

Poznań, dnia 08 sierpnia 2019 roku

Prof. dr hab. Magdalena Zborowska
Instytut Chemicznej Technologii Drewna
Wydział Technologii Drewna
UP w Poznaniu

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Jana Szadkowskiego
pod tytułem

**Zmiana struktury porowatej i składu chemicznego drewna topoli (*Populus L.*)
poddanego obróbce fizykochemicznej**

wykonanej na Wydziale Technologii Drewna Szkoły Głównej Gospodarstwa Wiejskiego
w Warszawie, nad którą opiekę sprawowali
promotor prof. dr hab. inż. Janusz Zawadzki
oraz promotor pomocniczy dr hab. inż. Andrzej Radomski

I. Podstawa wykonania recenzji

Ocenę pracy wykonano na podstawie pisma prof. dr hab. Krzysztofa Krajewskiego, Dziekana Wydziału Technologii Drewna SGGW w Warszawie, z dnia 10.06.2019.

II. Przedmiot recenzji

Przedmiotem recenzji jest rozprawa doktorska mgr inż. Jana Szadkowskiego pt.: **Zmiana struktury porowatej i składu chemicznego drewna topoli (*Populus L.*) poddanego obróbce fizykochemicznej**. Pracę zrealizowano na Wydziale Technologii Drewna Szkoły Głównej Gospodarstwa Wiejskiego. Promotorem pracy jest prof. dr hab. inż. Janusz Zawadzki, a promotorem pomocniczym dr hab. inż. Andrzej Radomski.

W pracy zamieszczono streszczenie w języku polskim i angielskim, 6 ponumerowanych rozdziałów (tj. Wstęp, Przegląd literatury, Cel i zakres pracy, Materiał badawczy i metodyka pracy, Wyniki i ich dyskusja, Podsumowanie i wnioski) oraz spis 156 pozycji literaturowych wykorzystanych podczas realizacji pracy. Na 149 stronach zamieszczono 35 tabel i 52 ryciny.

III. Ocena ogólna

Problem badawczy, którego podjął się mgr inż. Jan Szadkowski w recenzowanej pracy doktorskiej, wpisuje się w tematykę dotyczącą produkcji biopaliw z biomasy lignocelulozowej. Jest to o tyle trafny wybór tematyki, że pomimo ogromnego potencjału energetycznego, biomasa lignocelulozowa jest stosowana, zarówno w Polsce jak i na świecie w procesach fermentacji w produkcji biopaliw, w niewielkim stopniu. W dużej mierze, o tym czy biomasa lignocelulozowa będzie zastosowana w procesie otrzymywania biopaliw decyduje jej skład chemiczny i właściwości fizyczne, które bezpośrednio wpływają na efektywność procesu. Zgodnie z obecną wiedzą, wykorzystanie biomasy lignocelulozowej do produkcji biopaliw musi być poprzedzone

obróbką wstępną, zmieniającą jej właściwości fizykochemiczne. Literatura dotycząca tego zagadnienia jest bogata. Świadczy o tym opracowany przez Autora rozdział 2.4 pracy pt.: *Wybrane metody obróbki wstępnej biomasy lignocelulozowej*. Jednak Autor w recenzowanej pracy podejmuje nieopisany dotychczas w literaturze aspekt tego problemu badawczego, tj. porównuje efektywność różnych wariantów fizykochemicznych sposobów obróbki wstępnej i wskazuje ten, który powoduje najkorzystniejsze, w kontekście produkcji biopaliw, zmiany właściwości fizykochemicznych biomasy. W pełni popieram zaangażowanie Autora w tę problematykę, ponieważ prace badawcze poświęcone fizykochemii procesów wstępnej obróbki biomasy są cennym i cały czas poszukiwanym źródłem wiedzy. Badania zrealizowane przez mgr inż. Szadkowskiego spełniają ten warunek i stanowią ważny wkład w podwyższenie efektywności otrzymywania biopaliw z biomasy lignocelulozowej. Biorąc powyższe pod uwagę stwierdzam, że tematyka badań podjętych przez mgr inż. Jana Szadkowskiego ma znaczenie użyteczne i wpisuje się w aktualne potrzeby ograniczania negatywnego wpływu przemysłu energetycznego na środowisko naturalne.

Struktura recenzowanej pracy jest właściwa dla dysertacji naukowych. W pierwszej kolejności Autor dokonał przeglądu literatury zagadnienia, w szczególności literatury poświęconej składowi chemicznemu oraz strukturze porowatej biomasy lignocelulozowej. W dalszej kolejności określił cel i zakres pracy, opracował metodykę badań, a w oparciu o wyniki doświadczeń, przeprowadził ich dyskusję z danymi literaturowymi. Pracę kończą wnioski wysunięte na podstawie wyników badań przeprowadzonych przez Autora.

IV. Ocena szczegółowa

Wstęp (str. 9-10) W tym rozdziale Autor przedstawił znaczenie podjętego tematu badawczego w ujęciu globalnym, tj. w opracowaniu technologii pozyskiwania energii w sposób przyjazny dla środowiska i w minimalnym stopniu wpływającym na klimat. Wyjaśnił również znaczenie gospodarcze produkcji tzw. zielonej energii, która jest ważna nie tylko ze względu na możliwość obniżenia emisji CO₂, ale również ze względu na możliwość zdecentralizowania produkcji energii na mniejsze sektory, co przyczynia się do stabilizacji gospodarki. Odnosząc się do zrealizowanych w ramach pracy badań stwierdził, że zwiększenie efektywności produkcji energii z biomasy lignocelulozowej wymaga jej obróbki wstępnej. Z punktu widzenia niskiej szkodliwości dla środowiska, najkorzystniejszą obróbką wstępną biomasy lignocelulozowej jest działanie fizykochemiczne. Zmiany struktury biomasy spowodowane tym rodzajem obróbki Autor bada w ramach recenzowanej pracy.

Przegląd literatury (str. 11-42) Ten rozdział pracy podzielono na 5 podrozdziałów.

W pierwszym podrozdziale Autor opisał podstawy prawne dotyczące biopaliw, ich podziały uwzględniające biomasę, z której są produkowane oraz rodzaj procesu, w efekcie którego powstają. Ta część pracy jest potwierdzeniem, że wybrana przez Autora

tematyka jest aktualna i ważna z punktu widzenia międzynarodowych zobowiązań stawianych krajom europejskim. Wątpliwość recenzentki budzi zaklasyfikowanie alg do surowców służących do produkcji biopaliw II generacji i stwierdzenie, że wymagają one „rozbitcia kompleksu lignino-węglowodanowego”. **Podrozdział drugi**, poświęcony charakterystyce składu chemicznego drewna, zawiera informacje o budowie celulozy, hemiceluloz i ligniny oraz substancji ubocznych. Zastrzeżenia w tym podrozdziale budzi sposób cytowania literatury do treści, które mają dość fundamentalny charakter. Na przykład Autor pisze: „*Podstawowy człon polimeru stanowią jednostki fenylopropanowe połączone ze sobą wiązaniami C-O-C oraz C-C (Zawadzki 2009, Krutul 2002)*”. Jak sądzę, autorzy cytowanych publikacji powoływali się na wcześniejsze opracowania, których celem było wykazanie obecności wiązań w ligninie. **W dalszej części Przeglądu literatury** Autor opisuje strukturę porowatą biomasy lignocelulozowej i metody jej analizy. Godne uwagi jest to, że Doktorant jest współautorem pracy z 2015 roku, która ten rozdział merytorycznie wspiera. Trzy, spośród czterech opisanych w tym podrozdziale metod badania struktury porowatej biomasy, zostały przez Autora wykorzystane w części eksperymentalnej. Dowodzi to, że Doktorant posiada nie tylko wiedzę teoretyczną w tym zakresie, ale również bogaty warsztat badawczy i umiejętność korzystania z tych metod. **Kolejny podrozdział** to przegląd wybranych metod obróbki wstępnej biomasy lignocelulozowej. W tej części pracy Autor zawarł informacje o zaletach i wadach metod obróbki wstępnej, które w pełni uzasadniają wybór metod wykorzystanych przez Autora w części doświadczalnej pracy. Za cenny uważam ostatni podrozdział Przeglądu literatury, w którym Autor opisał substancje inhibujące proces produkcji biopaliw. Uważam, że dotychczas zbyt mało poświęcono badań temu ważnemu czynnikowi, który wpływa bezpośrednio na efektywność procesu fermentacji. Badania opisywane w literaturze dotyczą głównie wpływu właściwości fizykochemicznych biomasy lignocelulozowej na proces fermentacji. Słusznie Autor zauważa, że podczas procesów biochemicznych towarzyszących otrzymywaniu biopaliw mogą powstawać związki chemiczne, których obecność może wpływać na efektywność procesu fermentacji. Dlatego też badanie ich obecności jest równie ważne, jak badanie składu chemicznego biomasy lignocelulozowej przed fermentacją. Badania takie stanowią część eksperymentu opisanego w doktoracie.

Cel i zakres pracy (str. 43) W tym rozdziale Autor przedstawił jaką wiedzę chciał zdobyć dzięki zaplanowanemu eksperymentowi, jaki materiał badawczy do tego wykorzystał i jakie zaplanował badania aby osiągnąć zamierzony cel. Realizując go Autor wykorzystał cztery surowce, zróżnicowane pod względem gatunku i wieku, które poddał dwóm rodzajom obróbek fizykochemicznych w kilku wariantach temperaturowych i czasowych. Ostatecznie badaniom właściwości chemicznych i porowatości poddał ponad trzydzieści surowców. W zakresie badań właściwości chemicznych analizie poddał nie tylko pozostałość stałą po obróbce ale również ciekłą. Badania obu frakcji przeprowadził wykonując analizy metodami grawimetrycznymi i instrumentalnymi (FT-IR, XRD, HPLC, SEC). Do badań porowatości wykorzystał trzy metody: adsorpcji azotu, termoporymetrii i odwrotnej chromatografii wykluczenia

przestrzennego. Informacje te pozwalają na stwierdzenie, że zakres pracy przedstawiony przez Autora jest szeroki i wielowątkowy, a warsztat badawczy bogaty.

Materiał badawczy i metodyka pracy (str. 44-64) Dzięki precyzyjnemu opisowi metodyki prowadzenia obróbki wstępnej drewna, z detalami poznajemy proces planowania, testowania i wykonania tego eksperymentu. Zastanawiające jest zastosowanie aż trzech wariantów aparatury do przeprowadzania obróbki wstępnej metodą wybuchu parowego. Prosiłabym w tym miejscu Autora o ustosunkowanie się do pytania: czy wyniki doświadczenia byłyby dużo uboższe, gdyby do obróbki wstępnej zastosowano tylko aparaturę nr 3? Z opisu wynika, że została ona udoskonalona w stosunku do dwóch poprzednich i dawała możliwość uzyskiwania najbardziej reprezentatywnego surowca do badań. Przeprowadzenie obróbki wstępnej na jednej aparaturze (w kilku wariantach temperaturowych i czasowych) dałoby też szersze możliwości porównywania wyników. Za bardzo ciekawą i innowacyjną uważam metodykę ekstrakcji topoli przy użyciu nadkrytycznego dwutlenku węgla. W związku z tym, że wydaje się ona autorskim pomysłem Doktoranta (brak cytowania) nasuwa się pytanie jak wybrano optymalne parametry ekstrakcji drewna topoli? Różnorodność surowców i związane z tym różnice właściwości ekstrahowanych składników wymagają oddzielnego ustalania parametrów procesu dla każdego przypadku. Ważne jest, np. określenie właściwej temperatury ekstrakcji oraz potwierdzenie zasadności użycia entrainera. Uważam, że zaproponowane przez Autora metoda ekstrakcji, być może uzupełniona o powyższe informacje, jest bardzo obiecująca i daje szerokie możliwości badawcze.

Wyniki badań (str. 65-131) Rozdział ten składa się z 6 podrozdziałów. Cztery pierwsze poświęcone są badaniom wybranych właściwości fizykochemicznych 3- i 5-letniej topoli japońskiej i kalifornijskiej po wybuchu parowym i w dwóch przypadkach ekspansji CO₂. Wyniki w tych rozdziałach prezentowane są w następującej kolejności – skład chemiczny biomasy (z uwzględnieniem zawartości głównych i ubocznych składników drewna oraz metali), porowatość (oznaczana metodą ISEC oraz DSC i adsorpcji azotu), skład chemiczny frakcji ciekłej (z uwzględnieniem oznaczenia substancji inhibitujących metodą GC/MS lub HPLC i cukrów metodą HPLC) oraz skład chemiczny ekstraktów pozyskanych CO₂ w stanie nadkrytycznym (oznaczany metodą HPLC). Następnie oddzielny podrozdział poświęcony jest analizie instrumentalnej jednemu surowcowi - 5-letniego drewna topoli japońskiej i celulozie z niego pozyskanej. Ostatni, szósty podrozdział rozdziału Wyniki, zawiera rezultaty badań (oznaczenia składu chemicznego, porowatości metodami ISEC i DSC i składu chemicznego frakcji ciekłej) po hydrolizie wysokotemperaturowej (LHW). Analiza, która została zastosowana w przypadku wszystkich surowców, to oznaczenie zawartości składu chemicznego frakcji stałej i ciekłej po obróbce wstępnej i porowatości metodą ISEC. Nie jest dla recenzentki zaskoczeniem, że niektóre surowce zostały zbadane za pomocą wszystkich technik, a w przypadku innych ograniczono się do wybranych, gdyż zaproponowany przez Autora zakres pracy jest szeroki. Jednak prosiłabym o wyjaśnienie czym Autor kierował się podczas typowania analiz dla

poszczególnych surowców? Ta informacja ułatwiłaby zrozumienie kolejnych założeń eksperymentu. Autor w pracy wykorzystał wiele wariantów obróbki i wiele metod badania zarówno frakcji stałej i ciekłej powstałych w ich wyniku, co uważam za bardzo cenne i ambitne. Jednak moim zdaniem rezygnacja z niektórych analiz, na rzecz usystematyzowania badań, spowodowałaby że praca byłaby kompleksowym opracowaniem jednego, zdefiniowanego zagadnienia.

Jak wspominałam wcześniej, za cenne uważam badania dotyczące obecności substancji inhibitujących. We frakcji ciekłej po obróbce badaniom poddano obecność związków organicznych (np. pochodne furanu, kwasy organiczne czy związki fenolowe) i w jednym przypadku metali (5-letnia topola kalifornijska). Uważam, że dla ułatwienia przekazu informacji właściwe byłoby umieszczenie w aneksie wyników analiz HPLC lub GC-MS, tj. chromatogramów. Dałoby to możliwość weryfikacji uzyskanych rezultatów, zwłaszcza że liczba zidentyfikowanych przez Autora związków wydaje się mała. A może Autor w tabeli umieścił tylko te, które uznał za ważne pod względem inhibicji procesu? W części literaturowej dotyczącej związków inhibitujących (str. 41) Autor wspomina za Kim'em (2018): „*Cukry te mogą być również niepożądanymi produktami przemian chemicznych, które mogą zwalniać lub całkowicie blokować kolejne procesy biochemiczne*”. W związku z tym, że Autor oznaczał w niektórych wariantach doświadczenia zawartość cukrów w cieczy po wybuchu parowym, ciekawy byłby komentarz czy w przypadku opisanego eksperymentu należało rozważyć inhibicję spowodowaną obecnością tych związków? Czy można o tym wnioskować na podstawie wyznaczonego przez Autora stężenia cukrów? Uważam, że jest to ważny aspekt pracy, warty rozwinięcia i kontynuacji. W czterech na pięć wariantów doświadczenia zbadano obecność metali we frakcji stałej. Zgadzam się w pełni ze stwierdzeniem Autora, że metale ciężkie są substancjami, które deaktywują białka, co może być przyczyną spowolnienia procesu fermentacji. Autor w pracy wykazał, że podczas obróbki zarówno metodą wybuchu parowego jak i po hydrolizie wysokotemperaturowej zawartość metali w biomase wyraźnie i wielokrotnie wzrasta. Czy znane są Autorowi wyniki badań wskazujące czy uzyskane stężenia metali mogą być zagrożeniem dla procesu fermentacji? Pytanie to nasuwa się, ponieważ w procesach fermentacji wykorzystywana jest również biomasa, z dużo wyższą zawartością metali ciężkich, jak chociażby odpady z oczyszczalni ścieków czy z przemysłu papierniczego lub spożywczego. Kolejny ciekawy i obiecujący wątek badawczy poruszony przez Doktoranta to analiza składu chemicznego ekstraktów pozyskanych CO₂ w stanie nadkrytycznym. Z uzyskanych rezultatów wynika, że badany był materiał przed obróbką. W związku z tym, że zamierzeniem Autora było zbadanie zmian fizykochemicznych surowca w wyniku obróbki wstępnej, celowe byłoby uzupełnienie badań dla surowca po obróbce. Autor w swojej interpretacji składu chemicznego ekstraktów pozyskanych CO₂ w stanie nadkrytycznym 3-letniej topoli japońskiej i kalifornijskiej wnioskował, że ekstrakcji uległo niewiele substancji, a podniesienie polarności rozpuszczalnika spowodowała ekstrakcję węglowodorów, które są trudne do identyfikacji. Stwierdzenie takie potwierdza konieczność kontynuacji tego interesującego zagadnienia naukowego.

Dużo uwagi Autor poświęcił również substancjom ekstrahowanym za pomocą mieszaniny chloroformu i etanolu przy użyciu aparatu Soxhleta. W przypadku tej

ekstrakcji Autor przeprowadził kompleksowe badania dla wszystkich czterech materiałów drzewnych, poddanych obróbce za pomocą obu technik (SE i LHW) we wszystkich wariantach czasowych i temperaturowych. Na podstawie analizy ilościowej jednoznacznie stwierdził wzrost udziału tych substancji w drewnie po obróbce. Interpretując te wyniki Autor dywaguje, że wzrost może być spowodowany np. pojawieniem się w tej frakcji drewna produktów rozpadu składników głównych. Czy nie warto byłoby w tym przypadku sięgnąć po bogate zaplecze badawcze i doświadczenie analityczne Doktoranta, by sprawdzić jaki jest skład tego ekstraktu? Dałoby to być może szansę na wykazanie przyczyn zmian zawartości procentowej w wyniku obróbki nie tylko ekstraktu, ale również składników głównych.

W przypadku 3-letnich surowców obu topól Autor zastosował wszystkie trzy metody badań struktury porowatej. Metoda ISEC dała możliwość oznaczenia rozkładu objętości porów i za jej pomocą zbadano udział porów z kilku zakresów (max >5nm). Metoda DSC dała możliwość badania większych promieni porów (od 1,5 nm do 150 nm). Dzięki metodzie adsorpcji azotu Autor uzupełnił informacje o całkowitej powierzchni właściwej porów w m²/g. Dzięki takiemu kompleksowemu badaniu tej właściwości biomasy wyznaczono różne parametry, związane z rozkładem, strukturą i rodzajem porów powstałych w wyniku obróbki wstępnej. Warto zwrócić uwagę, że Doktorant badał również porowatość biomasy (tj. 3-letniej topoli japońskiej) po ekspansji CO₂, w którym to doświadczeniu wykorzystano drewno o różnej wilgotności. Porowatość biomasy po ekspansji CO₂ była badana również w przypadku 5-letniej topoli kanadyjskiej, jednak w tym przypadku przedstawiono tylko jeden wariant wilgotnościowy. Warto byłoby uzupełnić te badania i porównać efekt tej obiecującej metody obróbki drewna.

Jeden z podrozdziałów został poświęcony analizie instrumentalnej 5-letniej topoli japońskiej. W podrozdziale poświęconym technice FTIR Autor skomentował obecność lub brak pasm absorpcji powstających z powodu obecności określonych struktur chemicznych w biomacie lignocelulozowej. Pasma te zostały w sposób prawidłowy pod względem jakościowym zinterpretowane. Pewne wątpliwości budzi próba interpretacji ilościowej przeprowadzona przez Autora na podstawie wyników zawartych w tabeli 5.22. Jak sądzę na podstawie informacji zawartych w rozdziale pt.: *Materiał badawczy i metodyka pracy*, prezentowane badania nie były badaniami ilościowymi tylko jakościowymi. W takiej sytuacji o zmianach ilościowych badanej struktury można mówić na podstawie stosunku intensywności pasm powstałych w wyniku obecności badanej struktury oraz struktury, która nie ulega przemianom, np. podczas obróbki wstępnej. Taką metodę zastosował Autor w badaniu struktury krystalicznej celulozy. W tym przypadku nie tylko wytypował odpowiednie pasma absorpcji, ale również wyznaczył relacje liczbowe między ich intensywnościami. Dało to możliwość wyznaczenia zmian udziału struktur amorficznych i krystalicznych.

Podsumowanie wyników i wnioski (str. 132-135): Pracę Doktorant kończy ciekawą, łączącą wszystkie najistotniejsze wątki, dyskusją oraz rzeczowymi wnioskami. Odpowiadają one na założony cel pracy, zarówno w obszarze poświęconym zmianom składu chemicznego jak i zakresie zmian porowatości drewna topoli.

Podsumowanie oceny

Treści zawarte w ocenianej pracy są dowodem, że Autor ma szeroką wiedzę, nie tylko z zakresu technologii drewna, ale również z zakresu metod analitycznych, w tym instrumentalnych. Praca jest autorskim opracowaniem zagadnienia dotyczącego podniesienia efektywności produkcji biopaliw. Podczas jej realizacji, dzięki szerokiemu ujęciu problemu badawczego, Autor ujawnił nowe aspekty, które zdaniem recenzentki są warte kontynuacji. Do najważniejszych zaliczyłabym identyfikację ilościową i jakościową inhibitorów procesu fermentacji oraz zgłębienie możliwości użycia CO₂ do obróbki wstępnej. Biorąc pod uwagę kompetencje analityczne Doktoranta, ale i inwencję badawczą, którymi wykazał się podczas realizacji recenzowanej pracy, można liczyć na to, że zagadnienia te będą rozwijane.

Uważam, że Autor wykonał ambitne zadanie naukowe i osiągnął zamierzony cel przedstawiając Radzie Wydziału Technologii Drewna SGGW w Warszawie pracę, która odznacza się oryginalnym podejściem i wnosi wartości poznawcze i praktyczne w zakresie poprawy efektywności produkcji biopaliw z biomasy lignocelulozowej, a w szerszym ujęciu w ochronę środowiska. Zawarte w recenzji uwagi i pytania są przyczynkiem do dyskusji naukowej i nie wpływają na pozytywną ocenę pracy.

W konkluzji stwierdzam, że rozprawa mgr inż. Jana Szadkowskiego spełnia wymagania stawiane w Ustawie o tytule naukowym i stopniach naukowych oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z dn. 14.03. 2003 r. (Dz.U. z 2003. Nr 65,poz 595, z późn. zm.) oraz Rozporządzenia Ministra Szkolnictwa Wyższego z dnia 3 października 2014 r. w sprawie szczegółowego trybu przeprowadzania czynności w przewodach doktorskim i habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora (Dz. U. poz. 1383) i stanowi podstawę merytoryczną do ubiegania się o stopień doktora nauk leśnych w dyscyplinie drzewnictwo. Stawiam więc wniosek o dopuszczenie mgr inż. Jana Szadkowskiego do publicznej obrony Jego rozprawy doktorskiej.

W. Zborowska