



AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

Wydział Inżynierii Metali i Informatyki Przemysłowej

Katedra Techniki Ciepłej i Ochrony Środowiska

Prof. dr hab. Aneta Magdziarz

Kraków, 23 grudnia 2024 r.

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

mgr Komal d/o Aziz Gill

pt.: „Application of isotope methods for determination of biocomponents in solid materials” („Zastosowanie metod izotopowych do oznaczenia zawartości bio-komponentów w materiałach stałych”)

**wykonanej pod opieką naukową dr hab. inż. Danuty J. Michczyńskiej, prof. PŚ
na Politechnice Śląskiej w Gliwicach**

1. Podstawa opracowania

Podstawę opracowania recenzji rozprawy doktorskiej Pani mgr Komal d/o Aziz Gill stanowi pismo dr hab. inż. Natalii Piotrowskiej, prof. PŚ, Przewodniczącej Rady Dyscypliny *Nauki o Ziemi i Środowisku* Politechniki Śląskiej z dnia 12.11.2024 r. (na podstawie uchwały Rady Dyscypliny *Nauki o Ziemi i Środowisku* Politechniki Śląskiej z dnia 16.10.2024 r. w sprawie wyznaczenia recenzentów rozprawy doktorskiej).

2. Wprowadzenie

Zastosowanie metod izotopowych w analizie zawartości biokomponentów w materiałach stałych jest ważnym narzędziem umożliwiającym precyzyjne rozróżnienie materiałów pochodzenia kopalnego od biogenicznego. Podstawą tej technologii jest różnica w zawartości izotopu węgla ^{14}C w materiałach organicznych. Izotop ^{14}C jest obecny w organizmach żywych w stałej proporcji względem innych izotopów węgla, rozpada się przez emisję promieniowania beta, a jego czas połowicznego rozpadu wynosi ok. 5730 lat. Atomy węgla ^{14}C powstają w atmosferze ze stałą szybkością, co oznacza, że stosunek ^{14}C do ^{12}C pozostaje prawie stały

w czasie. Wynika to z faktu, że do organizmów żywych atomy ^{14}C wchodzą jako $^{14}\text{CO}_2$ w procesie fotosyntezy i trawienia, a następnie opuszczają organizm w procesach oddychania i wydalania, a także z powodu rozpadu jąder. Jeżeli organizm umiera, nie ma wymiany węgla z otoczeniem, ale jądra ^{14}C wewnątrz organizmu nadal rozpadają się ze stałym okresem półtrwania, a stosunek ^{14}C do ^{12}C maleje. Analiza zamian stosunku ^{14}C do ^{12}C może być wykorzystana do oszacowania czasu, jaki upłynął od śmierci organizmu. Do technik analitycznych wykorzystujących metody izotopowe należą: akceleratorowa spektrometria mas (AMS) oraz ciekłoscyntylacyjna spektrometria (LSC). Zastosowanie metod izotopowych do oznaczenia węgla pochodzenia biologicznego regulowane jest przez normę EN 16640:2017 (ang. „*Bio-based products - Bio-based carbon content - Determination of the bio-based carbon content using the radiocarbon method*”).

Aktualne badania naukowe jak również polityka zarządzania odpadami zgodnie z założeniami gospodarki o obiegu zamkniętym wymagają stosowania nowoczesnych metod analitycznych, w tym metod izotopowych. Metody izotopowe stosowane są przede wszystkim w przemyśle produkującym opakowania, w recyklingu i gospodarce odpadami oraz w energetyce. Należy jednak podkreślić, że badania z zastosowaniem metod izotopowych nadal są ograniczone ze względu na wysoki koszt aparatury, konieczność utrzymania odpowiedniego laboratorium i zaawansowania technologicznego tych metod (do obsługi i interpretacji wyników konieczne jest zaangażowanie wysoko wykwalifikowanego personelu).

W związku z powyższym uważam, że rozprawa doktorska podejmuje niezwykle nowoczesny, aktualny i ważny temat badawczy dotyczący oceny zawartości węgla biobazowego w różnorodnych materiałach związanych z codziennym użytkowaniem. W obliczu rosnących wyzwań środowiskowych i konieczności ograniczenia wykorzystania surowców kopalnych, Doktorantka przeprowadziła wszechstronne analizy szerokiej gamy materiałów odpadowych tj. gumy z opon, produktów jej pirolizy, jednorazowych materiałów opakowaniowych oraz sadzy technicznej. Wykorzystując zaawansowane techniki analityczne, takie jak akceleratorowa spektrometria mas (AMS) i technika ciekłoscyntylacyjna (LSC), praca dostarcza cennych danych naukowych wspierających rozwój zrównoważonych materiałów i technologii. Stwierdzam, że podjęta tematyka i zainteresowania naukowe Doktorantki są w pełni uzasadnione, przemyślane, wykraczają ponad przeciętne badania naukowe, a przede wszystkim świadczą o znajomości bieżących problemów i wyzwań w obszarze gospodarki zarządzania odpadami.

Moim zdaniem, rozprawa doktorska mgr Komal d/o Aziz Gill pt.: „Zastosowanie metod izotopowych do oznaczenia zawartości bio-komponentów w materiałach stałych” stanowi istotny wkład zarówno w rozwój wiedzy naukowej, jak i w praktyczne jej zastosowanie. Podjęta problematyka jest nie tylko aktualna, ale również doskonale wpisuje się we współczesne wyzwania związane z ochroną środowiska i dążeniem do zrównoważonego rozwoju. Wykorzystanie metod izotopowych do analizy zawartości bio-komponentów odpowiada na rosnące potrzeby promowania materiałów o niższym wpływie środowiskowym, co czyni tę pracę istotną w wielu dziedzinach.

3. Ocena tematu rozprawy i jej zakres

Rozprawa doktorska mgr Komal d/o Aziz Gill zrealizowana została w Laboratorium ^{14}C i Spektrometrii Mas w Instytucie Fizyki – Centrum Naukowo-Dydaktycznym Politechniki Śląskiej. W laboratorium prowadzane są głównie badania obejmujące analizy radiowęglowe i izotopowe

w interdyscyplinarnych zastosowaniach, w tym określanie wieku oraz badania dotyczące nowych obszarów i materiałów, np. bio-węgla. Dzięki zastosowaniu akceleratorowego spektrometru masowego (MICADAS) istotnie zwiększono możliwości badawcze, m.in. przeprowadzane są analizy koncentracji izotopu ^{14}C w próbkach stałych.

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska składa się rozszerzonego streszczenia w języku angielskim i polskim oraz trzech artykułów naukowych opublikowanych w czasopismach z lity JCR oraz rozdziału w monografii naukowej Politechniki Śląskiej.

W streszczeniu pracy, która jest cyklem powiązanych tematycznie artykułów, Doktorantka dokładnie podała zakres pracy oraz cele i tezy badań. Głównym celem pracy było opracowanie metodologii określania zawartości biobazowego węgla przy użyciu metod izotopowych. Podała również cztery cele szczegółowe obejmujące przede wszystkim opracowanie wstępnej preparatyki, szczegółową metodologię oznaczenia ^{14}C przy użyciu technik LSC i AMS, następnie określenie koncentracji ^{14}C w badanych materiałach oraz opracowanie protokołów do określania zawartości bazowego węgla. Doktorantka postawiła jedną tezę, że koncentrację biobazowego węgla można określić z wykorzystaniem metody pomiaru izotopu ^{14}C , wskazując, że jest ona zgodna z normą EN 16640.

Następnie w rozdziale „Opis przedmiotu badań” przedstawiła: i) charakterystykę izotopu węgla ^{14}C (Podroz. 3.1), ii) znaczenie metody radiowęglowej w określaniu zawartości materiałów biopochodnych, Podroz. 3.3 oraz iii) rozdział dotyczący przetwarzania odpadów (Podroz. 3.4). Moim zdaniem Podroz. 3.4 nie zawiera istotnych informacji na temat metod przetwarzania odpadów i gospodarki zarządzania odpadami. Jest to istotne z punktu widzenia otrzymanych produktów przetwarzania odpadów i ich dalszego zastosowania. W ostatniej części rozdziału 3 Doktorantka przedstawiła spis analizowanych w pracy próbek. Doktorantka analizowała szeroką gamę materiałów odpadowych różnego rodzaju tj. oleje pirolityczne, gumę, materiały jednorazowego użytku (talerze, kubki, sztucze itp.) oraz sadzę techniczną. Uważam, że postawiony cel i zakres pracy są prawidłowe, a skoncentrowanie uwagi naukowej w obszarze badań umożliwiających odróżnienie próbek wyprodukowanych z materiałów współczesnych (np. otrzymanych w procesie termochemicznego przetwarzania odpadów) od wyprodukowanych z paliw kopalnych jest istotne pod względem poznawczym jak i użytecznym.

W rozdziale 5 Doktorantka opisuje metodologię poprowadzonych badań. W ramach swoich prac prowadziła badania z wykorzystaniem dwóch technik izotopowych tj. ciekłoscintylacyjnej spektrometrii (LSC) i akceleratorowej spektrometrii mas (AMS) oraz zastosowała spektrometrię mas stosunków izotopowych do wyznaczenia poprawki na frakcjonowanie izotopowe dla próbek badanych techniką LSC. W opisie metod Autorka wskazała zalety stosowanych technik izotopowych oraz szczegółowo opisała metodykę wykonywanych pomiarów. Należy podkreślić, że część materiałów odpadowych Doktorantka badała w Narodowym Laboratorium Określania Wieków w Trondheim w Norwegii, podczas stażu naukowego.

Rozdział 6 stanowi główną część pracy, w której Doktorantka przedstawia wyniki oraz wnioski z przeprowadzonych badań, które opublikowała w tematycznym cyklu. Cykl publikacji obejmuje następujące pozycje:

- I. Gill KA, Michczyńska DJ, Michczyński A, Piotrowska N, Kłusek M, Końska K, Wróblewski K, Nadeau MJ, Seiler M. (2022). Study of bio-based carbon fractions in tires and their pyrolysis products. *Radiocarbon* 64 (6): 1457-1469.

- II. Gill KA, Michczyńska DJ, Michczyński A, Piotrowska N, Ustrzycka A. (2023). Technical carbon black and green technology. *Geochronometria* 50 (1): 250-256.
- III. Gill KA, Michczyńska DJ, Michczyński A, Piotrowska N. (2024). Monitoring of modern carbon fraction in disposable packaging. *Radiocarbon* 66 (5): 1032-1040.
- IV. Gill KA, Michczyńska DJ, Michczyński A. Bio-carbon content determination in disposable packaging by liquid scintillation counting. [w:] Werle S, Ferdyn-Grygierek J (red.) POB6 Monografia „Ochrona klimatu i środowiska, energetyka współczesna – wybrane zagadnienia”, Politechnika Śląska.

„Radiocarbon” to międzynarodowe czasopismo naukowe, wydawane przez Cambridge University Press, zawierające artykuły w dziedzinie izotopów oraz technik stosowanych w datowaniu archeologicznym, geofizycznym, oceanograficznym i pokrewnym. „Geochronometria” to czasopismo naukowe Politechniki Śląskiej publikujące prace z zakresu datowania radiowęglowego, metod izotopowych i in.

W pracy I Doktorantka wskazuje, że zużyte opony, które niezagospodarowane są przyczyną zanieczyszczenia środowiska, a po przetworzeniu są mogą być cennym materiałem o szerokim zastosowaniu. W pracy przedstawiono szczegółową metodę oznaczania stężenia izotopu radiowęglowego (^{14}C) w oponach i produktach ich pirolizy. W badaniach zastosowano trzy metody obróbki wstępnej oraz dwie techniki izotopowe. Wykazano, że wartości koncentracji ^{14}C były zależne od ilości opon ciężarowych poddanych procesowi pirolizy. Ponadto stwierdzono, że koncentracja ^{14}C jest wyższa w oleju pirolitycznym w porównaniu z gumą i większa w oponach samochodów ciężarowych niż samochodów osobowych.

Praca II obejmuje analizę sadzy technicznej (TCB) w celu określenia koncentracji ^{14}C i zawartości węgla biobazowego, aby sprawdzić pochodzenie materiałów, z których zostały otrzymane. Do badań wybrano próbki sadzy o różnym stopniu rozdrobnienia i powierzchni właściwej. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że analizowane próbki sadzy technicznej zawierały niewielką koncentrację izotopu ^{14}C <1 pMC, co potwierdziło, że materiały te nie były wyprodukowane ze źródeł odnawialnych albo były wyprodukowane przy ich minimalnym udziale.

W pracy III Doktorantka przedstawiła możliwość wykorzystania technik izotopowych w badaniach opakowań jednorazowych pochodzenia organicznego wykonanych z materiałów tj. papier, drewno, trzcina cukrowa i otręby pszenne. Podjęcie się analizy tego typu materiału jest bardzo ważne, ponieważ odpady z opakowań jednorazowych stanowią bardzo dużą część odpadów komunalnych, które mogą być poddane termochemicznemu przetwarzaniu zgodnie z założeniami GOZ. W ramach przeprowadzonych analiz otrzymano wyniki, które wskazały na wysoką koncentrację ^{14}C tj. powyżej 100 pMC potwierdzając, że opakowania zostały wykonane z bioodpadów a nie materiałów kopalnych. Ze względu jednak na dużą różnorodność materiału badawczego i ilość analizowanych próbek trudno było usystematyzować otrzymane wyniki badań. Brakuje również stwierdzenia czy lub w jaki sposób otrzymane wyniki mogą się przyczynić do wyboru surowca do produkcji np. talerzyków lub kubeczków jednorazowych.

W pracy IV, która stanowi rozdział Monografii „Ochrona klimatu i środowiska, energetyka współczesna – wybrane zagadnienia” przedstawiono badania zawartości biowęgla w opakowaniach jednorazowych metodą LSC. Publikacja wyników badań z zakresu zastosowania

technik izotopowych w tej Monografii była jak najbardziej właściwa, ponieważ monografia jest cennym materiałem naukowych, obejmującym kluczowe tematy związane z ochroną klimatu i środowiska oraz nowoczesną energetyką. Praca ta dostarcza aktualnych informacji, wyników badań i analiz zarządzania odpadami uwzględniając założenia gospodarki o obiegu zamkniętym oraz zrównoważony rozwój.

Reasumując powyższe osiągnięcia Doktorantki przedstawione w postaci cyklu publikacji należy dodać, że wyniki swoich badań prezentowała również podczas międzynarodowych i krajowych konferencji naukowych. Odbycie stażu w Narodowym Laboratorium Oznaczania Wieku w Trondheim w Norwegii stanowi istotny element rozwoju naukowego Doktorantki i świadczy o wysokim poziomie prowadzonych przez nią badań. Dzięki współpracy międzynarodowej (Uniwersytet w Sewilli, w Hiszpanii) miała możliwość zdobycia nowej wiedzy oraz praktycznych umiejętności w zakresie najnowocześniejszych metod badawczych, takich jak analiza izotopowa.

Oceniając pracę pod względem edytorskim stwierdzam, że została starannie przygotowana, zgodnie z przyjętymi standardami dla rozpraw doktorskich. Praca jest wyraźnie podzielona na część wprowadzającą, opis metodologii (szczególnie istotny w tej pracy), podsumowanie głównych wyników badań i wnioski oraz publikacje stanowiące tematyczny cykl. Brakuje części poświęconej planom dalszych badań. Każdy rozdział jest spójny i logicznie powiązany z poprzednimi. Czasami jednak szersze przedstawienie zagadnienia np. omówienie stanu wiedzy dotyczącego zastosowania metod izotopowych w badaniach odpadów czy biowęgla byłoby wskazane. Język pracy jest poprawny. Autorka stosuje właściwe terminy specjalistyczne. Praca zawiera spis tabel, rysunków i skrótów.

3. Ocena rozprawy

Przedstawioną rozprawę doktorską oceniam pozytywnie. Rozprawa doktorska mgr Komal d/o Aziz Gill pt. „Zastosowanie metod izotopowych do oznaczenia zawartości bio-komponentów w materiałach stałych” stanowi istotny wkład w rozwój wiedzy naukowej w obszarze badań materiałowych z zastosowaniem technik izotopowych. Podjęta przed Doktorantką tematyka jest wymagająca i złożona, ponieważ dotyczy wykorzystania zaawansowanych technik izotopowych do precyzyjnego oznaczania zawartości bio-komponentów w materiałach stałych. Tego rodzaju analizy wymagają szerokiej wiedzy z zakresu chemii izotopowej, chemii środowiska, materiałoznawstwa oraz zagadnień związanych z przetwarzaniem odpadów. Ponadto jest to praca eksperymentalna, która wymagała umiejętności pracy laboratoryjnej, a przede wszystkim obsługi specjalistycznej aparatury badawczej, takiej jak akceleratorowy spektrometr masowy (AMS) oraz systemy ciekłoscyntylicyjne. Realizacja takich badań potrzebuje precyzji, doświadczenia i zdolności interpretacji wyników na poziomie pozwalającym na formułowanie wiarygodnych i innowacyjnych wniosków. Doktorantka udowodniła, że posiada takie cechy. Dodatkowo odbyte staże i współpraca międzynarodowa przyczyniły się do poszerzenia i ugruntowania jej wiedzy w zakresie technik izotopowych.

Za główne osiągnięcia Doktorantki uważam:

- Opracowanie metodologii pomiarów z wykorzystaniem techniki LSC materiałów dotychczas nie analizowanych takich jak guma, jednorazowe materiały wykonane z papieru, drewna oraz trzciny cukrowej i otrębów pszennych oraz sadzy.
- Opracowanie metodyki grafityzacji próbek oleju pirolitycznego i odzyskanej sadzy.
- Przygotowanie próbek do oznaczania $\delta^{13}\text{C}$ metodą IRMS w celu określenia poprawki na frakcjonowanie izotopowe dla wyników koncentracji ^{14}C w próbkach analizowanych techniką LSC.
- Wykonanie badań porównawczych w innych laboratoriach.

Podczas lektury pracy nasunęły mi się pewne spostrzeżenia, pytania i komentarze. Oto najważniejsze z nich:

1. W "Opisie przedmiotu badań" przedstawiony stan wiedzy dotyczący zastosowania metod radiowęglowych w badaniach materiałów typu odpadowego jest bardzo pobieżny. Czy tego typu badania były wykonywane przez innych naukowców? Jeżeli tak, to jaki był ich zakres? Proszę o szersze przedstawienie zagadnienia.
2. Jakie metody termochemicznego przetwarzania odpadów stosuje się dla analizowanych przez Doktorantkę materiałów? Proszę omówić.
3. Jakie było kryterium wyboru materiałów do badań (Tabela 1)? Czy istnieją inne typy materiałów, które mogłyby również wniesić istotne informacje w kontekście zawartości węgla biobazowego?
4. Jakie parametry fizykochemiczne materiałów odpadowych są istotne w badaniach izotopowych? Które ułatwiają, a które przeszkadzają w przygotowaniu materiału do badań, a następnie w ich analizie?
5. Doktorantka wykazała, że dla próbek z opon uzyskała duży rozrzut wyników. W jaki sposób należy przygotować materiał do badań aby wyniki były zbieżne? Może należy zastosować jakąś metodę obróbki wstępnej?
6. Na podstawie przeprowadzonych badań i analiz, czy można stwierdzić, że obie techniki AMS i LSC mogą być wykorzystywane dla wszystkich rodzajów próbek, czy są jakieś ograniczenia?
7. W pracy stwierdzono, że wstępna preparatyka chemiczna nie była wymagana, z wyjątkiem przemycia wodą demineralizowaną. Czy są sytuacje, w których bardziej zaawansowana preparatyka byłaby konieczna?
8. Doktorantka wykonała badania porównawcze w innych laboratoriach. Czy zaobserwowała jakieś różnice w wynikach?
9. Czy na podstawie przeprowadzonych badań Doktorantka uważa, że obowiązująca norma europejska EN 16640:2017 ogranicza lub ułatwia interpretację wyników w kontekście różnorodności analizowanych materiałów? Czy są obszary, w których norma ta wymaga modyfikacji lub aktualizacji?
10. W jaki sposób uzyskane wyniki mogą być wykorzystane w praktyce, na przykład w kontekście przetwarzania odpadów i wykorzystania ich produktów tj. biowęgla czy bioolei? Jakie korzyści dla środowiska mogą wynikać z szerszego zastosowania metod izotopowych w analizie materiałów badanych w tej rozprawie?

Pragnę podkreślić, że powyższe uwagi mają charakter dyskusyjny, nie umniejszają wartości naukowej recenzowanej pracy i mam nadzieję, że będą punktem wyjścia do dyskusji nad szczegółami pracy podczas jej publicznej obrony oraz będą motywacją do przyszłych kierunków badań naukowych Doktorantki.

5. Podsumowanie

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr Komal d/o Aziz Gill stanowi odpowiedź na istotne wyzwanie naukowe, jakim jest zastosowanie metod izotopowych do oznaczenia zawartości bio-komponentów w materiałach stałych, co wpisuje się w obecne trendy badawcze dotyczące zagospodarowania odpadów zgodnie ze zrównoważonym rozwojem i ochroną środowiska. Doktorantka wykazała się dojrzałością naukową, jasno wytyczając cel pracy, dokładnie planując oraz przeprowadzając bardzo zaawansowane badania eksperymentalne. Analiza uzyskanych wyników została przeprowadzona w sposób rzetelny i zakończona wnioskami, które mają istotne znaczenie zarówno poznawcze, jak i praktyczne. Zaprezentowane rezultaty badań stanowią oryginalne rozwiązanie problemu naukowego i mogą mieć zastosowanie w sferze gospodarczej i społecznej.

W trakcie realizacji pracy badawczej Pani mgr Komal d/o Aziz Gill udowodniła, że posiada solidną wiedzę teoretyczną w dyscyplinie nauki o Ziemi i środowisku (szczególnie w zakresie stosowanych metod izotopowych i ich praktycznych zastosowań), a także umiejętność samodzielnego prowadzenia badań naukowych. Ponadto, doktorantka skutecznie wykorzystwała zaawansowane technologie badawcze oraz standardy międzynarodowe, co dodatkowo podkreśla wysoki poziom jej kompetencji badawczych.

Jestem przekonana, że recenzowana rozprawa doktorska Pani mgr Komal d/o Aziz Gill pt.: „Zastosowanie metod izotopowych do oznaczenia zawartości bio-komponentów w materiałach stałych” spełnia warunki i wymagania stawiane rozprawom doktorskim określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce. **Wobec powyższego stawiam wniosek do Rady Dyscypliny Nauki o Ziemi i Środowisku Politechniki Śląskiej o dopuszczenie Doktorantki do kolejnych etapów przewodu doktorskiego.**

Podpisano własnoręcznie przez prof. dr hab. Anetę Magdziarz