

Gliwice, 15.12.2020

Dr hab. inż. Krzysztof Piotrowski, prof. Pol. Śl.
Politechnika Śląska w Gliwicach
Wydział Chemiczny
Katedra Inżynierii Chemicznej i Projektowania Procesowego

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Niny Kingi Rędzia:

Synteza i zastosowanie kompozytów węglowo-haloizytowych do adsorpcji paracetamolu i wybranych niesteroidowych leków przeciwzapalnych z wody

Przedstawiona rozprawa obejmuje ważne dla ochrony środowiska zagadnienia związane z usuwaniem metodami adsorpcyjnymi z roztworów wodnych tzw. *emerging contaminants*, w szczególności grupy farmaceutyków reprezentowanych przez wybrane niesteroidowe leki przeciwzapalne i paracetamol. W związku z tym obejmuje ona następujące aspekty:

- poznawcze:
 - a) przeprowadzenie obszernych badań doświadczalnych obejmujących równowagą i kinetyczną charakterystykę procesu adsorpcji wybranych niesteroidowych leków przeciwzapalnych i paracetamolu z roztworów wodnych na nowych materiałach nanokompozytowych,
 - b) interpretacja teoretyczna uzyskanych wyników,
 - c) identyfikacja fizykochemiczna otrzymanych oryginalnych materiałów nanokompozytowych metodami zaawansowanej analizy instrumentalnej.

- praktyczne:

doświadczalna weryfikacja możliwości zastosowania procesu adsorpcji do usuwania niesteroidowych leków przeciwzapalnych i paracetamolu z roztworów wodnych z wykorzystaniem innowacyjnych węglowo-mineralnych materiałów nanokompozytowych, co powinno umożliwić uzyskanie wysokiej efektywności układów technologicznych opartych na tego typu adsorbentach.

Obecność w środowisku wodnym nowego typu specyficznych zanieczyszczeń bezpośrednio związanych z działalnością człowieka i nazywanych zbiorczo „*emerging contaminants*”, obejmujących m.in. farmaceutyki, związki hormonalne, i in., o zróżnicowanych właściwościach chemicznych i występujących w bardzo niskich stężeniach, stwarza poważne zagrożenie dla środowiska naturalnego. Ze względu na stosunkowo krótki czas od rozpoczęcia stosowania tych związków w gospodarce i życiu codziennym oraz na niskie ich stężenia w ściekach, ich bezpośredni wpływ na biosferę nie jest jeszcze dokładnie zidentyfikowany. Brak w chwili obecnej efektywnych metod ich usuwania z roztworów.

Z uwagi na niskie stężenie omawianych związków w ściekach komunalnych, dla ich usuwania racjonalne i atrakcyjne procesowo wydaje się zastosowanie metod adsorpcyjnych, które wykazywać powinny odpowiednią efektywność i selektywność w stosunku do usuwanych adsorbatów. Obie te właściwości sorbentów można modyfikować stosując materiały kompozytowe.

Przeprowadzona przez Doktorantkę krytyczna analiza danych literaturowych dotyczących charakterystyki fizykochemicznej usuwanych adsorbatów (niesteroidowe leki przeciwzapalne – diklofenak, ketoprofen, naproksen, a także paracetamol) oraz metod ich separacji z roztworów wodnych wskazała na duże potencjalne efektywności sorpcyjne układów nanokompozytowych – adsorbentów węglowo-mineralnych. Szczególnie duże możliwości separacyjne może mieć w tym przypadku połączenie mineralnego glinokrzemianu (haloizytu) z prekursorem węglowym.

Podjęcie przedstawionej tematyki przez Doktorantkę jest więc w pełni uzasadnione.

Celem rozprawy było określenie fizykochemicznych i procesowych podstaw procesu adsorpcji wybranych niesteroidowych leków przeciwzapalnych i paracetamolu na nowych materiałach sorpcyjnych, w szczególności:

1. Synteza nowej rodziny węglowo-haloizytowych adsorbentów nanokompozytowych,
2. Określenie ich właściwości fizykochemicznych, obejmujących parametry strukturalne (powierzchnia właściwa, porowatość) oraz charakterystykę chemiczną powierzchni (grupy funkcyjne),
3. Określenie równowagi procesu adsorpcji niesteroidowych leków przeciwzapalnych i paracetamolu na nowych materiałach nanokompozytowych,
4. Określenie kinetyki procesu adsorpcji niesteroidowych leków przeciwzapalnych i paracetamolu na nowych materiałach nanokompozytowych,
5. Określenie możliwości zastosowania wytworzonych adsorbentów nanokompozytowych w technologiach oczyszczania wody z niesteroidowych leków przeciwzapalnych i paracetamolu.

Rozprawa doktorska mgr inż. Niny Kingi Rędzia składa się z następujących głównych rozdziałów:

- Wprowadzenie,
- Część literaturowa,
- Cel i zakres badań,
- Część doświadczalna, obejmująca: opis materiałów stosowanych w badaniach, metodykę pomiarową, wyniki wraz z ich omówieniem, podsumowanie, literaturę oraz streszczenia w języku polskim i angielskim.

Taki układ rozprawy nie jest poprawny formalnie z uwagi na wymaganą w pracach naukowych konieczność wprowadzenia wyraźnego rozgraniczenia opisu podstaw teoretycznych badanych procesów, opisu metodyki badawczej, przedstawienia podstawowych danych pomiarowych, a dopiero potem ich krytycznego omówienia oraz interpretacji teoretycznej (np. modelowanie), zakończonego sformulowaniem podsumowujących wniosków.

Uzyskane przez Doktorantkę bardzo obszerne wyniki doświadczeń obejmują:

- a) syntezę i określenie szczegółowej charakterystyki fizykochemicznej uzyskanych nanokompozytów węglowo-haloizytowych,
- b) określenie równowagi procesu adsorpcji niesteroidowych leków przeciwzapalnych i paracetamolu na nowych materiałach nanokompozytowych,
- c) określenie kinetyki procesu adsorpcji niesteroidowych leków przeciwzapalnych i paracetamolu na nowych materiałach nanokompozytowych.

Ad. a)

Przeprowadzono syntezę nanokompozytów węglowo-haloizytowych impregnując modyfikowany haloizyt roztworem sacharozy o różnym stężeniu początkowym (5, 10, 20 i 30% mas.), a następnie przeprowadzono karbonizację tak otrzymanego materiału.

Otrzymane materiały nanokompozytowe poddano analizie fizykochemicznej wyznaczając niskotemperaturowe izotermy adsorpcji metodą BET (objętościowy analizator adsorpcyjny ASAP 2020 Micromeritics). Otrzymane izotermy typu IV w/g klasyfikacji IUPAC wskazały na mezoporowaty charakter uzyskanych adsorbentów nanokompozytowych.

Stwierdzono, że pokrycie węglem powierzchni haloizytu istotnie zmniejszyło jego powierzchnię właściwą ($53\text{--}55\text{ m}^2/\text{g}$) w stosunku do surowego haloizytu ($73\text{ m}^2/\text{g}$), nie wpłynęło jednak na całkowitą objętość porów, jak i na mezoporowatość.

Przeprowadzono także pomiary lokalnego składu chemicznego metodą SEM/EDS (mikroskop Tescan Vega3) materiału odniesienia (haloizytu) oraz uznanego za najlepszy nanokompozytu węglowo-haloizytowego 30C/H.

Obrazy SEM wykazały niejednorodną nanostrukturę płytkowo-rurkową z widocznymi agregatami na haloizycie, a w przypadku nanokompozytu 30C/H obecność nieregularnych, płatkowych cząstek węgla.

Pomiary metodą dyfraktometrii rentgenowskiej (XRD) (dyfraktometr Panalytical Empyrean) potwierdziły obecność węgla amorficznego i krystalicznego węgla aktywnego w strukturach zsyntezowanych nanokompozytów.

Badania Fourierowską spektroskopią w podczerwieni FT-IR (spektrometr Perkin-Elmer Spectrum 400 FT-IR/FT-NIR) wykazały istnienie oddziaływań pomiędzy węglem a wewnętrznymi oraz zewnętrznymi powierzchniami nanorurek w strukturze haloizytu.

W strukturze nanokompozytu nie były widoczne pasma odpowiadające drganiom grupy funkcyjnej OH, a intensywność pasm dla drgań Si-O-Si obniżyła się znacznie, potwierdzając oddziaływania pomiędzy powierzchnią wewnętrzną i zewnętrzną nanorurek haloizytowych i amorficznym węglem.

Zawartość węgla całkowitego TC zmierzono z wykorzystaniem analizatora elementarnego ELTRA CS500. Wyniki wskazały, że zawartość węgla w strukturze nanokompozytów wzrastała systematycznie wraz ze wzrostem stężenia roztworu sacharozy stosowanej jako prekursor węglowy (aż do 6% mas.).

Na podstawie badań z wykorzystaniem spektroskopii fotoelektronów wzbudzanych promieniowaniem rentgenowskim (XPS) (system monoXPS (SPECS)) zidentyfikowano występowanie porównywalnych wartości całkowitego stężenia węgla w różnych nanokompozytach, jak również zidentyfikowano pasma odpowiednich grup funkcyjnych na ich powierzchniach.

Wykazano, że wzrost stężenia prekursora węglowego w roztworze impregnującym powoduje zmniejszenie liczby grup funkcyjnych na powierzchni węgla. Natomiast stwierdzenie obecności składnika Si-C potwierdziło chemiczny charakter wiązania węgiel-krzem pochodzący z tetraedrycznej struktury Si-O zlokalizowanej na zewnętrznej powierzchni nanorurek haloizytu.

Stosując metodę Boehm'sa dokonano identyfikacji tlenowych grup funkcyjnych stwierdzając, że ilość grup zasadowych jest znacznie mniejsza w porównaniu do grup kwasowych. Na powierzchni węgla zidentyfikowano również grupy fenolowe, laktonowe, karboksylowe oraz karbonylowe.

Badanie punktu zerowego ładunku elektrycznego (pH_{PZC}) przeprowadzono dla nanokompozytu 30C/H uzyskując wartość 6.56.

Stosując metodę inwersyjnej chromatografii gazowej (Surface Energy Analyzer (IGC-SEA) of Surface Measurement Systems Ltd.) wyznaczono parametry adsorpcyjne nanokompozytów węglowo-haloizytowych. Stwierdzono, że wartość składowej specyficznej energii adsorpcji (dla acetonitrylu i acetonu) oraz składowej dyspersyjnej energii powierzchniowej zmniejsza się wraz ze wzrostem zawartości węgla na badanym nanokompozycie. Zidentyfikowano zasadowy charakter powierzchni adsorbentu haloizytowego i stwierdzono, że zwiększanie zawartości węgla w strukturze adsorbentu nie powoduje zasadniczych zmian jego właściwości donorowo-akceptorowych.

Dla scharakteryzowania elektrochemicznych właściwości adsorbatów przeprowadzono także serię symulacji komputerowych z wykorzystaniem teorii funkcjonału gęstości DFT z potencjałem BGA-LYP GGA przy wykorzystaniu programu SCIGRESS do obliczenia map potencjałów elektrostatycznych dających możliwość wizualizacji przestrzennej regionów związków naładowanych dodatnio lub ujemnie. Stwierdzono, że dla cząsteczek obojętnych, regiony naładowane ujemnie obejmują fragmenty zawierające zasadniczo atomy tlenu. Rozkład ładunków w formach zjonizowanych tych związków wskazuje na wyraźną przewagę ładunku ujemnego w strukturach anionów.

Ad. b)

Przeprowadzone badania procesu usuwania diklofenaku, ketoprofenu, naproksenu i paracetamolu z roztworów wodnych na adsorbencie haloizytowym oraz nanokompozytach węglowo-haloizytowych (5C/H, 10C/H, 20C/H i 30C/H) wykazały, że nanokompozyty adsorbują analizowane substancje w znacznie większym stopniu niż stosowany jako układ odniesienia haloizyt. Stopień usuwania wzrastał wraz ze stężeniem prekursora węgla w roztworze impregnującym (sacharozy), stąd najlepsze wyniki uzyskano dla nanokompozytu 30C/H. Zaobserwowano także wyraźne zróżnicowanie efektywności

usuwania poszczególnych związków – paracetamol był usuwany z 93% skutecznością, podczas gdy dla diklofenaku wyniosła ona 72%.

Doświadczalnie stwierdzono, że stopień usuwania omawianych związków zwiększa się wraz ze wzrostem stosunku adsorbent/roztwór (przy zachowaniu stałego stężenia adsorbatów i objętości roztworu).

Określono także wpływ pH roztworu (pH = 1, 4, 6, 8 i 9) na efektywność procesu adsorpcji niesteroidowych leków przeciwzapalnych i paracetamolu. Stwierdzono zróżnicowany wpływ pH na stopień usunięcia poszczególnych adsorbatów, co wyjaśniono jako efekt istnienia tych związków w postaci cząsteczek niezdysocjowanych lub jako anionów. Określono optymalne zakresy pH w procesie adsorpcji na badanych adsorbentach.

Dla badanych adsorbatów oraz obu adsorbentów wyznaczono izotermy adsorpcji w układzie statycznym oraz opisano wyniki z zastosowaniem różnych modeli: Freundlicha, Langmuira-jednocentrowy i Langmuira-wielocentrowy.

Pomiary adsorpcji przeprowadzono dla trzech wartości temperatury: 298, 303 i 313 K. Na podstawie wyników stwierdzono, że najlepsze dopasowanie do danych doświadczalnych (najwyższe wartości R^2) odpowiadały wielocentrowemu modelowi adsorpcji Langmuira.

Dokonano analizy wartości parametrów wielocentrowego modelu adsorpcji Langmuira zarówno z punktu widzenia użytego adsorbentu, jak i adsorbentu potwierdzając na drodze teoretycznej egzotermiczny charakter procesu. Wyznaczone wartości entalpii adsorpcji diklofenaku, ketoprofenu, naproksenu i paracetamolu na obu adsorbentach zostały także zweryfikowane z wykorzystaniem reguły Boudarta.

Przeprowadzono także pomiary procesu adsorpcji w układzie dynamicznym metodą inwersyjnej chromatografii ciekowej (chromatograf ciekowy Dionex Ultimate 3000 Series System z detektorem DAD (Thermo Scientific)) dla trzech wartości temperatury – 298, 303 i 313 K. Do opisu wyników zastosowano dwa modele adsorpcji Langmuira (adsorpcja na jednym centrum aktywnym bez dysocjacji, adsorpcja na n centrach aktywnych bez dysocjacji) oraz model adsorpcji Freundlicha. Izotermy adsorpcji wyznaczono metodą inwersyjnej chromatografii ciekowej podziału piku w nieskończonym rozcieńczeniu. W przypadku określenia pojemności adsorpcyjnej zastosowano metodę inwersyjnej chromatografii ciekowej krzywych przebiecia w skończonym stężeniu.

Ad. c)

Badania kinetyki procesu adsorpcji omawianych związków chemicznych przeprowadzono stosując adsorbenty H i 30C/H. Dla opracowania wyników posłużono się modelami kinetycznymi reakcji pseudo-

I-rzędu i pseudo-II-rzędu. Otrzymane wartości współczynników korelacji R^2 uzyskanych równań kinetycznych wskazały, że proces adsorpcji tych związków na obu modelowych adsorbentach może być opisany modelem kinetycznym reakcji pseudo-II-rzędowej. Wartości stałej szybkości k_2 były wyższe w przypadku stosowania nanokompozytu węglowo-haloizytowego.

Stwierdzono zróżnicowanie wartości stałych szybkości dla badanych adsorbatów (diklofenak: $0.0751 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$, paracetamol: $0.0721 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$, ketoprofen: $0.0539 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ i naproksen: $0.0497 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$).

W celu określenia mechanizmu procesu adsorpcji omawianych związków na obu adsorbentach zastosowano model dyfuzji Webera-Morrisa identyfikujący uwarunkowania dyfuzji zewnętrznej oraz dyfuzji w porowatych strukturach adsorbentów. Na podstawie tego modelu stwierdzono, że drugi etap dyfuzji (wewnętrznej) jest zarazem etapem kontrolującym szybkość całego procesu adsorpcji.

Stwierdzono, że w przypadku obu adsorbentów największą szybkość obu rodzajów dyfuzji (zarówno zewnętrznej, jak i wewnątrz porów adsorbentów) zidentyfikowano dla paracetamolu, związku charakteryzującego się najniższą masą cząsteczkową wśród badanych adsorbatów.

Najważniejsze osiągnięcia rozprawy to:

- synteza i określenie możliwie wszechstronnej strukturalnej charakterystyki nowych oryginalnych materiałów nanokompozytowych,
- identyfikacja podstaw fizykochemicznych procesów adsorpcyjnego usuwania wybranych farmaceutyków z ich roztworów wodnych na nowoczesnych nanokompozytach węglowo-haloizytowych zsyntezowanych specjalnie dla tego celu,
- podanie zależności równowagowych (parametrów równań izoterm adsorpcji) oraz zależności kinetycznych dotyczących procesów separacji w omawianych układach,
- wykazanie na podstawie danych eksperymentalnych oraz ich interpretacji teoretycznej i technologicznej, że zsyntezowane nanokompozyty węglowo-haloizytowe wykazują zwiększone możliwości adsorpcyjne w stosunku do niemodyfikowanego haloizytu i tym samym mogą być stosowane w technologiach separacji omawianych związków farmaceutycznie czynnych z roztworów wodnych,
- stworzenie całościowej bazy danych umożliwiającej dokonywanie wiarygodnych obliczeń modelowych i projektowych dla celów technologii ochrony środowiska.

Praca nasuwa następujące uwagi:

1. **Str. 10:** Autorka podaje, że „farmaceutyki mogą być zbudowane ze złożonych cząsteczek” – farmaceutyki są same złożonymi cząsteczkami, natomiast połączenie różnych cząsteczek o zróżnicowanych funkcjach w całość jest zwykle uzyskiwane w wyniku np. współkryształizacji różnych związków o zróżnicowanych właściwościach terapeutycznych.
2. **Str. 13:** wśród najczęściej stosowanych metod usuwania, wśród pojęć jak „nanofiltracja” i „adsorpcja” Autorka podaje sformułowanie „rozdzielenie” które nie jest ściśle zdefiniowaną operacją jednostkową separacji.
3. **Str. 18:** Autorka pisze, że „skuteczną metodą usuwania zanieczyszczeń jest konwencjonalny osad czynny, łączący biodegradację z procesem adsorpcji” – jest to raczej połączenie procesów absorpcji z uwagi na formę półpłynną i późniejszej biodegradacji zaabsorbowanych substancji mające miejsce w osadzie czynnym z wykorzystaniem procesów metabolicznych mikroorganizmów.
4. **Str. 22:** pojęcie „tekstura materiału” odnosi się raczej do jego cech zewnętrznych, w tym przypadku bardziej użyteczny wydaje się termin „struktura porowata powierzchni”.
5. **Str. 41:** termin „narost temperatury 5°C/min “ – powinien być użyty termin techniczny „(liniowa, programowana) szybkość wzrostu temperatury” lub „szybkość ogrzewania wyrażona przez liniowy przyrost temperatury”.
6. **Str. 43:** na rysunku 7.1 zastosowano te same oznaczenia dla punktów doświadczalnych charakteryzujących zarówno adsorpcję, jak i desorpcję – w przypadku zakresu z wyraźną histerezą adsorpcyjną trudno określić, która część dotyczy procesu adsorpcji, a która desorpcji.
7. **Str. 48:** na rysunku 7.5 pojawia się oznaczenie „HL” które nie jest objaśnione (domyślnie – haloizyt), natomiast na rysunku 7.6 nie jest widoczny hematyt („He”, podany w objaśnieniach pod rysunkiem); również nie ma formalnego objaśnienia skrótu „HL” pojawiającego się na rysunku 7.6.
8. **Str. 64:** w nagłówku Tabeli 7.5 zamiast terminu „energii powierzchni” powinno być „energii powierzchniowej” (tak jak jest to prawidłowo podane w nagłówku ostatniej kolumny).
9. **Str. 65:** Autorka podaje, że wartość stosunku K_B/K_A jest większa od jedności i wskazuje na charakter zasadowy powierzchni adsorbentu węglowo-haloizytowego, a ponadto, że zwiększenie zawartości węgla w strukturach adsorbentu nie wnosi większych zmian we własnościach donorowo-akceptorowych. Tymczasem z Tabeli 7.5, na podstawie której sformułowano przytoczone wnioski wynika, że tylko w przypadku adsorbentu haloizytowego $K_B/K_A = 1.12 > 1$. W przypadku nanokompozytów węglowo-haloizytowych wartości K_B/K_A zawarte są w zakresie

0.21 – 0.27, a więc są znacznie mniejsze od jedności, co ma istotne znaczenie przy formułowaniu wniosków dotyczących charakteru powierzchni tych nanokompozytów. Zwiększenie zawartości węgla wpłynęło na systematyczny spadek K_B/K_A z wartości 0.27 do wartości 0.21, a więc o ok. 22% i tym samym zmiana ta jest już zauważalna.

10. **Str. 69:** Autorka podaje, że „wartości współczynników dyfuzji reakcji adsorpcji wyznacza się przy pomocy kierunkowego współczynnika prostej stosując metodę graficzną”. Do wyznaczenia współczynnika kierunkowego wystarczy zastosować metodę regresji liniowej dla zlinearyzowanej formy równania modelowego – metody graficzne nie są tu już wtedy konieczne (wyłącznie dla interpretacji). Adsorpcja jest procesem fizycznym (ewentualnie częściowo chemicznym w przypadku chemisorpcji) – a nie reakcją.
11. **Str. 70:** w Tabeli 9.1 brak jest oznaczeń skrótów „PFO” i „PSO” a także numerów równań, co znacznie ułatwiałoby odwoływanie w dalszym tekście. Wielkości q_e i q_t oznaczają stężenie adsorbentu – nie jego ilość. Punkt przecięcia, który określa grubość warstwy granicznej pomiędzy adsorbentem i adsorbentem (mg/g) oznacza pewien rodzaj stężenia granicznego – nie warstwy granicznej (chyba że stężenie interpretuje się teoretycznie jako wysokość warstwy adsorbentu). Parametry k_1 i k_2 oznaczają nie „stałe szybkości pseudo-pierwszego rzędu i pseudo-drugiego rzędu”, a stałe szybkości „reakcji” pseudo-pierwszego rzędu i pseudo-drugiego rzędu. Podane jest objaśnienie stałej k_{id} , podczas gdy w równaniu występuje stała k_d .
12. **Str. 70:** sformułowanie „wyniki wskazały całkowity brak korelacji danych doświadczalnych w przypadku modeli Temkina, Dubinina-Raduszkiewicza i Sipsa” powinno być oparte na podanych współczynnikach korelacji R^2 odpowiadających poszczególnym modelom. Na jakiej podstawie ilościowej (np. przyjęta wartość „graniczna” R^2) sformulowano wniosek o „całkowitym braku korelacji”?
13. **Str. 71:** nie „stała izotermiczna Langmuira-Freundlicha” lecz „stała izotermi Langmuira-Freundlicha”. Parametr „ n ” nie jest „współczynnikiem”, lecz „wykładnikiem”. W stosunku do q_e bardziej odpowiednie sformułowanie to „stężenie powierzchniowe” adsorbentu, nie „w 1 gramie” lecz „na 1 gramie”.
14. **Str. 71:** zamiast sformułowania „posługiwano się krzywymi wyliczonymi z dopasowania metodą najmniejszych kwadratów równań adsorpcji” powinno być: „równaniami modelowymi izoterm adsorpcji których parametry określono metodą regresji na podstawie danych pomiarowych”.
15. **Str. 73:** Autorka podając, iż „wszystkie eksperymenty adsorpcji powtórzono trzykrotnie i uwzględniono średnie arytmetyczne z otrzymanych wyników” powinna podać podstawową charakterystykę statystyczną dotyczącą wszystkich przeprowadzonych pomiarów „roboczych”, jak m.in. błąd średni, odchylenie standardowe.

16. **Str. 74:** wpływ masy adsorbentu byłby bardziej uogólniony, gdyby podano wpływ proporcji masy adsorbentu do objętości lub do masy roztworu.
17. **Str. 74:** sformułowanie „masa adsorbentów H i 30C/H...” sugeruje, że jest to masa całkowita w odniesieniu do różnych mieszanin (o różnych proporcjach) H i 30C/H. Bardziej poprawne byłoby sformułowanie „masa zarówno adsorbentu H, jak i adsorbentu 30C/H”. Podobnie w podpisie pod rysunkiem 10.2 w celu możliwości określenia tej proporcji powinna być podana masa (lub objętość) roztworu danego adsorbentu.
18. **Str. 76:** sam fakt zgodności danych pomiarowych adsorpcji z modelem kinetycznym pseudo drugiego rzędu nie sugeruje jednocześnie, że mechanizmem adsorpcji jest chemisorpcja.
19. **Str. 77:** dane kinetyczne przedstawione na rysunku 10.3 wskazują, że na nanokompozycie 30C/H ketoprofen adsorbuje się znacznie bardziej niż diklofenak, natomiast dolna część rysunku reprezentująca zależności kinetyczne na adsorbencie haloizytowym wskazuje zależność odwrotną. Jak można to wytłumaczyć? Podobnie jak wytłumaczyć na rysunku 10.4 zmianę względnej wielkości adsorpcji obu farmaceutyków po 100 sek (krzywe górne)?
20. **Str. 81:** nie jest to „dopasowanie danych eksperymentalnych do modeli izoterm...” lecz „dopasowanie poszczególnych modeli izoterm do otrzymanych danych eksperymentalnych”.
21. **Str. 85:** warto skomentować, dlaczego inne modele izoterm adsorpcji nie były brane pod uwagę w dyskusji – one też mogą wnieść pewne informacje teoretyczne co do mechanizmu(ów) tego procesu.
22. **Str. 87:** dlaczego pod uwagę wzięto, jako najlepszy, model wielocentrowy Langmuira kiedy współczynniki R^2 wskazują na lepsze dopasowanie modelu izotermi Freundlicha?
23. **Str. 90:** Autorka pisze, że „wielkości parametru n były wartościami ułamkowymi dla wszystkich adsorbatów“, podczas gdy dla równania izotermi Langmuira (model wielocentrowy) wartości parametru n były zarówno > 1 , jak i < 1 . Przykładowo dla naproksenu (Tabela 10.5) w zakresie wartości temperatury 298 – 313 K parametr n zmienia się w granicach 1.50 – 1.62 (haloizyt) i 0.64 – 0.72 (nanokompozyt węglowo-haloizytowy), podczas gdy dla paracetamolu (Tabela 10.6) są to odpowiednio zakresy 0.50 – 0.56 (haloizyt) i 1.20 – 1.60 (nanokompozyt).
24. **Str. 95:** Tabela 11.1, w modelu adsorpcji Langmuira na n centrach aktywnych wykładnik $1/n$ odnosi się tylko do parametru stężenia C , podczas gdy w Tabeli 9.2 na stronie 71 wykładnik $1/n$ odnosi się już do całego iloczynu parametrów KC (równanie 11.4) – jest to poprawna forma modelu izotermi Langmuira-Freundlicha (N. Ayawei, A.N. Ebelegi, D. Wankasi, Modelling and interpretation of adsorption isotherms, Hindawi Journal of Chemistry, 2017, <https://doi.org/10.1155/2017/3039817>); w przypadku, gdy wykładnik potęgowy odnosi się wyłącznie do stężenia C , model przypomina raczej – częściowo – izotermę Sipsa, również będącą

- pewną kombinacją izoterm Langmuira i Freundlicha. Czy zamierzeniem Autorki było zastosowanie tego samego równania izotermy, czy celowo zastosowano dwa odmienne równania?
25. **Str. 101:** najlepszą zgodność otrzymano dla równania 11.5, a nie dla równania 11.4 (jak podano) (również na stronie: 104, 107, 110 i 112). Jak wpłynie to na interpretację teoretyczną wyników?
26. **Str. 119:** Autorka pisze, że „kompozyty węglowo-haloizytowe są odpowiednimi adsorbentami dla wszystkich badanych farmaceutyków w porównaniu z niemodyfikowanym haloizytem“ – raczej powinno być, że „wykazują lepsze charakterystyki adsorpcyjne w porównaniu do niemodyfikowanego adsorbentu haloizytowego“.

Rozprawa zawiera ponadto szereg nieścisłości związanych z: analizą wyników, nomenklaturą fizykochemiczną oraz opisem tabel i wykresów.

Uwagi te nie umniejszają końcowej pozytywnej oceny rozprawy.

Stwierdzam z pełnym przekonaniem, że przedłożona rozprawa doktorska oraz wiedza i umiejętności prowadzenia pracy naukowej przez Panią mgr inż. Ninę Kingę Rędzia spełniają wszystkie wymagania Art.13.1 Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. z 27 września 2017 r., poz. 1789).

Wnoszę do Rady Naukowej Instytutu Chemii Uniwersytetu Jana Kochanowskiego w Kielcach o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie jej do publicznej obrony.

Dr hab. inż. Krzysztof Piotrowski, prof. Pol. Śl.