



AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

Wydział Inżynierii Metali i Informatyki Przemysłowej

Katedra Techniki Ciepłej i Ochrony Środowiska

Dr hab. inż. Małgorzata Wilk, prof. AGH

Al. Mickiewicza 30, bud. B4, p 4B; 30-059 Kraków

Tel.: +48 12 617 46 09; e-mail: mwilk@agh.edu.pl

Kraków, 4 kwietnia 2025 r.

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

mgr inż. Bartosza Widery

**pt.: „Bioelektrochemiczna stymulacja biodegradacji produktów ropopochodnych
w układach bioelektrochemicznych”**

**wykonanej pod opieką promotora dr hab. inż. Piotra Rutkowskiego, prof. PWr
oraz promotora pomocniczego dr hab. inż. Grzegorza Pasternaka, prof. PWr**

Podstawę opracowania recenzji rozprawy doktorskiej stanowi pismo nr RDND05/57/2024-2028 z dnia 27 stycznia 2025 r. od Przewodniczącej Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Chemiczna Politechniki Wrocławskiej prof. dr hab. inż. Izabeli Michalak informujące o powołaniu mojej osoby na Recenzenta zgodnie z uchwałą nr 73/05/RDND05/2024-2028 ww. Rady z dnia 22 stycznia 2025 r. w postępowaniu o nadanie stopnia doktora w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych w dyscyplinie inżynieria chemiczna Panu mgr inż. Bartoszowi Widerze.

Recenzowana rozprawa doktorska skupiona jest na optymalizacji procesów remediacji ropopochodnych zanieczyszczeń za pomocą mikroorganizmów, z jednoczesnym wytworzeniem prądu elektrycznego oraz związków chemicznych. Zaproponowane zagadnienie jest zatem odpowiedzią na problemy ochrony środowiska występujące w przemyśle paliwowo-energetycznym powstające głównie podczas wydobycia, przetwórstwa, przechowywania oraz transportu paliw konwencjonalnych, głównie ciekłych. Uważam, że tematyka rozprawy jest interesująca i innowacyjna oraz ma potencjał aplikacyjny w branży paliwowo-energetycznej.

Praca doktorska Doktoranta jest zredagowana w sposób tradycyjny i obejmuje kolejno: streszczenia w języku polskim i angielskim, spis skrótów i symboli, przegląd literaturowy, cele i zakres pracy, część badawczą, w tym: metodykę badawczą, wyniki i dyskusję przeprowadzonych eksperymentów oraz podsumowanie. Następnie Doktorant zaprezentował swój dorobek naukowy obejmujący: publikacje naukowe (2), wystąpienia konferencyjne (7), udział w projektach i grantach badawczych (2) oraz pozostałą działalność naukową (3). Na uwagę zasługuje fakt, że Doktorant był stypendystą projektu OPUS-17 oraz beneficjentem grantu zewnętrznego realizowanego w zagranicznej jednostce naukowej. Nie podkreślono jednak w dysertacji czy realizowane, w ramach obu grantów, badania były związane z realizacją

zagadnień badawczych pracy doktorskiej. Na końcu pracy zebrana została bibliografia, obejmująca 276 pozycji literaturowych, w tym dwie, których pierwszym autorem i współautorem jest Doktorant. Praca opisana została na 166 stronach.

Zaproponowane przez Doktoranta streszczenie umiejętnie naświetla problem zanieczyszczeń związkami ropopochodnymi występującymi w środowisku oraz przedstawia stosowane metody ich usuwania prezentując systemy bioelektrochemiczne jako bardziej efektywną alternatywę, z jednoczesnym wytwarzaniem prądu i związków powierzchniowo czynnych tj. biosurfaktantów. Zaznacza również, że część literaturowa opisana jest w oparciu o przegląd publikacji, monografii, aktów prawnych, norm i patentów. Pozostała część streszczenia to prezentacja części doświadczalnej z opisem czterech przeprowadzonych bioelektrochemicznych doświadczeń wykorzystujących różne środowiska mikrobiologiczne.

W przeglądzie literaturowym Doktorant opisuje zanieczyszczenia ropopochodne występujące w środowisku, przedstawia występowanie, właściwości oraz zastosowania wytwarzanych przez mikroorganizmy biosurfaktantów oraz charakteryzuje układy bioelektrochemiczne będące głównym narzędziem badawczym tej pracy. Uważam, że Doktorant nie opisał wyczerpująco, oprócz krótkiego akapitu, potencjalnych źródeł występowania zanieczyszczeń związkami ropopochodnymi ani skali ich występowania. Dodatkowo, przegląd aktów prawnych, norm i patentów dotyczących zagadnienia, a wymieniony w streszczeniu, nie został wyraźnie zaznaczony w tej części pracy i brak tych pozycji w bibliografii.

Kolejny rozdział jest poświęcony *celom i zakresowi pracy*. Doktorant zaproponował cel główny oraz trzy cele szczegółowe. Celem głównym była ocena możliwości zastosowania układów bioelektrochemicznych w procesie degradacji związków ropopochodnych z jednoczesną produkcją związków powierzchniowo czynnych przy założeniu, że zastosowanie optymalnych warunków procesu oraz odpowiednich materiałów konstrukcyjnych układu wpłynie na efektywne wytwarzanie prądu i degradację zanieczyszczeń. Cele szczegółowe to:

1. identyfikacja materiałów anodowych, które będą wspierały wytwarzanie prądu w bioelektrochemicznych systemach zasilanych substratami ropopochodnymi,
2. zbadanie jakości mikrobiologicznego konsorcjum oraz jego roli w procesie biodegradacji związków ropopochodnych w systemach bioelektrochemicznych,
3. identyfikacja substancji powstających w układach bioelektrochemicznych oraz ocena ich wpływu na funkcjonowanie tych układów.

Aby osiągnąć zamierzone cele Doktorat określił zakres, który obejmował zbadanie:

- a. wybranych parametrów układu na wydajność procesu,
- b. wybranych konsorcjów mikrobiologicznych na wytwarzanie prądu i degradację związków ropopochodnych,
- c. wybranych materiałów elektrodowych na wydajność wytwarzania prądu,
- d. określenie wpływu kosubstratu na degradację związków węglowodorowych,
- e. wybranych konsorcjów mikrobiologicznych na wytwarzanie prądu i powstawanie potencjalnych związków powierzchniowo czynnych,

- f. wytwarzania prądu w układach bioelektrochemicznych podczas procesu degradacji związków ropopochodnych i rodzaju powstających w tym czasie biosurfaktantów.

Uważam, że w tej części pracy brakuje jasno postawionej hipotezy badawczej, która powinna zostać potwierdzona lub zaprzeczona poprzez realizację sformułowanych celów badawczych.

Zaprezentowana następnie metodyka badawcza obejmuje pomiary elektrochemiczne wykorzystane do oceny efektywności wytwarzania prądu elektrycznego w badanych systemach bioelektrochemicznych, badania własności fizykochemicznych biosurfaktantów, analizę składu chemicznego oraz morfologicznego biofilmu i składu mikrobiologicznego. Analizując dalsze badania, stwierdzam, że dobrana metodyka jest zasadna i pozwala na prawidłową ocenę przeprowadzonych doświadczeń.

Kolejna część pracy, a mianowicie *wyniki i dyskusja* są zredagowane niekonwencjonalnie tzn. każdy z czterech omawianych eksperymentów jest osobno przedstawiony i analizowany pod kątem: wytwarzania prądu, pomiarów elektrochemicznych, degradacji związków organicznych lub ropopochodnych oraz struktury powstającego biofilmu czy własności fizycznych powstających związków powierzchniowo czynnych. Każdy eksperyment jest indywidualnie podsumowany po każdym etapie badań oraz wyciągnięte są wnioski z jego przeprowadzenia. Jednocześnie trzeba podkreślić, że każdy z eksperymentów jest wykonany na innym systemie bioelektrochemicznym, wykorzystuje różne środowiska mikroorganizmów, różne substraty oraz ma różne postawione cele badawcze.

Pierwszy eksperyment to badanie wpływu zmiany potencjału anodowego na działanie układu bioelektrochemicznego, w którym środowiskiem mikrobiologicznym była gleba zanieczyszczona związkami ropopochodnymi, w celu oceny czy potencjał wpływa skutecznie na działanie układu i wytwarzanie prądu.

W drugim eksperymencie przeprowadzono analizę porównawczą trzech różnych materiałów anodowych, a mianowicie welny ze stali nierdzewnej, gąbkę grafitową oraz welon z włókna węglowego, badając jednocześnie wpływ kosubstratu (octanu sodu) oraz enzymu laktazy na stopień usuwania związków ropopochodnych.

W trzecim, przeprowadzono analizę porównawczą dziewięciu różnych konsorcjów mikrobiologicznych, w tym: 3 gleby środowisk antropogenicznych, 3 gleby azjatyckie i 3 cieki wodne, na dwóch seriach pomiarowych, w których źródłem węgla był octan sodu z ropą naftową lub sama ropa naftowa. Tym razem celem było wyselekcjonowanie konsorcjów cechujących się największą zdolnością do wytwarzania prądu, degradacją związków ropopochodnych oraz potencjalnie występujących producentów biosurfaktantów.

W czwartym eksperymencie zostały przebadane wybrane konsorcja mikrobiologiczne nie tylko pod kątem wytwarzania prądu i degradacji związków ropopochodnych, ale także pod kątem obecności biosurfaktantów i wydajności układu bioelektrochemicznego.

W podsumowaniu Doktorat umiejętnie podaje ocenę przeprowadzonych badań, prawidłowo formułuje wnioski i przedstawia plany ich wykorzystania w dalszych pracach badawczych.

Moim zdaniem praca jest zredagowana prawidłowo i zgodnie z obowiązującymi zasadami oraz napisana poprawnym językiem technicznym, z nielicznymi błędami stylistycznymi, a zaprezentowane rysunki i wykresy są starannie wykonane i ułatwiają jej lekturę.

Oceniam, że podjęta tematyka pracy wpisuje się w aktualne zagadnienia środowiskowe występujące w sektorze paliwowo-energetycznym i petrochemicznym, a postawiony problem jest oryginalny i innowacyjny. Dodatkowo uważam, że zaprezentowany szeroki zakres badawczy był zaawansowany i wymagał od Doktoranta interdyscyplinarnego podejścia do omawianych zagadnień, jak również wiedzy z zakresu chemii, fizyki, biologii, elektrochemii. Prowadzone badania mają również aspekt praktyczny.

Za główne osiągnięcia Doktoranta uważam zatem:

- opracowanie zaawansowanego planu badawczego,
- budowę i uruchomienie czterech różnych systemów bioelektrochemicznych wspomagających bioremediację związków ropopochodnych i wytwarzających prąd,
- opanowanie i wykorzystanie technik pomiarowych oraz analitycznych w celu określenia efektywności badanych układów,
- wykonanie badań polegających na:
 - ✓ określeniu wpływu zmiany potencjału anody na wydajność wytwarzania prądu, liczebność i społeczność bakterii zdolnych do degradacji związków ropopochodnych w oleju napędowym oraz zmianę struktury wytworzonego biofilmu,
 - ✓ określeniu wpływu zastosowanego rodzaju materiału elektrodowego na wydajność wytwarzania prądu,
 - ✓ określeniu wpływu enzymu laktazy i kosubstratu octanu sodu na efektywność degradacji związków ropopochodnych,
 - ✓ przebadaniu 9 różnych konsorcjów mikrobiologicznych pod kątem wytwarzania prądu i występowania potencjalnych związków powierzchniowo czynnych oraz selekcji najbardziej efektywnych konsorcjów mikrobiologicznych,
 - ✓ zbadaniu wydajności wytwarzania prądu oraz degradacji związków ropopochodnych w wyselekcjonowanych konsorcjach mikrobiologicznych z identyfikacją produkowanych biosurfaktantów,
 - ✓ zoptymalizowaniu pracy badanych układów.

W trakcie czytania pracy miałam pewne wątpliwości i spostrzeżenia, które zebrałam poniżej, z prośbą o wyjaśnienie i komentarz:

1. Proszę oszacować skalę występowania zanieczyszczeń związkami ropopochodnymi oraz potencjalne źródła ich występowania w Polsce w skali przemysłowej (np. na bazach paliw).
2. Pkt. 7.1., jaki był powód podjęcia decyzji o wyborze warunków prowadzonych badań dotyczących zastosowania wartości potencjału na anodzie (-0,3; 0; 0,3 V) w pierwszym eksperymencie? Proszę również o informację jak długo trwały badania i dlaczego zasilano układ okresowo nowym substratem? Jak długo trwał cykl? Z fragmentu w pkt. 7.1.1

wynika, że eksperyment był realizowany jednocześnie na kilku reaktorach zasilanych olejem napędowym. Proszę podać na ilu?

3. Co dokładnie rozumie Pan przez określenie „wzbogacanie elektroaktywnego biofilmu”?
4. Na rys. 16 przedstawiono wykresy Nyquista oraz rozkład komponentów w trakcie badania EIS w 7., 10. i 14. tygodniu prowadzonego eksperymentu. Proszę wyjaśnić dlaczego występują tak ogromne różnice pomiędzy zmierzonym oporem po 7. tygodniu dla potencjału 0.0V (600 Ohm), a pozostałymi potencjałami (< 40 Ohm), których wyniki były podobnego rzędu.
5. Proszę podać na jakiej podstawie dokonano wyboru materiału badawczego anod w eksperymencie drugim? Czy oprócz powszechnej dostępności i niskich kosztów były jakieś inne argumenty za wyborem gąbki grafitowej, welona z włókna węglowego czy welny ze stali nierdzewnej?
6. Zgodnie z przeprowadzonym przeglądem literaturowym octan sodu był stosowany jako kosubstrat jeżeli źródłem węgla były ścieki browarnicze (str. 74, tabela 6). Dlaczego zatem zdecydowano się na zastosowanie tego związku chemicznego, w roli kosubstratu, w przypadku analizy degradacji związków ropopochodnych, które mają zupełnie inną charakterystykę?
7. Na rys. 24 w rzędzie III zaznaczono strzałkami moment zasilenia nową porcją substratu. Czym tłumaczyć należy niski skok gęstości prądu dla układu zasilanego ropą naftową pomiędzy 22 a 25 dniem?
8. Na rys. 25 etapy zasilania A, B, C są przedstawione na osiach z innym punktem odniesienia oraz brak jest legendy, co utrudnia interpretację wyników. Dlaczego przebieg liniowej woltamperometrii jest dla etapu A? Czy jest to wynik przeregulowania? Jeżeli tak to dlaczego?
9. Opis osi rys. 26 B jest niezgodny z opisem i przeprowadzoną dyskusją. Moim zdaniem udział procentowy powinien być zastąpiony zmianą procentową.
10. Na rys. 33 dot. woltamogramów wykonanych dla antropogenicznych środowisk glebowych seria A różni się znacznie dla zanieczyszczonej gleby miejskiej i separatora ropopochodnego. Jaki może być powód takiego przebiegu krzywych?
11. W oparciu o jakie kryteria wyselekcjonowano wybrane konsorcja mikrobiologiczne?
12. Czy Doktorant planuje wykorzystać badane układy do oczyszczania innych związków toksycznych np. metali ciężkich zgodnie z sugestią przedstawioną na str. 42?

Znalazłam również kilka błędów edytorskich m.in.:

1. Brak w spisie skrótów i symboli oznaczeń CEM czy AEM (rys. 6).
2. Brak ujednolicenia nazewnictwa w przypadku stosowanych materiałów anodowych: na str. 78 występuje *filc*, a na str. 48 *gąbka grafitowa*.
3. Na str. 47 podany opis producenta odczynników chemicznych KCl i Na₂HPO₄ jest nieaktualny. Dawny POCH to teraz Avantor Performance Materials Poland S.A.
4. Na rys. 21 opis legendy jest niezgodny z opisem pod rysunkiem.
5. Występuje kolizja oznaczeń CE. Jest to jednocześnie skrót od przeciwelektrody (rys. 23) i wydajności kulombowskiej (str. 66).

6. Na str. 91 i 92 są pomyłki w wartościach mocy w tekście niekompatybilne z danymi prezentowanymi na rys. 30.

Pragnę podkreślić, że powyższe uwagi mają charakter dyskusyjny i nie umniejszają wartości naukowej recenzowanej pracy Doktoranta.

Podsumowując, oceniana rozprawa doktorska Pana mgr inż. Bartosza Widery stanowi rozwiązanie istotnego problemu naukowego dotyczącego bioremediacji związków ropopochodnych realizowane w różnych systemach bioelektrochemicznych z jednoczesnym wytwarzaniem prądu i produkcją związków powierzchniowo czynnych. Stwierdzam, że Doktorant wykazał się dojrzałością naukową, a mianowicie: umiejętnie wytyczył cel główny i cele szczegółowe pracy, zaplanował i zrealizował szereg badań eksperymentalnych, które szczegółowo przeanalizował, a następnie sformułował wnioski końcowe. Moim zdaniem, że mgr inż. Bartosz Widera wykazał, że posiada ogólną wiedzę teoretyczną i praktyczną w dyscyplinie naukowej inżynieria chemiczna oraz umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej.

Stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr inż. Bartosza Widery pt.: „Bioelektrochemiczna stymulacja biodegradacji produktów ropopochodnych w układach bioelektrochemicznych” spełnia warunki określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2024 r., poz. 1571 z późn. zm.).

W związku z powyższym stawiam wniosek do Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Chemiczna Politechniki Wrocławskiej o dopuszczenie mgr inż. Bartosza Widery do kolejnych etapów postępowania o nadanie stopnia doktora w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych w dyscyplinie inżynieria chemiczna.

Katrzona Wilk