

Ocena dorobku naukowego dr inż. Joanny Kisały ze szczególnym uwzględnieniem osiągnięcia naukowego opisanego w cyklu prac stanowiących podstawę postępowania habilitacyjnego, zatytułowanego „**Nanokatalizatory zaawansowanych procesów utleniania-redukcji wykorzystywane do usuwania trwałych zanieczyszczeń organicznych (TZO)**”.

1. Podstawa formalna recenzji

Niniejszą recenzję opracowano na podstawie decyzji Rady Doskonałości Naukowej o powołaniu mnie na recenzenta w postępowaniu habilitacyjnym dr inż. Joanny Kisały. Postępowanie zostało wszczęte w dniu 20 grudnia 2023 roku (Uchwała nr 32/3/PH/2023 Rady Dyscypliny inżynieria chemiczna Politechniki Rzeszowskiej im. Ignacego Łukasiewicza z dnia 20 grudnia 2023r.)

Recenzję sporządzono na podstawie dostarczonej dokumentacji dotyczącej postępowania habilitacyjnego dr inż. Joanny Kisały oraz odpowiednich aktów prawnych, w szczególności na podstawie art. 221 ust. 5 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. 2021 poz. 478 z późn zmianami) oraz § 5 Sposobu postępowania w sprawie nadania stopnia doktora habilitowanego uchwalonego uchwałą Nr 46/2023 Senatu PRz z dnia 25 maja 2023 w sprawie określenia sposobu postępowania w sprawie nadania stopnia doktora oraz stopnia doktora habilitowanego.

2. Sylwetka naukowa Habilitantki

Pani dr inż. Joanna Kisała jest absolwentką Wydziału Chemicznego Politechniki Rzeszowskiej. Po ukończeniu pięcioletnich, jednolitych studiów uzyskała stopień magistra w roku 2000 (tytuł pracy: *Badania nad otrzymaniem nowych pochodnych 2-aminopropanoli o potencjalnym działaniu biologicznym*). W latach 2001 do 2005 p. Kisała realizowała studia doktoranckie na Uniwersytecie Wrocławskim. Tytuł doktora nauk technicznych w zakresie chemii uzyskała w roku 2007 na podstawie pracy zatytułowanej *Synteza i właściwości katalityczne jonów metali przejściowych z ligandami typu tripod*. Praca doktorska została zrealizowana na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego pod opieką prof. dr hab. inż. Stanisława Wołowca. Jednocześnie od roku 2005 Habilitantka była zatrudniona na Wydziale Chemicznym Politechniki Rzeszowskiej

(08.20025 do 09.2007), Wydziale Biologiczno-Rolniczym Uniwersytetu Rzeszowskiego (10.2007 do 01.2017), Wydziale Biotechnologii Uniwersytetu Rzeszowskiego (02.2017 do 10.2019), w Instytucie Biologii i Biotechnologii Uniwersytetu Rzeszowskiego i od 03.2023 do chwili obecnej w Instytucie Biologii Uniwersytetu Rzeszowskiego.

Całościowy dorobek naukowy Habilitantki obejmuje 24 artykuły indeksowane w bazie Scopus. Sumaryczny IF = 76,681. Dr inż. Kisała jest również twórcą 2 patentów oraz 1 zgłoszenia patentowego. Ponadto dorobek naukowy Habilitantki obejmuje 13 innych publikacji (materiały konferencyjne, wydawnictwo Uniwersytetu Rzeszowskiego i inne).

3. Ocena osiągnięcia naukowego stanowiącego podstawę ubiegania się o stopień naukowy doktora habilitowanego

Osiągnięciem naukowym stanowiącym podstawę o ubieganie się o stopień doktora habilitowanego jest cykl publikacji powiązanych tematycznie, zatytułowany: „**Nanokatalizatory zaawansowanych procesów utleniania-redukcji wykorzystywane do usuwania trwałych zanieczyszczeń organicznych (TZO)**”.

Cykl składa się z 8 prac opublikowanych w latach 2021 - 2023 o łącznej sumie punktów MNiSW – 1000 oraz sumarycznym IF = 30,89 (zgodnie z rokiem opublikowania).

Wszystkie artykuły to publikacje wieloautorskie, dr Kisała jest pierwszym autorem w siedmiu pracach [H1-H6 oraz H8] oraz ostatnim autorem w jednej pracy [H7], co świadczy o Jej wiodącej roli w tych badaniach. Udział dr Kisały w powstaniu tych prac polegał na określeniu celu badań, zaplanowaniu prac badawczych, w tym doborze technik pomiarowych, przeprowadzeniu części eksperymentów, przygotowaniu manuskryptu a także prowadzeniu korespondencji z edytorem i recenzentami. Wszystkie te prace mają charakter artykułów oryginalnych a na podkreślenie zasługuje fakt, że powstały w relatywnie krótkim czasie (3 lata). We wszystkich artykułach, Habilitantka odpowiadała za przygotowanie ostatecznej wersji publikacji.

Przedstawiony do recenzji cykl publikacji obejmuje zagadnienia ukierunkowane na opracowanie technologii usuwania trwałych zanieczyszczeń organicznych z wody z wykorzystaniem procesów fotochemicznych (w tym fotokatalitycznych) oraz ozonowania. Głównym celem, który postawiła przed sobą Habilitantka było zbadanie możliwości zastosowania procesów fotokatalitycznych w obecności wybranych nanomateriałów oraz materiałów typu 2D do rozkładu organicznych mikrozanieczyszczeń w fazie wodnej. Przeprowadzone badania obejmowały ocenę efektywności usuwania/ rozkładu takich zanieczyszczeń jak fenol, 2,6-dibromo-4-metylofenol (DBMP), błękit bromofenolowy, błękit metylenowy, bisfenol A (BPA) oraz 4,4'-izopropylidenobis(2,6-dibromofenol) (TBBPA). Dwa ostatnie zanieczyszczenia należą do ksenobiotyków o właściwościach endokrynnych a ze względu na ich wpływ na gospodarkę hormonalną człowieka szczególnie istotne jest opracowanie i wdrożenie technologii usuwania tych substancji z wody.

W pracy [H1] Habilitantka podjęła badania nad zastosowaniem TiO_2 Aldrich oraz TiO_2 domieszkowanego siarką do usuwania fenolu, BPA oraz TBBPA. TiO_2 domieszkowany siarką został otrzymany poprzez wygrzewanie w temperaturze 500°C mieszaniny kwasu metatytanowego z tiomocznikiem (dwa różne stosunki molowe substratów). Otrzymane próbki fotokatalizatorów zostały scharakteryzowane pod kątem średnicy hydrodynamicznej cząstek, potencjału zeta, powierzchni właściwej, składu krystalicznego (analiza XRD), właściwości optycznych (spektroskopia UV-Vis) a także morfologii (SEM, SEM-EDS oraz TEM). Ładunek powierzchniowy cząstek określono z wykorzystaniem miareczkowania potencjometrycznego. Proces fotokatalityczny prowadzono w otwartym fotoreaktorze Heraeus LRS2 w stałych warunkach temperaturowych (25°C). Otrzymane próbki – w zależności od ilości wprowadzonej domieszki - wykazały zwiększoną aktywność w ścieżce utleniającej lub redukcyjnej. Jednak w pracy brakuje potwierdzenia czy siarka faktycznie stanowi domieszkę w TiO_2 a także czy próbki nie zawierają węgla pochodzącego z substratów stosowanych do preparatyki (szczególnie że czas wygrzewania był relatywnie krótki). Takie typy fotokatalizatorów nie wykazują również stabilności w testach długoterminowych – jednak takie badania w tym przypadku nie zostały opisane przez Habilitantkę. W przypadku wyników dotyczących zmiany stężenia substancji modelowych w czasie naświetlania brakuje porównania procesu fotokatalitycznego z procesem fotolizy.

Badania dotyczące zastosowania TiO_2 do usuwania zanieczyszczeń były kontynuowane w pracy [H2], jednakże tutaj fotokatalizator w postaci płytek otrzymano poprzez wytworzenie warstwy tlenkowej na powierzchni tytanu za pomocą obróbki laserowej. Otrzymany fotokatalizator zastosowano do usuwania błękitu metylenowego (MB) w reakcji indukowanej promieniowaniem o długości fali 365 nm. Proces prowadzono również w obecności nadtlenu wodoru. Analiza rentgenowska oraz skaningowa mikroskopia elektronowa potwierdziły, że obróbka laserowa pozwoliła na wytworzenie warstwy tlenkowej na powierzchni substratu tytanowego w postaci samoorganizujących się mikro/nanostruktur (m.in. struktury „jodełkowate”). Efektywność degradacji MB w obecności otrzymanych fotokatalizatorów była niewielka – ok 19 i 33% po ponad godzinie naświetlania i znacznie niższa niż przy zastosowaniu samego H_2O_2 . Niemniej jednak w pracy tej skorelowano warunki ablacji laserowej z morfologią otrzymanych próbek oraz ich aktywnością fotokatalityczną.

W pracy [H3] jako fotokatalizator zastosowano nanostruktury MoS_2 otrzymane metodą dwustopniową, tj. poprzez uzyskanie Li_2MoS_4 w I etapie i następnie w reakcji solwotermalnej z roztworze zawierającym chlorek hydrazyny. Otrzymany materiał o strukturze warstwowej został kompleksowo scharakteryzowany pod kątem właściwości powierzchniowych (analizy XRD, XPS, SEM, AFM, UV-Vis, spektroskopia Ramana, DLS oraz potencjał zeta) oraz zbadany w modelowej reakcji degradacji błękitu bromofenolowego w warunkach redukcyjnych (bez obecności tlenu). Badania te wykazały, że MoS_2 jest wysoce efektywnym fotokatalizatorem w procesie redukcji a także że jego aktywności nie spada w czterech kolejnych cyklach reakcji. Praca ta została opublikowana w *RSC Advances*, charakteryzuje się wysokim poziomem dyskusji uzyskanych wyników i w mojej opinii pokazuje rozwój Habilitantki w zakresie prowadzenia badań w tematyce fotokatalizy (w stosunku do dwóch poprzednich prac). Ten sam fotokatalizator został wykorzystany do fotokatalitycznego usuwania

błękitu metylenowego (praca [H4]) zarówno w obecności tlenu jak i obecności argonu (warunki beztlenuowe). Wykazano, że również w przypadku MB proces fotoredukcji jest bardziej efektywny niż proces fotoutleniania. Po raz pierwszy zaobserwowano, że błękit metylenowy jest usuwany w obecności MoS₂ oraz tlenu w warunkach ciemnych.

Problematyka usuwania fenolu, DBMP oraz TBBPA w obecności magnetytu jako fotokatalizatora została omówiona w artykułach [H5] oraz [H6]. Dodatkowo w przypadku fenolu oraz DBMP do usuwania zastosowano również ozonowanie ([H5]). W badaniach zastosowano próbki magnetytów dostępnych komercyjnie i ich aktywność w reakcji fotokatalitycznej została przebadana w modelowej reakcji degradacji PhOH i DBMP w roztworach wodnych o pH=8 przy dostępie powietrza. Efektywność tego procesu porównano do efektywności fotolizy oraz procesu ozonowania (w tych samych warunkach pH). Degradacja TBBPA w obecności obydwu badanych magnetytów była prowadzona w pH=10, w warunkach redukcyjnych (przy stałym przepływie argonu, w obecności *t*-BuOH jako zmiatacza rodników hydroksylowych oraz dziur) i oksydacyjnych (przy dostępie powietrza, bez *t*-BuOH). Wyznaczono również wartości stałej szybkości reakcji pseudo-pierwszego rzędu dla różnych początkowych stężeń TBBPA. W pracy przedyskutowano mechanizm przemian TBBPA podczas procesu fotokatalitycznego. Ostatecznie zaproponowano, że obserwowana degradacja fotokatalityczna jest zgodna z mechanizmem Eley'a-Rideal'a.

Możliwość zastosowania fotokatalitycznej degradacji zanieczyszczeń w obecności magnetytu, jako wstępnego etapu oczyszczania ścieków stanowiła tematykę dwóch ostatnich prac ([H7] oraz [H8]). W pracy [H7] zbadano wpływ wodnych roztworów TBBPA i BPA poddanych wstępnej degradacji w procesie fotokatalitycznym (mikro- oraz nano-Fe₃O₄) i ozonolizie na aktywność respirometryczną osadu czynnego w porównaniu do wpływu roztworów wyjściowych tych związków (niezdegradowanych). Badania opisane w artykule [H7] dowiodły, że stężenie substancji biodegradowalnych wzrastało znacznie mocniej w przypadku fotokatalizy w obecności mikro-Fe₃O₄ niż w przypadku procesu ozonowania. Stwierdzono, że wszystkie analizowane roztwory poreakcyjne miały niekorzystny (toksyczny) wpływ na osad czynny a w przypadku TBBPA i produktów jego rozpadu, toksyczność roztworów była wyższa niż w przypadku BPA. W pracy [H8] badano toksyczność TBBPA i produktów jego degradacji wobec organizmów modelowych (skorupiaki słonowodne *Artemia franciscana* i słodkowodne *Thamnocephalus platyurus*). Badano roztwory substancji czystych (tj. zawierających TBBPA, BPA, kwas 3,5-dibromo-4-hydroksybenzoesowy, 2,6-dibromo-4-izopropylfenol, 2,6-dibromo-4-metylofenol) oraz mieszaniny poreakcyjne po procesie wstępnej degradacji z zastosowaniem fotokatalizy i ozonowania. Testy toksyczności wykonano stosując mikrobiotesty Thamnotoxkit F™ i Artoxkit M™ firmy Microbiotests Inc. Przeprowadzone badania wykazały, że degradacja roztworu TBBPA w różnych warunkach miała niewielki wpływ na toksyczność mieszaniny reakcyjnej w porównaniu z czystym TBBPA. Porównanie wartości EC₅₀ czystych związków i mieszanin poreakcyjnych prowadziło do wniosku, że mieszaniny poreakcyjne charakteryzują się wyższą toksycznością niż toksyczność produktów ubocznych, powstających podczas

procesów ozonolizy/fotokatalizy, określona dla czystych substancji. Wynika to prawdopodobnie z efektu synergistycznego dla mieszaniny związków.

Podsumowując, w przedstawionym ciągu publikacji Habilitantka przedstawiła wyniki, których interpretacja pozwoliła na osiągnięcie postawionego celu. Przedstawione osiągnięcie naukowe oceniam pozytywnie. Należy też podkreślić aktualność wybranej tematyki badawczej, w aspekcie jej walorów poznawczych a także praktycznych. Jako wkład Kandydatki w rozwój dyscypliny naukowej inżynieria chemiczna można wskazać następujące osiągnięcia:

- Określenie podatności wybranych zanieczyszczeń chemicznych na degradację z wykorzystaniem procesów utleniania oraz redukcji;
- Określenie ścieżek przemiany wybranych trwałych substancji organicznych w procesach utleniania i redukcji, w tym szczególnie wyjaśnienie roli procesu redukcyjnego w degradacji halogenopochodnych arylowych;
- Badania dotyczące oddziaływania pomiędzy powierzchnią fotokatalizatora a substratem (zanieczyszczeniami organicznymi) z uwzględnieniem ładunku powierzchniowego fotokatalizatorów (co jest pomijane w większości prac dotyczących fotokatalizy);
- Określenie toksyczności roztworów poreakcyjnych (tj. powstających po procesie oczyszczania fotokatalitycznego lub ozonowania) w tym ich wpływ na osad czynny.

4. Ocena aktywności naukowej w więcej niż jednej uczelni, instytucji naukowej lub instytucji kultury, w szczególności zagranicznej

Swoją pierwszą pracę badawczą Kandydatka realizowała podczas studiów doktoranckich na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego. Wynikiem tych prac były dwie publikacje naukowe oraz rozprawa doktorska dotycząca syntezy oraz właściwości katalitycznych jonów metali przejściowych z ligandami typu tripod. Dalsza część pracy naukowej była już realizowana na Uniwersytecie Rzeszowskim. Dr Joanna Kisała odbyła również dwa krótkoterminowe staże naukowe w Centrum Badań i Technologii Radiacyjnych Instytutu Chemii i Techniki Jądrowej w Warszawie. Staże pozwoliły Jej na zapoznanie się z techniką radiolizy a także na lepsze zrozumienie procesów generowania rodników. Efektem tej współpracy jest 5 artykułów (w tym 3 opublikowane w czasopismach z listy JCR).

Kandydatka odbyła również szereg staży naukowych w instytucjach zagranicznych, w tym: Technische Universität Wien (2005), Słowacki Uniwersytet Rolniczy w Nitrze (2010), Lviv Polytechnic National University Lviv (2021) oraz University "POLITEHNICA" of Bucharest (2022).

Ocena pozostałej działalności Habilitantki

Dr inż. Joanna Kisała jest aktywnym nauczycielem akademickim. Prowadziła zajęcia laboratoryjne oraz audytoryjne dla studentów Politechniki Rzeszowskiej na kierunkach Technologia Chemiczna i Biotechnologia oraz Uniwersytetu Rzeszowskiego na kierunkach: Biologia, Rolnictwo, Ochrona Środowiska, Technologia Żywności i Żywnienie Człowieka, Lekarskim z zakresu chemii ogólnej, chemii nieorganicznej, chemii analitycznej, chemii organicznej i analizy instrumentalnej. Była promotorem 16 prac inżynierskich oraz 7 prac magisterskich. Jest współautorem dwóch podręczników akademickich. Brała czynny udział w działalności Studenckich Kół Naukowych a działalność ta zaowocowała artykułami naukowymi oraz wystąpieniami konferencyjnymi przygotowanymi przez studentów. Działalność ta została doceniona przez Prorektora ds Studenckich i Kształcenia Uniwersytetu Rzeszowskiego. Habilitantka otrzymała list pochwalny za zaangażowanie dydaktyczne i opracowanie serii skryptów.

W ramach popularyzowania nauki, Habilitantka przygotowała wykład internetowy o charakterze popularno-naukowym a także brała udział w Pikniku Nauki „Eksploracje (2022 oraz 2023).

Habilitantka bardzo aktywnie podnosi swoje kwalifikacje zawodowe przez udział w szkoleniach. Od roku 2008 do 2023 brała udział w 23 szkoleniach.

Jako ekspert brała udział w ocenie wniosków grantowych oraz raportów z wykonania projektów w Narodowym Centrum Badań i Rozwoju. Współpracuje jako recenzent z czasopismami międzynarodowymi indeksowanymi w bazie JRC. Wykonała recenzje prac naukowych m.in. dla takich czasopism jak *Applied Sciences*, *Bioengineering* czy *Chemical Engineering & Technology*.

Ważnym elementem działalności dr inż. Joanny Kisały jest również współpraca z sektorem gospodarczym. Od roku 2016 współpracuje z firmą SIS Industry Solutions sp. z o.o. oraz Industry Trade Europa Adrian Adamowski. Od roku 2017 współpracuje z firmą SLC-Automation sp. z o.o. a od roku 2020 z firmą N-robots Solutions Industry Beata Nycz. Realizowane prace dotyczyły przede wszystkim analiz cieczy specjalnego przeznaczenia, tj. np. oceny czystości olejów hydraulicznych czy badania parametrów chłodziw do obrabiarek numerycznych.

Podsumowanie oraz wniosek końcowy

W podsumowaniu mojej opinii, oceniając całościowo dorobek Kandydatki stwierdzam, że Jej osiągnięcia naukowe czynią zadość wymaganiom określonym w art. 221 ust. 5 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. 2021 poz. 478 z późn zmianami).

Adriana Zaleska - Medyńska