Prof. dr hab. inż. Marianna Czaplicka

Zabrze 25.08.2026

Recenzja

rozprawy doktorskiej **mgr Katarzyny Agnieszki Piekacz**

pt. **Syntez i właściwości fizykochemiczne adsorbentów mineralno-węglowych do usuwania wybranych antybiotyków z wody**

wykonanej pod kierunkiem Promotora prof. dr hab. Piotra Słomkiewicza

na Wydziale Nauk Ścisłych i Przyrodniczych, kierunek chemia Uniwersytetu Jana Kochanowskiego w Kielcach

1. Podstawa prawna recenzji

Podstawą wykonania recenzji była uchwała Rady Naukowej Instytutu Chemii nr 27/2026 z dnia 9 lipca 2026

2. Ogólna charakterystyka

Głównym przedmiotem rozprawy doktorskiej jest opracowanie nowych adsorbentów mineralno-węglowych i ocena możliwości zastosowania ich do usuwania wybranych antybiotyków tj. tetracykliny, doksycykliny (z grupy tetracyklin), cyprofloksacyny (z grupy fluorochinolonów) i sulfametoksazolu (z grupy sulfonamidów) z wody. Zrealizowany przez mgr Agnieszkę Piekacz zakres prac obejmował:

- opracowanie metody syntezy adsorbentów mineralno-węglowych, dla których prekursorem węgla są odpady przetwórstwa owocowego, a nośnikiem mineralnym haloizyt z kopalni „Dunino", nanorurki haloizytowe lub kaolinit;
- wybór na podstawie właściwości fizykochemicznych adsorbentów do dalszych badań;
- charakterystykę fizykochemicznych właściwości adsorbentów mineralno-węglowych takich jak:

- wyznaczenie parametrów struktury porowatej otrzymanych kompozytów metodą niskotemperaturowych izoterm adsorpcji azotu,
- określenie zawartości węgla w otrzymanych adsorbentach mineralno-węglowych,
- zbadanie struktury, morfologii i właściwości fizykochemicznych adsorbentów mineralno-węglowych metodami: SEM, EDS, FT-IR, spektroskopia Ramana, XPS, grupy Boehma oraz inwersyjnej chromatografii gazowej,

➢ pomiary adsorpcji wytypowanych antybiotyków na wybranym optymalnym adsorbencie obejmujące:

- ocenę wpływu masy adsorbentu na proces sorpcji,
- określenie wpływu początkowego pH roztworu tetracykliny, doksycykliny, cyprofloksacyny i sulfametoksazolu na proces sorpcji,
- sprawdzenie wpływu wielkości powierzchni właściwej, stopnia pokrycia węglem oraz wyznaczonych metodą inwersyjnej chromatografii gazowej: składowej dyspersyjnej energii powierzchniowej oraz właściwości donorowo-akceptorowych wybranych adsorbentów na stopień adsorpcji tetracykliny, doksycykliny, cyprofloksacyny i sulfametoksazolu oraz wybór optymalnego adsorbentu do dalszych badań,
- wyznaczenie wpływu początkowego stężenia roztworu tetracykliny, doksycykliny, cyprofloksacyny i sulfametoksazolu na badany proces (wyznaczenie izoterm adsorpcji),
- ocena wpływu czasu kontaktu adsorbentu z adsorbatem na efektywność adsorpcji, w tym wyznaczenie czasu kontaktu w pomiarach adsorpcji, weryfikacja równań określających kinetyczne modele adsorpcji, określenie postaci równania dyfuzyjnego,
- obliczenie stałych równowagi adsorpcji, entalpii adsorpcji i sprawdzenie sensu fizycznego entalpii adsorpcji z użyciem kryterium entropowego Boudarta.

W rozprawie doktyorskiej przedstawiono w zwięzły sposób schemat metodyki otrzymywania adsorbentów oraz metody użyte do realizacji zaplanowanych badań. Doktorantka do charakterystyki adsorbentów oraz oceny procesu stosowała następujące techniki analityczne: spektrofotometrię UV-VIS spektrometrię Ramana, spektrometrię FT-IR/FT-NIR, chromatografię inwersyjną i gazową, wysokorozdzielczą mikroskopię elektronową. Ponadto za pomocą niskotemperaturowych (-196°C) izoterm adsorpcji/desorpcji azotu wyznaczono parametry struktury porowatej. Do określenia objętość mikroporów (VmiDFT), objętości ultramikroporów (VulDFT) oraz objętości mezoporów (VmeDFT), zastosowano metodę Teorii Funkcjonału Gęstości.

Badano poddano kompozyty takie jak: (i) mineralno-węglowe charakteryzujące się stosunkiem masowym 9:1 wybranego minerału i odpadów owocowych otrzymywanych, w temperaturze 800 °C, (ii) mineralno-węglowych o stosunku masowym minerału do odpadów owocowych 9:1 otrzymywanych w temp. 500 ^{0}C, (iii) kompozytów mineralno-węglowych charakteryzujących się stosunkiem masowym minerału do odpadów owocowych 18:1 otrzymywany w temp. 800 ^{0}C oraz odpady owocowe, które poddano pirolizie w temperaturach 500^{0}C i 800^{0}C.
Składnikami mineralnymi kompozytów były: haloizyt surowy pochodzący z kopalni Dunino, nanorurki haloizytowe i kaolinit o średnicy ziaren 0,2-0,32 mm.

Na podstawie wykonanych badań właściwości fizykochemicznych otrzymanych w ramach pracy kompozytów mineralno-węglowych Doktorantka stwierdziła że:

1) Powierzchnia właściwa (SBET) jest wyższa dla adsorbentów mineralno-węglowych w porównaniu do niemodyfikowanych minerałów, a odpady owoców poddane pirolizie nie charakteryzowały się rozwiniętą powierzchnią.

2) Badania techniką FT-IR potwierdziły zmiany na powierzchni kompozytów w porównaniu z wyjściowymi minerałami, a analiza ich metodą spektroskopii Ramana wskazuje na obecność węgla krystalicznego w strukturach. Największą jego zawartością charakteryzował się kompozyt CKT1a (49,59%). Analiza metodami SEM/EDS i XPS umożliwiła potwierdzenie obecności węgla we wszystkich materiałach mineralno-węglowych i określnie jego zawartości.

3) Metodą Boehma potwierdzono obecność na powierzchni kompozytów zarówno grup kwasowych i zasadowych. Z kolei z uwagi na punkt zerowego ładunku dla adsorbentu CHS1a wynoszącego 6,45 wskazuje , że charakteryzuje się on powierzchnię neutralną.

4) Metodą inwersyjnej chromatografii gazowej zbadano właściwości powierzchniowe minerałów i otrzymanych kompozytów. Wartości składowej dyspersyjnej energii powierzchniowej rosną w szeregu: KT , CKT1b , CHNT1b , CHS1b , HNT , CHNT1a , CKT1a, P800 , HS , P500 , CHS1a. Z kolei wartości stosunku Ka/Kb zwiększają się w kierunku: CKT1a , P800 , KT ,CKT1b , CHNT1b, HNT ,HS ,CHS1a ,CHS1b , CHNT1a , P500.

5) Doktorantka zauważa, że adsorpcja badanych antybiotyków zależy od pH roztworu, w którym następuje proces. Stwierdziła, że najwyższy stopień usuwania antybiotyków w przypadku tetracykliny, doksycykliny i cyprofloksacyny występuje, gdy w roztworze dominowała forma jonu obojnaczego antybiotyku, natomiast dla sulfametoksazolu forma neutralna.

6) Pomiary kinetyki adsorpcji tetracykliny, doksycykliny, cyprofloksacyny i sulfametoksazolu wykazały, że proces adsorpcji na adsorbencie CHS1a zachodzi zgodnie z modelem reakcji pseudo-drugiego rzędu (chemisorpcja). Stałe szybkości adsorpcji wzrastały w kierunku: cyprofloksacyna ,doksycyklina , tetracyklina , sulfametoksazol.
7) Najlepsze dopasowanie danych eksperymentalnych z modelem w przypadku wszystkich badanych adsorbatów uzyskano dla izotermy Langmuira (model wielocentrowy). Wartości stałych adsorpcji wzrastały wraz ze wzrostem temperatury, co sugeruje na egzotermiczny charakter adsorpcji.

Przedstawiona rozprawa doktorska wpisuje się w innowacyjne rozwiązania związane z technologiami oczyszczania wód i ścieków oraz utylizacji odpadów stałych z przetwórstwa spożywczego. Należy zauważyć, że ciągle poszukiwane są aktywne adsorbenty umożliwiające wydzielanie z wód i ścieków coraz liczniejszych grup związków, zwłaszcza antybiotyków. Rozprawa również odnosi się do zagadnień związanych z wykorzystywaniem odpadów z przetwórstwa jako potencjalnych komponentów do tworzenia nowych kompozytów wykorzystywanych w ochronne wód i ścieków.

Część teoretyczna rozprawy stanowi zwięzły przegląd aktualnego stanu wiedzy z zakresu syntez, właściwości oraz wykorzystania licznych adsorberów do usuwania z wód typowych zanieczyszczeń. Doktorantka scharakteryzowała również właściwości wybranych grup antybiotyków, z uwzględnieniem antybiotyków będących przedmiotem badań. Doktoranta w podsumowaniu części teoretycznej słusznie zauważyła, że w literaturze przedmiotu brak jest artykułów związanych z syntezą adsorbentów wykorzystujących jako składowe odpady z przetwórstwa owoców. Zastosowanie takich odpadów jako źródła węgla mogłoby być interesującą alternatywą dla stosowanych dotychczas kompozytów mineralno-węglowych. Chciałabym w tym miejscu zasugerować Doktorantce i Promotorowi przygotowanie artykułu przeglądowego z tego obszaru badawczego.

W dalszej części pracy mgr Piekacz dokładnie scharakteryzowała wybrane do badań materiały sorpcyjne z uwzględnieniem ich struktury, morfologii i podstawowych właściwości fizykochemicznych jak również przedstawiła dokładny opis metodyk badawczych. Należy w tym miejscu zauważyć, że po opisie metodyki badawczej umieszczone są wstępne wnioski wypływające z uzyskanych wyników, co uważam za bardzo pomocne i trafne.

Rozprawa zakończona jest opisem wyników badań i szczegółowymi wnioski wypływającymi z zrealizowanego planu badawczego.

We wnioskach mgr Piekacz stwierdziła, że najbardziej efektownym adsorbentem do usuwania tetracykliny, doksycykliny, cyprofloksacyny i sulfametoksazolu z wody jest kompozyt otrzymany poprzez zmieszanie w stosunku masowym 9:1 odpadów owocowych i haloizytu surowego (kopalnianego) oraz wygrzewaniu mieszaniny w temp. 800^{0}C przez 1 godzinę. Różnice w efektywności adsorpcji kompozytów zdaniem Doktorantki są wynikiem różnej struktury haloizytu kopalnianego, w skład którego wchodzą zarówno struktury rurek jak i płytek. Jednoczenie mgr Piekacz, na podstawie wyników oceny powierzchni właściwej i zawartości węgla stwierdza, że nie jest możliwe jednoznaczne wyjaśnienie najlepszych właściwości adsorpcyjnych CHS1a, w porównaniu do innych badanych kompozytów. Natomiast stwierdziła korelację między składową dyspersyjnej energii powierzchniowej i stosunkiem Ka/Kb, a usuwaniem tetracykliny, doksycykliny, sulfametoksazolu i cyprofloksacyny z wody. W przypadku każdego badanego antybiotyku najwyższą wartość stopnia uzyskano przy użyciu adsorbencie

CHS1a, któremu odpowiada również największa wartość składowej dyspersyjnej energii powierzchniowej. Zwróciła również uwagę, że inwersyjna chromatografia gazowa stanowi istotne narzędzie w badaniu procesów adsorpcji, a uzyskane wyniki wskazują jednocześnie na znaczenie właściwości fizykochemicznych powierzchni dla interpretacji i przewidywania właściwości adsorpcyjnych kompozytów mineralno-węglowych.
Nie mniej jednak Doktorancka nie ustrzegła się pewnych uchybień. I tak, brak jasnego określenia składu kompozytów w spisie akronimów, a co za tym idzie są problemy z identyfikacją w opisie poszczególnych kompozytów, tym bardziej , że przez cały tekst mgr Piekacz posługuje się symbolami. Przykładowo skróty CHS1a, CNNTT1a i CKT1a opisywane są jako - kompozyt mineralno-węglowy stosunek masowy minerału do odpadów owocowych 9:1 otrzymanych w temperaturze 800°C. Opis przestawiony w rozdziale IV. 3 Odczynniki chemiczne i materiały

- haloizyt z kopalni Dunino (HS), Legnica, Dolny Śląsk, Polska,
- nanorurki haloizytowe (HNT) Merck KGaA, Darmstadt, Niemcy,
- kaolinit (KT), Sigma-Aldrich,

sugeruje, że akronimy mogą być tworzone z wykorzystaniem skróconych nazw minerałów. Również ***Tab. 5.1.*** *Warunki prowadzenia syntez kompozytów mineralno-węglowych nie wyjaśnia składu kompozytów* nie wskazuje w sposób prosty nazwy kompozytu otrzymanego w wyniku procesu. Dopiero we wnioskach końcowych pojawia się informacja *„Wyniki badań adsorpcji wykazały, że najskuteczniejszym adsorbentem do usuwania tetracykliny, doksycykliny, cyprofloksacyny i sulfametoksazolu z wody jest CHS1a. Jest to kompozyt otrzymany poprzez zmieszanie w stosunku masowym odpadów owocowych do haloizytu surowego (kopalnianego): 9:1 i wygrzewaniu mieszaniny w temp. 800°C przez 1 godzinę."* Co prawda wcześniejsza uwaga nie dyskwalifikuje pracy, ale brak szczegółowych wyjaśnień akronimów znacznie utrudnia jej czytanie i analizowanie.
W opisie części badawczej brak jest dokładnego opisu pochodzenia odpadów owocowych. Pojęcie odpady owocowe jest bardzo szerokie jakie jest ich pochodzenie odpady z przetwórstwa: jabłek, wiśni etc. ?. Określenie odpady z gminy... nie wyjaśnia jakiego pochodzenia odpadów użyła Doktorantka w badaniach.

Również w opisie wyników badań występują niefortunne określenia np. *„. Wartości składowej dyspersyjnej energii powierzchniowej wzrastają w kierunku: KT < CKT1b < CHNT1b < CHS1b < HNT < CHNT1a < CKT1a < P800 < HS < P500 < CHS1a.".* Zapis matematyczny jest

poprawy, jednak pisząc o wzroście wartości używa szeregu mniejszości, rzeczywiście wartość energii dyspersyjniej pirolizatu KT jest mniejszy niż CKT1b, jednak kontekst zdania może sugerować tendencję odwrotną.

3. Wniosek końcowy

Reasumując, stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr Katarzyny Agnieszki Piekacz spełnia wymagania nakładane przez Ustawę z dnia 20 lipca 2018 r. „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce". W związku z tym wnoszę do Rady Naukowej Instytutu Chemii Uniwersytetu Jana Kochanowskiego w Kielcach o dopuszczenie mgr Katarzyny Agnieszki Piekacz do publicznej obrony przedstawionej pracy doktorskiej.

Równocześnie biorąc pod uwagę innowacyjność podjętych zagadnień, zaplanowanie i sposób prowadzenia badań oraz jakość uzyskanych wyników wnoszę o wyróżnienie pracy.