

Lublin, 27.12.2023 r.

dr hab. Katarzyna Szewczuk-Karpisz, prof. IA PAN  
Zakład Fizykochemii Materiałów Porowatych  
Tel. 81 744 50 61 w. 129  
E-mail: k.szewczuk-karpisz@ipan.lublin.pl

## **RECENZJA**

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

opracowana na zlecenie Przewodniczącego Rady Dyscypliny Naukowej  
„Nauki o Ziemi i Środowisku”,  
prof. dr hab. inż. Jacka Matyszkiewicza  
(pismo RDN-NoZiŚ-dz.510-15/2023 z dnia 30 października 2023)

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska została sporządzona w Katedrze Mineralogii, Petrografii i Geochemii na Wydziale Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie pod kierunkiem naukowym Pana prof. dr hab. inż. Tomasza Bajdy. Doktorat został wykonany w ramach projektu POIR.04.04.00-00-14E6/18-00 realizowanego jako część programu TEAM-NET Fundacji na rzecz Nauki Polskiej współfinansowanego przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego.

Popiół lotny jest jednym z odpadów generowanych podczas energetycznego spalania węgla. To lekki, pylisty materiał o bardzo drobnym uziarnieniu, który gromadzi się w dużych ilościach na filtrach i elektrofiltrach. Charakteryzuje się on wysoką niejednorodnością, zawiera głównie tlenki glinu i krzemu. Roczna produkcja popiołu lotnego w Polsce wynosi ok. 4 mln ton, natomiast na świecie może ona osiągać nawet 750 mln ton. Tak duża produkcja tego odpadu sprawia, że jego odpowiednie zagospodarowanie i ponowne wykorzystanie są bardzo istotne. Obecnie popioły lotne są najczęściej deponowane na gruntach ornych

lub składowiskach odpadów, co w przyszłości może stanowić kolejny problem środowiskowy. Popioły są również dodawane do cementu i nawozów, ale ilość, jaka jest w ten sposób zagospodarowywana, jest szacowana jedynie na 16%. Z tego powodu tak bardzo obiecująca jest synteza materiałów zeolitowych na bazie ww. pylistego odpadu. Zeolity są glinokrzemianami o zróżnicowanej strukturze i unikatowych właściwościach sorpcyjnych, katalitycznych i jonowymiennych. Zawierają one w swojej strukturze dużą ilość mikroporów, dzięki czemu pełnią funkcję tzw. „sit molekularnych” stosowanych do filtracji czy rozdzielania różnego rodzaju mieszanin w wielu gałęziach przemysłu. Zeolity są otrzymywane z popiołów lotnych metodą hydrotermalną. Zaletą tej produkcji jest możliwość uzyskania materiałów o wysokiej czystości i optymalnym dla danego zastosowania składzie pierwiastkowym. Synteza materiałów zeolitowych pozwala również na zagospodarowanie popiołów lotnych o dużej zawartości węgla. Powstają one w wyniku zastosowania nowoczesnych technologii w elektrociepłowniach i elektrowniach celem ograniczenia emisji szkodliwych gazów. Ze względu na podwyższoną zawartość węgla nie spełniają one wymogów normowych i nie mogą być stosowane w budownictwie. Wykorzystanie ich do produkcji materiałów zeolitowych wydaje się jedynym sensownym rozwiązaniem. Kompozyty zeolitowo-węglowe otrzymywane z popiołów lotnych o podwyższonej zawartości węgla, dzięki połączeniu korzyści płynących z fazy zeolitej i fazy węglowej, mogą charakteryzować się konkurencyjnymi zdolnościami sorpcyjnymi wobec zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych. Jednakże dokładne poznanie tych materiałów będzie możliwe jedynie po wykonaniu licznych prac eksperymentalnych. Wiele aspektów dotyczących kompozytów zeolitowo-węglowych nie zostało do tej pory opisanych w literaturze.

Biorąc powyższe pod uwagę, Pani mgr inż. Magdalena Andrunik zdecydowała się na zbadanie oraz porównanie właściwości fizykochemicznych i pojemności sorpcyjnej kompozytów zeolitowo-węglowych i zeolitów z popiołów lotnych. Ponadto zbadała wpływ modyfikacji powyższych materiałów, przeprowadzonych przy użyciu surfaktantów kationowych i niejonowych, na ich zdolności do usuwania toksycznych cząsteczek z roztworów wodnych. Spośród powszechnie występujących zanieczyszczeń środowiska Pani mgr inż. wybrała do swoich badań pestycydy. Środki ochrony roślin są stosowane przez rolników celem ochrony upraw przed różnego rodzaju szkodnikami (owadami, grzybami) lub chwastami. Dzięki ich aplikacji możliwe jest pozyskanie dużej ilości plonów o wysokiej jakości. Ochrona zbiorów jest niezwykle ważna w obliczu stale rosnącej populacji światowej oraz idącym za tym coraz większym zapotrzebowaniem na żywność. Niestety stosowane

pestycydy, zwłaszcza te o wysokiej trwałości, mogą pozostawać w środowisku glebowym przez wiele miesięcy i lat. Stamtąd wraz z wodą opadową mogą być wymywane do wód gruntowych i powierzchniowych i tam również wpływać na funkcjonowanie ekosystemów. Ze względu na to, że w większości przypadków pestycydy wykazują toksyczność nie tylko względem gatunków będących przedmiotem zwalczania, stwarzają one poważne zagrożenie dla wód i gleb oraz żyjących w nich organizmów. Problem ten jest dodatkowo potęgowany przez nadmierne i nieumiejętne stosowanie pestycydów przez wielu rolników. W rezultacie związki te są często wykrywane w rzekach, a także w wodach gruntowych będących źródłem wody pitnej. Wykorzystanie odpowiednich sorbentów pozwala na skuteczne usunięcie środków ochrony roślin z różnego rodzaju roztworów wodnych. Dlatego też Pani mgr inż. Magdalena Andrunik podjęła się nie tylko wyjaśnienia mechanizmów sorpcji pestycydów na powierzchni zeolitów i kompozytów zeolitowo-węglowych pozyskanych z materiałów odpadowych, ale również przeprowadziła badania w kierunku zwiększenia efektywności usuwania pestycydów poprzez modyfikację powierzchni tych ciał stałych. Dzięki temu recenzowana rozprawa doktorska idealnie wpisuje się w trendy gospodarki cyrkularnej, a także dostarcza nowej wiedzy na temat sorbentów pestycydów, co ma ogromne znaczenie dla ochrony środowiska oraz rolnictwa. Jak dotąd modyfikacja materiałów zeolitowych z wykorzystaniem surfaktantów, zwłaszcza ta przeprowadzona z użyciem jednocześnie surfaktantu kationowego i niejonowego, nie została dogłębnie zbadana.

Doktorantka wybrała 4 rodzaje pestycydów do prac eksperymentalnych: kwas 2,4-dichlorofenoksyoctowy (2,4-D), kwas 2-metylo-4-chlorofenoksyoctowy (MDPA), N-(1H-benzimidazol-2-ilo)karbaminian metylu (symazynę) i triazyno-2,4-diaminę (karbendazym). 2,4-D i MDPA to herbicydy z grupy fenoksykwasów stosowane celem zwalczania jednorocznych chwastów dwuliściennych w uprawach zbożowych, na pastwiskach czy trawnikach. Stanowią one jedne z najczęściej stosowanych pestycydów w Polsce – ich sprzedaż stanowi nawet 18% całkowitej sprzedaży herbicydów w naszym kraju. Obie pochodne praktycznie nie różnią się pod względem mechanizmu działania, ale MCPA wykazuje nieco lepszą selektywność i mniejszą fitotoksyczność wobec roślin uprawnych. 2,4-D oraz MCPA wykazują dużą ruchliwość w środowisku glebowym, tj. mogą przenikać do głębszych warstw gleby i do wód gruntowych. Symazyna to herbicyd wykorzystywany do zwalczania chwastów zarówno jednorocznych, jak i wieloletnich. Mechanizm jej działania opiera się na hamowaniu procesu fotosyntezy. Ze względu na szczególne niebezpieczeństwo dla środowiska, jakie generuje symazyna, które jest podyktowane jej bardzo długim czasem rozkładu i zaleganiem w glebie i wodach gruntowych, jej użycie zostało zakazane w Unii

Europejskiej. Z kolei karbendazym jest fungicydem systemicznym oraz metabolitem niektórych środków grzybobójczych, np. benomylu czy tiofanatu metylu. Ma on szerokie spektrum działania, dzięki czemu może zapobiegać chorobom grzybiczym w różnych uprawach. Ze względu na długi czas rozkładu, był on wykrywany m.in. w rzekach Austrii, Belgii, Danii, Francji, Hiszpanii i Polski. Reasumując, wszystkie pestycydy wybrane do badań przez Panią mgr inż. Magdalenę Andrunik stanowią poważne zagrożenie dla środowiska naturalnego.

Doktorantka przeprowadziła syntezę szeregu zeolitów i kompozytów zeolitowo-węglowych. Były to: (1) zeolity typu A i Z otrzymane bezpośrednio z popiołów lotnych klasy F, które oznaczyła jako A-FA i X-FA, (2) ultraczyste zeolity z roztworów odpadowych, bogatych w glin i krzem, powstałych w wyniku syntezy A-FA i X-FA, które oznaczyła jako A-UP i X-UP, oraz (3) kompozyty zeolitowo-węglowe, tj. zeolit A-węgiel (A-C) i zeolit X-węgiel (X-C), z popiołu lotnego o dużej zawartości węgla (HCFA). Wszystkie syntezy były przeprowadzone z wykorzystaniem metody hydrotermalnej. Pani mgr inż. wykonała również modyfikację materiałów zeolitowych przy użyciu surfaktantu kationowego – bromku heksadecylotrimetyloamoniowego (HDTMA-Br), niejonowego – t-oktylofenoksy-polietyksolanu (Triton X-100, TX100), oraz dwóch surfaktantów jednocześnie. Wielkość adsorpcji HDTMA-Br na powierzchni materiałów zeolitowych określiła na podstawie analiz zawartości azotu, węgla i wodoru w ciałach stałych przed i po modyfikacji wykorzystując analizator elementarny CHNS. Natomiast wielkość adsorpcji TX100 oznaczyła z wykorzystaniem wysokosprawnej chromatografii ciekowej (HPLC). Trwałość modyfikacji materiałów zeolitowych określiła poprzez pomiar ilości wymywanych surfaktantów z badanych ciał stałych. Charakterystyka adsorbentów obejmowała wyznaczenie: (1) parametrów teksturalnych metodą adsorpcji/desorpcji azotu, (2) zawartości glinu i krzemu przy użyciu spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-OES), (3) zawartości azotu, węgla i wodoru z wykorzystaniem analizatora elementarnego, (4) składu fazowego metodą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD), (5) składu chemicznego przy użyciu rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (XPS), (6) powierzchniowych grup funkcyjnych przy użyciu spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR), oraz (7) gęstości ładunku powierzchniowego metodą miareczkowania potencjometrycznego. Morfologię adsorbentów obserwowano z wykorzystaniem skaningowego (SEM) i transmisyjnego (TEM) mikroskopu elektronowego. Z kolei ich stabilność termiczną zbadano przy wykorzystaniu termograwimetru. Pomiar adsorpcyjny Pani mgr inż. Magdalena Andrunik przeprowadziła dla 24 adsorbentów, wyznaczając kinetykę i izotermy adsorpcji pestycydów na ich

powierzchni. Spośród czynników fizykochemicznych wpływających na proces adsorpcji przebadano pH, czas kontaktu składników układu, stężenie początkowe adsorbentu oraz obecność drugiego adsorbentu w badanym roztworze. Stężenie pestycydów w układach, przed i po procesie adsorpcji, było mierzone z wykorzystaniem HPLC. Wyniki eksperymentalne dopasowano do wybranych modeli teoretycznych, tj. izotermy do modelu Langmuira, Freundlicha, Langmuira-Freundlicha, Helseya i Jovanovica, z kolei dane kinetyczne do równania pseudo I- i pseudo II-rzędu oraz modelu Elovicha. Możliwość ponownego użycia materiałów zeolitowych Doktorantka sprawdziła przeprowadzając ich regenerację metodą chemiczną i termiczną. W pierwszym przypadku czynnikiem desorbującym dla związanych pestycydów był etanol, z kolei w drugim – wysoka temperatura. Desorpcję i ponowną adsorpcję prowadzono w 4 cyklach.

Pani mgr inż. Magdalena Andrunik sformułowała następujące hipotezy badawcze: (1) Mechanizmy modyfikacji są uzależnione od rodzaju adsorbentu oraz rodzaju użytego surfaktantu; (2) Modyfikacja zeolitów i kompozytów zeolito-węglowych surfaktantami kationowymi i niejonowymi przyczynia się do poprawy zdolności adsorbentów do usuwania pestycydów; (3) Modyfikowane i niemodyfikowane kompozyty zeolito-węglowe wykazują wyższą pojemność sorpcyjną wobec pestycydów niż modyfikowane i niemodyfikowane zeolity; (4) Materiały zeolitowe z zaadsorbowanymi pestycydami można skutecznie regenerować, co umożliwi ich powtórne wykorzystanie.

Rezultaty prac eksperymentalnych przeprowadzonych przez Doktorantkę zostały opisane w 2 publikacjach naukowych (P2-P3). Są to obszernie opracowania, w których dokonano szczegółowej analizy i interpretacji wyników. Stwierdzono, że surfaktanty, ze względu na duże rozmiary, wiążą się z powierzchnią ciał stałych i nie mogą penetrować ich porów. Adsorpcja HDTMA jest oparta na wymianie jonowej, a zaadsorbowane cząsteczki są zlokalizowane tak, że ich „głowy” oddziałują bezpośrednio z powierzchnią, a „ogony” są skierowane w głąb roztworu. Zeolity otrzymane na bazie popiołu charakteryzują się większą liczbą miejsc aktywnych niż zeolity ultraczyste ze względu na obecność w nich m.in. nieregularnych fragmentów nieprzereagowanego popiołu i fragmentów szkliwa glinokrzemianowego. Przekłada się to na większą adsorpcję HDTMA na powierzchni A-FA i X-FA. Kompozyty zeolito-węglowe składają się z dobrze zdefiniowanego kryształu zeolitu osadzonego na powierzchni węglowej. Oznacza to, że w przypadku A-C i X-C dodatnio naładowane cząsteczki surfaktantu mogą dodatkowo oddziaływać z grupami funkcyjnymi pochodzącymi z fazy węglowej, np. karboksylowymi, laktonowymi czy karbonylowymi. TX100, którego cząsteczki składają się z łańcucha polietylenowego



i aromatycznej grupy węglowodorowej, wiąże się głównie z powierzchnią adsorbentu poprzez wiązania wodorowe utworzone pomiędzy grupami silanolowymi i atomami tlenu obecnymi w łańcuchu lub poprzez oddziaływania jon-dipol. Niejonowy surfaktant nie może reagować z powierzchnią polarnego zeolitu i jest głównie adsorbowany na powierzchni matrycy węglowej poprzez hydrofobowe „ogony”. W rezultacie kompozyty zeolitowo-węglowe wiążą o wiele większą ilość TX100 niż zeolity. Powyższe obserwacje potwierdziły, że mechanizm modyfikacji materiałów zeolitowych z wykorzystaniem surfaktantów jest ściśle uzależniony od rodzaju modyfikatora oraz rodzaju adsorbentu.

Modyfikacja zeolitów i kompozytów zeolitowo-węglowych surfaktantem kationowym zwiększyła efektywność adsorpcji MCPA i 2,4-D na ich powierzchni. Przyczyniły się do tego elektrostatyczne oddziaływania pomiędzy ujemnie naładowanymi cząsteczkami pestycydów i dodatnimi fragmentami surfaktantu. Modyfikacja surfaktantem niejonowym lub dwoma surfaktantami jednocześnie nie spowodowała wzrostu wielkości adsorpcji tych pestycydów na materiałach zeolitowych. Dla symazyny i karbendazymu, które nie są obdarzone ładunkiem, największą wielkość adsorpcji zanotowano dla niemodyfikowanych kompozytów zeolitowo-węglowych. Modyfikacja tych materiałów prowadziła do znaczącej redukcji wielkości adsorpcji wybranych pestycydów. W przypadku zeolitów, modyfikacja surfaktantem kationowym, niejonowym lub jednocześnie kationowym i niejonowym spowodowała lekki wzrost adsorpcji symazyny i karbendazymu. Jednakże zaobserwowane wielkości adsorpcji pozostawały na znacznie niższym poziomie niż te zanotowane dla niemodyfikowanych kompozytów. Porównanie pojemności adsorpcyjnej badanych ciał stałych z innymi materiałami opisanymi w literaturze wykazało, że ich zdolności sorpcyjne są stosunkowo niskie. Mogło być to podyktowane słabą rozpuszczalnością pestycydów w wodzie i tym samym brakiem możliwości zbadania ich wyższych stężeń. Zwiększenie masy adsorbentu w badanych układach mogłoby również przyczynić się do wzrostu efektywności adsorpcji.

Wartość pH roztworu nie wpływała znacząco na adsorpcję pestycydów, a zeolity z popiołów lotnych i kompozyty zeolitowo-węglowe charakteryzowały się właściwościami buforującymi. Proces adsorpcji zachodził szybko – większość cząsteczek pestycydów adsorbowała się już w ciągu 60 sekund. Pomiary adsorpcyjne w układach zawierających dwa pestycydy jednocześnie wykazały, że wszystkie pestycydy konkurowały ze sobą o miejsca aktywne adsorbentów. Spośród wszystkich badanych adsorbatów, to wielkość adsorpcji symazyny była najniższa w układzie wieloskładnikowym. Wyjątkiem był adsorbent X-C, który wykazywał najlepsze zdolności adsorpcyjne wobec karbendazymu i symazyny. Pozostałe ciała stałe adsorbowały MCPA z najwyższą efektywnością. Wielkość adsorpcji

MCPA była większa w obecności innych pestycydów na powierzchni modyfikowanych i niemodyfikowanych materiałów zeolitowych. Regeneracja zeolitów i kompozytów zeolitowo-węglowych po adsorpcji pestycydów była możliwa. Etanol był skuteczny w regeneracji X-C modyfikowanego surfaktantem kationowym po adsorpcji MCPA i 2,4-D. W obu tych przypadkach regeneracja termiczna nie była możliwa ze względu na rozkład HDTMA w stosunkowo niskich temperaturach, ok. 250°C. Adsorbenty z zaadsorbowaną symazyną lub karbendazymem z powodzeniem zregenerowano metodą chemiczną i termiczną. Najwyższy stopień regeneracji zaobserwowano dla X-FA z zaadsorbowaną symazyną. Wybór metody regeneracji powinien być zatem wybrany przy uwzględnieniu rodzaju adsorbentu i pestycydu. Kompozyty zeolitowo-węglowe zachowywały swoje zdolności sorpcyjne w 4 przeprowadzonych cyklach adsorpcji-desorpcji. Z kolei pojemność adsorpcyjna zeolitów ulegała obniżeniu po 1 cyklu i utrzymywała się na stałym poziomie w każdym kolejnym.

Oprócz przeprowadzenia prac eksperymentalnych oraz szczegółowej dyskusji uzyskanych wyników, Pani mgr inż. Magdalena Andrunik dokonała przeglądu literatury analizując stan wiedzy w zakresie usuwania pestycydów przy użyciu zeolitów syntetycznych i mezoporowatych materiałów krzemionkowych. W pracy P1 opisała i porównała zdolności adsorpcyjne ww. materiałów wobec środków ochrony roślin w roztworach wodnych. Podkreśliła, jak obiecująca jest różnego rodzaju funkcjonalizacja zeolitów. Doktorantka zwróciła również uwagę na odpowiedni dobór modeli izoterm podczas modelowania adsorpcyjnych danych eksperymentalnych. Wnioskowanie o mechanizmach adsorpcji wyłącznie na podstawie dopasowywania danych do modeli kinetycznych, takich jak modele pseudo I- i pseudo II-rzędu, bez wykonania dodatkowych analiz, np. FTIR, SEM, adsorpcji/desorpcji azotu czy TGA/DTA, jest w wielu przypadkach błędne. Obszerność sporządzonego artykułu przeglądowego jest potwierdzeniem, że Pani mgr. inż. jest bardzo dobrze zaznajomiona z literaturą przedmiotu.

Artykuły naukowe zaliczone do rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Magdaleny Andrunik zostały opublikowane w czasopismach z listy JCR, tj. *Materials* (MDPI, 140 pkt. MEiN, IF<sub>2021</sub> 3,75, Q2), *Separation and Purification Technology* (Elsevier, 140 pkt. MEiN, IF<sub>2022</sub> 8,6, Q1) oraz *Heliyon* (Elsevier, 40 pkt., IF<sub>2022</sub> 4,0, Q1). Według listy czasopism Ministra Edukacji i Nauki z dnia 17 lipca 2023 r., periodyki, w których ukazały się powyższe artykuły, nie zostały przypisane do dyscypliny naukowej „Nauki o Ziemi i środowisku”. Jednakże nie budzi wątpliwości to, że tematyka poruszana przez Doktorantkę dotyczy właśnie tej dyscypliny. Sumaryczna liczba punktów ministerialnych prac Pani mgr inż. Magdaleny

Andrunik wynosi 320, natomiast ich sumaryczny współczynnik oddziaływania IF – 16,35. We wszystkich publikacjach Pani mgr inż. jest pierwszym autorem. Publikacja P1 ma 2 autorów, P2 – 3 autorów, natomiast P3 – 5 autorów. Udział Doktorantki w postawianiu wszystkich publikacji był znaczny, nie budzący zastrzeżeń. Został on oszacowany na 70-75%. We wszystkich pracach autorem korespondencyjnym była Pani mgr inż. Jedynie w publikacji P3 funkcję tę dzieliła z Panem promotorem, prof. dr hab. inż. Tomaszem Bajdą.

Recenzowana praca doktorska to starannie przygotowane, przejrzyste, 47-stronnicowe opracowanie w języku angielskim. Na jej początku znajdują się: spis treści, spis publikacji będących przedmiotem rozprawy, oświadczenia współautorów, streszczenie w języku polskim i angielskim, a także abstrakt graficzny. Następnie w części „*Introduction and motivation*” Doktorantka wyjaśnia, dlaczego podjęła się przeprowadzenia prac eksperymentalnych z wykorzystaniem zeolitów i kompozytów zeolitowo-węglowych. Wskazuje także luki w literaturze, które zostaną uzupełnione w wyniku realizacji jej pracy doktorskiej. Pani mgr inż. prawidłowo sformułowała 4 hipotezy badawcze oraz 6 celów szczegółowych dla swoich badań. W części „*Materials and methods*” opisała sposób otrzymywania i modyfikacji adsorbentów, a także metody zastosowane do ich charakterystyki fizykochemicznej i adsorpcyjnej. W kolejnej części dokonuje opisu najważniejszych wyników swoich doświadczeń. Na końcu Doktorantka odnosi się do każdej ze sformułowanych wcześniej hipotez, a także wskazuje kierunki dla przyszłych badań nad zeolitami i kompozytami zeolitowo-węglowymi. Przygotowując rozprawę doktorską, Pani mgr inż. zacytowała 70 odpowiednio dobranych pozycji literaturowych opublikowanych w ostatnich latach.

Sylwetka Pani mgr inż. Magdaleny Andrunik z pewnością zasługuje na pochwałę. Jest ona bardzo aktywnym młodym naukowcem. Według bazy *Scopus*, w dn. 22 grudnia 2023 r., jej dorobek składał się z 9 publikacji naukowych, które zostały zacytowane 137 razy. Indeks Hirscha Doktorantki wynosił 6. Pani mgr inż. brała udział w licznych konferencjach naukowych, głównie międzynarodowych. Wśród nich należy wymienić: *The 8th World Congress on Civil, Structural, and Environmental Engineering, Goldschmidt2023, 12th International Conference on Environmental Pollution and Remediation* oraz *20th International Zeolite Conference IZC-2022*. Publikacje, których współautorem jest Pani mgr inż. Magdalena Andrunik dotyczą nie tylko zeolitów i kompozytów zeolitowo-węglowych, ale także różnych minerałów, np. minerałów ilastych. Świadczy to o szerokich zainteresowaniach naukowych Doktorantki.

Na zakończenie chciałabym zadać Pani mgr inż. Magdalenie Andrunik kilka pytań



dotyczących jej prac eksperymentalnych. Pragnę przy tym podkreślić, że opiniowana rozprawa doktorska ma wysoką wartość merytoryczną. Opisane w niej zagadnienia z pewnością będą pomocne w opracowaniu nowoczesnych technik oczyszczania wód gruntowych i powierzchniowych w niedalekiej przyszłości. Moje uwagi nie mają wpływu na pozytywną ocenę pracy, wynikają wyłącznie z ciekawości naukowej.

1. W rozprawie doktorskiej i publikacjach nie mogłam znaleźć informacji na temat analizy statystycznej wyników. Chciałabym zapytać, ile razy powtarzane były pomiary adsorpcyjne i w jaki sposób wyliczono błąd eksperymentalny.
2. Adsorpcja konkurencyjna była mierzona w roztworze zawierającym 3 pestycydy jednocześnie, tj. MCPA, karbendazm i symazynę. Czym podyktowany był wybór akurat tych 3 pestycydów? Dlaczego w doświadczeniu pominięto 2,4-D i układy dwuskładnikowe? Badania w roztworach zawierających 2 pestycydy mogłyby dostarczyć ciekawych informacji na temat wzajemnych oddziaływań ich cząsteczek.
3. W interpretacji zmian gęstości ładunku powierzchniowego materiałów zeolitowych po modyfikacji surfaktantami Doktorantka użyła stwierdzenia, że za wzrost wartości bezwzględnych ujemnego ładunku powierzchniowego zaobserwowanego po modyfikacji materiałów surfaktantem niejonowym są odpowiedzialne m.in. ładunki ujemne związane z atomami tlenu obecnymi w jego łańcuchu. Warto w tym miejscu doprecyzować, że ujemne fragmenty cząsteczek czy łańcuchów polimerowych mogą indukować to zjawisko wyłącznie gdy nie są one bezpośrednio związane z powierzchnią ciała stałego. Czy zaobserwowano podobne zmiany gęstości ładunku powierzchniowego po modyfikacjach ultraczystych zeolitów?
4. Czy wykonywano pomiary gęstości ładunku powierzchniowego dla zeolitów i kompozytów zeolitowo-węglowych w obecności pestycydów?
5. Wielkości adsorpcji pestycydów zmierzone przez Panią mgr inż. były stosunkowo niskie. Czy podejmowano próby rozpuszczenia pestycydów w alkoholu i pomiaru efektywności adsorpcji ich wyższych stężeń początkowych?
6. Czy kompozyty zeolitowo-węglowe mogłyby być stosowane jako dodatki do gleb celem immobilizacji pestycydów i innych zanieczyszczeń? Jaka jest opinia Doktorantki na ten temat?

### Wniosek końcowy

Rozprawa doktorska Pani mgr inż. Magdaleny Andrunik jest cennym opracowaniem uzupełniającym wiedzę z zakresu adsorbentów stosowanych do usuwania pestycydów z roztworów wodnych. Spełnia ona wymogi określone w Ustawie z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. 2023 r., poz. 742) i stanowi podstawę do nadania stopnia doktora w dyscyplinie „Nauki o Ziemi i Środowisku”. Wnioskuje o dopuszczenie Pani mgr inż. Magdaleny Andrunik do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Ketajma  
Srewnski-Kaypior