



Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie  
Wydział Rolnictwa i Leśnictwa  
Katedra Chemii  
pl. Łódzki 4, 10-957 Olsztyn  
Prof. Paweł Kafarski



Olsztyn 23.05.2023

**Recenzja pracy doktorskiej Pani mgr inż. Marty PRZYPIS**  
**„Wykorzystanie metod chemicznych i enzymatycznych w transformacji celulozy i odpadów przemysłowych do produktów typu Fine Chemicals”**

Praca doktorska Pani mgr inż. Marty Przypis wykonana została na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej a jej promotorem jest Pani profesor Danuta Gilner. Dysertacja ta jest przykładem bardzo solidnych i przemyślanych badań z pogranicza chemii organicznej i biotechnologii. Praca dotyczy ważnego aspektu gospodarki cyrkularnej, jaką jest jak najlepsze wykorzystanie biomasy, szczególnie biomasy odpadowej. Celem pracy było sprawdzenie możliwości użycia odpadowej biomasy ligninocelulozowej do otrzymania związków chemicznych o wysokiej wartości dodanej, a mianowicie kwasu lewulinowego i 5-hydroksymetylofurfuralu, które w procesach biotransformacji pozwoliły otrzymać jeszcze cenniejsze produkty – estry kwasu lewulinowego i trehalozę. Pani dr inż. Marta Przypis do badań dobrze wyselekcjonowała naturalne substraty różniące się znacznie zawartością ligniny, celulozy i hemicelulozy. Itak najwięcej celulozy było w zrębkach tartacznych (zawierały różne gatunki drewna) i drewnie orzecha włoskiego, a najmniej w trawie oraz liściach i brązowych łupinach orzecha włoskiego. Sam pomysł, aby w badaniach użyć różnych części orzecha włoskiego (drewno, liście, zielone i brązowe łupiny) wydaje mi się wyjątkowo trafiony. Pierwszym etapem badań było zbadanie jak biomasa ligninocelulozowa rozpuszcza się w, dobranych na podstawie literatury, kwasowych cieczach jonowych. Zanim Doktorantka przeprowadziła właściwe badania wykonała eksperymenty modelowe stosując jak substrat mikrokrystaliczną celulozę. Ich celem było wybranie najkorzystniejszych warunków tego procesu, jak i towarzyszącego mu procesu hydrolizy celulozy (ciecze jonowe działają również jako katalizatory hydrolizy). Badania modelowe pozwoliły wybrać optymalny sposób prowadzenia procesu konwersji celulozy do 5-hydroksymetylofurfuralu i kwasu lewulinowego i zastosowania

go do we właściwym procesie z użyciem biomasy. Proces konwersji biomasy celulozowej badano bardzo szczegółowo optymalizując wszystkie parametry jakie wpływały na jego efektywność, w tym stopień rozdrobnienia biomasy, rodzaj cieczy jonowej, dodatek rozpuszczalników organicznych czy temperaturę. Warto dodać, że Doktorantka także i tu wykonała badania modelowe optymalizując warunki konwersji czystej glukozy.

W moim odczuciu zakres opisanych powyżej badań spełnia warunki jakich wymaga się od prac doktorskich. Tym niemniej Pani mgr inż. Marta Przypis na nich nie poprzestała i jej praca zawiera jeszcze opis trzech innych podejść do problemu waloryzacji masy ligninocelulozowej: badania nad zastosowaniem enzymów celulolitycznych, badania nad zastosowaniem kombinacji cieczy jonowych i celulazy z *Aspergillus niger* i biotransformacje kwasu lewulinowego w jego estry (w tym w procesie przeprowadzonym w podwyższonej skali), a glukozy w trehalozę. Te trzy nurty badań stanowią cenne uzupełnienie i rozszerzenie badań głównych, a ich wyniki są również bardzo ciekawe i wartościowe. Szczególnie chciałbym pochwalić kreatywne zastosowanie biotransformacji w reaktorach przepływowych z użyciem immobilizowanych enzymów do produkcji trehalozy.

Praca doktorska Pani mgr inż. Marty Przypis to dzieło obszerne (liczy ponad 200 stron) napisane ładną polszczyzną i bardzo dobrze zredagowane. W takiej pracy trudno jest uniknąć omyłek edytorskich. Znalazłem ich naprawdę bardzo niewiele i są one na stronach 21, 41, 81 i 82. Nie będę ich wymieniał, ale ciekawy jestem czy Doktorantka je znajdzie. Praca ma układ standardowy, gdzie wstęp literaturowy dobrze wprowadzający czytelnika w tematykę badań i stanowi standardowo jedną trzecią objętości pracy. Rezultaty badań opisane są logicznie i klarownie, a wyciągane z nich wnioski pokazują dojrzałość Doktorantki. Wykonanie badań opisanych w tej dysertacji wymagało sporego nakładu pracy, systematyczności, pracowitości, kreatywności i biegłości w stosowaniu technik chemii organicznej i biotechnologii. Zakres wykonanych badań i szczegółowość ich opisu w części eksperymentalnej budzi szacunek. Jest to po prostu bardzo dobra praca doktorska.

Wyniki mają też charakter aplikacyjny, co zostało zresztą podkreślone zarówno przez opatentowanie fragmentu badań jak i przekazanie znacznych ilości estrów kwasu

lewulinowego do dalszych badań Zakładom Azotowym w Kędzierzynie i firmie OXOPLAST w Gliwicach.

Niewielkie uwagi jakie mam do rozprawy przedstawię w kolejności w jakiej pojawiają się w doktoracie:

- str. 27 – Co Autorka rozumie przez „większą zasadowość wiązania wodorowego anionu mrówczanowego”?
- str. 46 – zdaje sobie sprawę, że wartości wydajności kwasu lewulinowego Doktorantka podała za literaturą. W moim odczuciu są podane one ze zbyt wielką dokładnością (czy wykonano analizę błędów? – pewnie nie). Zbyt precyzyjne wyniki to powszechna zhora w publikacjach naukowych;
- Nie bardzo lubię słowa „zaimmobilizowany” – chyba wystarczy „immobilizowany”

Jak widać tych uwag praktycznie nie ma i wymieniłem je, aby pokazać, że uważnie przeczytałem pracę doktorską Pani mgr inż. Marty Przypis. Oczywiście w żadnej mierze nie wpływają one na moją bardzo wysoką ocenę pracy, a także proszę, aby Doktorantka się do nich nie ustosunkowywała na obronie (oprócz uwagi pierwszej).

Obowiązkiem recenzenta jest też skomentowanie bądź zadanie pytań dotyczących problemów niejednoznacznych lub tego co go zaniekało. Oto one:

- Czy opisany na stronie 23 efekt zwiększenia ilości wody hydratacyjnej w chloranie litu to tylko efekt zmiany stężenia, czy raczej struktura wodzianu ma wpływ na rozpuszczanie celulozy;
- Przed wykonaniem badań biomasa była przygotowywana przez ekstrakcję etanolem w aparacie Soxhleta (str. 108). Jak rozumiem z opisu eksperymentu doktorantka próbowała zbadać skład ekstraktu za pomocą NMR. Nie wiem czy nie warto wrócić do tego i zastosować najpierw hplc/ms. Wydaje mi się, że ekstrakty z zielonych łupin orzecha włoskiego mogą być źródłem interesujących związków. Mam też prośbę, aby Pani Marta Przypis pokazała reprezentatywne widmo NMR ekstraktu;
- Trawy zawierają najmniejszą sumaryczną ilość ligninocelulozy (78%). Czy wiadomo co stanowi pozostałość? Czy ktoś badał poziom kwasu ferulowego w biomacie badanej przez Doktorantkę?

- Chciałbym pochwalić wybór liści jako jednego z typów biomasy. Liście bowiem stanowią poważny problem ekologiczny, szczególnie na wiosnę. Z tego punktu widzenia interesujące byłoby też zbadanie liści, które przeleżały zimę;
- Czy znana jest struktura (w tym budowa powierzchni) wosków liści orzecha włoskiego. Czy one nie są (choć w części) usuwane w trakcie ekstrakcji etanolem?
- W tabeli 2.2. można znaleźć, że otrzymana ilość kwasu lewulinowego z zielonych łupin orzecha to 368 mg/g biomasy, zaś wyjściowej celulozy - 352 mg/g biomasy. To sugeruje, że substratem jest również hemiceluloza?

Reasumując stwierdzam, że przyszło mi recenzować bardzo interesującą, dobrze zrealizowaną i napisaną pracę doktorską. Oceniana praca spełnia z naddatkiem wszystkie warunki, zarówno te ustawowe jak i zwyczajowe jakie wymagane są od prac doktorskich. Dlatego też wnoszę do Wysokiej Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Śląskiej w Gliwicach o dopuszczenie Pani mgr inż. Marty Przypis do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Bardzo chętnie postawiłbym wniosek o wyróżnienie pracy doktorskiej Pani mgr inż. Marty Przypis stosowną nagrodą. To bardzo dobra dysertacja, a jej wynikiem są cztery porządne publikacje i patent. Ponadto Doktorantka jest również współautorem wcześniejszej publikacji w bardzo dobrym czasopiśmie poświęconym chemii medycznej. Jednak, zgodnie z Uchwałą Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej w Gliwicach, aby postawić taki wniosek praca powinna być złożona w terminie nie przekraczającym 5 lat od rozpoczęcia studiów doktoranckich, a niestety minęło sporo więcej czasu. W dokumentach nie ma informacji o urloпах losowych czy rodzicielskich, które automatycznie przedłużają ten termin.

