

Gliwice, 17.02.2025 r.

Recenzja
rozprawy doktorskiej mgr inż. Bartosza Widera
pt. „Bioelektrochemiczna stymulacja biodegradacji produktów ropopochodnych
w układach bioelektrochemicznych”
wykonanej pod kierunkiem
dr hab. inż. Piotra Rutkowskiego, prof. PWr (promotor)
oraz dr hab. inż. Grzegorza Pasternaka, prof. PWr (promotor pomocniczy)

Podstawa opracowania

Recenzję sporządzono w związku z Uchwałą Rady dyscypliny Inżynieria chemiczna Politechniki Wrocławskiej z dnia 27 stycznia 2025 r. i na zlecenie Przewodniczącej Rady dyscypliny naukowej prof. dr hab. inż. Izabeli Michalak z dnia 27 stycznia 2025 r. (pismo nr RDND05/55/2024-2028). Podstawą sporządzenia recenzji był egzemplarz rozprawy doktorskiej autorstwa mgr inż. Bartosza Widera.

Celowość podjęcia tematu

Wśród różnych zanieczyszczeń, związki ropopochodne stanowią poważne wyzwanie ekologiczne ze względu na ich toksyczność oraz małą podatność na rozkład biologiczny. Obecnie istnieje też możliwość wykorzystania zdolności niektórych mikroorganizmów do katalitycznego rozkładu zanieczyszczeń w warunkach beztlenowych lub mikroaerofilnych z równoczesnym wytwarzaniem prądu elektrycznego. Tego typu układy bioelektrochemiczne mogą stanowić atrakcyjną alternatywę dla tradycyjnych metod pozyskiwania energii.

Autor przedstawionej do oceny rozprawy podjęła badania nad oceną możliwości zastosowania układów bioelektrochemicznych w procesie rozkładu związków ropopochodnych. Celowość podjęcia pracy doktorskiej o tej tematyce jest uzasadniona.

Ogólna charakterystyka rozprawy

Przedstawiona do recenzji praca liczy 166 stron i zawiera 12 tabel, 48 rysunków oraz spis 276 cytowanych pozycji bibliograficznych.

Rozprawę podzielono na 10 podstawowych rozdziałów zawierających m.in. streszczenie w języku polskim i angielskim, spis skrótów i symboli, przegląd literaturowy, cel i zakres pracy, metodykę badawczą, prezentację i dyskusję uzyskanych wyników oraz podsumowanie pracy. Dołączono też dorobek naukowy Autora.

Przegląd literaturowy przedstawia piśmiennictwo dotyczące kilku tematów tj. obecności zanieczyszczeń ropopochodnych w środowisku z uwzględnieniem metod ich eliminacji, charakterystyki biosurfaktantów i układów bioelektrochemicznych. Doktorant stwierdził, że badania przeprowadzone w ostatniej dekadzie miały na celu sprawdzenie możliwości wykorzystania układów bioelektrochemicznych w aspekcie rozkładu zanieczyszczeń, a obecnie konkurują one z tradycyjnymi metodami remediacji gleby.

W kolejnych rozdziałach przedstawiony został cel pracy, zakres badań oraz metodyka ich prowadzenia. Podstawowym celem pracy była ocena możliwości zastosowania układów bioelektrochemicznych w procesie rozkładu związków ropopochodnych przy jednoczesnej produkcji prądu i związków powierzchniowo czynnych.

Do realizacji celu pracy Doktorant zaplanowała realizację 4 głównych etapów badawczych tj.:

- Identyfikacja materiałów anodowych korzystnych w aspekcie wydajnej produkcji prądu w bioelektrochemicznych systemach zasilanych substratami ropopochodnymi.
- Ocena wpływu zastosowania kosubstratu (octanu sodu, enzym lakaza) na wydajność procesów redoks oraz wydajność degradacji związków ropopochodnych w systemach bioelektrochemicznych.
- Zbadanie jakości mikrobiologicznego konsorcjum oraz jego roli w procesie biodegradacji związków ropopochodnych w systemach bioelektrochemicznych.
- Identyfikacja substancji powstających w układach bioelektrochemicznych oraz ocena ich wpływu na funkcjonowanie systemów bioelektrochemicznych.

Zakres pracy obejmował:

- Określenie wpływu wybranych parametrów, takich jak np. potencjał elektrody na wydajność procesu wzbogacania elektroaktywnego biofilmu.
- Badania zależności pomiędzy bioróżnorodnością mikrobiologiczną a produkcją prądu oraz degradacją związków ropopochodnych.
- Ocena wybranych materiałów elektrodowych oraz określenie ich wpływu na wydajność produkcji prądu elektrycznego.

- Określenie wpływu octanu sodu i enzymu lakazy jako kosubstratu reakcji na efektywność procesu degradacji związków ropopochodnych.
- Ocena różnych dziewięciu konsorcjów mikrobiologicznych (konsorcja gleb antropogenicznych, azjatyckich oraz cieków wodnych) pod kątem produkcji prądu elektrycznego oraz potencjalnej produkcji związków powierzchniowo czynnych.
- Ocena długoterminowej wydajności produkcji prądu elektrycznego, degradacji związków ropopochodnych oraz określeniu rodzaju produkowanych biosurfaktantów w trakcie procesu degradacji związków ropopochodnych.

Część badawcza zawiera opis użytych w pracy mikroorganizmów wraz z miejscami pozyskania materiałów. Przedstawiono też skład pożywek mikrobiologicznych, konfigurację reaktorów oraz przebieg poszczególnych pomiarów. Chciałby podkreślić, że trzy spośród czterech badanych reaktorów wytworzone zostały w Politechnice Wrocławskiej.

Materiał do badań pochodził z dziesięciu lokalizacji. Niektóre z tych miejsc są zaskakujące. Elementy budowy reaktorów zaprojektowano w programach 3D Autodesk Inventor (Autodesk) lub DesignSpark (RS Components), a następnie wydrukowano na drukarce 3D (MK3S⁺, Prusa) lub wycięto przy pomocy plotera laserowego.

Wydajność układów bioelektrochemicznych była oceniana na podstawie pomiarów elektrochemicznych, w tym głównie pomiaru napięcia ogniwa. W trakcie badań stosowano inne dodatkowe techniki tj. woltamperometria liniowa i cykliczna, elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna oraz chronoamperometria. W przypadku oceny obecności biosurfaktantów stosowano m.in. pomiary kąta zwilżania jak i pęcherzykowe pomiary napięcia powierzchniowego. Ponadto Doktorant prowadził analizę morfologiczną biofilmu stosując mikroskopię fluorescencyjną i obrazowanie skaningowym mikroskopem elektronowym. Dodatkowo dokonana została analiza składu mikrobiologicznego obejmująca m.in. sekwencjonowanie genu 16S rRNA.

Prezentację wyników badań rozpoczyna ocena wpływu potencjału anodowego na zależność pomiędzy bioróżnorodnością a mocą prądu generowaną przez bakterie anodowe. Badane były trzy wartości potencjałów (-0,3 V; 0,0 V; +0,3 V względem Ag/AgCl). Eksperyment ten wykazał pozytywny wpływ potencjału na działanie układów bioelektrochemicznych w których jako źródło węgla wykorzystano związki ropopochodne. Dodatkowo, wykazano wpływ potencjału anodowego na różnorodność społeczności bakterii. Doktorant określił, że najbardziej korzystna w aspekcie bioelektrochemicznej konwersji związków ropopochodnych na energię elektryczną jest społeczność o największej różnorodności. W eksperymencie udowodniono też, że negatywny potencjał (-0,3 V względem Ag/AgCl) miał korzystny wpływ na produkcję prądu w układach bioelektrochemicznych oraz promował wzrost bardziej bioróżnorodnego biofilmu.

Następnie w pracy przedstawiono wyniki badań nad możliwością zwiększenia wydajności bioelektrochemicznej degradacji ropy naftowej z wykorzystaniem różnych materiałów anodowych przy udziale dwóch kosubstratów tj. octanu sodu i enzymu lakazy. Porównano trzy różne materiały anodowe tj. wełnę ze stali nierdzewnej, gąbkę grafitową oraz welon z włókna węglowego. Doktorant wykazał, że najbardziej wydajnym energetycznie materiałem anodowym była wełna ze stali nierdzewnej, która charakteryzowała się najwyższymi wartościami gęstości prądu w każdym cyklu zasilania reaktora. Według Doktoranta wysoką wydajność powodowała głównie struktura tego materiału charakteryzująca się większymi przestrzeniami w porównaniu do materiałów węglowych. Ponadto stwierdzono, że enzym lakazy znacząco zwiększał skuteczność degradacji związków ropopochodnych.

Kolejne prezentowane wyniki dotyczyły badań środowisk mikrobiologicznych w aspekcie poszukiwania najkorzystniejszego konsorcjum degradującego ropę naftową. Zbadano dziewięć różnych konsorcjów mikrobiologicznych pochodzących z gleb środowisk antropogenicznych, gleb azjatyckich oraz cieków wodnych. Doktorant udokumentował, że konsorcja pochodzące z gleb charakteryzowały się wyższą produkcją prądu elektrycznego w porównaniu do konsorcjów z cieków wodnych. Wśród tych konsorcjów wymienić można konsorcjum pochodzące ze skrzynki rozładunku stacji paliw, konsorcjum z separatora ropopochodnych oraz konsorcjum z gleby Sri Lanki. Konsorcja te charakteryzowały się wysoką wydajnością produkcji prądu elektrycznego i degradacji ropopochodnych.

Ostatnie prezentowane wyniki badań dotyczą intensyfikacji produkcji związków powierzchniowo czynnych w układach bioelektrochemicznych. W tej części zaprezentowano także nowy typ ogniwa składający się z jednej komory anodowej i dwóch połączonych katod powietrznych. Doktorant określił, że środowiska mikrobiologiczne mogą produkować zarówno energię elektryczną jak i biosurfaktanty (mono- i diramnolipidy). Dodatkowo zaobserwowano, że produkcja związków powierzchniowo czynnych bezpośrednio w układach bioelektrochemicznych korzystnie wpływa na produkcję prądu elektrycznego, degradację związków hydrofobowych oraz wydłuża czas działania samego ogniwa. Wyniki te otwierają nowe możliwe zastosowania układów bioelektrochemicznych w procesach biodegradacji zanieczyszczeń i produkcji związków chemicznych. Maksymalną gęstość mocy wynoszącą $221,68 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-2}$ oraz wydajność kulombowską równą $55,28 \pm 9,01\%$ uzyskano dla konsorcjum gleby kanału ściekowego stacji paliw.

Jeden z końcowych rozdziałów pracy zawiera podsumowanie najważniejszych osiągnięć Doktoranta.

Merytoryczna ocena rozprawy

Zdaniem recenzenta tematyka pracy jest oryginalna, aktualna i interesująca. Praca jest napisana poprawnie oraz została podzielona na logicznie ułożone rozdziały. Na uwagę zasługuje zrealizowanie obszernego programu badań eksperymentalnych z wykorzystaniem różnorodnych materiałów.

Za główne osiągnięcia Autora pracy uważam:

- Ocenę wpływu potencjału anodowego na różne układy bioelektrochemiczne w których jako źródło węgla wykorzystano związki ropopochodne.
- Analizę zarówno różnych rodzajów bioreaktorów, materiałów anodowych jak i kosubstratów reakcji na wydajność układów bioelektrochemicznych.
- Określenie możliwości produkcji biosurfaktantów w trakcie biodegradacji produktów ropopochodnych.
- Wykorzystanie bardzo różnych instrumentalnych metod analitycznych w ocenie układów bioelektrochemicznych.

Uwagi dyskusyjne

W pracy dostrzeżono pojedyncze przypadki błędów redakcyjnych i stylistycznych. W dalszej części recenzji przedstawię kilka uwag jakie nasunęły mi się podczas lektury pracy, a które umożliwią dalszą dyskusję podczas publicznej obrony:

- Jakie czynniki mogą ograniczać pracę układów bioelektrochemicznych w trakcie ich pracy? Jaka jest żywotność tego typu układów?
- Który z badanych układów bioelektrochemicznych można by było w łatwy sposób zaadoptować do warunków przemysłowych?
- Na podstawie przeprowadzonych prac, jakie można wskazać kierunki dalszych badań? Czy jest możliwość jeszcze większej intensyfikacji pracy układów bioelektrochemicznych?

Podsumowanie i wniosek końcowy

W podsumowaniu chciałbym podkreślić, że bardzo dobrze oceniam przedstawioną do recenzji pracę doktorską. Na tę ocenę zasługuje teoretyczny i doświadczalny wkład Doktoranta. Zamieszczone w recenzji uwagi mają charakter dyskusyjny. Uważam, że mgr inż. Bartosz Widera rozważył oryginalny problem naukowy mający istotne znaczenie w dyscyplinie naukowej Inżynieria chemiczna, który został jasno sformułowany w przedłożonej rozprawie doktorskiej pt. „Bioelektrochemiczna stymulacja biodegradacji produktów ropopochodnych w układach bioelektrochemicznych”.

W swojej pracy Doktorant wykazał wiedzę zarówno w zakresie bioelektrochemii jak i instrumentalnych metod analitycznych oraz umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Podwaliny do badań stanowiły bardzo liczne pozycje literaturowe innych naukowców.

Stwierdzam, że przedstawiona do recenzji praca mgr inż. Bartosza Widera spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim przez obowiązujące ustawowe przepisy. Wnioskuje o przyjęcie pracy przez Radę dyscypliny Inżynieria chemiczna Politechniki Wrocławskiej oraz dopuszczenie jej Autora do publicznej obrony.

