

Prof. dr hab. inż. Ewa Liwarska-Bizukojć
Politechnika Łódzka
Wydział Budownictwa, Architektury i Inżynierii Środowiska
Instytut Inżynierii Środowiska i Instalacji Budowlanych

Łódź, 14.09.2023

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Magdaleny Zaborowskiej
pt. „Recykling organiczny wybranych biodegradowalnych materiałów polimerowych”**

Promotor: dr hab. inż. Katarzyna Bernat, prof. UWM

Podstawą opracowania recenzji jest pismo Pana prof. dr hab. inż. Marcina Dębowskiego przewodniczącego Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Środowiska, Górnictwo i Energetyka Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego w Olsztynie z dnia 28.07.2023 z prośbą o wykonanie recenzji wspomnianej wyżej pracy doktorskiej.

Podstawowe informacje o ocenianej rozprawie doktorskiej

Mgr inż. Magdalena Zaborowska przedstawiła pracę doktorską zatytułowaną „Recykling organiczny wybranych biodegradowalnych materiałów polimerowych” w formie cyklu pięciu spójnych tematycznie, cytowanych poniżej, artykułów naukowych opublikowanych w czasopismach naukowych posiadających *Impact Factor* oraz znajdujących się w wykazie czasopism naukowych zamieszczonym w komunikacie Ministra Edukacji i Nauki z dnia 21 grudnia 2021 r. Są to następujące prace.

Praca 1 oznaczona jako P1: Zaborowska Magdalena, Bernat Katarzyna, 2023. The development of recycling methods for bio-based materials - A challenge in the implementation of a circular economy: A review. *Waste Management & Research*, 41(1), 68-80. <https://doi.org/10.1177/0734242X221105432> (IF: 3,900; MEiN: 70 pkt.)

Praca 2 oznaczona jako P2: Zaborowska Magdalena, Bernat Katarzyna, Pszczółkowski Bartosz, Wojnowska-Baryła Irena, Kulikowska Dorota, 2021. Anaerobic degradability of commercially available bio-based and oxo-degradable packaging materials in the context of their end of life in the waste management strategy. *Sustainability*, 13(12), 6818. <https://doi.org/10.3390/su13126818> (IF: 3,889; MEiN: 100 pkt.)

Praca 3 oznaczona jako P3: Zaborowska Magdalena, Bernat Katarzyna, Pszczółkowski Bartosz, Wojnowska-Baryła Irena, Kulikowska Dorota, 2021. Challenges in sustainable degradability of biobased and oxo-degradable packaging materials during anaerobic thermophilic treatment. *Energies*, 14(16), 4775. <https://doi.org/10.3390/en14164775>. (IF: 3,252, MEiN: 140 pkt.)

Praca 4 oznaczona jako P4: Zaborowska Magdalena, Bernat Katarzyna, Pszczółkowski Bartosz, Cydzik-Kwiatkowska Agnieszka, Kulikowska Dorota, Wojnowska-Baryła Irena, 2023. Multifaceted analysis of thermophilic anaerobic biodegradation of poly (lactic acid)-based material. *Waste Management*, 155, 40-52. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2022.10.031>. (IF: 8,100; MEiN: 200 pkt.)

Praca 5 oznaczona jako P5: Zaborowska Magdalena, Bernat Katarzyna, Pszczółkowski Bartosz, Kulikowska Dorota, Wojnowska-Baryła Irena, 2023. Assessment of biodegradability of cellulose and poly(butylene succinate)-based bioplastics under mesophilic and thermophilic anaerobic digestion with a view towards biorecycling. *Waste Management*, 168, 413-422. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2023.06.022>. (IF: 8,100; MEiN: 200 pkt.)

Wartości *IF* podano za Journal Citation Reports™ i pochodzą one z roku publikacji, a w przypadku trzech publikacji z roku 2023 z roku poprzedzającego publikację. Sumaryczny *IF* publikacji wchodzących w skład cyklu stanowiącego rozprawę doktorską wynosi 27,241. Natomiast łączna liczba punktów MEiN obliczona wg punktacji podanej w komunikacie Ministra Edukacji i Nauki z dn. 21.12.2021 wynosi 710.

Wymienione wyżej prace naukowe zostały uzupełnione o wprowadzenie do tematu rozprawy doktorskiej, cel i hipotezy badawcze, omówienie rodzajów biotworzyw i założeń metodycznych beztlenowej biodegradacji, rozdział poświęcony weryfikacji hipotez badawczych, a także streszczenia w języku polskim i angielskim oraz wykaz literatury. Doktorantka przedstawiła również oświadczenia współautorów opublikowanych artykułów naukowych zaliczonych do cyklu oraz źródła finansowania badań. Układ rozprawy doktorskiej oceniam jako przemyślany i prawidłowy, a jej zawartość jest w mojej ocenie kompletna. Równocześnie uważam, że praca mogłaby zawierać krótki rozdział podsumowujący osiągnięcia, w którym Doktorantka zamieściłaby wniosek/ski wynikające z weryfikacji hipotez.

Udział procentowy mgr inż. Magdaleny Zaborowskiej w przygotowaniu poszczególnych prac naukowych, stanowiących cykl przedłożony do recenzji jako rozprawa doktorska, był według mnie wysoki i wynosił 70% w artykule naukowym o charakterze przeglądowym opublikowanym w *Waste Management & Research* oraz 51% w każdym z pozostałych artykułów. Doktorantka była autorem korespondującym, a także pierwszym autorem w każdej z pięciu prac naukowych stanowiących cykl publikacji, co w mojej opinii stanowi potwierdzenie Jej istotnej, wiodącej roli w powstaniu każdego z tych artykułów naukowych.

Ocena merytoryczna rozprawy doktorskiej

Na wstępie odniosę się do celowości podjętego przez Doktorantkę tematu pracy doktorskiej. Tworzywa sztuczne uważane są od co najmniej dwudziestu lat za jedno z najbardziej powszechnych zanieczyszczeń środowiska przyrodniczego. Ich światowa produkcja z roku na roku rośnie i w 2021 r. wyniosła blisko 391 mln ton. Stopniowo rośnie również udział bioplastików w globalnej produkcji tworzyw sztucznych i we wspomnianym 2021 roku stanowiły one ok. 1.5% całkowitej masy wyprodukowanych na świecie plastików. Wg organizacji European Bioplastics bioplastiki to materiały albo produkowane z surowców odnawialnych (pochodzenia biologicznego) albo biodegradowalne albo posiadające obydwie te cechy równocześnie. Po wykorzystaniu bioplastiki stają się odpadami wymagającymi zagospodarowania. Jednym z możliwych sposobów ich zagospodarowania jest recykling organiczny. Do zastosowania go w praktyce potrzebna jest ocena podatności bioplastików na procesy mikrobiologicznego rozkładu, w tym także te zachodzące w warunkach beztlenowych, co było przedmiotem pracy doktorskiej Pani mgr inż. Magdaleny Zaborowskiej. Uważam, że podjęcie takich szeroko zakrojonych badań na temat biodegradacji biotworzyw w warunkach beztlenowych w połączeniu z określeniem możliwości technologicznego wykorzystania ich do produkcji biogazu, jest bardzo aktualne, w pełni uzasadnione merytorycznie i ważne z punktu widzenia aplikacyjnego. Tym bardziej, że jak wskazują dane literaturowe do niedawna większość badań dotyczyła procesów biologicznego rozkładu bioplastików w warunkach tlenowych.

Celem rozprawy doktorskiej mgr inż. Magdaleny Zaborowskiej była kompleksowa analiza biodegradacji wybranych biotworzyw w warunkach beztlenowych wraz z określeniem wpływu temperatury i wpływu wstępnej obróbki biotworzyw na przebieg i efektywność tego procesu. Analiza ta obejmowała 1) określenie wydajności biogazu lub metanu, stałych kinetycznych produkcji biogazu lub metanu, oraz przydatności biotworzyw do produkcji biogazu i kofermentacji z bioodpadami, 2) ocenę zmian powierzchni oraz właściwości mechanicznych i termicznych biotworzyw, 3) identyfikację grup funkcyjnych na podstawie spektroskopii fourierowskiej w podczerwieni (FTIR), 4) określenie stopnia biodegradacji biotworzyw (na podstawie teoretycznej produkcji metanu). Doktorantka postawiła dwie hipotezy badawcze: 1) warunki temperaturowe beztlenowej biodegradacji wpływają na biodegradowalność biotworzyw, 2) obróbka wstępna biotworzyw wpływa na biodegradowalność w warunkach beztlenowej mezofilnej lub termofilnej biodegradacji. Sformułowane przez Doktorantkę cele, hipotezy i zakres badań są według mnie zgodne z tematem pracy doktorskiej i posiadają cechy nowości naukowej.

Obiektem badań mgr inż. M. Zaborowskiej było pięć dostępnych komercyjnie bioplastików: cztery folie syntezowane na bazie skrobi (F_S) lub polilaktydu (PLA) (F_PLA) lub celulozy (F_Cel) lub poli(bursztynianu butylenu) (F_PBS) oraz jednorazowe sztywne kubki do napojów na bazie PLA (S_PLA). Dobór tych materiałów uważam za odpowiedni, gdyż reprezentują one bioplastiki produkowane w największych ilościach na świecie w ostatnich latach. Dotyczy to zwłaszcza bioplastików na bazie PLA i skrobi. Metodyka badań przyjęta w pracy przez Doktorantkę nie budzi zastrzeżeń merytorycznych. Badania nad biodegradowalnością były prowadzone w system OxiTop (P2) lub w bioreaktorach AMPTS II (P3-P5) w warunkach mezofilowych (37°C) lub termofilowych (55°C) z lub bez obróbki wstępnej (chemiczna, hydrotermiczna). Trzeba w tym miejscu podkreślić, że nie wszystkie wytypowane do badań biotworzywa były poddane wszystkim wymienionym badaniom. Doktorantka nie użyła dokładnie tej samej procedury badawczej do każdego z nich. Nawet rozdrobnienie biotworzyw było różne. Trzy materiały, to jest F_S, F_PLA i S_PLA były poddawane badaniom po rozdrobnieniu do kwadratów 10x10 mm (P2-P4), natomiast F_Cel i F_PBS były rozdrabiane do kwadratów wielkości 5x5 mm (P5). Uważam, że te informacje powinny znaleźć się nie tylko w publikacjach, ale także w opisie wprowadzającym do nich. Natomiast moją uwagę zwróciła różnorodność zastosowanych technik badawczych i analitycznych. Doktorantka korzystała m.in. skaningowej kalorymetrii różnicowej do określenia właściwości termicznych biotworzyw, z technik mikroskopowych do oceny powierzchni, struktury biotworzyw, ze spektroskopii fourierowskiej w podczerwieni (FTIR) w celu identyfikacji grup funkcyjnych. Zastosowanie tak szerokiego spektrum analiz biologicznych, chemicznych i fizycznych było dla Doktorantki dużym wyzwaniem i świadczy o Jej rozległych zainteresowaniach naukowych oraz o odpowiednim warsztacie analitycznym.

Doktorantka wykazała, że pomimo oznaczeń jako biodegradowalne folie na bazie PLA (F_PLA) i na bazie skrobi (F_S) nie ulegały biodegradacji w warunkach beztlenowych w temperaturze 37°C (P2). Wzrost temperatury procesu do 55°C przyczynił się do skrócenia lagfazy, spowodował wzrost produkcji metanu (PM) oraz przyspieszył uszkodzenia powierzchni każdego z tych dwóch materiałów, ale biodegradowalność zarówno F_PLA, jak i F_S oceniona na podstawie wydajności metanu pozostała na niskim poziomie (P3). Biorąc pod uwagę wyniki z procesów fermentacji metanowej w warunkach termofilowych i mezofilowych Doktorantka zdecydowała się poddać obróbce wstępnej chemicznej F_PLA i F_S tylko przed procesem w warunkach termofilowych, co uważam za decyzję słuszną. Okazało się, że wstępna obróbka chemiczna F_PLA i F_S nie przyczyniła się do znaczącego



wzrostu produkcji metanu, ale przyspieszyła utratę właściwości mechanicznych biotworzyw w porównaniu do biotworzyw nie poddanych tej samej alkalicznej obróbce wstępnej.

W pracy P4 Doktorantka poddała biodegradacji PLA będący głównym składnikiem sztywnego biotworzywa wykorzystanego do produkcji kubków. Procesy fermentacji metanowej były prowadzone tylko w warunkach termofilowych z i bez obróbki wstępnej. Jest to jedyne biotworzywo poddane dwóm wariantom obróbki wstępnej, to jest obróbce hydrotermicznej i obróbce chemicznej (alkalicznej). W przeciwieństwie do folii F_PLA materiał S_PLA ulegał w większym stopniu biodegradacji w warunkach termofilowych, wydajność metanu z S_PLA była wysoka, a kumulacyjna wartość produkcji metanu (PM) osiągnęła 97% teoretycznej produkcji metanu (TPM), choć wymagało to 75 dni procesu (P4). Niezależnie od zastosowanego wariantu obróbki wstępnej nie miała ona istotnego wpływu na wydajność metanu, ale przyczyniła się do skrócenia czasu, po którym osiągnięto maksymalną produkcję metanu. Najkrótszy czas Doktorantka stwierdziła po zastosowaniu obróbki hydrotermicznej i wynosił on 60 dni (P4).

Obiektem badań w pracy P5 były folie na bazie celulozy i na bazie polibursztynianu butylenu. Każdą z nich poddano biodegradacji beztlenowej w warunkach mezofilowych i termofilowych. W przypadku biodegradacji w warunkach mezofilowych Doktorantka prowadziła ten proces w dwóch wariantach z i bez wstępnej obróbki alkalicznej. Okazało się, że w warunkach mezofilnych biodegradacja beztlenowa F_PBS zachodziła w niewielkim stopniu, z niewielką wydajnością metanu (ok. 4.3% TMP). Natomiast F_Cel ulegała biodegradacji w warunkach mezofilowych najbardziej spośród czterech badanych w tych warunkach biotworzyw, a wydajność metanu osiągnęła około 77% TMP (P5). Co dodatkowo ważne F_Cel była widoczna w inokulum jedynie przez 2 pierwsze dni biodegradacji zarówno w warunkach mezofilowych, jak i termofilowych. Niezależnie od warunków temperaturowych beztlenowej biodegradacji, PM z F_Cel była na zbliżonym poziomie (319,5-311,4 L/kg s.m.o.). W procesach beztlenowych w warunkach termofilnych Doktorantka odnotowała ponad 2,5-krotny wzrost szybkości PM z F_Cel, co przekładało się na skrócenie czasu, w którym uzyskano maksymalną PM. Wzrost temperatury biodegradacji do 55°C w przypadku folii F_PBS przyczynił się do skrócenia czasu (ze 100 do 14 dni), w którym ta folia była widoczna oraz spowodował wzrost PM o około 80% (P5). Obróbka wstępna alkaliczna biotworzyw przeprowadzona przed fermentacją mezofilną (F_PBS, F_Cel) nie powodowała zwiększenia PM, przyspieszyła natomiast utratę właściwości mechanicznych biotworzyw w stosunku do biotworzyw nie poddanych obróbce wstępnej (P5).

Istotnym osiągnięciem w przedłożonym cyklu publikacji jest też artykuł przeglądowy dotyczący recyklingu bioplastików (P1). W tej pracy Doktorantka wspólnie ze swoim promotorem dokonała przeglądu metod recyklingu mechanicznego, chemicznego i biologicznego bioplastików, ze szczególnym uwzględnieniem recyklingu biologicznego w warunkach tlenowych i beztlenowych. W konkluzji Doktorantka proponuje znakowanie produktów bioplastikowych wprowadzanych na rynek w celu poddania ich odpowiedniej metodzie recyklingu (P1).

Podsumowując ocenę merytoryczną pracy doktorskiej mgr inż. Magdaleny Zaborowskiej, uważam, że Doktorantka zrealizowała postawiony na początku pracy cel badawczy i przeprowadziła z sukcesem badania pozwalające na zweryfikowanie obydwu sformułowanych przez Nią hipotez badawczych. Mgr inż. M. Zaborowska wykazała, że temperatura wpływa na biodegradowalność biotworzyw w warunkach beztlenowych i że w warunkach termofilnych produkcja biogazu zachodzi szybciej. Wykazała również, że przydatność trzech spośród czterech badanych folii, za wyjątkiem tej na bazie celulozy, do produkcji biogazu lub metanu w temperaturze 37°C, jest technologicznie niezasadna ze względu na czas biodegradacji beztlenowej wynoszący powyżej 30 dni. Z tych samych powodów przydatność trzech spośród pięciu biotworzyw (F_S, F_PLA, S_PLA) do produkcji biogazu/metanu w temperaturze 55°C jest również technologicznie niezasadna. Wyjątek stanowi tu podobnie, jak w przypadku warunków mezofilnych, folia na bazie celulozy oraz dodatkowo folia na bazie PBS. Ponadto Doktorantka wykazała, że wstępna obróbka biotworzyw przed beztlenową mezofilną lub termofilną biodegradacją na ogół nie miała wpływu na biodegradowalność ocenianą na podstawie wskaźników biologicznych, ale wpływała na zmiany powierzchni oraz właściwości mechaniczne bioplastików. Po wstępnej obróbce szybciej traciły one właściwości mechaniczne.

Uważam, że wszystkie wymienione powyżej dokonania stanowią oryginalny wkład mgr inż. Magdaleny Zaborowskiej w rozwiązanie problemu naukowego, który postawiła sobie na początku realizacji pracy doktorskiej, a także poszerzają wiedzę na temat możliwości zastosowania recyklingu organicznego w zagospodarowaniu odpadów bioplastikowych.

Ocena formalna pracy

W mojej ocenie praca jest bardzo dobrze przygotowana pod względem formalnym. Język, którego używa Doktorantka, zarówno w opisie będącym wprowadzeniem do cyklu prac, jak i w samych pracach (od P1 do P5), charakteryzuje się wysokim poziomem naukowym i jest zrozumiały. Wyniki badań zostały bardzo dobrze opracowane, zebrane w

tabelach oraz zilustrowane na wykresach. Są one czytelne i spójne z treścią przedstawianą przez Autorkę (prace od P1 do P5). W opublikowanych pracach oryginalnych (od P2 do P5) jest też bogata dokumentacja fotograficzna zawierająca obrazy mikroskopowe badanych biotworzyw przed i w trakcie procesów biodegradacji beztlenowej, co doskonale wizualizuje zmiany zachodzące w biotworzywach i ułatwia percepcję uzyskanych wyników badań eksperymentalnych. W przedstawionej do recenzji pracy nie znalazłam też błędów edycyjnych, które utrudniałyby zrozumienie pracy czytelnikowi.

Przygotowując rozprawę doktorską, Doktorantka korzystała z odpowiednio dobranych do tematu pracy źródeł literaturowych. Zdecydowanie dominowały wśród nich artykuły naukowe opublikowane w renomowanych czasopismach posiadających wysoki współczynnik wpływu (*IF*). Doktorantka korzystała też z norm i wytycznych międzynarodowych oraz wartościowych źródeł internetowych, jak strony organizacji European Bioplastics czy Plastics Europe. Duża część z nich, bo w zależności od pracy było to od blisko 30% (P2) do około 63% (P5) to pozycje, które ukazały się w latach 2018-2023. Wskazuje to na korzystanie z najnowszych osiągnięć naukowych, a także na aktualność podjętego przez Doktorantkę tematu badań. W każdej z prac wchodzących w skład cyklu Doktorantka skorzystała z co najmniej kilkudziesięciu źródeł literaturowych. Najwięcej publikacji cytowała w artykule przeglądowym (P1). Było to 145 pozycji, z czego blisko połowa (około 47%), to bardzo aktualne doniesienia literaturowe z lat 2018-2023.

Uwagi dyskusyjne do rozprawy doktorskiej

Rozprawę doktorską mgr inż. Magdaleny Zaborowskiej oceniam wysoko i jednoznacznie pozytywnie. Chciałabym jednak przedstawić trzy uwagi, będące równocześnie pytaniami do Doktorantki.

Czy różnice w metodyce postępowania badawczego pomiędzy niektórymi biotworzywami były zamierzone? Jeśli tak, to jakie były tego przyczyny. Mam tu na myśli m.in. brak fermentacji mezofilnej w przypadku materiału S_PLA, przeprowadzanie obróbki wstępnej przed mezofilną lub termofilną fermentacją w zależności od bioplastiku, czy wreszcie stosowanie obróbki wstępnej alkalicznej w przypadku wszystkich badanych biotworzyw, a hydrotermicznej tylko wobec S_PLA.

Dlaczego folie na bazie celulozy i na bazie PBS były rozdrobione do kwadratów o boku 5 mm, a pozostałe badane biotworzywa do kwadratów o boku 10 mm? Stopień rozdrobnienia ma duże znaczenie i najprawdopodobniej miał wpływ na wyniki procesu

biodegradacji, a tymczasem nie zostało to w mojej opinii wystarczająco podkreślone i uzasadnione w pracy, a zwłaszcza przy założeniach metodycznych oraz przy omawianiu wyników badań.

Dlaczego sztywny bioplastik na bazie PLA rozdrobniony w takim samym stopniu jak folia z PLA (10x10 mm) ulegał biodegradacji beztlenowej w warunkach termofilnych bez obróbki wstępnej łatwiej niż wspomniana folia na bazie PLA? Różnica pomiędzy wartościami maksymalnej produkcji metanu (PM) dla tych dwóch materiałów sięga jednego rzędu wielkości (Tabela 3).

Prosiłabym, żeby Doktorantka odniosła się na publicznej obronie do tych trzech uwag.

Podsumowanie i wniosek końcowy

Chciałabym podkreślić, że wymienione powyżej uwagi nie mają wpływu na moją ogólną bardzo wysoką ocenę niniejszej rozprawy doktorskiej. Według mnie całokształt dorobku, a zwłaszcza liczba i jakość publikacji, a także wysoki udział procentowy Doktorantki podany w oświadczeniach współautorów, spełnia z powodzeniem wymagania stawiane pracom doktorskim.

Podsumowując recenzję, z pełnym przekonaniem stwierdzam, że rozprawa doktorska Pani mgr inż. Magdaleny Zaborowskiej spełnia wymogi określone w stosownych przepisach Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. poz. 1668 z późn. zm.). W związku z tym wnioskuję do Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Środowiska, Górnictwo i Energetyka Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego w Olsztynie o dopuszczenie Pani mgr inż. Magdaleny Zaborowskiej do dalszych przewidzianych przepisami etapów postępowania doktorskiego.

Biorąc pod uwagę wysoką jakość i aktualność tematyczną przeprowadzonych badań, a przede wszystkim formę przedstawionej rozprawy doktorskiej (5 publikacji, w tym cztery oryginalne i jedna przeglądowa) w bardzo dobrych czasopismach naukowych z listy JCR (dwie publikacje w *Waste Management*) posiadających od 70 do 200 pkt. MEiN, łącznie 710 pkt., składam wniosek o wyróżnienie niniejszej rozprawy doktorskiej.

Edyta Aneta Brucka