

Prof. dr hab. inż. Iwona Skoczko
Wydział Budownictwa i Nauk o Środowisku
Politechnika Białostocka
15-351 Białystok, ul. Wiejska 45E
Tel. 857469563 e-mail: i.skoczko@pb.edu.pl

Białystok dn. 2023-08-22

RECENZJA

ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Mgr inż. Magdaleny Zaborowskiej

nt. Recykling organiczny wybranych biodegradowalnych materiałów polimerowych

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

1. Podstawa recenzji

Recenzję opracowano na podstawie pisma nr WG-IiOS.53.7.2023 z dnia 28 lipca 2023 Pana Przewodniczącego Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Środowiska Górnictwo i Energetyka Uniwersytetu Warmińsko - Mazurskiego w Olsztynie prof. dr hab. inż. Marcina Dębowskiego oraz na podstawie decyzji Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Środowiska Górnictwo i Energetyka UWM w Olsztynie powołującej mnie na recenzenta rozprawy doktorskiej mgr inż. Magdaleny Zaborowskiej. Recenzja jest opracowana zgodnie z Ustawą Prawo o szkolnictwie wyższym Dz. U. 2023 poz. 212 z z dnia 13 stycznia 2023 zmieniającą Ustawę Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce z dnia 20 lipca 2018 r. oraz Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2022 r. poz. 574, z późn.zm.), Rozporządzeniem Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego w sprawie szczegółowego trybu i warunków przeprowadzania czynności w przewodzie doktorskim, w przewodzie habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora z dnia 19 stycznia 2018 (Dz.U. z 2018 r. poz.261) oraz Regulaminem Szkoły Doktorskiej i Uchwałą nr 23 z dnia 27 października 2020 ws Postępowania w trybie kształcenia doktorantów w szkołach doktorskich UWM w Olsztynie.

2. Przedmiot i zakres rozprawy

Przedmiotem recenzji jest rozprawa doktorska mgr inż. Magdaleny Zaborowskiej nt. „*Recykling organiczny wybranych biodegradowalnych materiałów polimerowych*”. Promotorem pracy jest Pani dr hab. inż. Katarzyna Bernat prof. UWM.

5-6

Doktorantka sformułowała następującą tezę badawczą:

Wyznaczone wartości wskaźników beztlenowej biodegradowalności biotworzyw mają kluczowe znaczenie w gospodarowaniu biodegradowalnymi odpadami komunalnymi, w tym bioodpadami, jak i działaniami na rzecz zrównoważonego rozwoju. Pozwalają na projektowanie i optymalizowanie beztlenowego przetwarzania biotworzyw w skali technicznej.

Celem jej udowodnienia zweryfikowała następujące 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.**

Jako cel swojej pracy Autorka postanowiła dokonać wieloaspektowej oceny efektywności beztlenowej biodegradacji biotworzyw na podstawie wskaźników:

- biologicznych, określających ilość powstającego biogazu lub metanu na podstawie testów respirometrycznych,
- fizycznych, określających zmiany struktury powierzchni i właściwości mechaniczne biotworzyw,
- chemicznych, wskazujących na zmiany struktury chemicznej (grupy funkcyjne) biotworzyw, w zależności od warunków temperaturowych i zastosowania wstępnej obróbki biotworzyw.

Zakres badań realizowanych w ramach pracy obejmował:

1. Wybór i charakterystykę biotworzyw oznaczonych jako biodegradowalne,
2. Ocenę biodegradowalności biotworzyw w warunkach beztlenowych w zależności od warunków temperaturowych i zastosowania wstępnej obróbki biotworzyw, jako wskaźniki przyjęto:
 - wydajność biogazu lub metanu, stałe kinetyczne produkcji biogazu (PB) lub metanu (PM) (stała szybkości oraz szybkość PB lub PM), oraz przydatność biotworzyw do produkcji biogazu i kofermentacji z bioodpadami,
 - zmiany powierzchni (makro- i mikroskopowe lub topografię) oraz właściwości mechaniczne (wytrzymałość na rozciąganie, wydłużenie materiału przy zerwaniu) i termiczne (skaningowa kalorymetria różnicowa, DSC),
 - zmiany struktury chemicznej (grupy funkcyjne) na podstawie analizy spektrofotometrycznej (spektroskopia fourierowska w podczerwieni, FTIR),

5-6

– stopień biodegradacji biotworzyw rozumiany jako stosunek wyznaczonej eksperymentalnie wydajności biogazu lub metanu do teoretycznej produkcji metanu (TPM).

Tematyka pracy nawiązuje do problematyki biotworzyw, które mogą stać się rozwiązaniem problemu z zagospodarowaniem stale rosnącej ilości odpadów z tworzyw sztucznych, w tym m.in. plastików. Biotworzywa to biodegradowalne materiały polimerowe. Aby mogły one skutecznie zastąpić stosowane obecnie popularne tworzywa sztuczne, muszą posiadać podobne do nich właściwości użytkowe. Podstawową zaletą biotworzyw jest zdolność ulegania biodegradacji, a przede wszystkim wpływ na oszczędność surowców poprzez wykorzystanie do produkcji odnawialnej biomasy. Oprócz tego nie powodują one produkcji dwutlenku węgla podczas procesów produkcyjnych i przetwórczych. Biotworzywa produkowane z biodegradowalnych polimerów znajdują zastosowanie przede wszystkim w masowej produkcji opakowań. Należy przy tym nadmienić, iż w związku ze wzrostem zainteresowania zagadnieniami związanymi z różnymi tworzywami polimerowych i ich recyklingiem, produkty wykonane z kombinacji materiałów, również podlegają większej kontroli. Poziomy recyklingu, które są regularnie podwyższane dla większości materiałów opakowaniowych, mają jeszcze większe znaczenie dla odpowiednich opcji końca cyklu życia wyrobu. Ponadto wyzwania środowiskowe, społeczne i gospodarcze koncentrują się na potrzebie zrównoważonego rozwoju i przejścia w kierunku gospodarki o obiegu zamkniętym, opartej na surowcach odnawialnych. W tym kontekście różnego rodzaju wyroby zastępujące tradycyjne tworzywa sztuczne a wykonane z biotworzyw mogą odgrywać strategiczną rolę. W dalszej perspektywie nawet produkty i opakowania wykonane z biotworzyw dochodzą do etapu końca życia i należy poddać je utylizacji lub biodegradacji, którą w swojej rozprawie analizowała Doktorantka.

Ocenianą poniżej rozprawę doktorską stanowi ciąg tematyczny pięciu recenzowanych publikacji naukowych opublikowanych w czasopismach znajdujących się w wykazie czasopism naukowych zamieszczonym w komunikacie Ministra Edukacji i Nauki z dnia 21 grudnia 2021 r.:

1. Zaborowska Magdalena, Bernat Katarzyna, 2022. 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> (Punktacja MNiSW 70, IF 4.432)

5-6

2. 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> (Punktacja MNiSW 100, IF 3.889)
 3. 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> (Punktacja MNiSW 140, IF 3.252)
 4. 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> (Punktacja MNiSW 200, IF 8.816)
 5. 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>. (Punktacja MNiSW 200, IF 8.816)
- Wartość punktowa powyższych publikacji wynosi 710, zaś sumaryczny współczynnik wpływu Impact Factor (IF) – 29,205.

3. Analiza cyklu publikacji

3.1. Zwarty cykl publikacji stanowiący rozprawę doktorską otwiera artykuł zamieszczony w czasopiśmie **Waste Management Research** nt „*The development of recycling methods for bio-based materials - A challenge in the implementation of a circular economy: A review*” (70 pkt IF 4.432). Ma on charakter przeglądu literaturowego i stanowi odpowiednik rozdziału teoretycznego tradycyjnej rozprawy.

Przegląd literaturowy przedstawiony w tej pracy przedstawia charakterystykę najczęściej stosowanych biopolimerów zawierających skrobię, kwas polimlekowy, celulozę i/lub bursztynian polibutylenu. Produkcja biomateriałów rozwija się bardzo dynamicznie, odpady powstające z tych materiałów coraz częściej znajdują się w istniejących mechaniczno-

biologicznych oczyszczalniach. Dlatego należy wnikliwie dokonać przeglądu metod recyklingu odpadów i produktów pochodzenia biologicznego. Biotworzywa mogą być poddawane recyklingowi mechanicznemu lub chemicznemu z konwencjonalnymi tworzywami sztucznymi wyprodukowanymi na bazie ropy naftowej. Mogą być przetwarzane poprzez recykling organiczny z bioodpadami lub spalane z odzyskiem energii. Ostatnim rozwiązaniem jest składowanie. Spalanie bioproduktów, jako końcowy etap ich utylizacji, powinno być stosowane tylko wtedy, gdy nie można wdrożyć innych metod. Jednocześnie istotne jest określenie wpływu bioproduktów na sposób, warunki i koszty recyklingu, jako takiego, który jest metodą zgodną z wymogami gospodarki o obiegu zamkniętym. Ponadto, ze względu na rosnącą produkcję bioproduktów, konieczne jest wypracowanie efektywnych metod ich recyklingu, co wciąż stanowi wyzwanie w systemach przetwarzania odpadów. W opublikowanej pracy przedstawiono możliwe metody recyklingu biomateriałów. Autorka zauważyła, że dostępnych jest kilka metod recyklingu pozwalających na zagospodarowanie wycofanymi z eksploatacji bioproduktami. Można tu wymienić metody mechaniczne (ponowne wykorzystanie odpadów jako cennego surowca do dalszego przetwarzania), chemiczne (recykling surowców) i biodegradację (fermentacja beztlenowa lub kompostowanie). W pracy podaje, że w recyklingu mechanicznym są segregowane na różne tworzywa sztuczne a struktura polimerów i ich wartość jako surowca oraz energia polimeryzacji są zachowane. Jednak mechaniczny recykling bioproduktów razem z konwencjonalnymi tworzywami sztucznymi może pogorszyć jakość plastiku nadającego się do recyklingu. Z kolei recykling biomateriałów w oddzielnym strumieniu wymaga odpowiedniej masy krytycznej. Dodatkowo mechaniczny recykling bioproduktów wiąże się z potencjalnymi kosztami i problemami logistycznymi związanymi z ich odzyskiem i separacją.

W recyklingu chemicznym polimery są chemicznie rozkładane na mniejsze cząsteczki i oddzielane od zanieczyszczeń (monomerów i/lub oligomerów). Recykling chemiczny pozwala na reprodukcję tych samych polimerów, co może ograniczyć wykorzystanie surowców pierwotnych do produkcji tworzyw sztucznych lub nowych produktów. Jednak ze względu na duże nakłady energii proces ten nie jest powszechny na skalę przemysłową.

Biorąc pod uwagę możliwości gospodarowania odpadami, recykling organiczny (biodegradacja) jest opcją priorytetową. Zalecaną metodą unieszkodliwiania powinna być fermentacja beztlenowa (AD) lub kompostowanie. Niemniej jednak nie wszystkie bioprodukty ulegają biodegradacji lub nadają się do kompostowania. Bioprodukty rozkładają się w obecności mikroorganizmów na biomasę i wodę oraz, w zależności od warunków (beztlenowych lub tlenowych), na biogaz lub dwutlenek węgla. Efektywność kompostowania

bioproduktów zależy od czynników środowiskowych, takich jak temperatura czy pH. Jednocześnie udział, skład i grubość bioproduktów jest ważnym czynnikiem podczas kompostowania. AD to obiecująca opcja przetwarzania bioproduktów i produkcji biogazu, który jest wykorzystywany jako odnawialne źródło energii. Autorka zauważyła, że AD niektórych materiałów pochodzenia biologicznego (celuloza, skrobia, skrobia/PCL, PLA, PBAT i PHA) ma mniejszy ślad węglowy niż kompostowanie i spalanie. Jednym z najważniejszych czynników wpływających na wydajność AD jest temperatura procesu i rodzaj materiału.

Podsumowując dostępne informacje, Doktorantka zauważyła, że stosowanie recyklingu chemicznego lub mechanicznego jest mniej korzystne, bardziej kosztowne i wymaga ciągłego doskonalenia systemów separacji biomateriałów od reszty strumienia odpadów. Recykling organiczny (biodegradacja) może być najlepszą alternatywą. Wybór metody recyklingu zależy od sytuacji ekonomicznej oraz właściwości bioproduktów i ich podatności na degradację. Dlatego konieczne jest oznakowanie produktów, aby wskazać, która metoda recyklingu jest najbardziej odpowiednia. bardziej kosztowne i wymaga udoskonalenia systemów oddzielania biomateriałów od reszty strumienia odpadów.

Pierwsza publikacja z cyklu stanowiąca rozprawę doktorską jest dostępna w Open Access, dla różnych grup czytelników nie tylko naukowców i badaczy i pozwala wzbudzić zainteresowanie społeczeństwa biotworzywami. Publikację oparto na 148 pozycjach literaturowych głównie w języku angielskim. Cytowane publikacje są aktualne i opublikowane po 2008 roku.

3.2. Kolejnym artykułem cyklu stanowiącym drugą część rozprawy doktorskiej jest praca nt: **“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”** opublikowana w czasopiśmie **Sustainability** (100pkt, IF 3,889).

Publikację Nr 2 oparto na 57 aktualnych materiałach źródłowych w języku angielskim wykorzystanych do przygotowania przeglądu literatury i dyskusji otrzymanych wyników badań. Kolejne części pracy zawierają metodykę, opis i dyskusję badań oraz wniosek końcowy. Publikacja ta podobnie jak poprzednia również dostępna jest w Open Access.

W swojej publikacji Autorka zauważa, że ze względu na rosnącą ilość odpadów pochodzących z bioproduktów konieczna jest ocena wpływu tych produktów na gospodarkę odpadami i recykling organiczny poprzez fermentację beztlenową (AD) i/lub stabilizację tlenową/kompostowanie. W organicznym recyklingu bioodpadów, fermentacja metanowa jest coraz częściej stosowana, ponieważ poprawia ekonomię instalacji, zapewnia rozkład materii

organicznej, produkcję biogazu i zmniejszenie ilości odpadów. Istnieje więc potrzeba określenia optymalnych warunków degradacji tych produktów podczas AD. Celem niniejszej pracy było zbadanie degradacji wybranych bioproduktów i produktów oksydegradowalnych (worków na odpady) podczas długoterminowego (1-rocznego) testu biodegradacji **mezofilnej** beztlenowej.

Doktorantka opisuje w artykule biodegradację beztlenową 2 grup biomateriałów: worki na odpady BioBag wykonane z Mater-Bi® na bazie skrobi (F S), worki wykonane z kwasu polimlekowego (F PLA) oraz produkt oksydegradowalny (F OXO), składający się z konwencjonalnego polietylenu zawierającego dodatek proutleniający d2w. Przeprowadziła następnie testy z pomiarem produkcji biogazu (BP) z folii pochodzenia biologicznego i oksydegradowalnych w warunkach mezofilnych. W toku badań zauważyła, że profile objętości biogazu dla FPLA i FS wykazały początkowe długie fazy opóźnienia odpowiednio 70 i 60 dni, po fazie zastoju BP zaczęło rosnąć do 160-180 dnia pomiarów, po czym objętości biogazu pozostały na tym samym poziomie do końca prawie 400-dniowego testu. Z kolei amorficzny PLA nie wytwarzał znaczącej ilości biogazu.

Regularnie obserwowane były zmiany na powierzchni badanych materiałów metodami różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) i FTIR. Analizy topografii powierzchni wykazały, że po długotrwałej degradacji beztlenowej struktura F PLA stała się bardziej heterogeniczna niż struktura surowca. FS zmienił się wyraźnie po 1 roku degradacji, w jego strukturze pojawiły się pęknięcia i szczeliny, co odpowiadało też wyższej BP. Zaobserwowano również zmianę koloru materiału. Analizy mikroskopowe FOXO nie wykazały żadnych zmian w strukturze folii. Widma FTIR badanych folii pozwoliły wykryć ich skład chemiczny przed i po długotrwałej degradacji. W ciągu rocznej degradacji beztlenowej w widmach IR nie pojawiły się żadne nowe piki, a transmitancja we wszystkich pikach nieznacznie się zmieniła, co wskazuje na niewielką degradację.

W efekcie przeprowadzonych prac badawczych Autorka stwierdziła, że analizowane materiały nie uległy degradacji po 1 roku mezofilnej degradacji beztlenowej, co wskazuje, że folie utrzymają się przez nieznaną, ale długi czas. W związku z tym zapewnienie wytycznych dotyczących obróbki folii na bazie biologicznej pozostaje wyzwaniem w gospodarce odpadami.

3.3. Trzecią publikacją z cyklu była praca nt **“Challenges in sustainable degradability of biobased and oxo-degradable packaging materials during anaerobic thermophilic treatment”** opublikowana w **Energies** (140 pkt, IF 3.252).

5-6

Publikację Nr 3 Autorka oparta na 39 aktualnych materiałach źródłowych w języku angielskim wykorzystanych do przygotowania przeglądu literatury i dyskusji otrzymanych wyników badań. Praca zawiera sekcje: metodyczną, wynikową oraz dyskusję. Ma końcu zamieszczono zwarty wniosek końcowy. Publikacja dostępna jest też w Open Access.

W swojej pracy Doktorantka podaje, że wiele produktów handlowych na rynku jest oznaczonych jako biodegradowalne, ale ich szczegółowe składy nie są podawane przez producentów. Zawartość polimeru i różnego rodzaju dodatków w produktach może się różnić. Skład materiałowy wpływa na biodegradowalność polimerów i jej ramy czasowe, zwłaszcza w kontekście ich wycofania z eksploatacji w gospodarce odpadami. Dlatego w niniejszym badaniu przeanalizowała degradowalność i produkcję metanu (MP) z dostępnych na rynku folii pochodzenia biologicznego na bazie skrobi (FS), kwasu polimlekowego (PLA) oraz dodatkowo produktu oksydegradowalnego (OXO) – tych samych, które testowane były w badaniach dotyczących fermentacji mezofilnej. Badania rozszerzono na tym etapie o alkaliczną obróbkę wstępną w celu sprawdzenia przyspieszenia procesu. Podobnie jak w poprzednim etapie badań wykonała analizy mikroskopowe i FTIR. W tym etapie badań sprawdziła ponadto właściwości użytkowych powierzchni oraz właściwości mechanicznych badanych materiałów (statyczne próby rozciągania - wytrzymałość na rozciąganie przy zerwaniu i wydłużenie przy zerwaniu). Test degradacji beztlenowej bioproduktów i produktów oksydegradowalnych przeprowadzono w warunkach termofilnych (55°C).

Doktorantka zaobserwowała, że dla PLA i FS bez obróbki wstępnej pojawiły się fazy opóźnienia w MP – trwające 7 i 6 dni odpowiednio. Po czym MP wzrastało do 15 lub 16 dnia pomiarów, a następnie objętości metanu pozostały takie same do końca testu beztlenowego. Po obróbce wstępnej fazy opóźnienia skróciły się do 4 dni dla obu materiałów, a po tym czasie nastąpił intensywny MP. Podczas badań materiałów solubilizowanych w testach degradacji beztlenowej, stwierdzono, że MP rozpoczęło się od początku pomiarów osiągając maximum po 15 i 12 dniach.

Analizowane biomateriały nie uległy całkowitemu rozpadowi podczas fermentacji termofilnej. Ich cząstki były widoczne aż do prawie 100 dni beztlenowej obróbki. Zastosowanie etapu obróbki wstępnej nie ułatwiło procesu dezintegracji folii pochodzenia biologicznego. Widoczne zmiany w postaci pęknięć i spękań pojawiły się na powierzchni folii w tym samym czasie, co w wariacie bez obróbki wstępnej. Folia OXO nie wytwarzała metanu, a analizy mikroskopowe nie wykazały żadnych zmian strukturalnych nawet po etapie obróbki wstępnej. Ocena wytrzymałości na rozciąganie bioproduktów bez obróbki wstępnej wskazywała na spadek, co świadczyło na postępującą degradację, szczególnie FS która stała się krucha po 39

dniach. PLA był bardziej odporny na fermentację mezofilną aż do 59 dnia. Co więcej początkowo materiał nawet się nieco usztywnił. Określono również wydłużenie przy zerwaniu które dla OXO początkowo nieznacznie spadło, a potem do końca testów nie wykazywało zmian. Należy jednak podkreślić, że początkowy współczynnik ε OXO był najwyższy spośród wszystkich badanych materiałów (375%), w przeciwieństwie do jego wytrzymałości na rozciąganie, która była zbliżona do pozostałych materiałów foliowych. Obróbka wstępna osłabiła właściwości mechaniczne obu materiałów pochodzenia biologicznego.

3.4. Czwartą pracą wchodzącą w skład rozprawy była: **“Multifaceted analysis of thermophilic anaerobic biodegradation of poly (lactic acid)-based material.”** opublikowana w **Waste Management**, (200 pkt, IF 8.816)

Analizowana publikacja oparta jest na 67 aktualnych materiałach źródłowych w języku angielskim wykorzystanych do przygotowania przeglądu literatury i dyskusji otrzymanych wyników badań. Praca zawiera wszystkie wymagane podrozdziały, tj. wstęp, przegląd literaturowy, metodykę, opis wyników badań, dyskusję i wnioski końcowe.

Doktorantka przeprowadzając obszerny przegląd literaturowy tematu zwróciła uwagę, że najbardziej atrakcyjną metodą recyklingu organicznego jest AD, która pozwala na rozkład materii organicznej i produkcję biogazu. Metodę tę można zastosować do różnych odpadów organicznych, które różnią się biodegradowalnością, wpływającą na efektywność produkcji biogazu. W celu zwiększenia podatności na degradację beztlenową materiałów trudnych do degradacji (np. odpadów lignocelulozowych) stosowane są różne metody obróbki wstępnej (hydrotermalna, fizyczna lub chemiczna). Etap obróbki wstępnej przed AD został również przetestowany dla niektórych materiałów pochodzenia biologicznego, ale wyniki są sprzeczne. Większość badań wykazała zwiększenie produkcji metanu, ale istnieją również doniesienia o niewielkim lub zerowym wpływie na skuteczność AD. Z uwagi na powyższe realizując eksperymenty do swojej pracy doktorskiej podjęła badania na rozkładem jednego z wcześniej badanych polimerowych biomateriałów, z których najbardziej popularny jest kwas polimlekowy (PLA) wykorzystywany do produkcji opakowań trafiających do zakładów przetwarzania odpadów. Wg literatury mezofilny beztlenowy rozkład PLA zachodzi w ograniczonym zakresie. W celu uzyskania wysokiej wydajności AD Doktorantka zastosowała fermentację termofilną, a w celu zwiększenia efektywności procesu i podwyższenia wskaźników biodegradacji zastosowała wstępną obróbkę abiotyczną hydrotermalną (HT) i alkaliczną (A).

Aby ocenić wpływ obróbki wstępnej na biodegradację PLA Autorka przeprowadziła wielopłaszczyznowe analizy. Najważniejsze parametry technologiczne przy projektowaniu procesu AD dotyczące uzysków i ilości MP z PLA-m połączyła z charakterystyką materiału degradującego wykorzystując przy tym DSC, FTIR, i analizy mikroskopowe. Podejście to ukazuje zależność między zmianami struktury materiału biodegradowalnego a MP. Ponadto zastosowano analizy mikrobiologiczne (oparte na 16S rDNA) w celu określenia wpływu wstępnej obróbki PLA-m na mikrobiom podczas termofilnej AnB.

Warunki termofilne pozwalają MP zarówno z nie poddanego, jak i poddanego wstępnej obróbce PLA-m osiągnąć 453 L/kg, co stanowi prawie 100% teoretycznej wydajności metanu z PLA. Zastosowanie wstępnej obróbki przed AnB PLA-m skróciło fazy zastoju i czasu do osiągnięcia maksymalnego MP. Ponadto zastosowanie HT najskuteczniej poprawiło zarówno czas niezbędny do osiągnięcia maksymalnego MP (skrócenie czasu o ponad 2 tygodnie w porównaniu z nietraktowanym PLA), a metan był wytwarzany z prawie 10% wyższą szybkością.

3.5 Ostatnią pracą zamykającą zwarty cykl jednotematycznych publikacji stanowiących rozprawę doktorską Pani mgr inż. Magdaleny Zaborowskiej była **„Assessment of biodegradability of cellulose and poly(butylene succinate)-based bioplastics under mesophilic and thermophilic anaerobic digestion with a view towards biorecycling”** opublikowana w Waste Management (200 pkt, IF 8.816).

Niniejsza praca oparta jest na 52 aktualnych materiałach źródłowych w języku angielskim wykorzystanych do przygotowania przeglądu literatury i dyskusji otrzymanych wyników badań. Praca zawiera wszystkie wymagane podrozdziały, tj. wstęp, przegląd literaturowy, metodykę, opis wyników badań, dyskusję i wnioski końcowe.

Badania opisane w tej pracy stanowią ostatni etap badań prowadzonych w ramach doktoratu. Autorka zauważa, że możliwości recyklingu nowych pojawiających się na rynku biomateriałów, zwłaszcza w procesie AD, nie zostały wystarczająco zbadane i mogą nie być kompatybilne z istniejącą infrastrukturą i procesami wykorzystywanymi w istniejących instalacjach. Lepsze zrozumienie mechanizmów biodegradacji takich biomateriałów i ich właściwości mogłoby doprowadzić do znalezienia najbardziej korzystnej opcji wycofania z eksploatacji i zmniejszenia ich szkodliwego wpływu na środowisko jednocześnie wykorzystując istniejącą infrastrukturę recyklingu. Poprzednie badania Autorki wykazały, że AD niektórych materiałów pochodzenia biologicznego (np. poli(kwasu mlekowego) (PLA) lub bioplastików na bazie skrobi) jest ograniczona w warunkach mezofilnych, zdecydowała więc

wykonać wstępną obróbkę przed testem mezofilowym, aby ułatwić proces produkcji metanu (MP). Aby dowiedzieć się, czy wyższe temperatury niż w warunkach mezofilnych zapewniają lub poprawiają wydajność produkcji AD i metanu oraz zwiększają tempo degradacji, przeprowadzono również fermentację termofilną.

Opisany w pracy etap badań własnych Autorki polegał na obserwacji biodegradacji dwóch rodzajów biofolii (oparte na poli(bursztynianie butylenu) (PBS 37) i celulozie (Cel 37)) stosowanych do pakowania żywności. Zastosowała tym razem degradację beztlenową podczas 100-dniowych testów mezofilnych (37°C) i termofilnych (55°C) (PBS 55, Cel 55). Celem zwiększenia tempa degradacji w warunkach mezofilnych, zastosowano również alkaliczną obróbkę wstępną.

Zastosowana metodyka badań obejmowała podobnie jak w poprzednich etapach poza analizą metanogenezy, również obserwacje struktury (topografia, analiza mikroskopowa), właściwości rozciągające i widma FTIR materiałów ulegających degradacji beztlenowej (AD).

4. Ocena merytoryczna pracy

Praca doktorska Pani mgr inż. Magdaleny Zaborowskiej dotyczy niezwykle ważnego w ostatnich latach problemu unieszkodliwiania biomateriałów stanowiących coraz częstsza alternatywę dla tworzyw sztucznych. Globalna produkcja stara się powoli odchodzić od przetwarzania tworzyw generujących w przyszłości zanieczyszczenia środowiska mikroplastikami. Odpady z tworzyw sztucznych to długoterminowe zanieczyszczenie, które wymaga zarówno obowiązkowych, jak i dobrowolnych działań w celu zminimalizowania ich wpływu na środowisko. Rosnąca świadomość konsumentów, presja ze strony organizacji pozarządowych oraz potrzeba ograniczenia gromadzenia plastiku i mikrodrobin plastiku wymusiły poszukiwanie zrównoważonych alternatyw dla tworzyw sztucznych, takich jak polimery pochodzenia biologicznego i biodegradowalne.

Praca Pani mgr inż. Magdaleny Zaborowskiej może dać odpowiedzi jak wybrane przez nią biotworzywa, tj. folie (F) na bazie skrobi (F_S), polilaktydu (F_PLA), celulozy (F_Cel) i poli(bursztynianu butylenu) (F_PBS)) oraz jednorazowe sztywne (S) kubki do napojów na bazie PLA (S_PLA), mogą ulegać biodegradacji beztlenowej podczas procesów fermentacji w warunkach mezofilnych i termofilnych wykorzystywanych niemal w każdym zakładzie przetwarzania odpadów komunalnych.

Rozprawę doktorską Pani mgr inż. Magdaleny Zaborowskiej stanowi cykl pięciu publikacji uzupełniony w merytoryczne wprowadzenie do tematu stanowiące zwarty wyciąg z wszystkich publikacji. Poszczególne publikacje odpowiadają kolejnym etapom badań

eksperymentalnych. W każdej ze swoich publikacji Doktorantka opisała badane materiały i stanowiska badawcze wykorzystane do swoich eksperymentów, urządzenia do pomiaru biogazu i metanu. Podała również kolejność prowadzenia eksperymentów, przygotowania materiałów i zastosowania różnych warunków procesowych. Precyzyjnie opisała sposób wykonania analiz mikroskopowych, FTiR, struktury geometrycznej powierzchni, właściwości użytkowe oraz mechaniczne (próby na rozciąganie) badanych fragmentów folii. Rozdziały metodyczne publikacji uwzględniają też analizę statystyczną wyników, wymaganą ilość powtórzeń badań oraz matematyczne sposoby obliczeń produkcji metanu i biogazu. Do oceny wiarygodności otrzymanych wyników badań wykorzystwała metodę analizy regresji nieliniowej z użyciem oprogramowania Statistica. Opisała też zastosowaną metodykę analityczną. Uzyskane wyniki badań zostały opisane w sekcjach wynikowych załączonych publikacji, gdzie Doktorantka uporządkowała wszystkie dane otrzymane w całym ciągu prac badawczych podzielonych na etapy i serie odpowiadające kolejnym publikacjom cyklu. Poszczególne etapy badawcze odpowiadały założonym celom pracy i zostały rzetelnie zrealizowane.

Należy podkreślić, iż Autorka udowodniła postawione na początku pracy hipotezy i zrealizowała założone cele prac badawczych. Udowadniając hipotezę #1 wykazała na podstawie przeprowadzonych badań, że warunki temperaturowe wpływają na biodegradowalność testowanych biotworzyw (co opisała w publikacjach P2-P5). Udowadniając hipotezę #2 wykazała też, że zastosowanie obróbki wstępnej przed beztlenową biodegradacją mezofilną lub termofilną nie wpływa na biodegradowalność biotworzyw ocenianą na podstawie wskaźników biologicznych, natomiast wpływa na zmiany powierzchni, właściwości mechanicznych oraz struktury chemicznej biotworzyw (co opisała w publikacjach P2-P5).

Recenzowana rozprawa doktorska Pani mgr inż. Magdaleny Zaborowskiej jest cenna z poznawczego punktu widzenia. Należy podkreślić aktualność przedstawionych tu zagadnień oraz trudności interpretacyjne rozproszonego tematu w grupie technik beztlenowej biodegradacji, a nawet w samej grupie różnorodnych warunków i czynników wspomagających metodę AD. W przedstawionej pracy doktorskiej, na podstawie zrealizowanych eksperymentów Doktorantka pozyskała dane potwierdzające możliwości zastosowania fermentacji mezofilnej i termofilnej do rozkładu biotworzyw. Wnioski wyciągnięte z Jej pracy są perspektywą do zastosowania w krajowych instalacjach przetwarzania odpadów komunalnych poddanych segregacji na rodzaje tworzyw. Warte uwypuklenia jest precyzyjne podejście do tematu i propozycja wprowadzenia dodatkowej obróbki wstępnej biomateriałów

w warunkach rzeczywistych opartej na opracowanych w rozprawie warunkach prowadzenia procesów hydrotermicznych i obróbki alkalicznej.

Materiał uzyskany podczas badań został szczegółowo opracowany. Przedstawione w recenzowanej pracy wyniki, są nielicznymi w skali kraju opracowaniami zgłębiającymi kwestie biodegradacji biomateriałów wprowadzanych do strumienia odpadów opakowaniowych.

Najważniejszym i wnoszącym nowość naukową elementem recenzowanej pracy doktorskiej jest przeprowadzenie badań nad rozkładem biologicznym różnych biomateriałów w warunkach beztlenowych w różnym zakresie temperaturowym. Przeprowadzone badania miały też dać odpowiedź, czy biotworzywa trafiające do strumienia odpadów mogą wspomagać produkcję biogazu lub metanu. Dotychczas takie badania w odniesieniu do biomateriałów nie były prowadzone. Rozpatrywana problematyka pozwala spojrzeć na odpadowe biotworzywa nie jako na nowy, nieznanый rodzaj odpadów, ale (po ich odpowiednim procesowaniu wstępnym) jako materiał bezpieczny i ulegający biodegradacji w odpowiednich warunkach.

Istotne jest porównanie stopnia szybkości biodegradowalności różnych materiałów uznawanych za biodegradowalne, ponieważ ich obróbka w warunkach technicznych wymaga takich samych warunków eksploatacji gdzie nie ma technicznej możliwości oddzielnego przetwarzania różnych rodzajów biotworzyw. Informacje o dużych różnicach w biodegradowalności biotworzyw oraz niskiej biodegradowalności i produkcji metanu niektórych biotworzyw mogą pomóc w opracowaniu wytycznych dotyczących możliwości/nieвозмоści produkcji opakowań uznawanych za biodegradowalne.

Oceniając rozprawę doktorską w zakresie kryteriów merytorycznych i metodycznych stwierdzam, że recenzowana praca dotyczy ważnego środowiskowo zagadnienia. Wybór tematu pracy należy uznać za właściwy głównie ze względów aplikacyjnych. Koncepcja realizacji badań jest oryginalna i stanowi osiągnięcie własne Doktorantki. Analiza wyników oraz podsumowanie zostały oparte o obszerny materiał badawczy świadczący o dobrej znajomości zagadnień związanych zarówno z procesem fermentacji jak i zagadnieniami wstępnego przygotowania biodegradowalnych materiałów, a także umiejętności interpretacji uzyskanych wyników.

Jednocześnie do w pełni uzasadnionych atutów należy wymienić kilka uwag krytycznych:

1. W rozdziałach metodycznych poszczególnych publikacji stanowiących rozprawę Doktorantka opisała zastosowane urządzenia, reagenty i warunki prowadzenia procesów. Nie ma zaś wyjaśnienia, dlaczego został przyjęty opisany sposób prowadzenia badań w pracy i jakie były czynniki zewnętrzne wpływające na jego wybór.
2. Materiałem badawczym były rzeczywiste biomateriały ulegające biodegradacji w kontrolowanych warunkach. Można zastanowić nad biodegradacją mieszanek samych biotworzyw i/lub mieszanek biotworzyw z ogólnym strumieniem odpadów organicznych poddawanych fermentacji.
3. W toku badań nie prowadzono analiz składu elementarnego biotworzyw metodami GC lub HPLC, które mogły dać odpowiedź nad drogami rozkładu poszczególnych biotworzyw i produktami, półproduktami i pozostałościami tego rozkładu.
4. Nie wykazano też, jakie było stężenie analizowanych materiałów bazowych w biotworzywach. Jak zmieniał się skład analizowanych biotworzyw w czasie po poszczególnych zastosowanych etapach przetwarzania.
5. Zakres prac badawczych objętych rozprawą doktorską dotyczy poszukiwania optymalnych warunków prowadzenia procesu fermentacji z wykorzystaniem różnych warunków temperaturowych. Tak wyniki jak i wnioski odnoszą się do danych temperatur. Szkoda, że Autorka nie przedstawiła badań nad szerszym zakresem temperaturowym, co pozwoliłoby na wprowadzenie modyfikacji procesowych.
6. Rozprawę doktorską kończy weryfikacja hipotez i odniesienie do osiągniętych celów badawczych. Tak wartościową rozprawę doktorską warto zakończyć wskazówkami technologicznymi dla istniejących rozwiązań i propozycjami modyfikacji w przyszłości.

Niemniej uwagi przedstawione powyżej mają jedynie charakter ogólny i nie umniejszają wartości poznawczej rozprawy.

4. Wniosek końcowy

Recenzowana rozprawa doktorska Pani mgr inż. Magdaleny Zaborowskiej prezentuje interesujące i cenne wyniki badań i mimo podanych nielicznych uwag krytycznych, zarówno wybrana tematyka, niezwykle obszerny przegląd literaturowy (zamieszczony w publikacji P1), zastosowana metodyka, przeprowadzenie badań, ich opis i analiza oraz wnioski są

poprawne i na bardzo dobrym poziomie merytorycznym. Uzyskane wyniki poszerzają wiedzę na temat zastosowania procesu fermentacji do rozkładu biodegradowalnych biomateriałów, metod i sposobów oceny jej efektywności, jak też możliwości zastosowania w układach technicznych.

Stwierdzam, że rozprawa doktorska Pani mgr inż. Magdaleny Zaborowskiej nt. „Recykling organiczny wybranych biodegradowalnych materiałów polimerowych” spełnia wymagania formalne w odniesieniu do prac doktorskich, odpowiada wymogom Ustawy Prawo o szkolnictwie wyższym Dz. U. 2023 poz. 212 z z dnia 13 stycznia 2023 zmieniającą Ustawę Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce z dnia 20 lipca 2018 r. oraz Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2022 r. poz. 574, z późn.zm.), Rozporządzeniem Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego w sprawie szczegółowego trybu i warunków przeprowadzania czynności w przewodzie doktorskim, w przewodzie habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora z dnia 19 stycznia 2018 (Dz.U. z 2018 r. poz.261) oraz Regulaminem Szkoły Doktorskiej i Uchwałą nr 23 z dnia 27 października 2020 ws Postępowania w trybie kształcenia doktorantów w szkołach doktorskich UWM w Olsztynie

Zwracam się zatem do Pana Przewodniczącego Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Środowiska Górnictwo i Energetyka Uniwersytetu Warmińsko - Mazurskiego w Olsztynie prof. dr hab. inż. Marcina Dębowskiego o przyjęcie rozprawy doktorskiej oraz dopuszczenie Pani mgr inż. Magdaleny Zaborowskiej do dalszych etapów postępowania przewidzianego w przewodzie doktorskim.

Wona Skoczek

5-6