

RECENZJA**ROZPRAWY DOKTORSKIEJ MGR INŻ. JOANNY BOK-BADURY PT.,,
OTRZYMYWANIE I CHARAKTERYSTYKA HYBRYDOWYCH
SORBENTÓW NA BAZIE POLISACHARYDÓW”**

Przedłożona do oceny rozprawa doktorska została wykonana w Katedrze Chemii Nieorganicznej, Analitycznej i Elektrochemii Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej pod kierunkiem Pani prof. dr hab. inż. Agaty Jakóbi-Kolon – specjalistki z fizykochemii sorpcji jonów metali i separacji bliźniaczych par pierwiastków na jonitach i sorbentach różnego typu oraz analityki śladowej.

Sorbenty hybrydowe składają się z części organicznej i nieorganicznej. Część organiczną stanowi naturalny bądź syntetyczny polimer, natomiast nieorganiczną metal, tlenek metalu hydroksotlenek metalu, wodorotlenek metalu oraz niektóre sole metali. W wyniku wprowadzenia w strukturę polimerów metali względnie ich związków można otrzymać nowe materiały, które charakteryzują się doskonałymi właściwościami sorpcyjnymi, wysoką selektywnością w stosunku do niektórych jonów metali lub niemetalu, dobrymi właściwościami hydraulicznymi, magnetycznymi oraz wysoką wytrzymałością mechaniczną. Sorbenty hybrydowe znajdują szerokie zastosowanie m.in. do usuwania jonów metali ciężkich i arsenu w technologiach oczyszczania wód i ścieków. W literaturze jest mało danych na temat właściwości sorpcyjnych materiałów hybrydowych na bazie pektyny zawierającej nano-ditlenek tytanu,

błękit pruski lub heksacyjanożelazian(II) miedzi(II). Stąd też uważam, że tematyka rozprawy jest ważna zarówno z poznawczego jak i przede wszystkim aplikacyjnego punktu widzenia.

Celem niniejszej rozprawy było opracowanie sposobu otrzymywania hybrydowych sorbentów nieorganiczno-pektynowych oraz określenie ich właściwości.

Zakres pracy obejmował opracowanie metod otrzymywania dwóch rodzajów hybrydowych sorbentów:

1. Sorbent hybrydowy nano-ditlenek tytanu- pektyna do usuwania jonów metali ciężkich

Opracowanie metody otrzymywania hybrydowego sorbenta pektynowego modyfikowanego nano-ditlenkiem tytanu oraz porównanie jego właściwości z właściwościami sorbenta pektynowego.

Badania sorbenta obejmowały:

- Opracowanie metody otrzymywania hybrydowego sorbenta
- Charakterystykę otrzymanego materiału
- Badania sorpcji jonów Cu(II), Zn(II), Cd(II) i Pb(II) w układzie statycznym

2. Sorbenty hybrydowe heksacyjanożelaziany(II) metali przejściowych – pektyna do usuwania jonów Cs(I)

- Opracowanie metody immobilizacji proszków błękitu pruskiego oraz heksacyjanożelazianu(II) miedzi(II) w matrycy pektynowej w celu otrzymania nowych sorbentów do usuwania jonów Cs(I) o bardzo dobrych właściwościach użytkowych.

Badania sorbentów obejmowały:



- Opracowanie metody otrzymywania proszków błękitu pruskiego i heksacyjanożelazianu(II) miedzi(II) oraz metody otrzymywania hybrydowych sorbentów
- Charakterystykę otrzymanych materiałów
- Badania sorpcji jonów Cs(I) w układzie statycznym
- Badania przydatności w/w sorbentów w układzie dynamicznym

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska składa się z cyklu czterech monotematycznych artykułów opublikowanych w latach 2018-2022 uzupełnionych 37 stronicowym opracowaniem, które zawiera zwięzłe wprowadzenie i omówienie celu naukowego badań oraz osiągniętych wyników. Do dokumentacji dołączone zostały pełne teksty artykułów. Prace te zostały opublikowane w czasopismach z listy filadelfijskiej (Hydrometallurgy-1, IF=4.217, Punkty MEiN-140, Cytowania-1, Materials -1, IF=3.748, Punkty MEiN-140, Cytowania-3, Separation Science and Technology-1, IF=2.799, Punkty MEiN-40, Cytowania -14 i Water Resources and Industry -1, IF=4.206, Punkty MEiN -200, Cytowania 0). Z załączonych oświadczeń współautorów wynika w sposób jednoznaczny wiodący udział Doktorantki w realizacji w/w prac. Jest ona pierwszym autorem 4 artykułów, a w 3 publikacjach pełni funkcję autora korespondencyjnego. Wszystkie artykuły ukazały się w czasopismach których sumaryczny impact factor wynosi 14.967 (ilość punktów Ministerstwa Edukacji i Nauki wynosi 520) co daje średnią ok. 3.74 na publikację.

Pragnę podkreślić, że sumaryczny dorobek naukowy Doktorantki jest bardzo duży. Opublikowała 17 artykułów w czasopismach z listy filadelfijskiej (Carbohydrate Polimers -1, IF=10.723, Punkty MEiN -140, Hydrometallurgy-1, IF=4.217, Punkty MEiN-140, Journal of Chemistry -1, IF=3.241, Punkty MEiN-



40, Materials-3, IF=3.748, Punkty MEiN-140, Molecules-2, IF=4.927, Punkty MEiN-140, Polyhedron-1, IF=2.975, Punkty MEiN-100, Polymers -1, IF=4.967 Punkty MEiN-100, RSC Advances -1, IF=4.036, Punkty MEiN-100, Spectrochimica Acta-Part B Atomic Spectroscopy -1, IF=3.662, Punkty MEiN-100, Separations Science and Technology -4, IF=2.779, Punkty MEiN-40 i Water Resources and Industry -1, IF= 4.206, Punkty MEiN-200, których sumaryczny IF wynosi 70.331, a liczba punktów MEiN-1780. Prace te były cytowane 109 razy (bez autocytowań) a Index Hirscha wynosi wg Bazy Scopus 7. Opublikowała również 11 rozdziałów w monografiach. Prezentowała także 6 referatów (w tym 2 na konferencjach międzynarodowych) i 9 posterów (w tym 6 na konferencjach międzynarodowych). Ponadto Doktorantka otrzymała –projekt PRELUDIUM –grant Narodowego Centrum Nauki pt. „Hybrydowe sorbenty nieorganiczno –biopolimerowe do usuwania cezu 2017/27/N/ST8/02854, 2018-2021. Doktorantka brała aktywny udział jako wykonawca 5 projektów w tym jednego współfinansowanego przez UE w ramach programu LIFE. Na szczególne podkreślenie zasługuje uzyskanie przez nią Nagrody II stopnia w konkursie za najlepszą pracę dyplomową z obszaru chemii organizowanym przez Zarząd Oddziału Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego w Gliwicach oraz Dziekana Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej, 2015r.

Recenzowana rozprawa ma charakter zarówno podstawowy jak i aplikacyjny o szerokim zastosowaniu, a uzyskane przez Doktorantkę wyniki mogą znaleźć zastosowanie zarówno w technologiach oczyszczania wód i ścieków z jonów metali ciężkich i radioaktywnego cezu-137 oraz w technologiach otrzymywania nowej generacji sorbentów nieorganiczno-



organicznych. Część literaturowa rozprawy omawia wartościowy przegląd 71 dobrze dobranych odnośników literaturowych z których 43 opublikowane jest w ciągu ostatnich dziesięciu lat. Cytowana literatura i jej właściwy dobór świadczy o tym, że Doktorantka bardzo dobrze orientuje się w obecnym stanie wiedzy dotyczącej fizykochemii procesów sorpcyjnych wydzielania jonów metali z roztworów wodnych. W części literaturowej omówiła właściwości sorpcyjne materiałów pektynowych. Pokazała, że materiały pektynowe mogą być modyfikowane za pomocą dodatku innej substancji wpływającej na ich właściwości użytkowe, fizyczne oraz sorpcyjne. Przykładem jest hybrydowy sorbent pektyna-guma guar, w którym dodatek gumy guar poprawia kinetykę sorpcji jonów Cd(II) i Pb(II). Sorbent hybrydowy alginian – pektyna, który wykazuje dużo lepsze właściwości sorpcyjne w stosunku do jonów Cu(II) i Cd(II) niż sorbent alginianowy. Podobnie sorbent hybrydowy chitozan – pektyna, w którym dodatek pektyny zarówno poprawił jego stabilność i porowatość oraz wpłynął korzystnie na pojemność sorpcyjną jonów Cu(II), Cd(II), Hg(II) i Pb(II). Innym przykładem jest sorbent pektynowy z zaimmobilizowaną biomasą (algi brunatne) zastosowany do usuwania jonów Au(III). Wykazano, że w sorbencie tym substancją aktywną odpowiadającą za sorpcję jonów złota(III) są algi, natomiast pektyna stanowi matrycę nadającą kulistą formę sorbenta. W literaturze jest mało publikacji na temat immobilizacji substancji nieorganicznych w matrycy pektynowej. Jako przykłady kompozytów nieorganiczno-pektynowych można wymienić sorbent typu core/shell pektyna- Al_2O_3 - ZrO_2 do usuwania jonów fluorkowych, sorbent pektyna-węgiel aktywny do usuwania jonów Pb(II), magnetyczny nanokompozyt pektynowy do usuwania jonów Cd(II) i Pb(II) oraz magnetyczny nanokompozyt tlenek



grafenu-błękit pruski stabilizowany pektyną do usuwania jonów cezu(I). Na szczególne podkreślenie zasługuje fakt, że w 2021 roku (po opublikowaniu artykułu D2 i po przekazaniu do druku artykułu D3 wchodzących w skład rozprawy doktorskiej) ukazała się publikacja opisująca zarówno otrzymywanie jak i właściwości oraz zastosowanie sorbenta pektynowego z zaimmobilizowanym błękitem pruskim do usuwania jonów cezu(I). Jako nowość autorzy tego artykułu podali możliwość wykorzystania jonów żelaza i wapnia odzyskanych z żużli stalowniczych do otrzymywania błękitu pruskiego (jony żelaza) oraz do sieciowania pektyny (jony wapnia).

Metodyka badań przedstawionych w części doświadczalnej jest dokładnie opisana i pod względem merytorycznym nie budzi najmniejszych zastrzeżeń. Część doświadczalną rozprawy można podzielić na dwie części. W części pierwszej opracowano metodę otrzymywania hybrydowego sorbenta pektyna-nano-ditlenek tytanu (o zawartości 6% TiO_2)P + T oraz pektyny (P). Do oceny morfologii powierzchni P + T zastosowano skaningową mikroskopię elektronową (SEM). Do charakterystyki nano- TiO_2 oraz sorbenta pektynowego i pektyna – nano TiO_2 zastosowano spektroskopie w podczerwieni (FTIR). Sorbent P + T otrzymano w formie białych, twardych i niekruszących się kulek. Biały kolor sorbenta, jasne i równomiernie rozmieszczone punkty na obrazach SEM oraz występowanie charakterystycznego dla TiO_2 pików na widmie FTIR potwierdziły immobilizację nano- TiO_2 w matrycy pektynowej. Zbadano efektywność sorpcji jonów Cu(II), Zn(II), Cd(II) i Pb(II) na tym sorbencie w układzie statycznym. Wykazano, że sorpcja w/w jonów metali na hybrydowym sorbencie pektyna-nano- TiO_2 jest zależna od wartości pH roztworu wodnego. I tak sorbent P + T wykazuje wysokie powinowactwo do jonów Cu(II) w



roztworach o pH 3-5, Zn(II) w roztworach o pH 3-7, Cd(II) w roztworach o pH 3-6 i do jonów Pb(II) w roztworach o pH 1-6. Ustalono także, że optymalną dawką P + T potrzebną do usuwania jonów Cu(II) i Zn(II) jest 1.5g/dm^3 a do usuwania jonów Cd(II) i Pb(II) dawka 3g/dm^3 . Wykazano, że różnice w pojemnościach sorpcyjnych sorbentów P + T oraz P w stosunku do badanych jonów metali nie wykazało statystycznie istotnych różnic. Badania kinetyki sorpcji wykazały, że dodatek nano-TiO₂ do matrycy pektynowej wpływa na szybkość sorpcji jonów Cu(II), Zn(II), Cd(II) i Pb(II). Po pierwszej godzinie sorpcji współczynniki wydzielania badanych jonów metali były większe na hybrydowym sorbencie P + T niż na pektynie. Np. współczynnik wydzielania jonów Cd(II) po godzinie wynosił $64.9 \pm 0.5\%$ na sorbencie P + T i $53.9 \pm$ na pektynie. Po trzech godzinach różnica wartości współczynników wydzielania jonów Cd(II) była mniejsza, wynosiła odpowiednio $83.2 \pm 0.2\%$ i $77.9 \pm 0.4\%$ na stosowanych sorbentach. Wykazano, że różnica pomiędzy wartościami współczynników wydzielania wszystkich badanych jonów na sorbentach P + T i P widoczna była do momentu osiągnięcia stanu równowagi (ok. 6 godzin). Po osiągnięciu stanu równowagi wartości współczynników wydzielania jonów Cu(II), Zn(II), Cd(II) i Pb(II) na sorbentach P + T i P były zbliżone. Pozytywny wpływ dodatku nano-TiO₂ do matrycy pektynowej na kinetykę sorpcji badanych jonów potwierdzono testem t-Studenta, który wykazał statystycznie istotne różnice pomiędzy współczynnikami wydzielania badanych jonów metali po danym czasie na sorbentach P + T i P. Po osiągnięciu stanu równowagi różnice pomiędzy uzyskanymi wartościami %R na badanych sorbentach były statystycznie nieistotne. Dodatni wpływ nano-TiO₂ do pektyny na kinetykę sorpcji wybranych jonów metali potwierdzono także wyznaczając parametry



modeli kinetycznych pseudopierwszego i pseudodrugiego rzędu. Wykazano, że wartości stałych szybkości sorpcji wszystkich badanych jonów metali na sorbencie P + T były wyższe o co najmniej 35% niż na sorbencie pektynowym. W tym przypadku test t-Studenta również wykazał statystycznie istotne różnice pomiędzy wartościami stałych szybkości sorpcji jonów Cu(II), Zn(II), Cd(II) i Pb(II) na sorbentach P + T oraz P. Stwierdzono, na podstawie obliczonych wartości współczynników determinacji (R^2), że model kinetyki adsorpcji pseudopierwszego rzędu lepiej opisuje wyniki eksperymentalne uzyskane dla sorpcji jonów Zn(II), Cd(II) i Pb(II) na hybrydowym sorbencie P + T niż model pseudodrugiego rzędu. Ponadto wartości pojemności sorpcyjnych (q_m) wyznaczone z równania modelu kinetyki pseudopierwszego rzędu były zbliżone do pojemności sorpcyjnych wyznaczonych eksperymentalnie. Natomiast do opisu rezultatów sorpcji jonów Cu(II) na hybrydowym sorbencie lepiej pasował model kinetyki pseudodrugiego rzędu, a pojemność sorpcyjna wyznaczona z tego modelu była podobna do pojemności sorpcyjnej wyznaczonej eksperymentalnie. Stwierdzono, że najbardziej prawdopodobnym mechanizmem sorpcji jonów Cu(II), Zn(II), Cd(II) i Pb(II) na hybrydowym sorbencie i sorbencie pektynowym jest stechiometryczna wymiana badanych jonów na jony Ca(II). W celu zbadania równowagi adsorpcji określono parametry izoterm adsorpcji Langmuira oraz Freundlicha jonów Cu(II), Zn(II), Cd(II) i Pb(II) na w/w adsorbentach. Wykazano, że izoterma adsorpcji Langmuira lepiej opisuje otrzymane dane eksperymentalne. Wyznaczono maksymalne pojemności sorpcyjne hybrydowego sorbenta. Stwierdzono także, że badany hybrydowy sorbent wykazuje największe powinowactwo do jonów Pb(II). Współczynnik B wyznaczony z izoterm Langmuira, określający siłę wiązania adsorbentu z



adsorbentem zarówno dla hybrydowego sorbenta jak i pektyny jest większy w przypadku adsorpcji jonów Pb(II) niż pozostałych jonów metali. Najmniejsze wartości współczynnika B otrzymano w przypadku sorpcji jonów Cu(II) na badanych materiałach, co oznacza najniższe powinowactwo sorbentów P + T i P do jonów Cu(II). Wykazano, że porównanie pojemności sorpcyjnych hybrydowego materiału P + T z pojemnościami sorpcyjnymi (czerwonych alg, łupin orzecha ziemnego, odpadów kawowych, alginianu z dodatkiem tlenku grafenu, alginianu wapnia z dodatkiem amorficznego TiO₂ oraz nanorurek węglowych) proponowanych w literaturze sorbentów pokazało, że sorbent ten wykazuje dobre właściwości sorpcyjne w stosunku do jonów Cu(II), Zn(II), Cd(II) i Pb(II). W drugiej części eksperymentalnej rozprawy przedstawiono rezultaty badań nad syntezą, właściwościami i zastosowaniem heksacyjanożelazianów(II) metali przejściowych oraz hybrydowych sorbentów pektyna-heksacyjanożelaziany(II) metali przejściowych do selektywnego wydzielenia jonów cezu(I) z roztworów wodnych. Do wydzielenia radionuklidów ¹³⁷Cs z roztworów odpadowych z przerobu wypalonego paliwa jądrowego, usuwania skutków katastrof elektrowni jądrowych (Czarnobyl, Fukushima) oraz z wody morskiej stosuje się sorbenty różnego typu. Zbadano przydatność kilkudziesięciu sorbentów takich jak: polikondensacyjne fenoloformaldehydowe zawierające grupy funkcyjne sulfonowe lub karboksylowe, polikondensacyjne rezorcynowo-formaldehydowe, zeolity (naturalne i syntetyczne), heteropolikwasy i ich sole, amorficzny fosforan cyrkonu, heksacyjanożelaziany(II) metali przejściowych oraz kompozyty organiczno-nieorganiczne do usuwania jonów cezu(I). Najlepszymi sorbentami do usuwania ¹³⁷Cs z roztworów technologicznych na skalę makro okazały się



heksacyjanożelaziany(II) metali przejściowych, heksacyjanożelaziany(II) wbudowane w matrycę organiczną, żywice polikondensacyjne rezorcynowo-formaldehydowe oraz krystaliczne krzemotytaniany. Heksacyjanożelaziany(II) metali przejściowych charakteryzują się wysoką selektywnością w stosunku do jonów Cs(I) oraz dużą odpornością radiacyjną, termiczną i chemiczną.

Profesor Jerzy Narbutt (Instytut Chemii i Technologii Jądrowej) opracował sorbent hybrydowy zawierający 20% heksacyjanożelazianu(II) tytanu(IV) w matrycy sulfofenylowo-formaldehydowej, selektywny w stosunku do Cs(I), który został wykorzystany zarówno w oczyszczaniu chłodziwa pierwotnego wodno-wodnych reaktorów energetycznych (WWER) jak i chłodziwa wypalonego paliwa. Sorbenty polikondensacyjne rezorcynowoformaldehydowe zostały wykorzystane w instalacjach elektrowni Jądrowej GeneralElectric do wydzielenia radionuklidów ^{137}Cs ze ścieków alkalicznych. Wykazano, że krzemotytanian TAM5 produkowany przez firmę UOP okazał się szczególnie efektywnym do selektywnego wydzielenia jonów Cs(I) z dużych objętości roztworów wodnych obojętnych, kwaśnych lub alkalicznych. Sorbent ten charakteryzuje się dużą pojemnością sorpcyjną oraz dużą odpornością radiacyjną, termiczną i chemiczną. Jego pojemność sorpcyjna jest znacznie wyższa od wymaganej ze względu na ograniczone możliwości zabezpieczenie pracowników obsługi przed promieniowaniem gamma.

W drugiej części rozprawy opartej na wynikach zawartych w artykułach D2-D4 określono warunki syntezy proszków błękitu pruskiego (PB) i heksacyjanożelazianu(II) miedzi(II) (CuHCF). Zbadano ich przydatność do sorpcyjnego wydzielenia jonów cesu(I) z roztworów wodnych. Następnie przeprowadzono badania nad otrzymywaniem sorbentów hybrydowych. W



przypadku sorbenta z dodatkiem heksacyjanożelazianu(II) miedzi(II) zmodyfikowano jego powierzchnię co pozwoliło na otrzymanie homogenicznej zawiesiny proszku @CuHCF w pektynie. Do dalszych badań wytypowano sorbenty z 10% (S1), 30% (S2) oraz 50% (S3) dodatkiem PB (D2,D3) oraz sorbent z 50% dodatkiem @CuHCF (@CuHCF/P) (D4). W celu porównawczym otrzymano także sorbent pektynowy. Właściwości hybrydowe sorbentów porównano z właściwościami surowców zastosowanych do ich otrzymania. Immobilizację proszków PB i @CuHCF potwierdzono porównując widma FT-IR i dyfraktogramy XRD hybrydowych sorbentów oraz sorbenta pektynowego. Stwierdzono na przykładzie materiału P-@ CuHCF, że zarówno na widmie FT-IR jak i dyfraktogramie XRD obecność charakterystycznych pików pochodzących od @CuHCF. Analiza TG wykazała, że badane hybrydowe sorbenty są stabilne do ok. 150-200°C (w tym przedziale temperatury następuje utrata wody). Badania sorpcji jonów cezu(I) w układzie statycznym wykazały, że hybrydowe sorbenty S1, S2, S3 i @CuHCF/P wykazują bardzo dobre właściwości sorpcyjne w zakresie pH od 4 do 10. Ustalono, że optymalna dawka sorbenta potrzebna do usunięcia cezu(I) jest 3g/dm³ dla S1, S2, S3 oraz 1g/dm³ dla @CuHCF/P. Do opisu równowagi sorpcji jonów Cs(I) na hybrydowych sorbentach S1, S2, S3 zastosowano izotermy Langmuira Freundlicha, Dubinina –Radushkevicha i Temkina (D3), a dla @CuHCF/P izotermy Langmuira, Freundlicha (D4). Wykazano, że izotermy Dubinina-Radushkevicha i Temkina ze względu na ich przebieg jak i niższe współczynniki determinacji nie znalazły zastosowania do opisu sorpcji jonów cezu(I) na badanych sorbentach. Nie było również możliwe, ze względu na zbliżone wartości współczynników determinacji jednoznaczne stwierdzenie, która z izoterm Langmuira czy



Freundlicha lepiej opisuje równowagę sorpcji jonów Cs(I) na sorbentach S1, S2 i S3 (D3). Wykazano, że równowagę sorpcji jonów Cs(I) na hybrydowym sorbencie @CuHCF/P lepiej opisuje izoterma adsorpcji Langmuira. Brak idealnego dopasowania w/w modeli adsorpcji wynika z faktu, że stosowane sorbenty składają się z części organicznej i nieorganicznej na których sorpcja jonów Cs(I) może zachodzić w różny sposób. Z tego powodu nie można było jednoznacznie określić czy adsorpcja zachodzi w monowarstwie na jednorodnej powierzchni adsorbenta (Langmuir), czy adsorpcja jest wielowarstwowa i zachodzi na heterogenicznej powierzchni adsorbenta (Freundlich). Heksacyjanożelaziany(II) metali przejściowych tworzą zlepek drobnych kryształów, przypominających strukturą zeolity, w których regularny układ atomów poprzecinany jest kanalikami i wolnymi przestrzeniami. Te luki mogą zajmować jony o zbliżonej średnicy (mechanizm sitowy). Ustalono, że adsorpcja jonów cezu(I) na badanych hybrydowych sorbentach jest procesem na który wpływ ma zarówno mechanizm sorpcji na heksacyjanożelazianach(II) metali przejściowych jak i sorpcja na sorbencie pektynowym. Jak wynika z danych literaturowych mechanizm procesu sorpcji jonów cezu(I) na błękitie pruskim jest złożony. Zakłada się, że jony Cs(I) mogą być zatrzymywane w regularnej sieci krystalicznej błękitu pruskiego, mogą być wymieniane na jony potasu(I) obecne jako wtrącenia w sieci krystalicznej, lub jony żelaza. Możliwa jest również chemisorpcja jonów Cs(I) w miejscach defektów sieci krystalicznej z uwolnieniem protonu z wody koordynacyjnej. Jony cezu(I) mogą być także zatrzymywane w matrycy w/w sorbentów na bazie usieciowanej jonami wapnia pektyny. Maksymalne pojemności sorpcyjne q_m stosowanych hybrydowych sorbentów wyznaczono z równania izotermy Langmuira. Stwierdzono, że



największe pojemności sorpcyjne mają sorbenty pektynowe z 50% dodatkiem @CuHCF- 143.6 ± 3.2 mg/g lub PB- 63.8 ± 1.7 mg/g. Kinetykę sorpcji jonów Cs(I) na hybrydowych sorbentach badano w trzech temperaturach (12°C , 22°C , 32°C). Do opisu uzyskanych danych eksperymentalnych zastosowano dwa modele kinetyczne: model pseudopierwszego rzędu i model pseudodrugiego rzędu. Do opisu uzyskanych danych eksperymentalnych zastosowano model pseudopierwszego rzędu i model pseudodrugiego rzędu. Chociaż nie udało się jednoznacznie stwierdzić, który z zastosowanych modeli lepiej opisuje otrzymane dane eksperymentalne to wyznaczone z nich parametry wykorzystywano do porównania sorpcji na w/w sorbentach. Wykazano, że w temperaturze 22°C na wybranych sorbentach S1, S2, S3 większość jonów Cs(I) usuwanych jest w pierwszym okresie sorpcji (ok. 100 minut) (D3). Stwierdzono, że w analogicznej temperaturze, na hybrydowym sorbencie @CuHCF/P pierwszy okres sorpcji wynosił ok. 6 godz. Stwierdzono na podstawie parametrów sorpcji wyznaczonych z modelu kinetyki pseudodrugiego rzędu, że wraz ze wzrostem zawartości błękitu pruskiego w matrycy pektynowej szybkość sorpcji (k_2) maleje. Wykazano również, że zarówno temperatura jak i forma sorbenta (spęczniały czy suchy) wpływa na szybkość sorpcji jonów Cs(I). Ze względów praktycznych przeprowadzono badania nad wydzielaniem jonów cezu(I) z syntetycznej wody oceanicznej oraz rzeczywistej wody morskiej. Stwierdzono, że pojemność sorpcyjna hybrydowego sorbenta S3 była nieznacznie niższa w przypadku wydzielania jonów Cs(I) z wody oceanicznej i morskiej (odpowiednio 47.8 ± 2.8 mg/g i 48.4 ± 2.1 mg/g) niż w przypadku roztworu wodnego (49.2 ± 1.9 mg/g). Wykazano, że różnice te nie są istotne statystycznie, a sorbent ten może być wykorzystany do wydzielania jonów



cezu(I) z wody o znacznym zasoleniu (D3). Oznaczono również pojemność sorpcyjną @ CuHCF/P w przypadku usuwania jonów Cs(I) z syntetycznej wody oceanicznej, która była niższa o około 30% niż z roztworu wodnego. Określono stabilność hybrydowych sorbentów w roztworach jonów Cs(I) o różnych wartościach pH, kontrolując wydzielanie jonów żelaza z błękitu pruskiego do roztworów wodnych po sorpcji. Wykazano, że te sorbenty są trwałe w zakresie pH od 3 do 9. Na podkreślenie zasługuje fakt, że na skutek buforującego działania pektyny, roztwory po procesie sorpcji, nie zależnie od wartości pH początkowego mają zawsze pH w przedziale od 4.7 do 6.2 sprzyjające sorpcji jonów Cs(I). Stwierdzono również, że zarówno w przedziale pH od 3 do 9 dla sorbentów S1, S2, S3 jak i w przedziale pH od 2 do 8 dla sorbenta @CuHCF/P stopień pęcznienia nie zmienia się znacząco co potwierdza dużą trwałość tych materiałów. Przeprowadzono badania nad desorpcją jonów Cs(I) z hybrydowego sorbenta S3. Największą ilość jonów Cs(I) (47%) odzyskano za pomocą 0.1M roztworu HNO₃. Na podkreślenie zasługuje otrzymanie hybrydowych materiałów stabilnych o powtarzalnych właściwościach sorpcyjnych nie zmieniających się w czasie. Badania sorpcji jonów cezu(I) w układzie dynamicznym przeprowadzono na sorbentach S3 i @CuHCF/P. Określono wpływ wysokości złoża oraz prędkości przepływu zasilającego na przebieg usuwania jonów cezu(I). Stwierdzono, że zależność pomiędzy wysokością złoża, a objętością oczyszczonego eluatu jest nieproporcjonalna. Na przykład około dwukrotny wzrost wysokości złoża @CuHCF/P (z 2.2 do 4cm) powoduje trzykrotne zwiększenie objętości oczyszczonego roztworu (z 475cm³ do 1500cm³). Do opisu uzyskanych rezultatów badań zastosowano model BDST. Obliczono w oparciu o ten model minimalną wysokość złoża hybrydowych



sorbentów S3 i @CuHCF/P potrzebną do oczyszczania roztworu do określonego stężenia jonów cezu(I) (przy założonym stężeniu jonów Cs(I) i prędkości przepływu). Wysokość ta wynosiła 4.6 cm dla sorbenta S3 i 1.2cm dla sorbenta @CuHCF/P (D3, D4). Zwiększenie prędkości przepływu roztworów jonów Cs(I) spowodowało przesunięcie ustalonego punktu przebicia z 610cm^3 (przy prędkości $30\text{cm}^3/\text{h}$) do wartości 425cm^3 (przy prędkości $60\text{cm}^3/\text{h}$). Na podstawie modelu BDST obliczono (że przy prędkości $60\text{cm}^3/\text{h}$) punkt przebicia powinien wynosić 363cm^3 . Różnica pomiędzy danymi eksperymentalnymi a modelowymi wynika z faktu, że jednym z parametrów limitujących sorpcje na badanych materiałach jest dyfuzja wewnątrz ziarna (w fazie ziarna), która jest pomijana w modelu BDSF.

Rozprawę mgr inż. Joanny Bok-Badury należy ocenić pod kątem zawartych w niej rezultatów badań jako źródło eksperymentalnych danych, które wraz z przedstawioną wnikliwą interpretacją przyczynią się do dalszego rozwoju fizykochemii procesów sorpcyjnych wydzielania jonów metali z wód (morza i oceany) i ścieków. Na podkreślenie zasługuje fakt, że Doktorantka w pełni opanowała szereg technik instrumentalnych i uzyskała nowe wyniki istotne zarówno z poznawczego jak i aplikacyjnego punktu widzenia. W związku z planowaną w Polsce budową dwóch reaktorów jądrowych otrzymane w rozprawie hybrydowe sorbenty mogą być wykorzystywane do usuwania radionuklidów cezu z wód skażonych.

Reasumując przedstawiona do oceny praca doktorska spełnia wymogi stawiane przez art. 179 ustawy z dnia 3 lipca 2018 roku oraz przepisy wprowadzające ustawę –Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U.2018r z dnia 30 sierpnia 2018r., art.219).



Biorąc powyższe pod uwagę stawiam wniosek Radzie Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Śląskiej o dopuszczenie Pani mgr inż. Joanny Bok-Badury do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie w przekonaniu o wysokiej wartości merytorycznej rozprawy (opartej o 4 artykuły w czasopismach z listy filadelfijskiej o sumarycznym IF=14.970) zawierającej elementy nowości naukowej popartej dużym dorobkiem naukowym (13 artykułów z listy filadelfijskiej) oraz aktywnym udziale w realizacji projektów naukowo-badawczych (jednego była Kierownikiem). Wnioskuje o Jej wyróżnienie stosowną nagrodą.

Lublin 31.01.2023

Z. Hubicki
Prof. dr hab. Zbigniew Hubicki

