



**POLITECHNIKA
GDAŃSKA**

WYDZIAŁ FIZYKI TECHNICZNEJ
I MATEMATYKI STOSOWANEJ



dr hab. inż. Jacek Ryl, prof. PG
Instytut Nanotechnologii i Inżynierii Materiałowej
Wydział Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej
Politechniki Gdańskiej

07.12.2024 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej

mgr inż. Aleksandra de Rosset

pt. „Pozyskiwanie i wykorzystanie biosurfaktantów z olejów odpadowych pochodzących z przemysłu spożywczego w mikrobiologicznych ogniach paliwowych”

Podstawą do wykonania recenzji rozprawy doktorskiej jest pismo Przewodniczącej Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Chemiczna Politechniki Wrocławskiej, prof. dr hab. inż. Izabeli Michalak z dnia 21 października 2024 r. (RPW/45469/2024 N). Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska została wykonana na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej, w Katedrze Inżynierii Procesowej i Technologii Materiałów Polimerowych i Węglowych, w Grupie Materiałów Węglowych. Promotorem rozprawy doktorskiej jest dr hab. inż. Grzegorz Pasternak, prof. PWr.

Rozprawa doktorska mgr inż. Aleksandra de Rosset poświęcona jest dwóm kluczowym dla dalszego rozwoju naszej cywilizacji zagadnieniom, tj. transformacji energetycznej i ochronie środowiska przejawiającej się w oczyszczaniu ścieków i recyklingowi odpadów przemysłowych. Badania nad zrównoważonymi technologiami energetycznymi stają się pilne w obliczu rosnącego zapotrzebowania na energię oraz konieczności ograniczenia emisji gazów cieplarnianych. W swoich badaniach Doktorant skupia się na trudnym i nieczęsto poruszanym w głównym nurcie problemowi badań materiałów i mechanizmów zachodzących w mikrobiologicznych ogniach paliwowych (MFC), podejmując próbę zrozumienia i zwiększenia efektywności ich pracy przy wykorzystaniu odpadów przemysłowych w postaci olejów do smażenia oraz produkcji biosurfaktantów.

Rozprawa doktorska mgr inż. Aleksandra de Rosset przygotowana została w postaci przewodnika po publikacjach naukowych, który wraz z pełnymi tekstami czterech publikacji przedstawiono łącznie na 102 stronach manuskryptu. Dokument uzupełniony jest o dorobek naukowy Autora rozprawy. Przewodnik jest przygotowany w sposób klasyczny dla tego rodzaju opracowań, Autor opisuje w nim przegląd literaturowy oraz obowiązujący stan wiedzy w zakresie mikrobiologicznych ogni paliwowych, ze szczególnym uwzględnieniem mechanizmów działania oraz syntezy biosurfaktantów w tych układach elektrochemicznych. Następnie, po omówieniu celów i zakresu prac badawczych, Autor przedstawia zarys metodologii pomiarowej. Niezależnie od bibliografii zawartej w czterech opublikowanych artykułach JCR przewodnik zawiera 105 niezależnych

cytowań. Ich dobór jest właściwy i pozwala czytelnikowi zapoznać się z podejmowanym w rozprawie problemem badawczym.

Jako główny cel rozprawy Autor rozpoznaje ocenę możliwości produkcji biosurfaktantów z odpadowego oleju roślinnego podczas produkcji energii elektrycznej w mikrobiologicznych ogniwach paliwowych oraz ocenę wykorzystania powstałych biosurfaktantów do zwiększenia wydajności tych ogniw. W efekcie Autor pracy dostrzega, że wydajność wytwarzania energii elektrycznej i syntezy biosurfaktantów zależy od optymalizacji wielu czynników biotycznych i abiotycznych. Zgodnie z tą myślą sformułował On sześć celów rozprawy doktorskiej, związanych z: (1) doбором materiałów elektrodowych oraz (2) opracowaniem konstrukcji MFC; (3) charakterystyką reakcji bioelektrochemicznych w MFC i w efekcie (4) optymalizacji składu pożywki zasilającej, (5) identyfikacją produkowanych biosurfaktantów oraz (6) oceną ich wpływu na wydajność MFC. Cele te w zdecydowanej większości skupiają się na rozwiązaniu problemów technologicznych. W pracy zabrakło mi natomiast zdefiniowania hipotez badawczych, które w oparciu o stan zastany w literaturze związanej z obszarem prowadzonych badań pozwoliłyby na klarowne zdefiniowanie nowej wiedzy, niewątpliwie uzyskanej w ramach realizacji doktoratu.

W tym miejscu należy też podkreślić, że w mojej ocenie Doktorant spełnił wszystkie postawione przed sobą cele badawcze. Należy też zauważyć, że podjęte przez Doktoranta badania wpisują się w nurt rozwoju dyscypliny inżynieria chemiczna, ale wymagają integracji wiedzy z wielu innych obszarów nauki i techniki, w tym z elektrochemii, inżynierii materiałowej i nanotechnologii, fizyki czy biotechnologii. Wielowątkowość niezbędnych do uwzględnienia zjawisk i procesów znacznie podnosi stopień komplikacji prowadzonych badań i analizy uzyskanych wyników. Wyzwaniem pozostaje również skalowalność opracowanych rozwiązań oraz ich ekonomiczna i społeczna akceptacja, które w mojej ocenie stanowią o wysokim potencjale zrealizowanej pracy badawczej.

W ramach rozprawy doktorskiej Autor przedstawia cztery powiązane ze sobą tematycznie publikacje naukowe, są to:

1. *The effect of surface and porous structure on long-term performance of carbon powder cathodes without binder, during a 300-day trial in microbial fuel cells*, opublikowane w *Sustain. Energy Technol. Assessments* (IF = 8.0, 140 pkt. MNiSW)
2. *Horizontal microbial fuel cell system producing biosurfactants in response to current generation from waste cooking oil as a fuel*, opublikowane w *Energy Convers. Manag.* (IF = 10.4, 200 pkt. MNiSW)
3. *Bioelectrochemical synthesis of rhamnolipids and energy production and its correlation with nitrogen in air-cathode microbial fuel cells*, opublikowane w *J. Environ. Manag.* (IF = 8.0, 200 pkt. MNiSW)
4. *Enhancing performance and durability of PVDF-ceramic composite membranes in microbial fuel cells using natural rhamnolipids*, opublikowane w *J. Power Sources* (IF = 8.1, 140 pkt. MNiSW)

Na wiodącą rolę Doktoranta w powstanie tych dzieł wskazuje sekcja „*CRedit authorship contribution statement*” w każdej z opublikowanych prac oraz fakt, że w 3 z 4 prac jest on pierwszym autorem. Sekcja ta wskazuje również, że Doktorant osobiście wykonał większość przedstawionych w publikacjach badań (w dwóch z czterech prac jest on jedynym autorem wskazanym w obszarze „*investigation*”). Prace badawcze opublikowane zostały w bardzo prestiżowych czasopismach, co również świadczy o ich wartości i jakości naukowej. Dość wspomnieć, że średnia wartość IF na artykuł wynosi 8.65, a średnia liczba pkt. MNiSW 170.

Są to wartości bardzo wysokie, wręcz wyróżniające się. Pewnym mankamentem jest natomiast fakt, że w publikacjach nie wskazano na udział Doktoranta w tworzeniu koncepcji i metodologii badań.

Pierwszy z przedstawionych artykułów koncentruje się na długoterminowym wpływie struktury powierzchni i porowatości katod wykonanych z węgla aktywnych i modyfikowanych nanocząstkami krzemionki na wydajność MFC. W ekspozycji trwającej aż 300 dni gruntownie zbadano dynamikę zmian aktywności elektrochemicznej i wydajności energetycznej ww. struktur. Uzyskane wyniki wskazują, że modyfikacja krzemionką zmniejszyła podatność na biofouling, jednocześnie skutkując spadkiem wydajności energetycznej, podczas gdy najwyższą gęstość mocy (30.7 W/m^3) osiągnięto dla jednego z węgla aktywnych (CWZ-22). W artykule nr. 2 Autor prezentuje projekt układu MFC do produkcji ramnolipidów, związków powierzchniowo czynnych syntezowanych przez bakterie, jako produkt podczas generacji prądu w mikrobiologicznych ogniwach paliwowych. Praca ta bada możliwość przetwarzania olejów odpadowych podczas pracy MFC. Podstawowym problemem związanym z wykorzystaniem olejów odpadowych jest jednak niska wydajność układu związana z hydrofobowością materiałów elektrodowych. Jako rozwiązanie ww. problemu Autorzy pracy proponują zastosowanie poziomej konstrukcji MFC, uzyskując 104.7% wyższą wartość gęstości mocy w porównaniu do układu pionowego i dowodząc, że poziomy układ wpływa na rozwój biofilmu bakteryjnego na anodzie. W efekcie konfiguracja ta pozwoliła również uzyskać ponad dwukrotnie wyższą efektywność rozkładu oleju w analogicznym czasie. W oparciu o pomiary napięcia powierzchniowego Autorzy wykazują również silną korelację pomiędzy generacją prądu w MFC a produkcją biosurfaktantów. W pracach 1 oraz 2 uzyskano oryginalne informacje odnośnie projektowania katod oraz konstrukcji MFC. Uzyskane wyniki badań posiadają istotną wartość praktyczną w kontekście optymalizacji i skalowania elementów układów MFC do zastosowań przemysłowych.

W kolejnej, trzeciej pracy, Doktorant wraz ze współautorami ugruntowują wiedzę dotyczącą jednoczesnej produkcji energii elektrycznej oraz syntezy środków powierzchniowo czynnych w ogniwach MFC, z użyciem olejów odpadowych, eksplorując znaczenie związków azotu w roztworze anolitu. W badaniach po raz pierwszy wykazano, że stosunek C/N w elektrolicie ma kluczowy wpływ na efektywność obydwu tych procesów. Przy stosunku C/N wynoszącym 2,32 osiągnięto maksymalną gęstość mocy $17,5 \text{ W/m}^3$, a napięcie powierzchniowe spadło do $54,6 \text{ mN/m}$, co wskazuje na wysoki poziom aktywności biosurfaktantów. Za bardzo cenną uważam obserwację Autorów pracy, dotyczącą całkowitej degradacji kwasów tłuszczowych, a także alkanów: tetrakozanu, ikozanu oraz tridekanu z odpadów oleju smażalniczego.

Artykuł nr. 4 ponownie skupia się na aspektach konstrukcyjnych MFC, mając na celu zwiększenie wydajności membran ceramicznych poprzez zastosowanie ramnolipidów. W artykule przedstawiono kompozytową membranę ceramiczną i polifluorku winylidenu (PVDF), a następnie zbadano efekt synergizmu obróbki PVDF - alkalicznej i za pomocą ramnolipidów. Zgodnie z postawioną hipotezą modyfikacja ta ograniczy straty szybkości przenoszenia protonów wynikające z oddziaływań elektrostatycznych między kationami z anolitu a membraną ceramiczną. To bardzo ciekawe założenie, gdyż w przypadku jego potwierdzenia pozwoliłoby długotrwale i samoistnie zwiększyć efektywność pracy MFC. Opublikowane wyniki pracy dowodzą, że ramnolipidy mogą oddziaływać z membranami polimerowymi w MFC i poprawiać właściwości antifoulingowe, tym samym poprawiając długoterminową retencję wydajności energetycznej nawet o 64%. Dla membrany PVDF modyfikowanej obróbką alkaliczną i ramnolipidami osiągnięto też najwyższe spośród badanych wartości gęstości mocy (13.8 W/m^3).

Wszystkie cztery artykuły łączą się w interdyscyplinarnym podejściu do optymalizacji technologii MFC, obejmując aspekty materiałowe, procesowe i biochemiczne. Badania te podkreślają znaczenie innowacyjnych modyfikacji powierzchniowych i materiałowych (artykuły 1 i 4) oraz synergii między procesami prądowymi i produkcji biosurfaktantów (artykuły 2 i 3). Za bardzo cenne elementy rozprawy uznaję przedstawione dowody obrazujące możliwość podniesienia potencjału praktycznego MFC jako platformy do jednoczesnego oczyszczania ścieków, odzysku energii i syntezy związków chemicznych.

Rozprawa doktorska oraz załączone manuskrypty publikacji naukowych są napisane w sposób czytelny i zgodny z zasadami sztuki. Podczas lektury poszczególnych prac nie zaobserwowałem istotnych błędów o charakterze metodologicznym, tym niemniej uzyskane w rozprawie wyniki badań i ich opis nie zawsze jest jednoznaczny, inspirując do dalszej dyskusji. Chciałbym więc poprosić Autora o ustosunkowanie się do najważniejszych punktów:

1. Proszę o zwięzłe scharakteryzowanie stanu wiedzy w obszarze modyfikacji nanostruktury katod MFC w kierunku podniesienia aktywności elektrochemicznej i ograniczenia biofoulingu, jaką rolę może pełnić krzemionka, opisana w publikacji 1?
2. W jaki sposób interpretuje Pan obecność dwóch elementów stałofazowych CPE, wykorzystanych w analizie widm impedancyjnych. W mojej ocenie konstrukcja obwodu zastępczego, zawierającego dwa elementy CPE oraz dodatkowo impedancję Warburga może prowadzić do trudności w interpretacji i nadaniu uzyskanym wynikom rzeczywistej reprezentacji. Jakie wartości wykładników CPE Pan uzyskał? Informacja ta nie została zamieszczona w artykułach.
3. Powierzchnia katod w publikacji 1 została oznaczona za pomocą izoterm adsorpcji-desorpcji BET. Powierzchnia geometryczna i powierzchnia aktywna elektrochemicznie mogą się jednak różnić. Czy podjęto próbę wyznaczenia powierzchni aktywnej elektrochemicznie?
4. Czy badał Pan lub potrafi przewidzieć, w jakim stopniu zmiana składu oleju smażalniczego, np. typu oleju, lub nawet producenta, prowadzenia procesu w innej temperaturze lub smażenia innych produktów, wpływa na parametry pracy w ogniwie MFC?
5. Kontynuując wątek z pytania 2., na Rys 3b w publikacji 3 przedstawia Pan sumę oporów w układzie, uzyskując każdorazowo wartość poniżej 75 Ω , podczas gdy wizualizacja widm impedancyjnych na Rys 3a wskazuje, że poszczególne składowe cechuje wartość oporu nawet powyżej 400 Ω . Podobnie, rezystancja szeregową (R_{M+E}) próbki 0.5 g/L jest najniższa, co nie znajduje odzwierciedlenia na Rys. 3b. Prosiłbym o interpretację składowych widm impedancyjnego i wyjaśnienie zaobserwowanych niezgodności. Analogiczną niezgodność zauważyłem w publikacji 4.
6. Czy istnieje protokół dla regeneracji membran PVDF oraz PVDF-OH/BS, które w wyniku eksploatacji w MFC poddane są biofoulingowi (publikacja nr. 4) oraz można (miałoby sens) aktywnie ograniczyć biofouling (np. przez modyfikację warunków procesowych)? Czy w wyniku eksploatacji membran następuje zmiana ich struktury lub składu chemicznego?
7. W czym upatruje Pan tak dużą różnicę rezystancji szeregową R_{M+E} próbek (Rys. 6 w publikacji 4)? Tak znaczący wpływ powierzchniowych hydroksylowych grup funkcyjnych na przewodnictwo elektryczne membrany jest zastanawiający (porównując próbki PVDF i PVDF-OH).
8. Błędem edycyjnym powtarzającym się we wszystkich publikacjach jest brak zachowania prezentacji widm impedancyjnych w projekcji Nyquista w postaci układu ortogonalnego. Zniekształcenie charakterystyki impedancyjnej elektrod utrudnia bezpośrednią interpretację widm.

Przytoczone powyżej uwagi mają charakter polemiczny i nie obniżają bardzo pozytywnego odbioru rozprawy doktorskiej mgr inż. Aleksandra de Rosset.

Podsumowując swoją recenzję stwierdzam, że postawione przez mgr inż. Aleksandra de Rosset cele badawcze zostały w pełni osiągnięte. Zaproponowane w rozprawie eksperymenty i uzyskane przez Autora wyniki badań mają oryginalny charakter, wykraczając poza istniejący stan wiedzy w obszarze inżynierii mikrobiologicznych ogniw paliwowych, natomiast wkład Autora w powstanie ww. osiągnięcia jest wiodący i niepodważalny. Oceniana rozprawa doktorska mgr inż. Aleksandra de Rosset, pt.: „*Pozyskiwanie i wykorzystanie biosurfaktantów z olejów odpadowych pochodzących z przemysłu spożywczego w mikrobiologicznych ogniwach paliwowych*” w pełni spełnia formalne wymogi stawiane rozprawom doktorskim zgodnie z ustawą z dnia 20 lipca 2018 roku - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. poz. 1668 z późn. zm.). Wobec powyższego, wnoszę do Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Wrocławskiej o przyjęcie rozprawy doktorskiej i dopuszczenie mgr inż. Aleksandra de Rosset do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie, zwracam się do wysokiej Rady Naukowej z wnioskiem o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgr inż. Aleksandra de Rosset. Szczegółowo przemyślane, skrupulatnie przeprowadzone i opracowane przez Pana mgr inż. Aleksandra de Rosset badania naukowe w mojej ocenie cechuje wyróżniająca wartość poznawcza, a uzyskane przez niego wyniki cechuje wysoki stopień innowacyjności i potencjał do zastosowania w praktyce. Autor opublikował cztery artykuły bezpośrednio związane z rozprawą doktorską, których łączny współczynnik oddziaływania IF = 34.5, a także dwa kolejne artykuły opisujące procesy elektrokatalityczne. Wysoki prestiż czasopism, w których zamieszczono wyniki rozprawy oraz ich rozpoznawalność potwierdza gwałtownie rosnąca liczba cytowań (15 dla dwóch pierwszych prac opublikowanych w 2023 i 49 dla wszystkich 6 artykułów). Doktorant odegrał wiodącą rolę w realizacji wyników badań i przygotowaniu manuskryptów ww. publikacji. W mojej ocenie mgr inż. Aleksander de Rosset udowadnia, że jest w stanie samodzielnie prowadzić i opracowywać wyniki badań, co dla tak interdyscyplinarnego, a jednocześnie nie dość dobrze poznanego obszaru jakim są mikrobiologiczne ogniwa paliwowe, zasługuje na uznanie. Dorobek naukowy mgr inż. Aleksandra de Rosset, zarówno pod kątem ilościowym jak i jakościowym należy uznać za wyróżniający na tym etapie kariery naukowej.

