

Kielce, 04.12.2020r.

Dr hab. Lidia Dąbek, prof. PŚk
Katedra Technologii Wody i Ścieków
Wydział Inżynierii Środowiska, Geomatyki i Energetyki
Politechnika Świętokrzyska
al. Tysiąclecia Państwa Polskiego 7
25-314 Kielce

Recenzja

**rozprawy doktorskiej mgr inż. Niny Kingi Rędzi
pt.: „Synteza i zastosowanie kompozytów węglowo-haloizytowych do adsorpcji
paracetamolu i wybranych niesteroidowych leków przeciwzapalnych z wody”**

Niniejszą recenzję przygotowano na zlecenie Pana dr hab. Piotra Słomkiewicza prof. UJK Przewodniczącego Rady Naukowej Instytutu Chemii Uniwersytetu Jana Kochanowskiego w Kielcach, na podstawie uchwały nr 32/2020 niniejszej Rady Naukowej oraz umowy nr WSP.6100.100.15.2020.

Ogólna charakterystyka rozprawy

Skuteczne leczenie chorób ludzi i zwierząt jest zależne od dostępu do coraz szerszego spektrum środków farmaceutycznych. Konsekwencją tego jest emisja do środowiska leków lub produktów ich metabolizmu, co jak zostało to udokumentowane, stanowi istotne zagrożenie dla organizmów żywych. Szczególnie zagrożone zanieczyszczeniem jest środowisko wodne. W marcu 2019r. Komisja Europejska wydała komunikat o „Strategicznym podejściu Unii Europejskiej do substancji farmaceutycznych w środowisku”, z którego wynika konieczność ograniczania skutków negatywnego wpływu substancji farmakologicznych na środowisko naturalne. Jednym z kierunków działań w tym zakresie jest poszukiwanie skutecznych metod ograniczania emisji farmaceutyków oraz ich rozprzestrzeniania się w środowisku. W ten właśnie obszar wpisuje się recenzowana rozprawa doktorska Pani mgr inż. Niny Kingi Rędzi pt. „Synteza i zastosowanie kompozytów węglowo-haloizytowych do adsorpcji paracetamolu i wybranych niesteroidowych leków przeciwzapalnych z wody”. Rozprawa doktorska obejmuje badania dotyczące syntezy oraz oceny zdolności sorpcyjnych kompozytów węglowo-haloizytowych, które potencjalnie mogą znaleźć zastosowanie jako sorbenty do usuwania wybranych niesteroidowych leków przeciwzapalnych oraz paracetamolu ze środowiska wodnego. W tym kontekście, podjęte w recenzowanej pracy badania są ważne zarówno z naukowego jak i użytecznego punktu widzenia i w istotny sposób mogą przyczynić się do poszerzenia wiedzy w zakresie możliwości ograniczania przedostawania się farmaceutyków do wód i gleb.

Pracę doktorską przygotowano w postaci manuskryptu liczącego 141 stron, 49 rysunków i 32 tabele. Udokumentowane źródła informacji obejmują 223 pozycje obejmujące publikacje z liczących się czasopism krajowych i zagranicznych.

Praca obejmuje 4 rozdziały takie jak: I Wprowadzenie, II Część literaturowa, III Cel i zakres badań, IV Część doświadczalna, która obejmuje: wykaz odczynników i aparatury, opis

preparatyki sorbentów węglowo-haloizytowych oraz ich charakterystykę, wyniki badań sorpcji statycznej wraz z podstawami teoretycznymi tego procesu oraz sorpcji dynamicznej analizowanej metodą inwersyjnej chromatografii cieczowej również z podstawami teoretycznymi i opisem aparatury. W tym samym rozdziale jest także Podsumowanie, Literatura, Streszczenie w języku polskim i angielskim. Nie jest to układ typowy dla prac doktorskich. Część doświadczalna w rzeczywistości jest połączeniem różnych punktów, z których każdy może stanowić oddzielną część i które nie są połączone kompleksowym omówieniem wyników, a jedynie podsumowaniem.

Tytuł rozprawy „Synteza i zastosowanie kompozytów węglowo-haloizytowych do adsorpcji paracetamolu i wybranych niesteroidowych leków przeciwzapalnych z wody”, jest zgodny z treścią rozprawy.

Analiza i ocena pracy

W rozdziale I „Wprowadzenie” Doktorantka uzasadniła potrzebę prowadzenia badań wskazując, że powszechne wykorzystywanie farmaceutyków skutkuje ich obecnością w ściekach, w wodach gruntowych, powierzchniowych i głębinowych, w wodzie pitnej oraz w glebach. Obecność farmaceutyków w środowisku stanowi istotne zagrożenie i z tego też względu konieczne jest poszukiwanie skutecznych metod ich usuwania. Doktorantka zaproponowała wykorzystanie do tego celu procesu sorpcji przy użyciu sorbentów węglowo-haloizytowych. Jako obiekt badań Doktorantka wybrała powszechnie stosowane niesteroidowe leki przeciwzapalne diklofenak, ketoprofen, naproksen oraz lek przeciwbólowy paracetamol.

Część literaturowa pracy (rozdział II) obejmuje 3 punkty. W punkcie 1 Doktorantka przedstawiła ogólną charakterystykę farmaceutyków najczęściej identyfikowanych w środowisku, w tym będących obiektem badań (podpunkt 1.1), zwracając uwagę na ich ekotoksyczność oraz poziomy stężenie zarówno w ściekach jak i w wodach powierzchniowych. Prezentowane treści są dobrze udokumentowane w oparciu o najnowszą literaturę krajową jak i zagraniczną.

W podpunkcie 1.2 Doktorantka przedstawiła dość pobieżny przegląd metod oczyszczania ścieków, w tym również służących do usuwania farmaceutyków, obejmujących zarówno metody konwencjonalne jak i metody zaawansowanego utleniania. Niestety przegląd ten jest dość chaotyczny i zawiera wiele uchybień i nieścisłości wskazujących na słabą znajomość zagadnień z zakresu oczyszczania ścieków zarówno komunalnych jak i przemysłowych. W opinii recenzenta zabrakło porównania skuteczności obecnie stosowanych metod usuwania farmaceutyków z wód i ścieków. To powinno być uzupełnione na etapie obrony pracy. Trudno również zgodzić się ze stwierdzeniem podanym na str. 19, że „Sztucznie zbudowane tereny podmokłe, będące jedną z najczęściej stosowanych metod oczyszczania, są opłacalną i przyjazną dla środowiska technologią”, i dalej „Tereny podmokłe w zoptymalizowanych warunkach eksploatacji i projektowania mogą być skuteczną metodą usuwania zanieczyszczeń farmaceutycznych”. Te stwierdzenia wymagają wyjaśnienia i potwierdzenia w danych literaturowych.

W podpunkcie 1.2 Doktorantka przedstawiła przegląd literaturowy dotyczący wykorzystania sorpcji do usuwania farmaceutyków ze środowiska wodnego, wskazując, że badania te koncentrują się głównie na wykorzystaniu takich sorbentów jak węgiel aktywny, sita molekularne, silikażele, zeolity, glinokrzemiany i coraz częściej nanorurki węglowe oraz włókna węglowe.

W punkcie 2 pracy Autorka rozprawy przedstawiła aktualny stan wiedzy na temat wykorzystania adsorbentów węglowo-mineralnych do usuwania różnych zanieczyszczeń ze środowiska wodnego wykazując, że brak jest prac dotyczących sorbentów węglowo-haloizytowych. Tym samym badania będące treścią recenzowanej rozprawy są jak najbardziej uzasadnione i wpisują się w aktualny nurt badań.

W punkcie 3 rozprawy Doktorantka przedstawiła krótką charakterystykę haloizytu wskazując również na obszary jego zastosowania.

Rozdział III obejmuje „Cel i Zakres Badań”. Doktorantka przedstawiła, że celem pracy „była synteza kompozytów węglowo-haloizytowych oraz ich zastosowanie do adsorpcji wybranych niesteroidowych leków przeciwzapalnych oraz paracetamolu z wody”. Dla osiągnięcia tego celu Doktorantka ustaliła zakres badań obejmujący:

- preparatykę adsorbentów węglowo-haloizytowych z wykorzystaniem sacharozy jako prekursora warstwy węglowej nanoszonej na powierzchnię haloizytu,
- określenie parametrów fizykochemicznych otrzymanych sorbentów węglowo-haloizytowych, w tym parametrów struktury porowatej, zawartości warstwy węglowej w zależności od warunków preparatyki, chemizmu powierzchni oraz właściwości fizycznych z wykorzystaniem badań XRD, XPS, FT-IR oraz SEM,
- wybór optymalnego adsorbenta węglowo-haloizytowego do dalszych badań,
- pomiary wielkości oraz kinetyki adsorpcji wybranych adsorbatów tj. diklofenaku, ketoprofenu, naproksenu oraz paracetamolu jak również wyznaczenie parametrów termodynamicznych tego procesu,
- pomiary adsorpcji badanych farmaceutyków na otrzymanych kompozytach węglowo-haloizytowych metodą inwersyjnej chromatografii cieczerwowej.

Przyjęty zakres badań pozwała na realizację założonego celu pracy. Niestety Doktorantka nie sformułowała tezy pracy ani hipotez badawczych, co jest wymagane w pracach naukowych, a taką jest rozprawa doktorska. Korzystne byłoby ich przedstawienie na etapie obrony pracy doktorskiej.

Rozdział IV (w pracy nieprawidłowo oznaczony jako III), zatytułowany „Część Doświadczalna” obejmuje całą, pozostałą część pracy, przy czym numeracja poszczególnych punktów jest kontynuacją z poprzednich rozdziałów, co jest niezrozumiałe i nie znajduje żadnego uzasadnienia.

W punkcie 4 Doktorantka podała wykaz materiałów i odczynników wykorzystywanych w badaniach, natomiast w punkcie 5 przedstawiony został wykaz aparatury.

W punkcie 6 Autorka rozprawy przedstawiła preparatykę sorbentów węglowo-haloizytowych. Wyjściowy haloizyt poddany został obróbce wstępnej obejmującej suszenie, rozdrabnianie, płukanie wodą destylowaną, usunięcie frakcji magnetycznej, bielenie wodorosiarczynem sodu. Następnie haloizyt nasycano roztworem sacharozy o stężeniu 5%, 10%, 20% i 30%, a następnie po wysuszeniu poddany karbonizacji w atmosferze beztlenowej w temperaturze 800°C. Tak otrzymane sorbenty, w których powierzchnia haloizytu została pokryta skarbonizowaną sacharozą nazwano kompozytami węglowo-haloizytowymi i oznaczono odpowiednio jako 5C/H, 10C/H, 20C/H i 30C/H. Należy podkreślić, że niniejsza metodyka otrzymywania kompozytów węglowo-haloizytowych została opatentowana, a Doktorantka jest współautorką dwóch patentów dotyczących tego zagadnienia.

Punkt 7 recenzowanej rozprawy dotyczy charakterystyki fizykochemicznych właściwości badanych sorbentów. Parametry struktury porowatej haloizytu i kompozytów węglowo-

haloizytowych wyznaczone zostały w oparciu o izotermy niskotemperaturowej adsorpcji azotu. Wyniki badań wskazują, że nanoszenie warstwy węglowej na powierzchnię haloizytu skutkuje zmniejszeniem powierzchni właściwej, przy czym zarówno nośnik mineralny jak i uzyskane kompozyty są sorbentami mezoporowatymi. Badania powierzchni sorbentów z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), wykonane dla haloizytu i kompozytu 30C/H wykazały, że materiał węglowy występuje na powierzchni haloizytu w postaci skupisk o nieregularnym płatkowatym kształcie. Oznaczona zawartość węgla w sorbencie 30C/H wynosiła 6% (analiza EDS). Wyniki dyfraktometrii rentgenowskiej (XRD) potwierdziły obecność krystalitów karbonizatu. Analiza porównawcza widm wykonanych z wykorzystaniem spektroskopii w podczerwieni FT-IR potwierdziła zmianę powierzchni haloizytu na skutek procesu karbonizacji zaadsorbowanej sacharozy i wskazała na oddziaływanie między karbonizatem, a powierzchnią nośnika mineralnego. Na chemiczny charakter tych oddziaływań wskazały wyniki analiz XPS. Analiza elementarna wykazała, że zawartość węgla całkowitego w badanych próbkach wynosiła odpowiednio: 5C/H - 2,2%, 10C/H - 2,9%, 20C/H - 4,6% i 30C/H - 6,7% (porównywalnie do wyniku z analizy EDS).

W celu określenia chemicznego charakteru powierzchni kompozytów węglowo-haloizytowych Doktorantka wykorzystowała analizę zawartości tlenowych grup funkcyjnych metodą Boehm'a oraz inwersyjną chromatografię gazową. Badania wykonane pierwszą z metod, przeprowadzone tylko dla próbki 30C/H wykazały obecność grup karboksylowych, karbonylowych, fenolowych i laktonowych wskazujących na kwasowy charakter powierzchni. Doktorantka wykazała również, że punkt zerowego ładunku pH_{PZC} dla próbki 30C/H wynosił 6,56.

Badanie właściwości kwasowo-zasadowych haloizytu i otrzymanych kompozytów z wykorzystaniem inwersyjnej chromatografii gazowej przy użyciu adsorbatów niepolarnych takich jak heksan, heptan, oktan i nonan oraz polarnych acetonitryl i aceton wykazały, że powierzchnia haloizytu ma charakter zasadowy, a adsorbenty węglowo-haloizytowe charakter kwasowy (tabela 7.5). Wyniki te były zgodne z otrzymanymi dla próbki 30C/H uzyskanymi metodą Boehm'a. Dlatego też trudno zrozumieć dlaczego Doktorantka na str.65 napisała o zasadowym charakterze adsorbentów węglowo-haloizytowych.

Podsumowując wyniki badań przedstawione w punkcie 7 należy stwierdzić, że wykonane wszechstronne badania fizykochemicznych właściwości badanych sorbentów wskazują na znajomość i dobre opanowanie przez Doktorantkę nowoczesnych metod badawczych. W ocenie recenzenta zabrakło jednak wnikliwej analizy uzyskanych wyników w kontekście przydatności badanych kompozytów węglowo-haloizytowych jako sorbentów.

W punkcie 8 rozprawy Doktorantka przedstawiła charakterystykę adsorbatów wybranych do badań, w tym ich form specyjalnych w zależności od pH roztworu oraz mapy potencjałów elektrostatycznych. Niestety, również i w tym przypadku, zabrakło analizy właściwości fizykochemicznych adsorbatów w kontekście sorpcji na sorbentach węglowo-haloizytowych. Wymaga to uzupełnienia na etapie obrony pracy doktorskiej. Jednocześnie, zdaniem recenzenta, informacje podane w punkcie 8 są uzupełnieniem informacji przedstawionych w punkcie 1 rozdziału II „Część Literaturowa”. Połączenie tych punktów pozwoliłoby na kompleksową charakterystykę badanych adsorbatów, a jednocześnie zapobiegło powtarzaniu niektórych informacji. Należy również zwrócić uwagę na rozbieżności dotyczące wartości podanych w tabeli 1.3 i w tabeli 8.1 np. odnoszących się do masy molowej czy też rozpuszczalności, co wymaga wyjaśnienia.

W punkcie 9 pracy Doktorantka przedstawiła ogólne informacje odnoszące się do podstaw teoretycznych procesu sorpcji podając równania kinetyczne oraz równania izoterm sorpcji

Freundlich i Langmuira. Nie jest zrozumiałe na jakiej podstawie Autorka rozprawy napisała w podpunkcie 9.2 na str.70, że wykonane zostały pomiary adsorpcji i że „wyniki wykazały całkowity brak korelacji danych doświadczalnych w przypadku modeli Temkina, Dubinina-Raduszkiewicza i Sipsa”. Niestety w podpunkcie 9.2 nie zostały przedstawione żadne wyniki, które by to potwierdziły.

Punkt 10 i 11 pracy to jej zasadnicza część prezentująca wyniki badań sorpcji diklofenaku, ketoprofenu, naproksenu i paracetamolu na sorbencie węglowo-haloizytowym. W punkcie 10 Doktorantka przedstawiła metodykę badań sorpcji wybranych adsorbatów na kompozytach węglowo-haloizytowych w warunkach statycznych, przeanalizowała wpływ pH roztworu na wyniki sorpcji poszczególnych adsorbatów, kinetykę sorpcji oraz parametry termodynamiczne analizowanego procesu. Z informacji podanych w podpunkcie 10.1 wynika, że sorpcja statyczna realizowana była z roztworów wodnych poszczególnych adsorbatów o stężeniu 50 mg/dm³, co pozostaje w sprzeczności z wartościami rozpuszczalności poszczególnych substancji podanymi w tabeli 1.3 oraz 8.1 i wymaga wyjaśnienia. Stężenia poszczególnych adsorbatów w roztworze przed i po adsorpcji oznaczane były metodą spektrofotometryczną (przy długości fali 260,5 nm dla ketoprofenu, 245,5 nm dla diklofenaku, 230,5 nm dla naproksenu i 243 nm dla paracetamolu)

Przedstawione na rys. 10.1 wyniki skuteczności usuwania poszczególnych substancji, jak można wnioskować podane w przeliczeniu na masę, wskazują, że wraz ze wzrostem zawartości materiału węglowego w kompozytach węglowo-haloizytowych zwiększa się skuteczność usuwania poszczególnych farmaceutyków z roztworów. Doktorantka wykazała, że skuteczność usuwania tych samych substancji z wykorzystaniem haloizytu nie przekracza 30% początkowej zawartości podczas gdy przy użyciu kompozytu 30C/H wynosi od 72% dla diklofenaku, 85% dla naproksenu, 90% dla ketoprofenu po 93% dla paracetamolu. Zdaniem recenzenta, w przypadku różnych porównanie skuteczności ich usuwania z roztworu byłoby właściwsze, gdyby było podane w przeliczeniu na liczbę moli usuwanej substancji. Zabrakło również analizy uzyskanych wyników sorpcji w kontekście przedstawionych wcześniej właściwości fizykochemicznych adsorbatów, w tym wielkości cząsteczek, rozkładu ładunku jak i rozpuszczalności. Takie spojrzenie na wyniki badań może być zaprezentowane na etapie obrony pracy doktorskiej.

W oparciu o uzyskane wyniki Doktorantka wybrała do dalszych badań kompozyt oznaczony jako 30C/H o największej zawartości matrycy węglowej, charakteryzujący się najlepszymi właściwościami sorpcyjnymi w stosunku do badanych farmaceutyków.

Istotnym parametrem wpływającym na wielkość sorpcji jest odczyn roztworu, z którego prowadzona jest sorpcja. Wpływ środowiska reakcji jest szczególnie istotny w przypadku sorpcji wybranych farmaceutyków ponieważ w zależności od pH roztworu występują one w formie zdysocjowanej lub niezdysojowanej. Z tego też względu Autorka rozprawy wykonała badania wpływu pH roztworu na skuteczność usuwania diklofenaku, ketoprofenu, naproksenu i paracetamolu z roztworu wodnego. Uzyskane wyniki wskazują, że w przypadku trzech pierwszych adsorbatów odczyn roztworu nie ma większego wpływu na wielkość sorpcji, natomiast zmiana pH roztworu ma istotny wpływ na skuteczność usuwania paracetamolu. Niestety, również i w tym przypadku, Doktorantka ograniczyła się jedynie do podania wyników bez ich analizy, a częściowe wyjaśnienie zaobserwowanych zależności zostały zamieszczone w „Podsumowaniu” pkt.12. Zdaniem recenzenta na etapie obrony pracy doktorskiej wskazane byłoby wyjaśnienie z czego wynikają tak znaczące różnice w wielkości sorpcji paracetamolu w zależności od pH skoro, jak podano w pracy, paracetamol występuje w formie niezdysojowanej w całym zakresie pH.

W dalszej części pracy przedstawione zostały wyniki dotyczące kinetyki sorpcji. Autorka rozprawy w oparciu o uzyskane wartości stałych szybkości reakcji pseudo-pierwszego i pseudo-drugiego rzędu oraz wartości współczynników korelacji R^2 wykazała, że adsorpcja badanych farmaceutyków jest zgodna z modelem kinetycznym reakcji pseudo-drugiego rzędu. Do wyjaśnienia mechanizmu sorpcji Doktorantka wykorzystowała model dyfuzji Webera-Morrisa. Z przebiegu krzywych przedstawionych na rys. 10.5-10.8 wynika, że żadna z krzywych nie przechodzi przez początek układu współrzędnych, co wskazuje na złożony mechanizm sorpcji oraz, że dyfuzja wewnątrzcząstkowa nie jest jedynym etapem limitującym proces adsorpcji.

W podpunkcie 10.4 przedstawione zostały izotermy sorpcji badanych farmaceutyków na sorbencie 30C/H w temperaturze 298K, 303K oraz 313K. Do opisu i interpretacji uzyskanych izoterm Doktorantka zastosowała dwa najczęściej wykorzystywane modele tj. równanie Freundlicha oraz równanie Langmuira dla sorpcji jedno- i wielocentrowej. Przedstawione wyniki obliczeń wskazują, że najlepsze odwzorowanie punktów eksperymentalnych, niezależnie od rodzaju adsorbentu uzyskano dla izoterm sorpcji opisanych równaniem Langmuira dla modelu sorpcji wielocentrowej. Doktorantka wykazała również, że dla wszystkich adsorbatów stała równowagi adsorpcji K maleje wraz ze wzrostem temperatury, co wskazuje, że adsorpcja badanych farmaceutyków jest procesem egzotermicznym. Wyznaczone wartości entalpii i entropii adsorpcji świadczą o samorzutności tego procesu. Podobnie jak w przypadku wcześniejszych wyników również i w odniesieniu do tych ostatnich Doktorantka ograniczyła się do ich przedstawienia, ale zabrakło dyskusji i poszukiwania zależności pomiędzy fizykochemicznymi właściwościami adsorbentów oraz adsorbatów, a wynikami sorpcji. Może to być z powodzeniem uzupełnione na etapie obrony pracy doktorskiej.

W punkcie 11 rozprawy doktorskiej zamieszczone zostały wyniki pomiarów sorpcji wybranych do badań farmaceutyków na kompozycie węglowo-haloizytowym 30C/H uzyskane metodą inwersyjnej chromatografii cieczowej. W tej części pracy znalazły się zarówno podstawy teoretyczne inwersyjnej chromatografii cieczowej, opis metody podziału piku chromatograficznego wykorzystanej do wyliczania wielkości sorpcji, opis aparatury, metodyka prowadzenia badań (sorpcję prowadzono w temperaturze 298K, 303K i 313K), wyniki pomiarów i wyniki obliczeń: stałej równowagi sorpcji, entalpii i entropii sorpcji oraz liczby centów aktywnych biorących udział w sorpcji dla każdego z badanych adsorbatów. Stężenie adsorbatów oznaczano z wykorzystaniem detektora UV-VIS z matrycą fotodiodową

Opis sposobu przeprowadzenia pomiarów podany w podpunkcie 11.3 jest mało czytelny. Na początku podano, że pomiary adsorpcji prowadzono przy masie adsorbentu wynoszącej 0,5g i stężeniu adsorbatów 25-75 mg/dm³, co podobnie jak poprzednio pozostaje w sprzeczności z rozpuszczalnością części badanych farmaceutyków. Następnie podano kolejny opis, gdzie adsorpcję prowadzono przy masie adsorbentu wynoszącej 1g i stężeniu adsorbatów 5-60 mg/dm³. Potrzebne jest wyjaśnienie jak należy rozumieć podaną metodykę.

Na rys. od 11.4 do 11.7 i w tabelach 11.2-11.5 podane zostały izotermy sorpcji diklofenaku, ketoprofenu, naproksenu i paracetamolu na sorbencie 30C/H wraz z dopasowaniem danych doświadczalnych do modeli sorpcji opisanych zmodyfikowanymi równaniami Langmuira dla sorpcji jedno- i „n” centrowej oraz równaniem Freundlich, jak i wyliczonymi współczynnikami „n” oraz stałymi równowagi adsorpcji. Z przebiegu izoterm sorpcji oraz ich dopasowania do założonych modeli jednoznacznie wynika, że dane doświadczalne sorpcji na sorbencie 30C/H dla wszystkich adsorbatów najlepiej korelują z modelem sorpcji opisany równaniem Langmuira dla adsorpcji na „n” centrach aktywnych. Natomiast z danych podanych w tabelach 11.2-11.5 wynika, że najlepsze dopasowanie uzyskano dla modelu adsorpcji Freundlicha. Na etapie obrony pracy doktorskiej konieczne jest wyjaśnienie tych rozbieżności. Istotne jest

również wyjaśnienie z czego wynikają różnice w wyznaczonej pojemności sorpcyjnej oraz wartościach stałych równowagi adsorpcji tych samych adsorbatów na tym samym sorbencie uzyskane w oparciu o wyniki sorpcji statycznej i wielkości adsorpcji wyznaczone z wykorzystaniem inwersyjnej chromatografii cieczowej. Wyjaśnienie tych kwestii jest bardzo ważne z uwagi na użyteczną wartość wyników recenzowanej rozprawy. Praktyczne zastosowanie proponowanego kompozytu węglowo-haloizytowego jako sorbentu wymaga znajomości pojemności sorpcyjnej i stałej równowagi adsorpcji ponieważ parametry te są niezbędne do modelowania równowagi, kinetyki i dynamiki sorpcji oraz do powiększania skali i optymalizacji procesu.

Część badawczą recenzowanej rozprawy kończy „Podsumowanie”, w którym w punktach podano najważniejsze wyniki i informacje zamieszczone w poszczególnych punktach niniejszej pracy. Biorąc pod uwagę ogromny materiał doświadczalny zebrany w ramach niniejszej rozprawy oraz uzyskane wyniki obliczeń zdecydowanie korzystniejsze byłoby kompleksowe omówienie wyników zakończone wnioskami, ze wskazaniem zależności pomiędzy budową i właściwościami fizykochemicznymi farmaceutyków wybranych do badań, a wielkością i mechanizmem sorpcji na kompozycie węglowo-haloizytowym. Wskazane byłoby również porównanie skuteczności usuwania analizowanych farmaceutyków na sorbencie węglowo-haloizytowym w odniesieniu do innych sorbentów.

Pracę doktorską kończy punkt 13 „Literatura” obejmująca 223 pozycje oraz punkt 14 „Streszczenie i punkt 15 „Abstract”

Uwagi krytyczne

Wnikliwa lektura recenzowanej rozprawy prowadzi do kilku zasadniczych spostrzeżeń i uwag. Uwagi merytoryczne zostały przedstawione powyżej, natomiast pozostałe odnoszą się głównie do strony redakcyjnej, a jako przykłady można podać:

- liczne błędy stylistyczne i interpunkcyjne,
- wartości temperatury podawane są w różnych jednostkach tj. zarówno w °C jak i w K,
- nie wyjaśniono znaczenia symbolu „HL” na rysunkach 7.5 i 7.6,
- na str. 59 nieprawidłowy jest tytuł „Wyniki analizy Boehm`a”,
- tytuł tabeli 7.4 brzmi „Grupy funkcyjne obecne na badanych materiałach” natomiast w tabeli podane zostały wyniki tylko dla sorbentu o symbolu 30C/H,
- w tabeli 7.5 podane są symbole K_A i K_B a w tekście jest K_a i K_b ,
- tytuł tabeli 8.1 brzmi „Struktura chemiczna i wybrane właściwości adsorbatów”, a w tabeli nie ma informacji na temat struktury chemicznej adsorbatów,
- nie wyjaśniono znaczenia symbolu „HW” na rys. 10.9-10.12,
- w analizie wyników sorpcji w zależności od temperatury przedstawionych na stronie 83, 85, 87 i 89 w nawiasach podano tylko wartość „298K” zamiast odpowiednio 298K, 303K i 313K,
- w wykazie literatury w pozycji 6 brakuje nazwy czasopisma.

Końcowa ocena rozprawy doktorskiej

Recenzowana rozprawa doktorska dotyczy bardzo ważnego zagadnienia jakim jest zagrożenie dla środowiska wynikające z obecności farmaceutyków wprowadzanych wraz ze ściekami do wód i do gleby. Wśród licznych metod stosowanych do usuwania zanieczyszczeń z wód i

ścieków istotne znaczenie ma sorpcja w szczególności z wykorzystaniem węgla aktywnych jako uniwersalnych, nieselektywnych sorbentów. Zdecydowanie mniej jest danych na temat sorpcji farmaceutyków na sorbentach mineralnych i mineralno-węglowych. W tym kontekście podjęte w recenzowanej rozprawie badania dotyczące zależności pomiędzy właściwościami fizykochemicznymi kompozytów węglowo-haloizytowych oraz sorbowanych leków a wielkością sorpcji są aktualne i ważne zarówno pod względem naukowym jak i aplikacyjnym.

Pomimo uwag krytycznych przedstawionych powyżej, które należy raczej traktować jako głos w dyskusji, uważam, że recenzowana praca wnosi istotne nowe wartości naukowe i użyteczne. Do najważniejszych osiągnięć Doktorantki zaliczam:

- opracowanie preparatyki sorbentów węglowo-haloizytowych z wykorzystaniem sacharozy jako prekursora warstwy węglowej
- przeprowadzenie gruntownej i wszechstronnej analizy fizykochemicznych właściwości otrzymanych sorbentów węglowo-haloizytowych z wykorzystaniem nowoczesnych metod badawczych,
- wykazanie, że sorpcję farmaceutyków takich jak: ketofrofen, naproksen, diklofenak oraz paracetamol na sorbencie węglowo-haloizytowym można opisać zmodyfikowanym równaniem Langmuira dla sorpcji wielocentrowej,
- wykazanie możliwości wykorzystania inwersyjnej chromatografii cieczowej do badania mechanizmu sorpcji wybranych adsorbatów na sorbencie węglowo-haloizytowym.

Biorąc pod uwagę złożoność oraz zakres wykonanych prac należy docenić pracowitość i zaangażowanie Doktorantki w realizację badań. Stosowanie licznych metod badawczych i procedur analitycznych świadczy o dobrym przygotowaniu do realizacji badań. Doktorantka wykazała się znajomością literatury dotyczącej tematyki pracy. Uwagi krytyczne przedstawione w pracy dotyczą poprawności i prawidłowości prezentacji wyników i nie zmienia to faktu, że badania zostały przeprowadzone samodzielnie, prawidłowo i rzetelnie. Należy podkreślić, że Doktorantka jest współautorem kilku publikacji i dwóch patentów, co świadczy o dojrzałości naukowej.

Wniosek końcowy

W podsumowaniu niniejszej recenzji stwierdzam, że treść rozprawy jest zgodna z tytułem, a cel pracy został zrealizowany. Podjęta w rozprawie tematyka badań dotycząca wykorzystania sorbentów węglowo-haloizytowych do usuwania farmaceutyków z roztworów wodnych wpisuje się w aktualny nurt badań ograniczania emisji i rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń w środowisku gruntowo-wodnym. Pomimo uwag krytycznych przedstawione wyniki badań mają znaczenie naukowe i użyteczne. Doktorantka wykazała się umiejętnością samodzielnego prowadzenia badań i znajomością nowoczesnych metod badawczych. W mojej opinii, rozprawa doktorska autorstwa Pani mgr inż. Niny Kingi Rędzi pt. „Synteza i zastosowanie kompozytów węglowo-haloizytowych do adsorpcji paracetamolu i wybranych niesteroidowych leków przeciwwzpalnych z wody” odpowiada wymogom stawianym pracom doktorskim zgodnie z Ustawą z dnia 14.03.2003r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki art.20 ust. 5a pkt 2 wg Dz. U. Nr 65, poz. 595, wraz z późniejszymi zmianami, oraz ustawie z dnia 20 lipca 2018 r. , oraz ustawy z dnia 3 lipca 2018 r Przepisy wprowadzające ustawę – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce art. 179. 1. (Dz.U.2018, poz. 1669 z póź.zm.) i wnoszę do Rady Naukowej Instytutu Chemii Uniwersytetu Jana Kochanowskiego w Kielcach o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie jej do publicznej obrony.

