

**Karolina Wieszczycka**

dr hab. inż., prof. PP

WYDZIAŁ TECHNOLOGII CHEMICZNEJ

pl. M. Skłodowskiej-Curie 5, 60-965 Poznań, tel.: +48 61 665 12 34

e-mail: karolina.wieszczycka@put.poznan.pl, www.put.poznan.pl

Poznań, 14.02.2023r.

Recenzja**rozprawy doktorskiej mgr inż. Joanny Bok-Badury****pt. „Otrzymanie i charakterystyka hybrydowych sorbentów na bazie polisacharydów”**

Przedstawiona mi do oceny rozprawa doktorska została wykonana w Katedrze Chemii Nieorganicznej, Analitycznej i Elektrochemii Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej w Gliwicach pod kierunkiem dr hab. inż. Agaty Jakóbk-Kolon, prof. PŚ. Praca ta została poświęcona opracowaniu sposobu otrzymywania hybrydowych sorbentów nieorganiczno-pektynowych, ich charakterystyki oraz oceny zastosowania w procesie usuwania jonów wybranych metali. Temat ten dotyczy aktualnie podejmowanych problemów w zakresie efektywnego wykorzystaniem zasobów naturalnych, w tym zasobów wodnych, w których w ostatnich latach coraz częściej obserwuje się zwiększenie stężenia metali ciężkich, także o wysokiej toksyczności. Również z uwagi na zmiany w polityce energetycznej Polski, na mocy których rozpoczęto działania prowadzące do wdrożenia energetyki jądrowej będącej z kolei źródłem odpadów radioaktywnych, badania nad nowymi skutecznymi sorbentami jonów cezu są jak najbardziej aktualne i nieodzowne. Otrzymywane w pracy materiały hybrydowe to także sposób zagospodarowania odpadów poprodukcyjnych, co jest zgodne z zasadami Gospodarki Obiegu Zamkniętego. Tego typu materiały hybrydowe to także interdyscyplinarne pole badawcze, które istotnie poszerza wiedzę o materiałach sorpcyjnych i sorpcji.

Rozprawa doktorska została przygotowana w formie spójnego tematycznie zbioru artykułów, składającego się z czterech oryginalnych publikacji opublikowanych w latach 2018-2022. Wszystkie artykuły stanowiące podstawę rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Joanny Bok-Badury są opublikowane w czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym indeksowanych w bazie Web of Science (sumaryczny IF 14,970) oraz ujętych na liście czasopism punktowanych MEiN (sumaryczna liczba punktów 520). Są to prace wieloautorskie, a załączone do publikacji oświadczenia współautorów wyraźnie określają indywidualny wkład Kandydatki do stopnia doktora w prezentowane badania. Z oświadczeń wynika, że w publikacji D1 (Joanna Bok-Badura, Agata Jakóbk-Kolon, Krzysztof Karoń, Krzysztof Mitko, Sorption studies of heavy metal ions on pectin-nano-titanium dioxide composite adsorbent, Separation Science

**Karolina Wieszczycka**

dr hab. inż., prof. PP

WYDZIAŁ TECHNOLOGII CHEMICZNEJ

pl. M. Skłodowskiej-Curie 5, 60-965 Poznań, tel.: +48 61 665 12 34

e-mail: karolina.wieszczycka@put.poznan.pl, www.put.poznan.pl

and Technology, 53:7 (2018) 1034-1044), Pani mgr inż. Joanna Bok-Badura współtworzyła koncepcję i metodologię badań, realizowała część eksperymentalną, z wyłączeniem analiz FT-IR, SEM i obliczeń kinetyki i izoterm, oraz współredagowała pierwszą wersję manuskryptu, w publikacji D2 (Joanna Bok-Badura, Agata Jakóbk-Kolon, Alicja Kazek-Kęsik, Krzysztof Karoń, Hybrid pectin-based sorbents for cesium ion removal, Materials, 13:9 (2020) 2160), Pani mgr inż. Joanna Bok-Badura współtworzyła koncepcję i metodologię badań, realizowała część eksperymentalną i interpretowała wyniki (z wyłączeniem analiz XRD), współredagowała pierwszą wersję manuskryptu, pozyskała fundusze na badania i pełniła rolę autora korespondencyjnego, w publikacji D3 (Joanna Bok-Badura, Agata Jakóbk-Kolon, Cesium ion sorption on hybrid pectin-Prussian blue beads: Batch and column studies to remove radioactive cesium from contaminated wastewater, Hydrometallurgy, 213 (2022) 105937) Pani mgr inż. Joanna Bok-Badura współtworzyła koncepcję i metodologię badań, realizowała część eksperymentalną i interpretowała wyniki, współredagowała pierwszą wersję manuskryptu, pozyskała fundusze na badania i pełniła rolę autora korespondencyjnego, a w publikacji D4 (Joanna Bok-Badura, Alicja Kazek-Kęsik, Krzysztof Karoń, Agata Jakóbk-Kolon, Highly efficient copper hexacyanoferrate-embedded pectin sorbent for radioactive cesium ions removal, Water Resources and Industry, 28 (2022) 100190), Pani mgr inż. Joanna Bok-Badura współtworzyła koncepcję i metodologię badań, realizowała część eksperymentalną i interpretowała wyniki (z wyłączeniem analiz XRD, FT-IR i SEM), współredagowała pierwszą wersję manuskryptu, pozyskała fundusze na badania i pełniła rolę autora korespondencyjnego. Można zatem stwierdzić, że udział Kandydatki jest ilościowo przeważający i obejmujący wszystkie etapy pracy naukowej.

W opiniowanej rozprawie doktorskiej zbiór artykułów poprzedzono streszczeniem (w języku polskim i angielskim), zwięzłym wprowadzeniem do problemu badawczego, opisem celu, zakresu pracy i metodyki badawczej, zwięzłym omówieniem wyników badań (ujętych w poszczególnych publikacjach) oraz podsumowaniem z wnioskami. Kolejność poszczególnych działów jest logiczna. W rozdziale „Wprowadzenie” Pani mgr inż. Joanna Bok-Badura w dużym uogólnieniu naświetla problem zanieczyszczenia wód, w tym metalami ciężkimi oraz jonami cezu, w równie oszczędnym opisie przedstawia stosowane do oczyszczania wód techniki, oraz wprowadza do stosowanej w pracy adsorpcji i sorbentów. Znaczna część tego działu stanowi opis samej pektyny oraz hybrydowych materiałów sorpcyjnych, choć i w tej części ograniczono się do podstawowego ujęcia tematu. Niedosyt odczuwa się szczególnie w zakresie opisu sorbentów hybrydowych, w przypadku których jednym



Karolina Wieszczycka

dr hab. inż., prof. PP

WYDZIAŁ TECHNOLOGII CHEMICZNEJ

pl. M. Skłodowskiej-Curie 5, 60-965 Poznań, tel.: +48 61 665 12 34

e-mail: karolina.wieszczycka@put.poznan.pl, www.put.poznan.pl

z komponentów była pektyna. W tym punkcie opisano wpływ pektyny na właściwości sorpcyjne różnego typu materiałów sorpcyjnych, jednak nie wskazano z czego wynikał ten wpływ (zmiany w mechanizmie sorpcji, udział pektyny w koordynacji, ograniczenie powierzchni sorpcyjnej). We wprowadzeniu Autorka rozprawy nie uniknęła również błędów edytorskich np.: strona 6 fragment "Dlatego ważne jest kontrolowanie oraz minimalizowane" powinien brzmieć "Dlatego ważne jest kontrolowanie oraz minimalizowanie", strona 8 fragment „Mechanizm żelowania zależy głównie od stopnia esteryfikacji...” powinien brzmieć „Mechanizm żelowania zależy głównie od stopnia estryfikacji...”, a na stronie 9 Autorka użyła niezrozumiałych dla mnie sformułowań np. „zastosowanie do formowanych sorbentów” lub „sorbentów w postaci ... imikompozytów”. W rozdziale „ Cel i zakres pracy” Pani mgr inż. Joanna Bok-Badura jasno wskazała, że celem badań było opracowanie sposobu otrzymywania hybrydowych sorbentów nieorganiczno-pektynowych oraz zbadanie właściwości otrzymanych materiałów, przy czym materiały pogrupowano na: 1. Sorbent hybrydowy pektyna-nano-tlenek tytanu(IV) do usuwania jonów metali ciężkich, oraz 2. Sorbenty hybrydowe pektyna-heksacyjanożelaziany(II) metali przejściowych do usuwania jonów cezu(I). W punkcie pierwszym celem było opracowanie metody otrzymywania hybrydowego sorbentu, charakterystyka i porównanie jego właściwości sorpcyjnych z właściwościami sorbentu pektynowego (sorpcja jonów Cu(II), Zn(II), Cd(II) i Pb(II) w układzie statycznym). W punkcie drugim celem było opracowanie metody immobilizacji proszków błękitu pruskiego oraz heksacyjanożelazianu(II) miedzi(II) w matrycy pektynowej w celu otrzymania nowych sorbentów do usuwania jonów Cs(I). W tym zakresie badania obejmowały: opracowanie metody otrzymywania proszków heksacyjanożelazianów(II) oraz metody otrzymywania hybrydowych sorbentów, charakterystykę materiałów oraz badania sorpcyjne w układzie statycznym i dynamicznym. W dalszej części umiejscowiono rozdział „Metodyka badawcza”, w którym to rozdziale, z zachowaniem podziału na 3.1. Sorbent hybrydowy pektyna-nano-tlenek tytanu(IV) do usuwania jonów miedzi(II), cynku(II), kadmu(II) i ołowiu(II) (publikacja D1), oraz 3.2. Sorbenty hybrydowe pektyna-heksacyjanożelaziany(II) metali przejściowych do usuwania jonów cezu(I) (publikacje D2-D4), przedstawiono szczegółowo metodykę otrzymywania sorbentów oraz procedurę badań sorpcyjnych i analizy uzyskanych wyników, w tym stosowane modele kinetyczne oraz modele izoterm. W zakresie charakterystyki sorbentów podano tylko typy stosowanych technik, pomijając warunki pomiarowe oraz samą aparaturę. Ta część z kolei jest w wystarczającym stopniu opisana w artykułach stanowiących podstawę rozprawy. Najobszerniejszą częścią charakteryzował się rozdział „Wyniki

**Karolina Wieszczycka**

dr hab. inż., prof. PP

WYDZIAŁ TECHNOLOGII CHEMICZNEJ

pl. M. Skłodowskiej-Curie 5, 60-965 Poznań, tel.: +48 61 665 12 34

e-mail: karolina.wieszczycka@put.poznan.pl, www.put.poznan.pl

badan oraz ich omówienie”, który również podzielono na dwa podrozdziały 4.1. Sorbent hybrydowy pektyna-nano-tlenek tytanu(IV) do usuwania jonów miedzi(II), cynku(II), kadmu(II) i ołowiu(II) (publikacja D1), oraz 4.2. Sorbenty hybrydowe pektyna-heksacyjanożelaziany(II) metali przejściowych do usuwania jonów cezu(I) (publikacje D2-D4). W podrozdziale 4.1. przedstawiono najistotniejsze wyniki zawarte w publikacji D1 (Joanna Bok-Badura, Agata Jakóbk-Kolon, Krzysztof Karoń, Krzysztof Mitko, Sorption studies of heavy metal ions on pectin-nano-titanium dioxide composite adsorbent, Separation Science and Technology, 53:7 (2018) 1034-1044). Badania te wykazały, że otrzymany innowacyjny hybrydowy sorbent charakteryzuje się wysokim powinowactwem do testowanych jonów metali, przy czym badania pozwoliły określić optymalny zakres pH w jakim metale były skutecznie usuwane oraz ilość sorbentu na litr roztworu wodnego. Istotne jest także, że wyniki nie ujawniły znaczących różnic w pojemności sorpcyjnej pomiędzy sorbentem hybrydowym, a pektynowym. Zaobserwowane różnice dotyczyły kinetyki sorpcji i pierwszych minut kontaktu sorbentów z roztworem danego metalu. Różnice te także uwydatniły wyniki opisu sorpcji za pomocą modeli kinetycznych. Proces sorpcji opisano także parametrami równowagowymi, do wyznaczenia których zastosowano podstawowe modele: izotermę Langmuira i Freundlicha. Najciekawszymi z punktu widzenia aplikacyjnego, jak i poznawczego są wyniki analizy stopnia uwolnienia jonów Ca^{2+} w trakcie sorpcji jonów wybranych metali, które wskazują na mechanizm wymiany jonowej. Zarówno w samym artykule, jak i w opisie wyników nie przedstawiono danych eksperymentalnych, które by wskazywały, że przeprowadzono także testy desorpcji oraz testy, które wskazywałyby na możliwość wielokrotnego stosowania sorbentu. Istotnych informacji także by dostarczyły wyniki badań zmian morfologicznych po zaistniałej reakcji wymiany jonów Ca^{2+} na jony miedzi(II), cynku(II), kadmu(II) i ołowiu(II) oraz wpływu jonów „towarzyszących” (np. Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-}) na sorpcję i mechanizm wymiany jonów.

W podrozdziale 4.2. opisano najistotniejsze wyniki opublikowane w artykułach D2, D3 i D4. W zakresie metody otrzymywania proszków błękitu pruskiego oraz heksacyjanożelazianu(II) miedzi(II), i ich immobilizacji w matrycy pektynowej opisano skrótowo procedurę badawczą oraz wstępne wyniki, które zadecydowały o wyborze docelowo badanych sorbentów. Opisując poszczególne materiały użyto symboli stosowanych w publikacjach, co przy opisie porównawczym znacznie ułatwiło poruszanie się także w obszarze samych publikacji. W dalszej części opisu przedstawiono podsumowanie wyników analizy mikroskopowej wytworzonych sorbentów, analizy TG oraz XRD. Analiza mikroskopowa

**Karolina Wieszczycka**

dr hab. inż., prof. PP

WYDZIAŁ TECHNOLOGII CHEMICZNEJ

pl. M. Skłodowskiej-Curie 5, 60-965 Poznań, tel.: +48 61 665 12 34

e-mail: karolina.wieszczycka@put.poznan.pl, www.put.poznan.pl

wykazała, że heksacyjanożelaziany(II) wbudowują się w strukturę otoczki pektynowej i ich ilość istotnie wpływa na rozmiar ziarna. Analiza TG pozwoliła także na ocenę rzeczywistej zawartości błękitu pruskiego w ziarnach. Autorka twierdzi, że otrzymane sorbenty wykazują wysoką trwałość do temperatury 200°C, i w zakresie tym obserwuje się jedynie uwalnianie wody, jednakże potwierdzenie tej teorii wymagałoby przeprowadzenia testów porównawczych dla materiałów pozbawionych wody lub analiza produktów rozkładu. W dalszej części opisu Autorka skupiła się na wynikach badań sorpcji jonów Cs(I) hybrydowymi sorbentami. W artykule D2 (Joanna Bok-Badura, Agata Jakóbk-Kolon, Alicja Kazek-Kęsik, Krzysztof Karoń, Hybrid pectin-based sorbents for cesium ion removal, *Materials*, 13:9 (2020) 2160) porównano błękit pruski, pektynę i sorbent hybrydowy pektyna-błękit pruski, a wyniki jednoznacznie wskazały, że materiały hybrydowe wykazują znacznie większy potencjał sorpcyjny względem Cs(I) niż sama pektyna czy błękit pruski. Natomiast porównując materiały hybrydowe pektyna-błękit pruski (artykuł D3: Joanna Bok-Badura, Agata Jakóbk-Kolon, Cesium ion sorption on hybrid pectin-Prussian blue beads: Batch and column studies to remove radioactive cesium from contaminated wastewater, *Hydrometallurgy*, 213 (2022) 105937) oraz pektyna-heksacyjanożelazian(II) miedzi(II) (artykuł D4: Joanna Bok-Badura, Alicja Kazek-Kęsik, Krzysztof Karoń, Agata Jakóbk-Kolon, Highly efficient copper hexacyanoferrate-embedded pectin sorbent for radioactive cesium ions removal, *Water Resources and Industry*, 28 (2022) 100190), wykazano, że w przypadku tego drugiego materiału pojemność sorpcyjna względem Cs(I) jest znacznie większa, ale też wolniejsza kinetyka sorpcji. Badania wykazały także, że na parametry kinetyki wpływa temperatura oraz proces kondycjonowania sorbentu przed sorpcją. W artykułach D3 i D4 także ujęto wyniki sorpcji jonów Cs(I) z roztworów o różnej zawartości NaCl, KCl, CaCl₂ and MgCl₂, z roztworu stanowiącego syntetyczną wodę oceaniczną oraz z rzeczywistej wody morskiej. W przypadku sorbentu hybrydowego pektyna-błękit pruski także przeprowadzono testy wykazujące wysoką stabilność sorbentów (D3). W rozdziale tym również omówiono zawarte w artykule D3 i D4 wyniki testów w układzie dynamicznym. Rozdział ten stanowi bardzo dobre kompendium wyników opublikowanych w artykułach stanowiących podstawę rozprawy doktorskiej. Treści zawarte w omawianym rozdziale odnoszą się bezpośrednio do wskazanych publikacji. Ponadto, w przypadku sorbentów pektyna- heksacyjanożelaziany(II), prezentacja w formie porównawczej pozwoliła na szersze zrozumienie dobranej metodologii badawczej i analizy wyników eksperymentalnych.



Karolina Wieszczycka

dr hab. inż., prof. PP

WYDZIAŁ TECHNOLOGII CHEMICZNEJ

pl. M. Skłodowskiej-Curie 5, 60-965 Poznań, tel.: +48 61 665 12 34

e-mail: karolina.wieszczycka@put.poznan.pl, www.put.poznan.pl

W rozdziale „Podsumowanie i wnioski” Kandydatka podsumowała najistotniejsze wyniki badań własnych, a ostatni rozdział stanowi „Literatura”, w którym zawarto 71 odnośników cytowanych w poszczególnych rozdziałach, które także są komplementarne do cytowań w artykułach D1-D4.

W dalszej części rozprawy Pani mgr inż. Joanna Bok-Badura przedstawiła swój dorobek naukowy. W tym miejscu muszę wskazać, że dorobek ten jest imponujący. Stanowi on w zakresie publikacji łącznie 17 rozpoznawalnych przez forum międzynarodowe pozycji o sumarycznym IF 70,321 i liczbie cytowani (bez autocytowań) 101 (dane na dzień 13.11.2022). Pani mgr inż. Joanna Bok-Badura wyniki swoich prac także licznie prezentowała na konferencjach krajowych, jak i międzynarodowych (w formie referatów (sześciokrotnie) lub prezentując plakat (dziewięciokrotnie)). Kandydatka była także wykonawcą w pięciu projektach badawczych i badawczo-rozwojowych, a w latach 2018-2021 kierowała projektem badawczym PRELUDIUM finansowanym z funduszy Narodowego Centrum Nauki. Pani mgr inż. Joanna Bok-Badura została także dwukrotnie wyróżniona: nagrodą II stopnia w roku 2015 w konkursie na najlepszą pracę dyplomową z obszaru chemii organizowanym przez Zarząd Gliwickiego Oddziału Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego oraz Dziekana Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej, oraz w roku 2021 na Ogólnopolskim Sympozjum „Nauka i przemysł - metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości”, na którym uzyskała II wyróżnienie posteru.

Na końcu rozprawy umieszczono kopie czterech prac stanowiących podstawę rozprawy. Wyniki zaprezentowane w publikacjach (omówione w rozdziale „Wyniki badań oraz ich omówienie”) są oryginalne i prezentują wysoki poziom naukowy Kandydatki. Na szczególną uwagę zasługują publikacje D3 i D4, w których sorpcja jonów cezu została przestudiowana ze szczególną drobiazgowością, co także wskazuje na wiedzę Kandydatki w tematyce badań.

Pod dyskusję poddaję jedynie badania mechanizmu sorpcji, w których wnioski, zarówno w przypadku sorbentu pektyna-nano-tlenek tytanu(IV), jak i sorbentów pektyna-heksacyjanożelaziany(II) metali przejściowych, oparto o wyniki zmian składu roztworów wodnych po procesie usuwania jonów. W tym temacie niewątpliwie istotną wiedzę dostarczyć może analiza XPS (rentgenowska spektrometria fotoelektronów).

**Karolina Wieszczycka**

dr hab. inż., prof. PP

WYDZIAŁ TECHNOLOGII CHEMICZNEJ

pl. M. Skłodowskiej-Curie 5, 60-965 Poznań, tel.: +48 61 665 12 34

e-mail: karolina.wieszczycka@put.poznan.pl, www.put.poznan.pl**Podsumowanie i wniosek końcowy**

W oparciu o przedstawioną mi do oceny rozprawę stwierdzam, że Pani mgr inż. Joanna Bok-Badura uzyskała oryginalne wyniki o istotnym znaczeniu naukowym oraz posiadające walor aplikacyjny. Rozprawa wnosi oryginalny wkład do rozwoju wiedzy o materiałach hybrydowych i ich zastosowaniu jako sorbenty jonów metali. W rozprawie prawidłowo określono problem badawczy oraz cele realizowanych badań, a uzyskane wyniki przedstawiono w czterech recenzowanych o zasięgu międzynarodowym publikacjach. Publikacje będące podstawą dysertacji są spójne i stanowią oryginalne i znaczące osiągnięcie Autorki, co było możliwe dzięki zastosowaniu odpowiednio dobranych narzędzi badawczych. Pani mgr inż. Joanna Bok-Badura zaplanowała i przeprowadziła kompleksowe badania, które także wymagały opanowania przez Kandydatkę odpowiedniego warsztatu metodycznego. Wykazała się także samodzielnością w prowadzeniu prac badawczych oraz interpretacji uzyskanych wyników.

Stwierdzam, że przedstawiona mi do oceny rozprawa Pani mgr inż. Joanna Bok-Badura pt. „Otrzymanie i charakterystyka hybrydowych sorbentów na bazie polisacharydów” spełnia warunki określone w art. 13 Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 z późn. zm.). Recenzowana praca zawiera istotne elementy nowości naukowej, a nieliczne krytyczne uwagi zawarte w recenzji nie umniejszają mojej wysokiej oceny całości pracy. Wobec powyższego wnioskuję do Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Śląskiej o dopuszczenie Pani mgr inż. Joanny Bok-Badura do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

dr hab. inż. Karolina Wieszczycka, prof. PP

Poznań, 14.02.2023r.