UNIWERSYTET MARII CURIE-SKŁODOWSKIEJ W LUBLINIE
Wydział Chemii
Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Chromatografii

prof. dr hab. Barbara Charmas

Lublin, 31.08.2026

Recenzja pracy doktorskiej pt.:
„Synteza i właściwości fizykochemiczne adsorbentów mineralno-węglowych do usuwania wybranych antybiotyków z wody"

Autor: **mgr Katarzyna Agnieszka Piekacz**

1. Podstawa prawna recenzji

Podstawą opracowania niniejszej recenzji było powołanie mnie na recenzenta rozprawy doktorskiej Pani mgr Katarzyny Agnieszki Piekacz uchwałą Rady Naukowej Instytutu Chemii Uniwersytetu Jana Kochanowskiego w Kielcach nr 27/2026 z dnia 9 lipca 2026 r. Informację o powołaniu przekazano pismem Przewodniczącej Rady Naukowej Instytutu Chemii, dr hab. Joanny Masternak, prof. UJK, z prośbą o ocenę rozprawy doktorskiej pt. „*Synteza i właściwości fizykochemiczne adsorbentów mineralno-węglowych do usuwania wybranych antybiotyków z wody*".

Recenzowana rozprawa doktorska mgr Katarzyny Agnieszki Piekacz została przygotowana pod kierunkiem naukowym prof. dra hab. Piotra Słomkiewicza w Szkole Doktorskiej Uniwersytetu Jana Kochanowskiego w Kielcach, w Sekcji *Nauk Ścisłych i Przyrodniczych*, w dyscyplinie *nauki chemiczne*.

2. Ogólna charakterystyka rozprawy

Recenzowana rozprawa doktorska mgr Katarzyny Agnieszki Piekacz dotyczy aktualnej i istotnej problematyki związanej z opracowaniem nowych materiałów adsorpcyjnych przeznaczonych do usuwania farmaceutyków ze środowiska wodnego. Autorka skoncentrowała się na syntezie kompozytów mineralno-węglowych otrzymywanych z wykorzystaniem składników mineralnych oraz odpadów z przetwórstwa owocowego jako źródła węgla. Otrzymane materiały zastosowano do adsorpcji tetracykliny, doksycykliny, cyprofloksacyny i sulfametoksazolu.

Rozprawa ma charakter eksperymentalny, a zakres przeprowadzonych badań jest szeroki i wieloaspektowy. Autorka rozważała zarówno zagadnienia związane z preparatyką

pl. Marii Curie-Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin
tel: +48 81 537 55 59
e-mail: barbara.charmas@umcs.pl

i charakterystyką fizykochemiczną otrzymanych kompozytów, jak również przeprowadziła szczegółowe badania ich właściwości adsorpcyjnych. Do charakterystyki materiałów wykorzystano szeroki zestaw metod badawczych, a badania adsorpcyjne obejmowały ocenę wpływu wybranych parametrów. Szczególną uwagę poświęcono kompozytowi CHS1a, który spośród badanych materiałów wykazywał najwyższą skuteczność w usuwaniu wszystkich analizowanych antybiotyków.

Układ pracy jest logiczny i odpowiada przyjętym celom badawczym. Proporcje pomiędzy częścią przeglądową a badawczą są zgodne z przyjętymi zasadami redagowania rozpraw doktorskich. Kolejne części prowadzą od przeglądu literatury (str. 9-28) i sformułowania celu pracy (str. 29–30), poprzez opis metod preparatyki i charakterystyki materiałów (str. 32–35), do prezentacji i dyskusji wyników badań (str. 36–120) oraz sformułowania podsumowania i wniosków (str. 121–122). Rozprawa łączy zagadnienia z zakresu chemii materiałów, fizykochemii powierzchni, adsorpcji oraz ochrony środowiska, przez co ma wyraźnie interdyscyplinarny charakter. Jednocześnie podjęta problematyka posiada wymiar aplikacyjny, ponieważ dotyczy możliwości wykorzystania materiałów otrzymywanych z udziałem surowców odpadowych do usuwania mikrozanieczyszczeń farmaceutycznych z wody.

3. Ocena szczegółowa rozprawy

Rozprawa doktorska autorstwa Pani mgr Katarzyny Piekacz dobrze wpisuje się w nurt aktualnych badań nad otrzymywaniem nowych, ekologicznych materiałów o potencjalnym wykorzystaniu w procesach adsorpcji zanieczyszczeń ze środowiska wodnego. Rozprawa została podzielona na część literaturową i doświadczalną, poprzedzone wprowadzeniem oraz sformułowaniem celu i zakresu badań. W krótkim wprowadzeniu doktorantka wskazała na narastający problem obecności antybiotyków w środowisku wodnym wynikający z ich powszechnego stosowania i niewystarczającej skuteczności konwencjonalnych metod oczyszczania ścieków w usuwaniu pozostałości farmaceutyków. W części literaturowej Autorka przedstawiła problem obecności antybiotyków w środowisku wodnym, omawiając ich źródła, właściwości fizykochemiczne oraz zagrożenia wynikające z ich obecności w wodach. Szczególną uwagę poświęcono czterem związkom wybranym do badań, tj. tetracyklinie, doksycyklinie, cyprofloksacynie i sulfametoksazolowi. Następnie omówiono adsorpcję jako metodę usuwania antybiotyków, ze szczególnym uwzględnieniem minerałów ilastych oraz kompozytów mineralno-węglowych. Przegląd literatury (201 pozycji literaturowych) stanowi właściwe wprowadzenie do części eksperymentalnej i uzasadnia wybór zarówno badanych adsorbatów, jak i materiałów zastosowanych do otrzymania kompozytów.

Celem rozprawy była synteza kompozytów mineralno-węglowych oraz ocena możliwości ich zastosowania do adsorpcji wybranych antybiotyków z wody. Jako składniki mineralne zastosowano haloizyt kopalniany, nanorurki haloizytowe oraz kaolinit, natomiast źródłem węgla były odpady z przetwórstwa owocowego. Zakres badań obejmował

opracowanie preparatyki materiałów, wybór najbardziej efektywnego adsorbentu, jego szeroką charakterystykę fizykochemiczną oraz szczegółowe badania adsorpcji.
W części eksperymentalnej Autorka otrzymała serię kompozytów różniących się rodzajem nośnika mineralnego, stosunkiem masowym składników oraz temperaturą obróbki termicznej. Materiały poddano następnie wielokierunkowej charakterystyce. Zastosowany zestaw metod badawczych był szeroki i właściwie dobrany do postawionego celu pracy. Obejmował on zarówno charakterystykę struktury porowatej, morfologii i składu pierwiastkowego, jak również analizę chemii powierzchni i jej właściwości energetycznych. Szczególnie wartościowe jest zastosowanie uzupełniających się metod oceny właściwości powierzchniowych – FT-IR, spektroskopii Ramana, XPS, miareczkowania Boehma. Uzupełnieniem tych badań było wyznaczenie punktu zerowego ładunku oraz zastosowanie inwersyjnej chromatografii gazowej (IGC) do określenia właściwości energetycznych i donorowo-akceptorowych powierzchni. Tak szeroki zestaw metod umożliwił ocenę otrzymanych materiałów z punktu widzenia ich struktury, morfologii oraz chemii i energetyki powierzchni.
Wstępne badania adsorpcyjne wszystkich otrzymanych materiałów pozwoliły na wytypowanie kompozytu CHS1a jako adsorbentu wykazującego najwyższą skuteczność usuwania wybranych antybiotyków. Dla tego materiału przeprowadzono następnie bardziej szczegółową ocenę procesu adsorpcji, obejmującą wpływ masy adsorbentu, początkowego pH roztworu, czasu kontaktu, stężenia adsorbatu i temperatury. Ważnym elementem pracy była analiza wpływu specjacji antybiotyków i ładunku powierzchni adsorbentu na skuteczność procesu. Wykazano, że pH roztworu w istotny sposób wpływa na stopień usuwania badanych związków, a najwyższe wartości uzyskiwano w warunkach sprzyjających dominacji form obojnaczych tetracykliny, doksycykliny i cyprofloksacyny oraz formy obojętnej sulfametoksazolu.
Autorka podjęła również próbę powiązania aktywności adsorpcyjnej materiałów z ich właściwościami fizykochemicznymi. Wykazano, że sama powierzchnia właściwa i zawartość węgla nie pozwalają na jednoznaczne wyjaśnienie wysokiej skuteczności kompozytu CHS1a. W interpretacji uwzględniono zatem także składową dyspersyjną energii powierzchniowej oraz właściwości donorowo-akceptorowe powierzchni wyznaczone metodą IGC. Jest to interesujący element rozprawy, ponieważ wskazuje, że efektywność adsorpcji jest wynikiem współdziałania właściwości strukturalnych i chemiczno-energetycznych adsorbentu.
Końcową część badań stanowiły badania kinetyczne, równowagowe i termodynamiczne. Dane kinetyczne opisano z zastosowaniem modeli pseudo-pierwszego i pseudo-drugiego rzędu oraz modelu dyfuzji wewnątrzcząstkowej Webera–Morrisa. Dane równowagowe dopasowano do modeli Freundlicha, Langmuira oraz Temkina, a pomiary wykonano w trzech temperaturach. Wyznaczono również parametry termodynamiczne procesu, wskazujące według interpretacji Autorki na jego egzotermiczny i samorzutny charakter.
W podsumowaniu i wnioskach Autorka wskazuje, że przeprowadzone badania umożliwiły otrzymanie i kompleksową charakterystykę nowych kompozytów mineralno-węglowych

przeznaczonych do usuwania tetracykliny, doksycykliny, cyprofloksacyny i sulfametoksazolu z wody oraz stwierdza, że właściwości adsorpcyjne materiałów zależą zarówno od ich struktury i chemii powierzchni, jak i od pH roztworu oraz formy jonowej adsorbatu. Spośród badanych materiałów najwyższą skuteczność wykazywał kompozyt CHS1a, otrzymany z odpadów owocowych i haloizytu kopalnianego w stosunku masowym 9:1, poddany obróbce termicznej w temperaturze 800 °C. Zwrócono uwagę, że wysokiej aktywności adsorpcyjnej CHS1a nie można wyjaśnić wyłącznie jego powierzchnią właściwą i zawartością węgla; istotne znaczenie przypisano właściwościom energetycznym oraz donorowo-akceptorowym powierzchni, określonym metodą IGC. Uzyskane wyniki wskazują zatem na przydatność kompozytów mineralno-węglowych, a szczególnie CHS1a, jako potencjalnych adsorbentów antybiotyków z roztworów wodnych.

Całość rozprawy obejmuje zatem pełny ciąg badawczy: od zaprojektowania i otrzymania materiałów, poprzez ich wieloaspektową charakterystykę, selekcję najbardziej efektywnego adsorbentu, aż po szczegółowe badania mechanizmu i równowagi adsorpcji. Taki układ pracy uważam za logiczny i konsekwentny, a zakres wykonanych badań za szeroki i odpowiedni dla rozprawy doktorskiej. Na szczególne podkreślenie zasługuje wykorzystanie komplementarnych metod badawczych oraz próba powiązania właściwości strukturalnych i energetycznych powierzchni z efektywnością usuwania antybiotyków z wody.

4. Uwagi i pytania

Praca została wykonana na bardzo wysokim poziomie merytorycznym. Poniższe uwagi wskazują pewne nieścisłości lub błędy edytorskie. Uwagi te i komentarze nie mają wpływu na *pozytywną ocenę* strony merytorycznej rozprawy.

Uwagi edycyjne:

- zapis „*metodą Boehm'a*", poprawna polska odmiana to: *metodą Boehma*. W samej pracy występuje już forma „grup Boehma", więc zapis jest niespójny;
- Doktorantka wskazała, że kompozyty bentonit–odpady komunalne oraz montmorylonit–odpady komunalne, o pojemnościach adsorpcyjnych 190 i 167,36 mg/g, zostały w tabeli 2.6 (str. 26) umieszczone w sekcji „Doksycyklina". Natomiast kilka akapitów dalej Doktorantka jednoznacznie opisuje te same materiały jako adsorbenty cyprofloksacyny. Również niespójne są odnośniki literaturowe dotyczące montmorylonitu i doksycykliny. W tabeli 2.5 wartość 384 mg/g dla montmorylonitu przypisano pracy [123], natomiast w komentarzu do tabeli ta sama wartość została przypisana pracy [45]. Jeden z odnośników jest zatem najprawdopodobniej błędny;
- na rysunku III.1 w opisie metody wyznaczania parametrów struktury porowatej zastosowano nieprecyzyjne określenie „adsorpcja zimnych par azotu". W terminologii naukowej właściwsze jest określenie „niskotemperaturowa adsorpcja azotu" lub „adsorpcja azotu w temperaturze 77 K";

- w tabeli 5.1 (str. 35) znajduje się błąd: dla stosunku 18:1 dwukrotnie wymieniono symbol CHNT2a, podczas gdy najprawdopodobniej trzecim materiałem powinien być CKT2a;
- str. 9 - „...*nie zostały określone Regularny monitoring*..." – brak kropki między zdaniami;
- str. 13 - jest *zakres logK_{ow} fluorochinolonów „−1,0 do −1,6" oraz sulfonamidów „−0,1 do −1,7"*. Zakresy zapisano w kolejności malejącej; dla czytelności powinno być odpowiednio *−1,6 do −1,0* i *−1,7 do −0,1*;
- str. 36: po równaniu stopnia usuwania zdefiniowano C_o, ale brak jest definicji C_e;
- str. 36: „współczynnik regresji wynosił 0,999" - należy sprecyzować, czy chodzi o współczynnik determinacji R^2, czy współczynnik korelacji;
- str. 39: szereg dla sulfametoksazolu - w szeregu opisowym pominięto kompozyt CKT1b, mimo że próbka znajduje się na wykresie i ma określoną wartość adsorpcji;
- str. 60: „15 Kv, 20 Ma" – powinno być „15 kV, 20 mA";
- str. 79: zakres K_a/K_b podano jako 0,38–3,59 - wartość 3,59 nie występuje w tabeli 7.14;
- str. 99: „*Kinetykę ... przedstawiono na rysunku 8.20*" - błędne odwołanie. Rys. 8.20 dotyczy wcześniejszej zależności parametrów adsorbentu; krzywa kinetyczna jest oznaczona jako rys. 8.22;
- str. 101: tabela 8.1: drugi model opisany ponownie jako „pseudo-pierwszego rzędu" - powinno być: pseudo-drugiego rzędu;

W rozprawie zawarto również zagadnienia, które w mojej opinii wymagają komentarza Doktorantki. Oto one:

- Autorka słusznie wskazała 5 projektów, w ramach których finansowane były prowadzone badania. Zdecydowanie jednak w rozprawie zabrakło spisu dorobku naukowego i opisu aktywności naukowej Doktorantki. Takie informacje wykazałyby, że podjęta tematyka badawcza i zrealizowane badania mają oddźwięk w świecie naukowym i uzasadniłyby istotność prowadzonych badań.
- Jakie korzyści wynikają z połączenia fazy mineralnej i węglowej w jednym adsorbencie i na czym może polegać synergizm działania obu składników?
- Opis syntezy kompozytów nie jest w pełni wystarczający do jednoznacznego odtworzenia procedury. Odpady owocowe określono jedynie jako pochodzące z gminy Obrazów, bez podania ich rodzaju, składu, a szczególnie sposobu przygotowania przed procesem pirolizy, warunków suszenia, rozdrobnienia ani wilgotności. Podobnie w przypadku kompozytów nie podano sposobu i czasu homogenizacji mieszanin i nie podano żadnego uzasadnienia wyboru stosunków składników 9:1 i 18:1. Wyjaśnienia wymaga również stwierdzenie, że materiały HS, HNT i KT miały średnicę ziaren 0,2–0,32 mm, ponieważ HNT określono jednocześnie jako nanorurki haloizytowe.
- Istotnym brakiem jest niepodanie pH roztworów podczas badań wstępnych. W przypadku badanych antybiotyków pH decyduje o formie jonowej adsorbatu i jednocześnie o stanie naładowania powierzchni adsorbentu. Jest zatem jednym z podstawowych

parametrów warunkujących adsorpcję i powinno być podane. Nie podano również informacji o kontroli ewentualnej adsorpcji antybiotyków na filtrze.

- Czym uzasadnione było zastosowanie dwukrotnie większej masy adsorbentu w przypadku sulfametoksazolu (0,10 g) niż w przypadku pozostałych antybiotyków (0,05 g)?
- Szczególnej uwagi wymaga sposób definiowania objętości mikroporów i ultramikroporów. W objaśnieniu tabeli 7.1 (str. 43) ultramikropory zdefiniowano jako pory < 0,7 nm, natomiast mikropory jako pory < 2 nm. Czy te zakresy się nakładają?
- Wątpliwości budzi sposób określenia „zawartości węgla" poprzez prażenie próbek w temperaturze 800 °C do stałej masy. Metoda taka określa przede wszystkim stratę prażenia, a utożsamienie całej utraty masy z zawartością węgla wymaga założenia, że faza mineralna jest w tych warunkach całkowicie stabilna i nie ulega zmianom masy. Czy takie badania były prowadzone? Ponadto z pomiaru grawimetrycznego nie można bezpośrednio wnioskować, że wyższa temperatura „bardziej sprzyja osadzaniu się węgla na powierzchni adsorbentu". Metoda ta dostarcza informacji o całej próbce, a nie o jej powierzchni.
- W części dotyczącej spektroskopii Ramana nie opisano sposobu przeprowadzenia dekonwolucji widm: rodzaju linii bazowej, funkcji wykorzystanych do dopasowania pasm. Ma to szczególne znaczenie, ponieważ na podstawie uzyskanych pól powierzchni pasm (lub ich wysokości – tego również nie podano w opisie) wyznaczono następnie wartości (I_D/I_G).
- Zastosowanie XPS jest bardzo cennym elementem pracy, jednak w rozprawie przedstawiono jedynie widma przeglądowe. Nie przedstawiono natomiast wysokorozdzielczych widm C1s z pokazanymi składowymi dopasowania ani procentowych udziałów poszczególnych rodzajów wiązań. W konsekwencji analiza C1s ma obecnie charakter przede wszystkim jakościowy. Ponadto błędne jest odwołanie do tabel: w opisie wskazano tabele 7.10 i 7.11 jako zawierające wyniki XPS, podczas gdy skład pierwiastkowy znajduje się w tabeli 7.9, a analiza C1s w tabeli 7.10. Warto również podać przyczynę, dla której analiza XPS kompozytu CKT1b „nie mogła zostać skutecznie przeprowadzona".
- Wyjaśnienia wymaga sposób przedstawienia właściwości kwasowo-zasadowych. Jako kryterium podano stosunek (K_b/K_a, str. 72), przy czym wartość > 1 ma oznaczać charakter zasadowy, a < 1 – kwasowy. Natomiast w tabeli 7.14 (str. 79) przedstawiono kolumnę oznaczoną (K_a/K_b) i tym stosunkiem posłużono się w dalszym opisie. Proszę o wyjaśnienie.

6. Wniosek końcowy

Autorka podjęła w rozprawie aktualny i istotny problem badawczy, związany z opracowaniem nowych materiałów adsorpcyjnych przeznaczonych do usuwania pozostałości antybiotyków ze środowiska wodnego. Tematyka pracy dobrze wpisuje się we współczesne kierunki badań dotyczące nowych materiałów funkcjonalnych,

zagospodarowania materiałów odpadowych oraz ograniczania obecności mikrozanieczyszczeń w wodach. Badania zostały szeroko zakrojone, logicznie zaplanowane i przeprowadzone z wykorzystaniem licznych, wzajemnie uzupełniających się metod charakterystyki struktury i chemii powierzchni oraz badań adsorpcyjnych. Rozprawa ma przy tym wyraźnie interdyscyplinarny charakter, łącząc zagadnienia z zakresu chemii materiałów, chemii i fizykochemii powierzchni, adsorpcji, instrumentalnych metod analizy oraz ochrony środowiska i technologii oczyszczania wód. Istotnym walorem pracy jest również jej potencjał aplikacyjny, wynikający z możliwości wykorzystania otrzymanych kompozytów mineralno-węglowych, w szczególności materiału CHS1a, jako adsorbentów do usuwania antybiotyków z roztworów wodnych. Uzyskane wyniki stanowią wartościowy wkład zarówno w rozwój wiedzy o właściwościach kompozytów mineralno-węglowych, jak i w poszukiwanie nowych materiałów do zastosowań środowiskowych.

Podsumowując, przedstawiona przez Panią mgr Katarzynę Piekacz rozprawa doktorska zatytułowana „*Synteza i właściwości fizykochemiczne adsorbentów mineralno-węglowych do usuwania wybranych antybiotyków z wody*" spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim określone w ustawie z dnia 20 lipca 2018 r. *Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce* (Dz.U. z 2024 r. poz. 1571 z późn. zm.). Praca wskazuje, że mgr Katarzyna Piekacz posiada szeroką wiedzę teoretyczną w dyscyplinie nauk chemicznych oraz umiejętność samodzielnego prowadzenia badań naukowych.

Recenzowana rozprawa doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie ważnego problemu naukowego. W związku z powyższym **składam wniosek** do Rady Naukowej Instytutu Chemii Uniwersytetu Jana Kochanowskiego w Kielcach **o dopuszczenie** Pani mgr Katarzyny Piekacz **do dalszych etapów postępowania o nadanie stopnia doktora**. Z uwagi na wysoki poziom naukowy i merytoryczny recenzowanej rozprawy wnoszę o przyznanie recenzowanej rozprawie doktorskiej **wyróżnienia** za wysoki poziom naukowy.

Barbara Charmas

Recenzent:
prof. dr hab. Barbara Charmas