywki fermentacyjnej do produkcji biowodoru z biomasy lignocelulozowej. Badania te są ważne dla zwiększenia wydajności produkcji biowodoru. Doceniam wysiłek włożony w opracowanie przyjaznych dla środowiska strategii usuwania.

W kolejnym rozdziale pracy opisano odczynniki, metody, techniki i sprzęty wykorzystane podczas badań. Przedstawiono również procedury syntezy nowych materiałów, przygotowania próbek rzeczywistych oraz procedury stosowane podczas testów adsorpcji. Następnie Doktorantka opisała badania wraz z interpretacją wyników. Eksperymenty zostały przedstawione w odpowiedni sposób, a badania przeprowadzono w sposób kompleksowy, co stanowi doskonałą podstawę do dyskusji i wyciągnięcia wniosków. Autorka przeprowadziła syntezę, zbadała właściwości i możliwość zastosowania HMDES, MOF@PSEUDO-DES i SUPRADES do usuwania związków inhibitorowych. W każdym z tych przypadków przebieg pracy był bardzo podobny.

Przeprowadzono staranne badania nad optymalizacją efektywności sorpcji poprzez badanie wpływu temperatury, prędkości mieszania, objętości medium ekstrakcyjnego, objętości próbki, pH, początkowego stężenia inhibitorów i czasu kontaktu. Niestety, nie zastosowano projektowania eksperymentów w przypadku HMDES, w przeciwieństwie do MOF@PSEUDO-DES i SUPRADES, gdzie optymalizacja była bardziej złożona dzięki



zastosowaniu projektów Box-Behnken'a i Plackett-Burman'a. Ponadto przeprowadzono charakterystykę MOF@PSEUDO-DES i przedstawiono ją bardzo szczegółowo, aby wykazać i udowodnić integrację obu grup związków oraz powstanie nowego materiału. Niestety, w pracy doktorskiej zabrakło szczegółowych informacji na temat charakterystyki HMDES.

Bardzo doceniam badania nad regeneracją i ponownym wykorzystaniem każdego z trzech mediów ekstrakcyjnych. Wyraźnie pokazują one, że można je skutecznie regenerować i ponownie wykorzystywać kilka razy bez znaczącego pogorszenia wydajności (od trzech razy w przypadku SUPRADES do sześciu razy w przypadku HMDES). Jest to niezwykle ważne z punktu widzenia zrównoważonego rozwoju i dowodzi ich przydatności przy zachowaniu niskich kosztów. Należy jednak zauważyć, że skuteczność SUPRADES zmniejsza się wraz z przedłużającym się czasem użytkowania, dlatego nadają się one głównie do zastosowań krótkoterminowych (gdzie wymagana jest wysoka wydajność usuwania). Mgr Zhila Honarmandrad podjęła próbę zbadania mechanizmu ekstrakcji dla wszystkich przygotowanych mediów adsorpcyjnych. W tym celu wykorzystwała spektroskopię FTIR do zarejestrowania widma przed i po adsorpcji związków inhibitorowych. Wyniki sugerują, że wiązania wodorowe pełnią zasadniczą rolę dla HMDES, podczas gdy ten sam rodzaj oddziaływań, wraz z przyciąganiem elektrostatycznym, oddziaływaniami typu π - π i dipolowymi, pozostaje kluczowy dla dwóch pozostałych materiałów ekstrakcyjnych. Ogólnie rzecz biorąc, wpływ tych oddziaływań na adsorpcję zależy od struktury inhibitora, co stanowi kolejną zaletę opracowanych procedur, a mianowicie możliwość dostosowania selektywności.

Skuteczność trzech opracowanych materiałów została z powodzeniem porównana z ich niezmodyfikowanymi analogami, tj. HMDES z DES (bez hydrofobowej modyfikacji nanocząstek magnetycznych), MOF@PSEUDO-DES z MOF oraz SUPRADES z niezmodyfikowanym DES. Było to niewątpliwie istotną częścią badań eksperymentalnych mających na celu wykazanie wyższości nowych rozpuszczalników i adsorbentów zsyntetyzowanych przez Doktorantkę. Odniosła sukces w tej dziedzinie, ponieważ wyniki badań dowiodły, że mają one większą wydajność adsorpcji inhibitorów.

Najcenniejsze badania dotyczą zastosowania opracowanych procedur do próbek rzeczywistych, czyli hydrolizatów pochodzących z biomasy lignocelulozowej. Wykorzystano szeroką gamę próbek, a mianowicie mieszanek drewna liściastego, skrobię i hydrolizat lignocelulozowy z ziemniaków oraz kolb kukurydzy. W przypadku dwóch syntetyzowanych mediów ekstrakcyjnych (adsorpcyjnych) zaobserwowano niższą wydajność usuwania związków inhibitorowych w porównaniu z roztworami wzorcowymi. Jest to typowy i oczekiwany efekt (efekt matrycy i oddziaływania konkurencyjne), ale najważniejsze jest to, że spadki te nie były wysokie. Skuteczność usuwania inhibitorów ze złożonej matrycy hydrolizatu potwierdza użyteczność HMDES, MOF@PSEUDO-DES. Jest to cenny wynik, ponieważ dowodzi, że opracowane procedury mogą znaleźć praktyczne zastosowanie w produkcji biowodoru. Jeśli chodzi o SUPRADES, Doktorantka zastosowała go podczas produkcji biowodoru w czterech cyklach fermentacji w dwóch bioreaktorach z różnymi surowcami. Dodanie tego środka ekstrakcyjnego spowodowało



stały wzrost wydajności mikroorganizmów i wydajności biosyntezy wodoru poprzez redukcję ilości inhibitorów. Wykorzystanie SUPRADES jest obiecującą strategią dla procesów fermentacji w syntezie biowodoru na dużą skalę.

W porównaniu z konwencjonalnymi technikami opartymi na rozpuszczalnikach, HMDES, MOF@PSEUDO-DES i SUPRADES miały wiele zalet: szybkie działanie (11–15 minut) w temperaturze pokojowej, skład przyjazny dla środowiska (biodegradowalny), możliwość ponownego użycia, prostota użycia i wysokie powinowactwo do wielu związków inhibitorowych. Podsumowując, materiały opracowane przez Doktorantkę są obiecującym, skalowalnym i zrównoważonym rozwiązaniem do usuwania inhibitorów powstających podczas fermentacji. W porównaniu z HMDES i SUPRADES, MOF@PSEUDO-DES zapewniał większą selektywność i prostotę procedury, pomimo niższej skuteczności usuwania. Z drugiej strony, SUPRADES wykazywał najwyższą adsorpcję związków hamujących, ale wymagał dłuższego czasu kontaktu i alkalicznego pH, w przeciwieństwie do HMDES (wyróżniającego się możliwością separacji magnetycznej).

Mgr Zhila Honarmandrad przeprowadziła swoje badania w bardzo umiejętny, systematyczny i kompleksowy sposób, co stanowi niewątpliwą zaletę pracy doktorskiej. Omówienie wyników przeprowadza w interesujący i jasny sposób, a Jej badania mają dużo nowości. Doktorantka opublikowała już wszystkie wyniki zawarte w rozprawie doktorskiej. Są one przedmiotem trzech publikacji w renomowanych międzynarodowych czasopismach: *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *Journal of Molecular Liquids*, *International Journal of Hydrogen Energy*. Łączny IF tych artykułów wynosi 20,7, co jest bardzo dobrym wynikiem, biorąc pod uwagę osiągnięcia naukowe w ramach rozprawy doktorskiej. Doktorantka jest pierwszą autorką wszystkich tych artykułów, co świadczy o Jej wiodącej roli. Ponadto Pani mgr Zhila Honarmandrad jest współautorką trzynastu innych publikacji (Scopus, 11.09.2025). Na uwagę zasługuje wysoka liczba cytowań Jej artykułów (519 według Scopus, indeks Hirscha wynosi 10), co wskazuje na duże zainteresowanie innych naukowców. Doktorantka przedstawiała wyniki swoich badań na krajowych i międzynarodowych konferencjach naukowych. Podsumowując, osiągnięcia naukowe mgr Zhili Honarmandrad pozwalają stwierdzić, że jest ona aktywną badaczką o dużym potencjale dalszego rozwoju naukowego.

Uważam, że najważniejsze osiągnięcia pracy doktorskiej to:

- Opracowanie trzech nowych materiałów i metod sorpcji do usuwania inhibitorów z pożywki fermentacyjnej. Podejście to nie zostało dotychczas zbadane w literaturze naukowej, co stanowi znaczący wkład w tę dziedzinę.
- Udowodnienie, że syntetyzowane media adsorpcyjne zapewniają wydajne, zrównoważone i dostosowane do potrzeb rozwiązania w zakresie usuwania inhibitorów z pożywki fermentacyjnej i zwiększania wydajności syntezy biowodoru. Ponadto proponowane ekologiczne rozpuszczalniki przewyższały wydajnością rozpuszczalniki konwencjonalne.



- Wykazanie, że HMDES najlepiej nadaje się procesów, w których istotny jest czas, możliwość wielokrotnego użycia i skalowania; natomiast SUPRADES może znaleźć zastosowanie do wstępnej obróbki ukierunkowanej na biowodór, a MOF@PSEUDO-DES do ekologicznej selektywnej detoksykacji w łagodnych warunkach.

Uwagi szczegółowe

Pani Mgr Zhila Honarmandrad popełniła kilka drobnych błędów językowych i redakcyjnych, ale nie mają one znaczenia dla treści pracy. Jednak po dokładnym przeczytaniu pracy doktorskiej pojawiło się kilka innych pytań i wątpliwości, które wymieniałam poniżej do omówienia podczas obrony doktorskiej:

- Czy rysunki w części teoretycznej zostały zaprojektowane i przygotowane przez Autorkę (żaden z nich nie zawiera odniesienia do literatury)?
- Czy zawiesina HMDES jest stabilna w roztworze? Jeśli tak, to przez jaki czas? Czy konieczne jest stosowanie ultradźwięków w celu rozproszenia cząstek HMDES w roztworze?
- Stężenie początkowe (ci) jest wykorzystywane w wzorze na wydajność usuwania (równanie nr 6). W jaki sposób określono to stężenie dla próbek rzeczywistych?
- Na żadnym z wykresów słupkowych przedstawiających wyniki nie ma odchyień standardowych. Dlaczego?
- Chciałbym poprosić o chromatogram HPLC dla mieszaniny standardów i kilku różnych rzeczywistych próbek (po hydrolizie i fermentacji biomasy lignocelulozowej). Chcę sprawdzić, w jakim stopniu inhibitory zostały oddzielone od (prawdopodobnie wielu) innych związków w tak bogatej matrycy.
- Czy uwzględniono oznaczenie pojemności sorpcyjnej syntetyzowanych materiałów/rozpuszczalników eutektycznych?
- Rysunek 19: Proszę o bardziej szczegółową interpretację wpływu zmniejszenia RE wraz ze wzrostem objętości HMDES (niż przedstawiono w pracy doktorskiej). Czy ilość HMDES wzrosła wraz ze wzrostem objętości?
- Eksperymenty przeprowadzone były przez Doktorantkę na niewielką skalę. Jak ocenia ona możliwość zmiany i wykorzystania opracowanych materiałów na dużą skalę przemysłową (np. konieczność stosowania bardzo dużych magnesów, wysokie koszty syntezy środka adsorpcyjnego, możliwe różnice w wydajności między różnymi skalami)?
- Doktorantka twierdzi, że bardziej wyraźne przesunięcia pików (FT IR) obserwowane dla różnych inhibitorów wskazują na silniejsze oddziaływania wiązań wodorowych między tymi inhibitorami, a HMDES. Nie jestem przekonana, że przesunięcia pików mogą być wskaźnikiem siły oddziaływania.

Pomimo powyższych uwag i pytań, z których większość jest całkowicie dyskusyjna, uważam, że praca doktorska dotyczy bardzo aktualnego tematu i jest na wysokim poziomie.



Podsumowanie

Podsumowując moją recenzję, stwierdzam, że cele badań Pani mgr Zhila Honarmandrad zostały osiągnięte, a wyniki przedstawione w rozprawie doktorskiej są bardzo cenne i nowatorskie. Praca spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim zgodnie z Ustawą z dnia 20 lipca 2018 r. (Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce, art. 187 ust. 1 i 2). W związku z powyższym wnoszę do Rady Dyscypliny Nauk Chemicznych Politechniki Gdańskiej o dopuszczenie mgr Zhila Honarmandrad do kolejnych etapów przewodu doktorskiego.