



**Dr hab. inż. Marek Szczerba**

Tel: 12 3705232

e-mail: m.szczerba@ingpan.krakow.pl

Kraków, 15 stycznia 2023

## **RECENZJA**

Rozprawy doktorskiej mgr inż. **Magdaleny Andrunik** pt.:

### **Sorpcja pestycydów na zeolitach i kompozytach zeolitowych modyfikowanych surfaktantami kationowymi i niejonowymi**

Podstawą wykonania recenzji jest decyzja Rady Dyscypliny Naukowej Nauki o Ziemi i Środowisku Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie z dnia 23 października 2023 r. Rozprawa doktorska ma formę zbioru trzech publikacji, poprzedzonych stosownym wprowadzeniem, będącym równocześnie podsumowaniem przedstawionych publikacji. Wszystkie czasopisma, w których ukazały się wymienione artykuły, posiadają wysokie lub bardzo wysokie wskaźniki Impact Factor: od 3,4 do 9,136. Nie mam zastrzeżeń co do ilości przedstawionych w dysertacji prac jak i spójności ich tematyki. Uzupełnieniem dysertacji są oświadczenia wskazujące, że udział Doktorantki w kolejnych pracach wynosi od 70% do 75%. We wszystkich tych pracach Doktorantka jest pierwszym oraz korespondencyjnym autorem. Publikacja artykułów naukowych w tak renomowanych czasopismach jest bardzo dużym osiągnięciem i potwierdzeniem wysokich kompetencji Doktorantki.

Głównym celem zrealizowanej rozprawy doktorskiej było badanie mechanizmów sorpcji szeregu pestycydów na modyfikowanych i niemodyfikowanych zeolitach. W trakcie prac naukowych wykorzystano imponującą ilość metod badawczych. Pozwoliły one bardzo kompleksowo określić właściwości wyjściowych adsorbentów jak również od wielu stron zbadać mechanizmy sorpcji wybranych pestycydów. Na podkreślenie zasługuje ilość badanych adsorbentów, spektrum testowanych pestycydów oraz sumaryczna ilość przeprowadzonych eksperymentów. Doktorantka ponadto napisała i opublikowała obszerną pracę będącą krytycznym przeglądem literatury.

W kolejnych rozdziałach przedstawię główne wyniki publikacji stanowiących części rozprawy wraz z pytaniami, co do których proszę o ustosunkowanie się Doktorantki.

### **Praca 1 – Andrunik i Bajda (2021), Materials, 14, 1-38.**

Praca ta jest obszernym przeglądem literatury (167 pozycji) dotyczącym tematyki usuwania pestycydów z wody poprzez ich adsorpcję na zeolitach i mezoporowatych materiałach krzemionkowych. Autorzy przedstawili główne grupy pestycydów, metody wykorzystywane przy ich remediacji, a następnie dwa opisywane w pracy typy adsorbentów. Kolejną część pracy stanowi skrupulatne zestawienie opublikowanych wyników badań z podziałem na poszczególne adsorbenty jak i pestycydy. Zestawienia wsparte są wykresami efektywności usuwania pestycydów przez te dwa typy materiałów. Porównanie wyników badań różnych laboratoriów było dość trudnym zadaniem z uwagi na różne warunki przeprowadzanych eksperymentów. Wszystkie te dane zostały zestawione w obszernej tabeli w suplemencie pracy i pozwalają w łatwy sposób porównywać wyniki wszystkich do tego czasu opublikowanych artykułów. Praca zakończona jest rozdziałami dotyczącymi regeneracji oraz modeli izoterm adsorpcji i kinetyki reakcji.

Zestawienie wyników tak wielu prac i próba ich porównania było niewątpliwie dość wymagającą i żmudną pracą, z którą Doktorantka poradziła sobie bardzo dobrze.

Jest to praca przeglądowa, bez udziału badań własnych, w związku z tym mam tylko jedno dość ogólne pytanie:

- Rozdział o regeneracji zeolitów jest dość krótki i opisuje tylko dwie prace. Czy do usuwania pestycydów zaadsorbowanych na zeolitach używa się np. roztworów soli, zmiennego pH, bądź jeszcze innych metod?

### **Praca 2 – Andrunik i in. (2023), Separation and Purification Technology, 309, 123106.**

W tej pracy opisano sześć typów zeolitów uzyskiwanych z popiołów lotnych, trzy typy modyfikacji każdego z nich oraz adsorpcję czterech różnych cząsteczek pestycydów. Daje to razem imponującą ilość przeprowadzonych eksperymentów sorpcji. Do analizy adsorbentów wykorzystane zostało bardzo wiele metod badawczych takich jak: dyfrakcja rentgenowska (XRD), spektroskopia w podczerwieni (FTIR), pomiary porowatości za pomocą adsorpcji azotu (BET), metoda termogravimetryczna (TG/DTG) i analiza termiczna różnicowa (DTA) sprzężone ze spektrometrią mas (QMS), oraz skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM).

Badania przeprowadzone w tej pracy zostały bardzo dobrze zaplanowane i przeprowadzone. Wskazują one, że materiał nie zmienia swojej struktury w wyniku przeprowadzonej sorpcji, a także jak zastosowanie modyfikacji wpływa na sorpcję różnych pestycydów: dwóch anionowych i dwóch o ładunku neutralnym. Na podkreślenie zasługuje krytyczna i przemyślana analiza uzyskiwanych wyników. Praca ta pogłębia wiedzę na temat adsorbentów na bazie popiołów lotnych i ich potencjalnego wykorzystania w oczyszczaniu wody, szczególnie, że eksperymenty sorpcji zostały przeprowadzone dla koncentracji pestycydów podobnych do tych panujących w środowisku.

W stosunku do wyników przedstawionych w tej pracy mam następujące pytania:

- Dyfraktogramy zeolitu opisywanego jako X-UP wskazują na obecność dodatkowo fazy zeolitu-A, ponieważ pojawiają się te same refleksy jak w próbkach A-FA, A-UP i A-C (Fig. SM1). Natomiast dla zeolitu X-FA szereg refleksów opisywanych np. w książce dla zeolitu-X: „Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites” (M.M.J. Treacy and J.B. Higgins eds.) (2001), nie występuje. Tak wyraźnych różnic nie ma w przypadku próbek zeolitu-A. Jak wytłumaczyć te różnice? Czy materiał opisywany jako

X-FA może nie być zeolitem-X, czy może ma bardzo nietypowe podstawienia powodujące zanik pewnych refleksów?

- Brak wnikania surfaktantów w pory zeolitów wytłumaczony jest w pracy dużymi długościami cząsteczek surfaktantów: 25 i 27 Å. Długość cząsteczki nie zawsze oznacza jednak brak możliwości wniknięcia w pory. Np. indygo mające najdłuższy wymiar 14,8 Å wnika w pory pałygorskitu, o wielkości 6,4 x 3,7 Å, tworząc błękit majański. Czy są inne wyniki wskazujące na brak wnikania surfaktantów w pory zeolitów, szczególnie że zaobserwowano zmniejszenie objętości mikroporów po adsorpcji zarówno HDTMA, jak i TX100?

- Powstanie częściowej dwuwarstwy HDTMA na powierzchni zeolitów wytłumaczone jest wyflukaniem części HDTMA z powierzchni przy ponownej sorpcji TX100. Na podstawie danych literaturowych  $\Delta G$  sorpcji HDTMA na innym zeolicie (klinoptylolicie) to -9.27 kJ/mol dla monomerów i -14.38 kJ/mol dla miceli (Sullivan et al., 1998). Pierwsza wartość daje stałą równowagową 41, a druga 319. Tak więc część monomerów mogła się zdesorbować z powierzchni w warunkach równowagowych i nie musiała wskazywać na tworzenie się dwuwarstwy. Czy są inne wyniki wskazujące powstawanie częściowej dwuwarstwy surfaktantów na powierzchniach zeolitów?

- Ciekawą obserwacją jest mniejsza ilość zaadsorbowanego TX100 na zeolitech UP, w porównaniu do zeolitów FA, które zawierają resztki popiołów lotnych. Czy można więc powiedzieć, że popioły lotne są pewnych przypadkach lepszymi adsorbentami niż zeolity? Z czego może wynikać ten efekt?

- W interpretacji danych TG/DTA usunąłbym interpretację spadku masy związaną z rozkładem kalcytu ponieważ nie występują refleksy tego minerału w dyfraktogramach. Czy może są jakieś inne wyniki wskazujące na obecność nanokrystalicznego kalcytu niewidocznego w XRD?

### **Praca 3 – Andrunik i in. (2023), Heliyon, 9, e20572.**

Praca ta jest znaczącym rozszerzeniem pracy 2 o dodatkowe metody pozwalające na scharakteryzowanie wyjściowych adsorbentów: mikroskopię transmisyjną (TEM), spektroskopię fotoelektronów (XPS) i wyznaczenie punktu zerowego ładunku ( $pH_{pzc}$ ). Eksperymenty adsorpcji zostały również rozszerzone o pomiary w różnym pH, różne wyjściowe koncentracje w roztworze jak i sprawdzono kompetywną adsorpcję wszystkich pestycydów. Ponadto wyznaczono izotermy adsorpcji, zbadano kinetykę oraz przetestowano dwie metody regeneracji adsorbentów.

Ilość przeprowadzonych eksperymentów, ich celowość oraz późniejsza analiza i interpretacja wyników są imponujące. Na uwagę zasługuje interpretacja wyników izoterm, które w wielu przypadkach nie doszły do plateau, ale mimo to pozwoliły na wykazanie różnych mechanizmów adsorpcji w przypadku jonowych i neutralnych pestycydów.

Jest to doskonała praca, więc mam do niej tylko dwa pytania:

- Czy brak widocznych atomów azotu w badaniach XPS w przypadku X-FA-H może wskazywać na absorpcję HDTMA wewnątrz struktury zeolitu? Grubość warstwy poddawanej analizie XPS podawana jest na 3-10 nm dla próbek organicznych, podczas gdy długość cząsteczki HDTMA to poniżej 3 nm.

- Bardzo wartościowy jest rozdział dotyczący regeneracji sorbentów po przeprowadzonej adsorpcji. W przypadku regeneracji termicznej poszczególnych związków podawane są w pracy temperatury dekompozycji, będące znacznie wyższymi dla symazyny i karbendazymu, niż dla 2,4-D i MCPA. Dane literaturowe (np. [commonchemistry.cas.org](http://commonchemistry.cas.org)) wskazują jednakże, że w przypadku dwóch pierwszych związków w tych temperaturach dochodzi zarówno do topnienia jak i dekompozycji, podczas, gdy dla

dwóch ostatnich tylko do topnienia. Czy może być to przyczyna braku możliwości regeneracji termicznej dla 2,4-D i MCPA zaadsorbowanych na X-FA-H i X-C-H?

### **Podsumowanie**

Przedstawione wyniki badań prezentują Doktorantkę jako wysokiej klasy naukowca posiadającego znajomość bardzo szerokiego warsztatu metod badawczych wykorzystanych zarówno do dokładnej charakterystyki badanych próbek, jak i badania i interpretacji adsorpcji na nich szeregu pestycydów. Doktorantka posługuje się biegle wszystkimi wykorzystanymi metodami badawczymi, co pozwala na publikowanie bardzo wartościowych prac, które prezentują wysoki poziom merytoryczny.

Podsumowując stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr inż. Magdaleny Andrunik: „Sorpcja pestycydów na zeolitach i kompozytach zeolitowych modyfikowanych surfaktantami kationowymi i niejonowymi” spełnia wymogi pracy doktorskiej, o których mowa w art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. 2018 r., poz. 1668). Wobec powyższego, wnioskuję o dopuszczenie mgr inż. Magdaleny Andrunik do dalszych etapów przewodu doktorskiego, równocześnie, ze względu na dużą wartość merytoryczną rozprawy, wnioskuję o jej wyróżnienie.

Marek Szczerba

### **Literatura**

Sullivan E.J., Carey J.W., Bowman R.S., 1998, Thermodynamics of Cationic Surfactant Sorption onto Natural Clinoptilolite, *Journal of Colloid and Interface Science*, 206, 369-380.

Treacy M.M.J., Higgins J.B. (eds.), 2001, *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites*, Elsevier, 586 p.