

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Zhila Honarmandrad
pt. *Management of broth after biomass hydrolysis to improve biohydrogen production*

Podstawą wydania opinii o rozprawie doktorskiej Pani mgr Zhila Honarmandrad jest pismo Pana Przewodniczącej Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne, dr hab. inż. Marka Tobiszewskiego z dnia 18 lipca 2025 roku (L. Dz. 181 WCh/Dz/2025).

Rozprawa została przygotowana pod kierunkiem dr. hab. inż. Jacka Gębickiego, prof. PG, na Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej.

Przedmiotem dysertacji jest opracowanie i ocena zaawansowanych, środowiskowo zrównoważonych procesów efektywnego usuwania związków inhibitorowych – takich jak furfural, hydroksymetylofurfural, hydrochinon i wanilina – które ograniczają aktywność mikroorganizmów podczas produkcji bio-wodoru z biomasy lignocelulozowej. W tym celu Doktorantka zaproponowała trzy oryginalne strategie sorpcyjno-ekstrakcyjne: zastosowanie hydrofobowych magnetycznych rozpuszczalników głęboko eutektycznych (HMDES), supramolekularnych rozpuszczalników głęboko eutektycznych (SUPRADES) oraz układów pseudo-eutektycznych opartych na strukturach metaloorganicznych (MOF@pseudo-DES).

Wodór, a zwłaszcza bio-wodór, stanowi przedmiot intensywnych badań naukowych z uwagi na jego potencjał jako czystego, zrównoważonego nośnika energii o wysokiej wartości opałowej. Produkcja bio-wodoru z odnawialnych surowców jawi się jako realna alternatywa dla paliw kopalnych, przyczyniając się do redukcji emisji gazów cieplarnianych i wspierając transformację w kierunku gospodarki niskoemisyjnej. Badania nad jego wytwarzaniem dostarczają także cennej wiedzy na temat mechanizmów biologicznych i katalitycznych, sprzyjając rozwojowi efektywnych, ekologicznych technologii energetycznych. Jednym z kluczowych wyzwań jest skuteczne usuwanie inhibitorów z hydrolizatów przed procesem fermentacji, co pozwala na zachowanie aktywności mikroorganizmów i zwiększenie wydajności produkcji wodoru. Tematyka rozprawy jest aktualna i istotna.

Rozprawa obejmuje 131 stron i zawiera 220 pozycji literaturowych. Została opracowana w klasycznej strukturze. Zawiera wprowadzenie, przegląd literatury (rozdziały 2–7), określenie celu badań (rozdz. 8), opis

metodyki eksperymentalnej (rozdz. 9), wyniki badań (rozdz. 10–14), a także z podsumowania, porównania badanych metod, wniosków, wskazania dalszych kierunków badań, spisu ilustracji, tabel oraz bibliografii. W pracy zamieszczone zostały ponadto streszczenia w językach polskim i angielskim oraz dorobek naukowy Doktorantki.

Część literaturowa (rozdz. 2–7) prezentuje stan wiedzy w zakresie paliw kopalnych i odnawialnych, ze wskazaniem ich oddziaływania na środowisko i zdrowie człowieka oraz korzyści wynikających ze stosowania biomasy. Szczegółowo omówiono bio-wodór, metody jego produkcji i stosowane surowce, w tym procesy fermentacji, obróbki wstępnej biomasy lignocelulozowej oraz techniki usuwania związków inhibitorowych. Przedstawiono również tzw. „zielone rozpuszczalniki” (m.in. DES, SUPRADES) oraz nowe rodzaje sorbentów, w tym szkielety metaloorganiczne (MOF). Należy jednak zaznaczyć, że przegląd literatury – stosunkowo krótki (ok. 30 stron) – ma charakter ogólny, a w poszczególnych rozdziałach brakuje spójności; dane są w większości wyliczane, a nie systematycznie prezentowane. W pracy doktorskiej oczekuje się szerszej analizy, większej szczegółowości oraz powoływania się na konkretne wyniki badań literaturowych.

W rozdziale 8 określono cel i zakres badań. Celem pracy było opracowanie i ocena zaawansowanych, zielonych metod ekstrakcyjnych do usuwania inhibitorów z brzeczki fermentacyjnych powstającej po hydrolizie biomasy lignocelulozowej. Zakres badań obejmował: (i) syntezę nowych ekologicznych rozpuszczalników, (ii) charakterystykę fizykochemiczną opracowanych układów, (iii) optymalizację warunków ekstrakcji z wykorzystaniem modeli statystycznych, (iv) porównanie efektywności opracowanych rozpuszczalników z metodami konwencjonalnymi, (v) zastosowanie zoptymalizowanego systemu do rzeczywistych pożywek fermentacyjnych, (vi) ocenę wydajności produkcji bio-wodoru w określonych warunkach.

Rozdział 9 („Materiały i metody”) zawiera szczegółowy opis stosowanych technik i aparatury (HPLC, FTIR, PXRD, SEM, analiza powierzchni BET, TGA, GC-TCD-FID). Opisano procedury syntezy HDES, $\text{NH}_2\text{-UiO-66@pseudo-DES}$ i SUPRADES oraz przygotowania próbek do usuwania inhibitorów. Przedstawiono również sposób przygotowania inokulum, przebieg fermentacji oraz procesy sorpcyjne. Uwzględniono także zestawienie wykorzystanych materiałów i odczynników.

W rozdz. 10–11 przedstawiono badania wpływu parametrów procesowych na usuwanie inhibitorów z wykorzystaniem HMDES. Analizowano m.in. wpływ pH, temperatury, stężenia początkowego inhibitorów, objętości próbki, objętości rozpuszczalnika HMDES, szybkości mieszania i czasu kontaktu. Jednak na podstawie przedstawionej metodyki nie jest w pełni jasne, jakie dodatkowe warunki stosowano przy ocenie poszczególnych czynników. Brakuje także informacji o liczbie powtórzeń eksperymentów, a na wykresach (rys. 15–21) nie umieszczono błędów pomiarowych. Pomimo tego, że omówiono wpływ poszczególnych parametrów w odniesieniu do centrów aktywnych/ sorpcyjnych, zagadnienie to nie zostało pogłębione w w dyskusji mechanizmu sorpcji z zastosowaniem HMDES. Dodatkowo w mojej opinii, termin „miejsca aktywne” jest raczej stosowany do opisu procesów katalitycznych a nie sorpcyjnych. Ostatecznie metoda została zastosowana do próbek rzeczywistych. Rys. 30 przedstawia efektywność usuwania czterech substancji z 11 różnych próbek rzeczywistych. Jednakże, w dyskusji pojawiają się tylko wartości RE równe 83,3; 71,42; 69,99

oraz 75,80% (odpowiednio dla hydrochinonu, hydroksymetylofurfuralu, furfuralu oraz waniliny) które trudno powiązać z poszczególnymi próbkami rzeczywistymi na podstawie opisu w dysertacji.

W rozdz. 12–13 opisano wyniki dotyczące zastosowania $\text{NH}_2\text{-UiO-66@pseudo-DES}$ do usuwania inhibitorów. Wykorzystano metodę Box–Behnken Design (BBD) do oceny wpływu czterech zmiennych (czas mieszania, pH, stężenie analitu, dawka MOF@pseudo-DES) na efektywność procesu. Jednakże, szczegóły dotyczące modelowania BBD są ograniczone. Macierz danych i równania są dostępne w publikacji (10.1016/j.molliq.2025.126845) ale nie zostały zamieszczone w dysertacji. Analiza wykazała istotny wpływ dawki sorbentu na skuteczność procesu. Optymalne warunki zweryfikowano w przypadku rzeczywistych hydrolizatów i pożywek fermentacyjnych (14 różnych próbek), uzyskując efektywności na poziomie ok. 35–65%. Stwierdzono także stabilność sorbentu w czterech cyklach procesu, choć dalsze jego zastosowanie prowadziło do spadku efektywności. Na podstawie analizy FTIR zaproponowano mechanizm oddziaływania adsorbentu z adsorbentem.

W rozdz. 14–15 przedstawiono wyniki badań z zastosowaniem SUPRADES do usuwania inhibitorów. Do optymalizacji wykorzystano plan Placketta–Burmana. Analizowano wpływ siedmiu parametrów, przeprowadzając 12 doświadczeń i interpretując je za pomocą diagramów Pareta. Wpływ badanych czynników oceniono w odniesieniu efektywności ekstrakcji wybranych substancji. Wykazano, że różne czynniki determinowały efektywność procesu dla poszczególnych inhibitorów: objętość próbki i dawka cyklodekstryny dla HQ, objętość próbki dla HMF, stężenie inhibitora dla FF, a w przypadku VAN – zarówno stężenie inhibitora, jak i objętość próbki. SUPRADES scharakteryzowano pod kątem lepkości, gęstości i napięcia powierzchniowego, a następnie zastosowano do próbek rzeczywistych mieszanin fermentacyjnych, potwierdzając ich praktyczną użyteczność systemu. Porównanie z konwencjonalnymi DES wykazało wyższą efektywność SUPRADES, potwierdzono także możliwość jego ponownego użycia. Ocena wydajności procesu fermentacji wskazała na pozytywny wpływ zastosowania SUPRADES na produkcję bio-wodoru.

W rozdz. 16–18 zestawiono wyniki badań dla wszystkich trzech systemów sorpcyjnych (HMDES, SUPRADES, MOF@pseudo-DES), podsumowano badania i sformułowano wnioski. Rozdz. 19 zawiera wskazania dalszych kierunków badań.

Należy podkreślić, że mgr Zhila Honarmandrad jest współautorką sześciu publikacji (cztery artykuły oryginalne i dwa przeglądowe) opublikowanych w renomowanych czasopismach międzynarodowych (m.in. *International Journal of Hydrogen Energy*, *Journal of Molecular Liquids*, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *BMC Chemistry*). Jest także współautorką dwóch wystąpień konferencyjnych.

Po przeczytaniu dysertacji nasuwają mi się dodatkowe komentarze i pytania:

1. Główne zastrzeżenie dotyczy konstrukcji dysertacji. Treść rozprawy nie jest w pełni zrozumiała bez odwołania się do treści publikacji Doktorantki, co znacznie obniża jej klarowność. Rozprawa nie stanowi cyklu opublikowanych i powiązanych tematycznie artykułów, powinna – zgodnie z akademicką

- konwencją – zawierać kompletne informacje w sposób samowystarczalny, czego w obecnej formie brakuje.
2. W pracy nie przedstawiono schematu układu użytego do prowadzenia procesu fermentacji.
 3. Dlaczego spośród wielu MOFs wybrano właśnie $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$? W pracy brak danych dotyczących właściwości tego związku, które uzasadniałyby wybór. Dlaczego zastosowano jego połączenie z chlorkiem choline?
 4. Rys. 39 – zgodnie z opisem, przedstawia porównanie efektywności usuwania inhibitorów przez $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ i $\text{NH}_2\text{-UiO-66@pseudo-DES}$, natomiast legenda wskazuje, że wszystkie dane dotyczą MOF@pseudo-DES . Różnice między wynikami eksperymentalnymi i przewidywanymi dla MOF@pseudo-DES nie zostały omówione. Co oznacza zbiór danych opisany jako „Y MOF@pseudo-DES (Prediction)”?
 5. Podrozdz. 12.5: czy próbki były regenerowane pomiędzy cyklami sorpcyjnymi?
 6. W jaki sposób proces z zastosowaniem MOF@pseudo-DES mógłby zostać wdrożony w skali przemysłowej?
 7. W podsumowaniu (rozdz. 17) stwierdzono, że „celem było nie tylko usuwanie inhibitorów, ale także poprawa wydajności produkcji wodoru, stabilności procesu i możliwości jego skalowania”. Proszę podczas obrony wyjaśnić, w jaki sposób w pracy wykazano możliwość poprawy stabilności operacyjnej i skalowalności procesu.
 8. W rozdz. 18 Doktorantka stwierdza, że $\text{NH}_2\text{-UiO-66@pseudo-DES}$ wykazuje szybką kinetykę sorpcji (11 minut). W której części rozprawy znajdują się dane potwierdzające tę tezę?
 9. Dlaczego do optymalizacji procesu z wykorzystaniem MOF@pseudo-DES użyto metody Box–Behnken, podczas gdy w przypadku pozostałych układów zastosowano inne procedury?

Podsumowując, w rozprawie przeprowadzono systematyczne badania dotyczące trzech układów sorpcyjnych: hydrofobowych magnetycznych rozpuszczalników głęboko eutektycznych (HMDES), supramolekularnych rozpuszczalników głęboko eutektycznych (SUPRADES) oraz układów pseudo-eutektycznych opartych na strukturach metaloorganicznych (MOF@pseudo-DES) do usuwania czterech inhibitorów z mieszaniny fermentacyjnej. Po raz pierwszy wykorzystano UiO-66@pseudo-DES oraz SUPRADES do eliminacji związków inhibitorowych z brzojki fermentacyjnej. Tak więc, rozwiązania zaproponowane w dysertacji stanowią oryginalny wkład w rozwiązywanie problemu usuwania inhibitorów powstających podczas fermentacji biomasy.

Reasumując, rozprawa doktorska mgr Zhila Honarmandrad spełnia wymagania określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. z 2018 r., poz. 1668 z późn. zm.). W związku z powyższym wnioskuję o dopuszczenie Pani Zhila Honarmandrad do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Z poważaniem,

Adriana Zaleska - Medynska