

Prof. dr hab. Ryszard K. Borówka
Instytut Nauk o Morzu i Środowisku
Uniwersytet Szczeciński

Recenzja
rozprawy doktorskiej mgr Komal d/o Aziz Gill
pt. "Application of isotope methods for determination of bio-based content in solid
materials"
przygotowana na prośbę Przewodniczącej Rady Dyscypliny Nauki o Ziemi i
Środowisku, Pani dr. hab. inż. Natalii Piotrowskiej, prof. PŚ

Niezmiernie istotnym problemem w skali globalnej jest wytwarzanie coraz większej ilości odpadów, powodujących olbrzymie zanieczyszczenie środowiska. Stąd też istnieje nie tylko pilna potrzeba odzyskiwania cennych substancji z tych odpadów, lecz także jak najbardziej zaawansowany ich recykling, szczególnie z wykorzystaniem materiałów odnawialnych. Jak wiadomo, w procesie recyklingu tworzone są zwykle nowe produkty, przy czym przy ich wytwarzaniu zużywa się często dodatkowe ilości węglowodorów, które mogą pochodzić zarówno z surowców kopalnych jak i z tzw. biokomponentów. We współczesnym świecie, w związku z konieczną ochroną atmosfery, szczególnie ważne jest zminimalizowanie emisji gazów cieplarnianych z paliw kopalnych, a w konsekwencji większe wykorzystanie biopaliw, nie tylko w celach energetycznych, ale także w procesach produkcji i recyklingu różnych materiałów. W związku z różnymi uwarunkowaniami prawnymi, dotyczącymi m. in. opodatkowania produkcji, istnieje również potrzeba kontroli, na ile przy wytwarzaniu różnych dóbr zostały wykorzystane zasoby węgla i węglowodorów kopalnych, a na ile współczesne biokomponenty.

W tym nurcie zagadnień, zmierzających do coraz większego promowania zielonej energii i zielonego recyklingu oraz możliwości kontroli wykorzystania biokomponentów przy wytwarzaniu różnych dóbr, mieści się osiągnięcie doktorskie mgr. Komal Aziz Gill przygotowane pod kierunkiem Pani dr. hab. inż. Danuty Michczyńskiej, prof. PŚ.

Na przedłożoną do recenzji dysertację mgr. Komal Aziz Gill składają się:

- tekst wprowadzający, przedstawiony zarówno w języku angielskim jak i polskim, będący w istocie rozszerzonym streszczeniem współautorskich artykułów naukowych składających się na rozprawę doktorską, których Doktorantka jest pierwszym autorem, a zarazem autorem korespondencyjnym;
- oryginalny współautorski artykuł naukowy pt. „Study of bio-based carbon fractions in tires and their pyrolysis products” (13 str.), opublikowany w 2022 r. w renomowanym czasopiśmie *Radiocarbon* (5-year IF – 4,6);
- oryginalny artykuł współautorski pt. „Technical carbon black and green technology” (7 str.), opublikowany w 2023 r. w czasopiśmie *Geochronometria* (5-year IF – 1,0);
- oryginalny artykuł współautorski, pt. „Monitoring of modern carbon fraction in disposable packaging” (10 str.), opublikowany w 2024 roku w czasopiśmie *Radiocarbon* (5-year IF – 4,6);
- współautorski rozdział w monografii pt. „Bio-carbon content determination in disposable packaging by liquid scintillation counting” (14 str.), opublikowany w monografii wydanej przez Wydawnictwo Politechniki Śląskiej w 2024 roku pod red. Sebastiana Werle oraz Joanny Ferdyn-Grygierek pt. „Ochrona klimatu i środowiska, nowoczesna energetyka – wybrana problematyka”;
- deklaracje i opis wkładu własnego współautorów w tworzeniu poszczególnych artykułów oraz rozdziału w monografii, z których wynika, że udział Doktorantki w ich powstanie był bardzo znaczący i kształtował się odpowiednio na poziomie 45 %, 65 %, 70 % oraz 70%.

Na szczególne podkreślenie zasługuje fakt, że Doktorantka podjęła ambitny, a jednocześnie nowatorski problem badawczy, zmierzający do wykorzystania pomiarów koncentracji radioizotopu węgla w celu określenia proporcji biobazowego węgla w porównaniu z węglem kopalnym, w próbkach wybranych produktów i odpadów stanowiących istotne obciążenie dla środowiska. A zatem głównym celem podjętych badań było określenie stężenia współczesnego węgla w takich materiałach jak: (1) guma z opon oraz produkty jej pirolizy, (2) sadza techniczna oraz (3) jednorazowe opakowania często wykorzystywane w recyklingu.

Szczegółowe cele przedsięwziętych badań miały zarówno charakter metodyczny jak i czysto użytkowy. W zakresie metodycznym podjęto problem opracowania

preparatyki wstępnej badanych materiałów, a także efektywnej metody oznaczania koncentracji ^{14}C w analizowanych materiałach stałych. Natomiast wśród celów użytkowych wyróżniono określenie zawartości węgla biobazowego na podstawie uzyskanych wyników pomiarów koncentracji ^{14}C w badanych materiałach.

Problemy metodyczne oraz konkretne wyniki badań zawartości biobazowego węgla w próbkach gumy z opon oraz produktach jej pirolizy (próbki odzyskanej sadzy oraz oleju pirolitycznego) zostały zaprezentowane we współautorskim artykule pt. **„Study of bio-based carbon fractions in tires and their pyrolysis products”**. W artykule tym przedstawiono szczegółową metodykę określania stężenia izotopu radiowęglu (^{14}C) w oponach i ich produktach pirolizy. Probki pobierano z opon samochodów ciężarowych i osobowych w postaci rozdrobnionej gumy, oleju pirolitycznego i odzyskanej sadzy. Pomiary zawartości radiowęglu przeprowadzono zarówno przy wykorzystaniu techniki akceleratorowej spektrometrii mas (ASM – Narodowe Laboratorium określania wieku w Trondheim), po uprzedniej grafityzacji próbek, jak i techniki ciekłoscintylacyjnej (LSC – Laboratorium ^{14}C i spektrometrii mas w Gliwicach) w której LSC poprzedzała synteza benzenu z próbek. Wyniki uzyskane tymi dwiema metodami są zgodne. Stwierdzono ponadto, że stężenie radiowęglu w gumie jest mocno zróżnicowane, ze względu na jej złożoną strukturę i skład w oponach (np. ze względu na różny udział naturalnego kauczuku w badanych próbkach). Udokumentowano również, że wartości stężenia ^{14}C były wyższe w oleju pirolitycznym w porównaniu z gumą i większe w oponach samochodów ciężarowych w porównaniu z oponami pochodzącymi z samochodów osobowych.

W artykule **„Technical carbon black and green technology”** podjęto problem koncentracji biobazowego węgla w sadzy technicznej wykorzystywanej przy produkcji opon, różnych wyrobów gumowych oraz osłon kabli. Warto nadmienić, że sama produkcja sadzy technicznej (TCB), która może być wytwarzana w wyniku rozkładu termicznego zarówno węgla kopalnych jak i biomasy w środowisku beztlenowym, może powodować znaczną emisję CO_2 różnego pochodzenia. Stąd też produkcja sadzy technicznej budzi obawy dotyczące zrównoważonego rozwoju ze względu na istotną zależność od surowców kopalnych. Podjęte przez Doktorantkę badania przeprowadzono w celu monitorowania odnawialności próbek sadzy technicznej poprzez określenie stężenia izotopu ^{14}C . Do pomiaru stężenia tego izotopu

zastosowano zarówno technikę ciekłoscyntylacyjną (LSC) jak i akceleratorowej spektrometrii masowej (AMS). Badanie czterech różnych próbek sadzy technicznej, dostarczonych przez firmę Contec S.A. Poland ujawniło, że zawierają one niezwykle niskie stężenia ^{14}C , osiągające $<1\%$ współczesnego węgla, co wskazuje, że cztery różnie klasyfikowane próbki sadzy technicznej albo nie zostały wyprodukowane ze źródeł odnawialnych, albo zostały wyprodukowane z ich minimalnym udziałem.

W artykule „**Monitoring of modern carbon fraction in disposable packaging**” podjęto problem obecności ^{14}C w różnych jednorazowych opakowaniach wytworzonych na bazie surowców biologicznych. Ilość ^{14}C w próbkach odzwierciedla ilość wykorzystanego biowęgla przy ich produkcji. Badaniami objęto powszechnie stosowane rodzaje opakowań jednorazowych, takie jak kubki, talerze, słomki, sztuczce i papier do pieczenia. Analizowane próbki były wykonane z materiałów takich jak papier, otręby pszenne, trzcina cukrowa i drewno. Średnie stężenie izotopu ^{14}C , zmierzone techniką akceleratorowej spektrometrii masowej (AMS), jest większe niż 100 pMC we wszystkich badanych próbkach, co wskazuje, że próbki są nowoczesne. Stosunkowo wysokie wartości stężenia ^{14}C w wodoodpornej warstwie próbki wskazują, że do jej produkcji użyto bioplastiku, a nie plastiku. Najwyższe wartości stężenia izotopu ^{14}C zmierzono dla próbek, w których wykorzystano najstarszą biomasę (drewno i papier), a najniższe dla produktów z obecnych upraw (trzcina cukrowa i otręby pszenne), co jest zgodne z tendencją zmian stężenia ^{14}C w biosferze. Badanie dotyczyło również problemu heterogeniczności oraz reprezentatywności podpróbek.

We współautorskim rozdziale pt. „**Bio-carbon content determination in disposable packaging by liquid scintillation counting**”, koncentrację ^{14}C , a zarazem ilość biowęgla w próbkach jednorazowych opakowań określono przy użyciu techniki scyntylacyjnej, przy czym analizowano te same próbki, które wcześniej były mierzone techniką akceleratorowej spektrometrii mas (AMS). Porównanie pomiarów przeprowadzonych dwoma metodami pokazało, że w niektórych przypadkach występują istotne różnice koncentracji ^{14}C , co wiąże się przede wszystkim z różnicą wielkości masy analizowanych próbek.

Analiza przedstawionych artykułów składających się na recenzowane osiągnięcie pozwala stwierdzić istotny wkład doktorantki we wdrożenie metodyki oznaczenia koncentracji ^{14}C w różnych materiałach oraz produktach związanych z ich recyklingiem jak również w różnorodnych odpadach i opakowaniach jednorazowych. Pani mgr Komal Aziz Gill w pełni zrealizowała założony cel badań, osiągając konkretne wyniki świadczące o proporcjach biobazowego węgla wykorzystywanego w trakcie recyklingu różnych odpadów, a także w procesie wytwarzania niektórych jednorazowych produktów i opakowań.

Biorąc pod uwagę fakt, że wyniki badań Pani Komal Aziz Gill, stanowiące osiągnięcie doktorskie, zostały opublikowane w renomowanych periodykach naukowych o wysokim IF, a zatem przeszły przez system wnikliwego recenzowania przez specjalistów z zakresu chemii izotopów, nie zgłaszam uwag formalnych.

Jednakże analizując to osiągnięcie od strony merytorycznej istotne wydaje się pytanie, które z zastosowanych technik oznaczania koncentracji ^{14}C ma szansę być wykorzystane w oznaczeniach rutynowych, o charakterze użytkowym, zmierzających do określenia proporcji biobazowego węgla w różnych produktach i odpadach, szczególnie biorąc pod uwagę masę analizowanych próbek oraz koszty analityczne.

Konkludując należy podkreślić, że osiągnięcie doktorskie Pani mgr. Komal Aziz Gill jest doskonałym przykładem wykorzystania, adaptacji i wdrożenia znanych technik oznaczania ilości radiowęgla, stosowanych dotąd głównie w geochronologicznych badaniach naukowych, do monitorowania i wspierania proekologicznej produkcji wybranych towarów, w celu zmniejszenia emisji CO_2 pochodzącego z paliw kopalnych. Warto również zwrócić uwagę na fakt, że Doktorantka zadbała o upowszechnienie swoich wyników badań w formie wartościowych publikacji, a także prezentacji na międzynarodowych i krajowych konferencjach naukowych. Jest również współautorką 5 publikacji niezwiązanych z badaniami ujętymi w osiągnięciu doktorskim. Świadczy to o dojrzałości naukowej Pani mgr. Komal Aziz Gill oraz umiejętności samodzielnego prowadzenia badań naukowych.

Biorąc powyższe pod uwagę stwierdzam, że recenzowane osiągnięcie doktorskie spełnia z nawiązką warunki określone w art. 13 ust. 1 Ustawy z dnia 13.03.2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki. A zatem wnioskuję o dopuszczenie Pani Komal Aziz Gill do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Jednocześnie zwracam się z wnioskiem do Wysokiej Rady

Dyscypliny Nauki o Ziemi i Środowisku Politechniki Śląskiej w Gliwicach o
rozważenie przyznania doktorantce odpowiedniej nagrody naukowej.

Szczecin, dnia 28 grudnia 2024 r.

Podpisano własnoręcznie przez prof. dr hab. Ryszarda K. Borówkę