

Gliwice, 09.09.2022 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Aleksandry Piety pt. „Biokatalityczna synteza nanokrzemionki”

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska, wykonana pod kierunkiem dr hab. inż. Magdaleny Klimek-Ochab, profesor Politechniki Wrocławskiej, dotyczy otrzymywania nanokrzemionki na drodze biotransformacji odpadów roślinnych, z wykorzystaniem grzybów. Zagospodarowanie odpadowej biomasy roślinnej do otrzymywania produktów o dużej wartości dodanej, stanowi ostatnio przedmiot wielu przedsięwzięć, mających na celu wprowadzenie w życie strategii zrównoważonego rozwoju. Wciąż poszukiwane są efektywne i ekologiczne metody przerobu różnego typu surowców odnawialnych, pozwalające na ograniczenie zużycia zasobów kopalnych oraz zmniejszenie strumienia szkodliwych odpadów. Należy więc podkreślić, że podjęte przez Doktorantkę badania nad wykorzystaniem biotransformacji do przerobu biomasy roślinnej, bardzo dobrze wpisują się w nowoczesne kierunki opracowywania ekologicznych metod produkcji użytecznych materiałów. Poza tym, praca dotyczy otrzymywania nanomateriałów, użytecznych w medycynie, rolnictwie i wielu dziedzinach przemysłu, co czyni ją tym bardziej wartościową i zgodną z obecnymi trendami.

Ocena układu rozprawy

Rozprawa doktorska posiada klasyczny układ, jest podzielona na rozdziały i podrozdziały. Napisana jest poprawnie, z zachowaniem prawidłowych proporcji poszczególnych rozdziałów i liczy 178 stron (w tym przegląd literatury 56 stron, cel pracy 2 strony, część eksperymentalna 22 strony, wyniki badań 52 strony, podsumowanie 2 strony). Praca zawiera również streszczenie, opis dorobku naukowego Doktorantki oraz bibliografię. Cytowanych jest 285 pozycji literaturowych, w dużej części opublikowanych w ostatnich 10 latach. W rozprawie zamieszczono 44 rysunki i 8 tabel. Wyniki badań zostały przedstawione oraz omówione w sposób czytelny i zrozumiały.

Ocena merytoryczna

Przedstawiony temat pracy w pełni zgadza się z określonymi w rozdziale “Cel pracy” założeniami i zakresem badań oraz przedstawionymi wynikami.



Na początku rozprawy, po krótkim streszczeniu, w rozdziale „Wstęp”, Autorka przedstawiła zarys historyczny nanotechnologii oraz omówiła poszczególne typy nanomateriałów. W mojej opinii, z punktu widzenia tematyki i celu pracy, wystarczyłby schemat lub tabela z uporządkowanymi, najważniejszymi informacjami dotyczącymi fulerenów, nanorurek, kropek kwantowych, nanopianek itp. Kolejne rozdziały dotyczą metod otrzymywania nanocząstek. Metody biologiczne opisane zostały dokładnie i precyzyjnie. Autorka przedstawiła bardzo przydatne zestawienie tabelaryczne możliwości otrzymywania nanocząstek metali/tlenków metali, z zastosowaniem różnych układów biologicznych, po czym bliżej omówiła wybrane procesy. Nieco mniej precyzyjnie opisane zostały metody chemiczne i fizykochemiczne, gdzie znalazłam sporo ogólników oraz parę błędów w użytych nazwach i pojęciach. Wyłufumaczeniem może być fakt, że Doktorantka nie zajmowała się tymi metodami w swojej pracy badawczej. Bardzo dokładnie Autorka opisała natomiast najważniejsze zagadnienia dotyczące nanokrzemionki, jej pochodzenia, zastosowania, a przede wszystkim metod otrzymywania. Za wartościowe uważam przedstawienie przez Doktorantkę słabych i mocnych stron dostępnych w literaturze procedur badawczych i wyników. Przedstawiony wstęp literaturowy oraz dobór i liczba cytowanych publikacji, świadczy o bardzo dobrym rozeznaniu w tematyce pracy i gruntownym przygotowaniu Doktorantki do podjęcia badań w tej dziedzinie.

W kolejnym rozdziale jasno nakreślony został cel główny i cele szczegółowe. Następnie Doktorantka dokładnie i przejrzysto opisała procedury badawcze i analityczne oraz stosowane surowce, materiały i sprzęt. Na podkreślenie zasługuje różnorodność nowoczesnych metod analitycznych wykorzystanych w badaniach, świadczących o dobrym rozeznaniu Autorki w tematyce analizy i charakterystyki badanych nanocząstek.

W rozdziale “Wyniki badań” logicznie i jasno przedyskutowane zostały wyniki kolejnych etapów badań. Rozpoczyna go charakterystyka surowców roślinnych bogatych w krzemionkę oraz uzasadnienie doboru konkretnych grzybów jako biokatalizatorów. Doktorantka wskazała najbardziej korzystne warunki hodowli wytypowanych szczepów, jak również istotne składniki medium hodowlanego. Określiła również parametry wpływające na wzrost grzybów, jak również ich aktywność w procesie biotransformacji krzemionki. Wstępne badania, przeprowadzone z zastosowaniem 7 rodzajów biomasy roślinnej oraz 14 gatunków grzybów, pozwoliły na wytypowanie łusek ryżowych oraz osłon kolb kukurydzy jako surowców oraz grzybów *Aspergillus parasiticus* i *Fusarium culmorum* jako biokatalizatorów. Doktorantka zastosowała suszone fragmenty roślin, co jest bardziej ekologiczne, w porównaniu z badaniami opisanymi w większości publikacji, gdzie stosowano popiół po spaleniu biomasy. Udowodniła też istotny wpływ sterylizacji surowca oraz inkubacji mikroorganizmów w warunkach deficytu składników pokarmowych. Otrzymane w procesach biotransformacji nanocząstki krzemionki zostały bardzo dobrze scharakteryzowane, z zastosowaniem wielu nowoczesnych technik analitycznych. W przypadku zastosowania łusek ryżowych, Doktorantka otrzymała nanocząstki o różnych rozmiarach i kształtach. Dużo lepsze wyniki

uzyskała w wyniku biotransformacji łusek kolb kukurydzy, gdzie sferyczne nanocząstki krzemionki miały rozmiary 40 i 70 nm. Na podkreślenie zasługuje dyskusja otrzymanych wyników z danymi literaturowymi, co świadczy o dobrej znajomości stanu wiedzy z dziedziny otrzymywania nanokrzemionki. Autorka określiła także preferowaną przez grzyby formę krzemionki występującej w roślinach, wskazując fitolity. Wyjaśniła również rolę białek wewnątrz- i zewnątrzkomórkowych *Aspergillus parasiticus*, w procesie degradacji surowca roślinnego oraz biotransformacji do nanokrzemionki. Z punktu widzenia przyszłego wykorzystania badanych w pracy metod produkcji nanokrzemionki, bardzo cenne są wyniki uzyskane w 10-krotnie większej skali, gdzie Doktorantka otrzymała 3-krotnie lepsze rezultaty.

W osobnym rozdziale p. Aleksandra Pięta podsumowała uzyskane wyniki i wskazała na konieczność rozwijania przedstawionych ścieżek badawczych, w celu otrzymania nanokrzemionki o zdefiniowanym kształcie i rozmiarze.

Strona merytoryczna pracy nie budzi zastrzeżeń, jednak przy tego typu opracowaniach nieuniknione są pewne niedopatrzenia oraz błędy edytorskie i językowe, które w niewielkim stopniu wpływają na moją ostateczną ocenę pracy. Z obowiązku recenzenta podaję wybrane uwagi oraz nieścisłości, które zauważyłam podczas analizy rozprawy, z prośbą o komentarz:

1. W pracy przydałby się spis skrótów i nazw zwyczajowych, m.in. ze względu na to, że Autorka czasami używa nie do końca poprawnych nazw potocznych związków chemicznych.
2. Wiele rysunków umieszczonych w pracy, jest identycznych z opublikowanymi przez Autorkę w artykułach m.in. w czasopiśmie *Bioorganic Chemistry* czy *Fungal Biology*. W obu przypadkach jest to uprawnione (pierwszy to artykuł *Open access*, a w drugim, zgodnie z regułami *Copyright* Wydawnictwa, Autor może użyć fragmentów opublikowanych przez siebie materiałów), jednak zawsze oryginalne źródło powinno być podane przy rysunku.
3. Str. 26. Niefortunne jest stwierdzenie/skrót myślowy w opisie etapu II metody redukcji prekursora chemicznego: „dalsza redukcja jonów metalu na powierzchni powstających jąder, trwająca do chwili skonsumowania wszystkich jąder, czego efektem jest wzrost nanocząstek”. W cytowanym artykule (Malina, D., et al. *Chemia*, 2010,107, 183-192) jest jeszcze informacja, że „po redukcji soli srebra, atomy zderzają się ze sobą i tworzą stabilne 1-2 nm jądra – proces ten zwany jest nukleacją”. Bez tej informacji opis II etapu jest niekompletny; poza tym - redukcja jonów metalu zachodzi do momentu skonsumowania wszystkich jonów a nie jąder.
4. Str. 84 – w opisie sonikacji nie podano stosowanej częstotliwości i mocy ultradźwięków.
5. Str. 89. Stwierdzenie: „...pierwotny rozmiar cząstek obliczano za pomocą wzoru ważonego objętością” jest nie do końca poprawne, proszę o podanie prawidłowego określenia tego wzoru.
6. Str. 93, rys. 6 – Tytuł rysunku brzmi “Analiza rozmieszczenia pierwiastków na powierzchni fragmentu łuski ryżowej....”, tymczasem identyczny rysunek znajduje się w publikacji Autorki w

- Bioorganic Chemistry 99 (2020) 103773*, gdzie przedstawiony jest jako “rozmieszczenie pierwiastków na powierzchni łusek kolb kukurydzy po biotransformacji”. Pewnie to przeoczenie, więc proszę o przedstawienie prawidłowego obrazu powierzchni łusek ryżowych.
7. Str. 97 – 98. Czy w tej części, rozważania dotyczące wpływu źródła węgla i azotu w podłożu CDM dotyczyły wszystkich badanych grzybów? Autorka podała, że w przypadku zastosowania glukozy i sacharozy uzyskała 4,8 i 4,7 g biomasy na 100 ml podłoża. Tymczasem wcześniej (wyniki na rys. 8) ilości biomasy uzyskanej na podłożu CDM (w którym jest sacharoza) znacznie różniły się w zależności od szczepu grzybów (wynosiły nawet 12 g/100ml podłoża). Proszę o komentarz.
 8. Str.105-106 – nie bardzo przekonuje mnie tłumaczenie wyników (spadek stężenia krzemionki w czasie) przedstawionych na rys. 12. Skoro krzem ze spoielonych łusek ryżowych był wykorzystywany przez grzyby w procesach metabolicznych, to z czego wynika identyczny spadek stężenia krzemionki w próbie kontrolnej (bez grzybów)? Proszę o komentarz.

Wybrane błędy, w tym edytorskie i skróty myślowe (nie wymagające komentarza Doktorantki):

1. Str. 19 Niezbyt poprawne stwierdzenie „ze względu na słaby charakter elektroniczny fulerenu.....”
2. Str.25 Niefortunne stwierdzenie: „mechaniczne rozdrabnianie atomów”
3. Str. 33 W stwierdzeniu „Struktura katalizatora zmieniała się wraz z ładunkiem Cu” raczej chodziło chyba o zawartość Cu.
4. Str.56 Skróć myślowy: „Nanocząsteczki krzemionki mają zdolność generowania wysokiej rozdzielczości, dostarczania danych ilościowych i obrazów wielokanałowych”
5. Str. 58 Zbyt ogólnikowe i nie do końca prawdziwe stwierdzenie, że “do utylizacji odpadów pochodzenia rolniczego stosuje się przede wszystkim pirometalurgię i hydrometalurgię”. W artykule źródłowym mowa jest ogólnie o odpadach przemysłowych i z gospodarstwa domowego.
6. Str. 59 – podane zawartości krzemionki dotyczą nie samych odpadów rolniczych, a popiołów po ich spalaniu.
7. Str. 88 i dalsze – EDX – to spektroskopia rentgenowska z dyspersją energii a nie analiza energetyczno-dyspersyjna.
8. W wielu miejscach brak znaków interpunkcyjnych (szczególnie przecinków).
9. W spisie literatury, nie wszystkie źródła literaturowe są prawidłowo cytowane (np. pozycje 30, 98, 158, 176, 186, 187, 211).

Wnioski końcowe

Podsumowując, w przedstawionej mi do oceny pracy doktorskiej omówione zostały bardzo ważne i aktualne zagadnienia, zarówno z punktu widzenia naukowego, jak i praktycznego. Rozprawa zawiera wiele cennych wyników badań nad możliwością zagospodarowania odpadów roślinnych, do



Politechnika
Śląska

UCZELNIA
BADAWCZA
INICJATYWA DOSKONALOSCI

otrzymywania nanokrzemionki na drodze biotransformacji. Doktorantka wykazała się umiejętnościami w wykorzystaniu i analizie danych literaturowych, logicznym planowaniu doświadczeń, ich realizacji oraz formułowaniu wniosków. Zastosowane w pracy liczne, nowoczesne techniki analityczne, świadczą o dobrym przygotowaniu mgr inż. Aleksandry Pięty także w zakresie analizy nanocząstek. Dorobek naukowy związany z tematyką pracy obejmuje 5 publikacji (w tym 3 z listy JCR) oraz jedną publikację z innego obszaru nauki (dwie pozostałe publikacje są w recenzji lub przygotowaniu). Doktorantka jest również współautorką 1 zgłoszenia patentowego. Swoje wyniki Autorka prezentowała na 4 międzynarodowych konferencjach. Pani Aleksandra Pięta może się także pochwalić działalnością organizatorską – była współorganizatorem międzynarodowej konferencji oraz warsztatów.

Uważam, że rozprawa doktorska pt. „Biokatalityczna synteza nanokrzemionki” spełnia wszystkie wymogi merytoryczne i formalne określone w art.13 Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (t.j. Dz.U. z 2017 r. poz. 1789 z późn. zm.), w związku z czym zwracam się do Rady Dyscypliny Naukowej Nauki Chemiczne, Politechniki Wrocławskiej, z prośbą o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie mgr inż. Aleksandry Pięty do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Danuta Gillner