

Recenzja rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Magdaleny Andrunik pt.:
„Sorption pestycydów na zeolitach i kompozytach zeolitowych modyfikowanych surfaktantami kationowymi i niejonowymi”.

Recenzowana rozprawa składa się z cyklu trzech publikacji naukowych:

1. **Andrunik, M., Bajda, T., 2021** Removal of pesticides from waters by adsorption: comparison between synthetic zeolites and mesoporous silica materials: a review; opublikowanej w *Materials* (Multidisciplinary Digital Publishing Institute, IF: 3.4 Q2/Q3)
2. **Andrunik, M., Skalny, M., Bajda, T., 2023** Functionalized adsorbents resulting from the transformation of fly ash: characterization, modification, and adsorption of pesticides; opublikowanej w *Separation and Purification Technology* (Elsevier, IF:8.6 Q1)
3. **Andrunik, M., Skalny, M., Gajewska, M., Marzec, M., Bajda, T., 2023** Comparison of the adsorption efficiency of pesticides on zeolites and zeolite-carbon composites and their regeneration possibilities; opublikowanej w *Heliyon* (Elsevier Sci LTD, IF: 4 Q2)

Jak wynika z powyższego zestawienia, wszystkie z przedłożonych do oceny prac ukazały się w czasopismach recenzowanych o wysokim współczynniku wpływu. Są to publikacje wieloautorskie, a do przedłożonego zbioru dołączone są wszelkie niezbędne oświadczenia potwierdzające wiodącą rolę autorki w powstaniu ww. prac. Ze względu na fakt, iż czasopisma w których ukazały się prace składające się na ocenianą dysertację, zgodnie z decyzją Ministra Edukacji i Nauki nie zostały przypisane do dyscypliny nauk o Ziemi i środowisku, do pracy dołączone jest oświadczenie autorki stanowiące, iż poruszana w pracach tematyka jest zgodna z ww. dyscypliną. Rozprawa dodatkowo zawiera streszczenie (abstrakt) napisane zarówno w języku polskim jak i angielskim, a także (wyłącznie w formie anglojęzycznej): abstrakt graficzny, listę stosowanych symboli i obszerny komentarz autorki do przedłożonego cyklu publikacji.

Recenzowana rozprawa stanowi przemyślane, prawidłowo zaplanowane i przeprowadzone studium nad sorpcją pestycydów na zeolitach i kompozytach węglowo-zeolitowych, a także na zeolitach i kompozytach węglowo-zeolitowych modyfikowanych surfaktantami kationowymi i niejonowymi. Całość pracy napisana jest

dobrym i przejrzystym językiem angielskim. Podział zebranych danych literaturowych i uzyskanych wyników prac eksperymentalnych na poszczególne publikacje jest klarowny. Zarówno dane literaturowe, wyniki prac eksperymentalnych jak i uzyskane na tej podstawie wnioski przedstawione w rozprawie są bardzo wartościowe zarówno dla poznania mechanizmów sorpcji wybranych pestycydów na zeolitach, ale także w kontekście ich potencjalnego wykorzystania dla oczyszczania wód skażonych pestycydami.

Pierwsza z przedstawionych do oceny prac stanowi przegląd literatury na temat oczyszczania wód skażonych pestycydami z zastosowaniem adsorpcji (pestycydów) na syntetycznych zeolitach i mezoporowatych materiałach krzemionkowych. Praca ta stanowi dość obszerne dzieło obejmujące 38 stron tekstu podstawowego wraz z figurami i spisem literatury uzupełnionego o dodatkowe 18 stron figur i zestawień tabelarycznych. Oprócz systematycznego zestawienia dostępnych danych literaturowych autorka podejmuje w niej również próbę krytycznej ich ewaluacji. Pragnę tu podkreślić, iż tego typu zestawienie danych wraz z ich krytyczną ewaluacją stanowi wartość samą w sobie, ponieważ definiuje potencjalne kierunki dalszych badań. Fakt, iż doktorantka postanowiła podzielić się wykonaną w ramach przeprowadzonej kwerendy pracą ze społecznością międzynarodową zasługuje na szczególne uznanie. Najbardziej wartościowym elementem ocenianego przeglądu literaturowego są liczne zestawienia tabelaryczne, wykresy i schematy ilustrujące obecny stan wiedzy w zakresie adsorpcji pestycydów na zeolitach i mezoporowatych materiałach krzemionkowych. Niestety znaczna część ocenianej pracy ma charakter opisowy co utrudnia jej czytanie. Powoduje to również, iż elementy krytycznej syntezy zawarte w pracy nieco giną w szumie informacyjnym. Także część istotnych informacji przedstawione jest w sposób niekompletny jak np. brak skali dla figur S1 i S2 utrudniający czytelnikom nieobeznającym z przedmiotem pracy zrozumienie struktur zeolitów i materiałów krzemionkowych. Szkoda, że autorka zdecydowała się opublikować wyniki przeprowadzonej kwerendy bibliotecznej w czasopiśmie należącym do MDPI, a nie w jednym z bardziej renomowanych czasopism, w którym potencjalnie byłaby szansa na dopracowanie manuskryptu.

W kolejnych dwu przedstawionych do oceny pracach doktorantka przedstawia wyniki przeprowadzonych badań w zakresie adsorpcji wybranych 4 pestycydów (kwasu 2,4-dichlorofenoksyoctowego (2,4-D), 2-metylokwasu 4-chlorofenoksyoctowego (MCPA), karbendazymu i symazyny) na zeolitach typu X i A i

na kompozytach zeolitowo-węglowych uzyskanych na drodze syntezy z popiołów lotnych, a także adsorpcji ww. pestycydów na zeolitach i kompozytach modyfikowanych przy pomocy surfaktantów: kationowego (bromku heksadecylotrimetyloamoniowego) i niejonowego (Tritonu X-100). Na drodze 3 metod syntezy i 3 metod modyfikacji autorka uzyskała 24 adsorbenty, które następnie w celu określenia ich składu fazowego i właściwości zostały poddane badaniom z wykorzystaniem szeregu metod analizy instrumentalnej (XRD, FTIR, TG/DTA, SEM, HPLC, ICP OES, elemental CHNS analysis, N₂ - adsorption). Dla wszystkich 24 adsorbentów doktorantka przeprowadziła badania wstępne w celu określenia ich zdolności do adsorpcji wybranych pestycydów. W oparciu o wyniki ww. wstępnych badań Pani mgr. inż. Andrunik prawidłowo wytypowała dwa adsorbenty, które zostały dodatkowo scharakteryzowane z zastosowaniem TEM, XPS, miareczkowania potencjometrycznego, TG/DTA, a także posłużyły do dalszych bardziej szczegółowych badań nad adsorpcją pestycydów (jej kinetyką, zależnością od pH roztworu i od jego wyjściowej koncentracji, a także nad selektywnością adsorpcji). Dla wybranych materiałów doktorantka przeprowadziła także badania nad potencjalną regeneracją użytych adsorbentów. Poruszone w ocenianych pracach problemy badawcze zostały bardzo dobrze zdefiniowane, uzyskane w nich wyniki są przejrzysto zaprezentowane, a wnioski prawidłowo wyciągnięte. Na pochwałę zasługuje przede wszystkim fakt, iż doktorantka w swoich pracach nie ograniczyła się jedynie do syntezy, zgrubnej identyfikacji i sprawdzenia zdolności adsorpcyjnych uzyskanych materiałów, ale także podjęła próbę bardziej szczegółowego określenia ich właściwości, mechanizmów modyfikacji z (użyciem surfaktantów anionowego i niejonowego) i mechanizmów adsorpcji wybranych 4 pestycydów.

Pewien niedosyt może budzić fakt, iż pomimo tego, że autorka miała dostęp i z powodzeniem stosowała szeroki wachlarz metod badawczych, charakterystyka syntezowanych materiałów pozostaje do pewnego stopnia niepełna. Szkoda, że autorka nie wykonała oznaczeń ilościowych składu fazowego uzyskanych materiałów wyjściowych (najlepiej metodą Rietvelda z wzorcem wewnętrznym) pozwalającą dodatkowo na uzyskanie informacji na temat wielkości kryształitów i zawartości materiału rentgenowsko amorficznego. Z pewnością dane takie pozwoliłyby autorce na lepsze porównanie właściwości sorpcyjnych badanych adsorbentów i pełniejszą interpretację mechanizmów ich modyfikacji i adsorpcji. Stosując ilościowy opis

wyników analizy dyfraktometrycznej autorka uniknęłaby również stosowania niefortunnego (choć powszechnie używanego) terminu „krystaliczność”, który w tym kontekście nie ma żadnego sensu fizycznego.

Szkoda również, że doktorantka nie pokusiła się o znalezienie dodatkowego poparcia dla zaproponowanych mechanizmów interakcji pomiędzy badanymi zeolitami, a stosowanymi surfaktantami. Porównanie widm absorpcyjnych w podczerwieni zarejestrowanych dla wyjściowych materiałów (adsorbentów i surfaktantów) z tymi zarejestrowanymi dla adsorbentów po modyfikacji (dla różnych naważek w stos do KBr) potencjalnie mogłoby wesprzeć wnioskowanie w zakresie wiązań pomiędzy badanymi adsorbentami a surfaktantami użytymi do ich modyfikacji.

Podsumowując: recenzowana rozprawa stanowi dojrzałe, interesujące i wartościowe studium nad sorpcją pestycydów na zeolitach i kompozytach węglowo-zeolitowych. Jest to solidne dzieło wykonane na wysokim poziomie, a wspomniane w niniejszej recenzji drobne niedoskonałości w żadnym stopniu nie obniżają jego wartości. Stwierdzam, że recenzowana praca pani mgr inż. **Magdaleny Andrunik** spełnia wymagania dla prac doktorskich, określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018r Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (t.j. Dz. U. z 2021r poz.478 z późn. Zm.) oraz wnioskuję o jej dopuszczenie do dalszych etapów postępowania doktorskiego.

Prof. dr hab. Michał Skiba

