

Katowice, 6 kwietnia 2021 r.

Prof. dr hab. Adam Smoliński
Główny Instytut Górnictwa
Plac Gwarków 1, 40-166 Katowice
asmolinski@gig.eu

Recenzja rozprawy doktorskiej

mgr Pauliny Dybał

pt. „Biodegradacja mieszaniny lotnych związków organicznych (LZO) w kompaktowym bioreaktorze trójfazowym (KBT) oraz wstępne badania korozji materiałowej w środowisku reakcji”

Podstawą opracowania niniejszej recenzji było pismo Dyrektora Instytutu Chemii Wydziału Nauk Ścisłych i Technicznych dr hab. Mirosława Chorążewskiego, prof. UŚ z dnia 16 marca 2021 roku. Promotorem rozprawy jest dr hab. Andrzej Bąk, prof. UŚ.

1. Tematyka rozprawy doktorskiej i trafność jej wyboru

Praca poświęcona jest badaniom nad biodegradacją mieszaniny lotnych związków organicznych (styrenu, siarczku dimetylu, alkoholu etylowego), w tym monitorowaniu wydajności procesu, w celu dobrania optymalnych parametrów pracy kompaktowego bioreaktora trójfazowego poprzez kontrolę przepływu gazu, cieczy oraz stężenia

oczyszczanych zanieczyszczeń. Głównym źródłem lotnych związków organicznych (LZO) jest działalność antropogeniczna człowieka (przemysł spożywczy, chemiczny, paliwowy, metalurgiczny, papierniczy, a także obiekty zagospodarowania odpadów komunalnych). Ich emisja do atmosfery przyczynia się do powstawania tzw. smogu fotochemicznego, który ma negatywny wpływ na zdrowie i życie człowieka (lotne związki organiczne wykazują działanie rakotwórcze). Problem lotnych związków organicznych jest obecnie badany przez wiele ośrodków naukowych na świecie. Znane są techniki neutralizacji i usuwania mieszanin lotnych związków organicznych z powietrza (adsorpcja, absorpcja, wysokotemperaturowe katalityczne utlenianie) jednak należy podkreślić, że ciągle brakuje metody „przyjaznej środowisku” oczyszczania powietrza z LZO o zadowalającej efektywności i wydajności ekonomicznej. W tę lukę badawczą wpisuje się praca doktorska Pani mgr Pauliny Dybał. Prace nad optymalizacją istniejących technik usuwania organicznych zanieczyszczeń z atmosfery są istotne dla ograniczenia zanieczyszczenia środowiska i przyczyniają się do działań zmierzających do zapobiegania wzrastającej liczbie zachorowań powodowanych przez lotne związki organiczne. Jednocześnie prace te wpisują się w światowy nurt badań nad biologicznymi metodami remediacji lotnych związków organicznych oraz usuwania substancji złośliwych z powietrza, co może przyczynić się do poprawy stanu środowiska oraz zdrowia i komfortu życia osób zamieszkujących obszary o najwyższych wskaźnikach narażenia na wysokie stężeniach lotnych zanieczyszczeń w powietrzu.

Reasumując uważam, że zaproponowany temat i zakres pracy doktorskiej wpisują się bez wątplenia w obszar ważnych i aktualnych problemów dotyczących utylizacji lotnych związków organicznych. Podjęcie tematu należy uznać za w pełni uzasadnione.

2. Ogólna charakterystyka rozprawy

Rozprawa doktorska zawiera 132 strony, 8 rysunków, 7 schematów, 30 wykresów, 16 zdjęć i 13 tabel i 138 pozycje bibliograficzne, wśród których dominują artykuły naukowe w języku angielskim z ostatnich kilku lat. Ponadto Doktorantka zamieściła informację na temat swoich danych bibliometrycznych, 2 skrypty programowe w środowisku MATLAB do wizualizacji i interpretacji otrzymanych danych eksperymentalnych oraz załączyła 6 publikacji związanych z pracą doktorską opublikowanych w czasopiśmie: *International Biodeterioration & Biodegradation, Sustainability, Materials, Energies* i *Molecules* (sumaryczny IF tych prac wynosi 17,672). W żadnym z tych artykułów Doktoratka nie jest pierwszą autorką.

Nie przedstawiono udziału procentowego Doktorantki w powstaniu tych publikacji. Brak jest również opisu wkładu merytorycznego Doktorantki w badania przedstawione w publikacjach, co uniemożliwia ocenę indywidualnego osiągnięcia Doktorantki w tym zakresie.

Rozprawę doktorską rozpoczyna wstęp, w którym Pani mgr Dybał krótko opisała i uzasadniła problem badaczy związany z przyjaznymi środowisku metodami oczyszczania powietrza z lotnych związków organicznych oraz krótki opis celu pracy. Doktorantka stwierdza słusznie, że mimo intensywnie prowadzonych na świecie badań wciąż brakuje „przyjaznych środowisku (tzw. zielonych) metod oczyszczania powietrza z lotnych związków organicznych”. Nie do końca zrozumiałym jest co Doktorantka ma na myśli, pisząc, że metody te mają odznaczać się „zadowalającą efektywnością i wydajnością ekonomiczną”. Celem naukowym pracy jest monitorowanie wydajności procesu biodegradacji mieszaniny lotnych związków organicznych (styrenu/siarczku dimetylu/alkoholu etylowego) w celu dobrania optymalnych parametrów pracy kompaktowego bioreaktora trójfazowego przez kontrolę przepływu gazu, cieczy oraz stężenia oczyszczanych zanieczyszczeń.

Rozważania w części teoretycznej pracy Doktorantka rozpoczyna od definicji lotnych związków organicznych oraz podania źródeł i wielkości ich emisji do środowiska oraz definicji odorów. Krótko zostały omówione regulacje prawne dotyczące emisji LZO i odorów w Polskim i Unijnym prawodawstwie. Podejmuje również próbę syntetycznego spojrzenia na metody oceny zapachu, w tym z wykorzystaniem elektronicznego nosa jak i wpływu LZO i odorów na środowisko oraz na zdrowie i życie człowieka. Bardzo często Doktorantka pisze o oddziaływaniu na „środowisko naturalne”. Termin środowisko naturalne jest w kontekście emisji LZO i odorów zastosowany niepoprawnie. Zgodnie z definicją środowiska naturalnego jest to ogół elementów ożywionych i nieożywionych przyrody, które pozostają w ciągłej interakcji ze sobą nawzajem, a także człowiekiem, który żyje w ich obrębie i ma na nie wpływ. Najważniejszą cechą środowiska naturalnego jest jego równowaga. Czyli o środowisku naturalnym mówi się tylko i wyłącznie wtedy, gdy dany zbiór czynników środowiskowych pozostaje w nim w stanie równowagi biologicznej. W przypadku środowiska w którym działa człowiek nie możemy mówić o środowisku naturalnym. Właściwszym byłoby posługiwanie się terminem „środowisko przyrodnicze” oznaczającym twór natury, w mniejszym bądź większym stopniu przekształcony przez działalność człowieka. Bardzo proszę o ustosunkowanie się do tej kwestii podczas publicznej obrony. W części teoretycznej bardzo zgrabnie omówiono metody fizyczne, chemiczne i biologiczne oczyszczania gazów. Omawiając metody biologiczne w rozdziale 2.6.3.1 zatytułowanym „Biofiltracja” stwierdzono, że skuteczność oczyszczania gazów (w

przedziale od 40 do 100%) zależna jest od rodzaju zanieczyszczeń. Czy to ma jedynie związek z faktem, że biodegradacja związków zawierających połączenia tlenowe zachodzi łatwiej niż w przypadku węglowodorów pierścieniowych i ich pochodnych? Z czym wiąże się skuteczność oczyszczania gazów w przedziale od 40 do 100%? Pani mgr Dybał przedstawia również w części teoretycznej pracy koncepcję kompaktowego bioreaktora trójfazowego, który wykorzystywany jest do eliminacji LZO, stanowiąc przyjazną dla środowiska technologię minimalizująca ilość wtórnych zanieczyszczeń poprocesowych przy stosunkowo łatwej kontroli wszystkich parametrów operacyjnych. Kompaktowe bioreaktory trójfazowe znajdują obecnie zastosowanie w petrochemii, lakiernictwie i zakładach zajmujących się gospodarowaniem odpadami, zwłaszcza w kontekście metod usuwania związków zawierających siarkę (np. H₂S, merkaptany itp.). Tutaj z punktu widzenia tzw. zielonej chemii kluczowym jest zaimplementowanie w procesie tzw. „zielonych” rozpuszczalników. Tym zagadnieniom została poświęcona kolejna część części teoretycznej recenzowanej pracy. Doktorantka zwraca uwagę na atrakcyjną alternatywę dla powszechnie stosowanych przemysłowych cieczy ekstrakcyjnych - sulfolan czyli heterocykliczny związek siarkoorganiczny o sumarycznym wzorze C₄H₈SO₂. Szczegółowo omawia zarówno jego właściwości fizykochemiczne jak i jego zastosowanie w przemyśle, jego biodegradację i biotransformację, kończąc na kluczowym dla instalacji aspekcie związanym z korozją indukowaną sulfolanem w instalacjach przemysłowych. W końcowej części wstępu teoretycznego znajdujemy informację na temat korozji, jej rodzajów oraz metod ochrony przed korozją. Zabrakło jednak krótkiego, syntetycznego podsumowania części literaturowej, uzasadniającego cel prowadzenia podjętych badań i stanowiącego nawiązanie do kolejnej części rozprawy, przedstawiającej metodykę i część badawczą.

Rozdział 3 zatytułowano Cel i metodyka badań. Tytuł tego rozdziału może wprowadzić w błąd, gdyż zawarte w nim są zarówno informacje dotyczące metodyki badań jak i wyniki tychże badań i ich dogłębna analiza. Ponadto moim zdaniem cel powinien być zdefiniowany raz na początku pracy, natomiast rozdział 3 powinien odnosić się już tylko do metodyki i wyników własnych badań prowadzonych przez Doktorantkę. Badania prowadzone przez Panią mgr Dybał dotyczyły procesu biodegradacji w półprzemysłowym kompaktowym bioreaktorze trójfazowym i polegały na bioremediacji z powietrza mieszaniny składającej się ze styrenu, siarczku dimetylu oraz metanolu. W podrozdziale 3.1.5 omówiono oznaczanie mikroorganizmów zasiedlających złożę. Doktorantka wskazuje jednak, że oznaczanie mikroorganizmów zasiedlających złożę wykonane zostało przez pracownika Wydziału Biologii

i Ochrony Środowiska Uniwersytetu Śląskiego. Z kolei w podrozdziale 3.1.5.1 poświęconym klasyfikacji mikroorganizmów w złożu Pani mgr Dybał pisze, że badania wykazały, iż powstały w bioreaktorze biofilm „został utworzony przede wszystkim przez Gram-ujemne bakterie z rodzaju *Cedecea davisae* oraz *Pseudomonas Species*”. Proszę o określenie co było wynikiem prac własnych Doktorantki, a co wynikiem badań przeprowadzonych przez pracownika Wydziału Biologii i Ochrony Środowiska Uniwersytetu Śląskiego.

W podrozdziale 3.1.7 przedstawiono dyskusję wyników badań dotyczących biodegradacji. Badania dotyczyły konwersji dla trójskładnikowej mieszaniny LZO. Badano trzy parametry: stężenia zanieczyszczeń na wlocie i wylocie z bioreaktora oraz skuteczność usuwania zanieczyszczeń w funkcji czasu. W wyniku badań stwierdzono, że „po zwiększeniu stężeń zanieczyszczeń we wlotowym/wylotowym strumieniu powietrza pomiędzy 5 a 15 dniem, wydajność oczyszczania powietrza zarówno dla siarczku dimetylu, jak i styrenu została obniżona o ponad 50%, na co wskazuje średnia skuteczność usuwania ($RE \approx 45\%$). W konsekwencji, stężenie wszystkich zanieczyszczeń w mieszaninie LZO gwałtownie spadło w dniu 15-tym, a zadowalająca wydajność procesu została przywrócona w ciągu następnych 10 dni.” Proszę o komentarz w jaki sposób przywrócono tę „zadowalającą” wydajność procesu.

W podrozdziale 3.2.2. omówiono przebieg doświadczenia dotyczącego potencjału korozyjnego sulfolanu. Dane zebrane przez SmartCET 5500 HART zostały przetworzone komputerowo i zebrane w postaci numerycznej w pliku tekstowym. Czy Doktorantka jest autorką przedstawionych w załączniku A dwóch skryptów programowych napisanych w oprogramowaniu MATLAB służących do pobierania i analizy danych z pliku tekstowego?

Część dotyczącą badań własnych kończy rozdział 4, w którym Doktorantka w sposób zwięzły przedstawiła wyniki swoich badań.

Czytając rozprawę doktorską zauważono pewne niedociągnięcia o charakterze redakcyjnym. Wybrane z nich przedstawiono poniżej:

- ✓ We wstępie jest: „dwutlenek węgla”, powinno być: „ditlenek węgla”
- ✓ W tabeli 1 (do której brakuje odniesienia w tekście rozprawy) emisja wyrażona jest w tysiącach ton a powinno być w tys. Mg). Ta sama uwaga dotyczy części literaturowej. Wszędzie powinny być stosowane jednostki SI.
- ✓ Bardzo często nie ma w tekście odnośników do tabel, rysunków i schematów (np. Tabela 1, Tabela 2, Schemat 2, Rysunek 2, itp.)

- ✓ Na str. 50 jest: „W tabeli 10 przedstawiono zawartość domieszek...”, powinno być: „W tabeli 9 przedstawiono zawartość domieszek...”.
- ✓ Nie uniknięto drobnych potknięć o charakterze edycyjnym (np. na str. 54 jest: „(Wołejko, Matejczyk, 2011...”, powinno być (Wołejko, Matejczyk, 2011...”; na str. 68 jest: „ $MS < 5 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ ”, a powinno być „ $MS < 5 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ ”, itp.

Wniosek końcowy

Stwierdzam, że przedłożona mi do recenzji rozprawa doktorska Pani magister Pauliny Dybał spełnia wymagania Ustawy z dnia 14 marca 2003r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65. Poz. 595 z późniejszymi zmianami). Zwracam się do Rady Instytutu Chemii z wnioskiem o dopuszczenie mgr Pauliny Dybał do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Susli