



Politechnika
Wroclawska

Politechnika Wroclawska
Wydział Chemiczny

Wybrzeże Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław
tel./fax (071) 320-24-27

Wrocław, 18.09.2017

Prof. dr hab. inż. Kazimiera A. Wilk
e-mail: kazimiera.wilk@pwr.edu.pl
tel. 071 320 28 28, 696 613 668

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Olgi Barbary Kaczerewskiej

pt. *Efektywność hamowania korozji przez funkcjonalizowane dimeryczne sole tetraalkiloamoniove*

Promotor: dr hab. Bogumił Brycki, prof. UAM

WSTĘP

Kationowe związki powierzchniowo czynne stanowią jedną z ważnych klas surfaktantów, która wyróżnia się mnogością indywidualnych połączeń, jak też szerokim wachlarzem zastosowań praktycznych. W ostatnich latach projektowanie i synteza nowych surfaktantów wielofunkcyjnych oraz potrzeba zrozumienia ich zachowania na granicach faz, a w szczególności zależności pomiędzy ich budową a najkorzystniejszymi właściwościami jest przedmiotem badań – dynamicznie rozwijających się w dziedzinie chemii i technologii chemicznej, inżynierii materiałowej i biotechnologii. Badania te opierają się na dążeniu do otrzymania związków specjalistycznych (ang. *fine chemicals*) o określonej charakterystyce fizykochemicznej i zadanych cechach użytkowych. Oczekuje się również, aby procesy wytwarzania surfaktantów były przyjazne dla człowieka i środowiska naturalnego. Wśród wielu znanych i badanych surfaktantów jonowych, funkcjonalizowane czwartorzędowe sole amoniowe typu *gemi* (inaczej surfaktanty bliźniacze lub dimeryczne), zawierające dwa ugrupowania hydrofobowe i dwa hydrofilowe szczepione łącznikiem, często inkrustowanym heteroatomami (-O-, -S-, -NH-), należą do grupy związków kationowych, którymi zainteresowanie wciąż systematycznie wzrasta we wszystkich aspektach naukowych, badawczych i aplikacyjnych.

Tematyka pracy doktorskiej mgr Olgi Barbary Kaczerewskiej, dotycząca prac nad nowymi inhibitorami korozji z grupy wielofunkcyjnych surfaktantów kationowych, bardzo dokładnie wpisuje się w zasygnalizowany obszar badań. Pani mgr Kaczerewska wykonała swoją pracę doktorską pod kierunkiem p. prof. UAM dr hab. Bogumiła Bryckiego. W ramach realizacji dysertacji Autorka

odbyła dwa staże naukowe – w Department of Chemical and Surfactants Technology (Barcelona, Hiszpania) oraz w Corrosion & Protection Centre, School of Materials (Manchester, Wielka Brytania), w których wykonała część eksperymentów.

Zgodnie z literaturą przedmiotu recenzowana praca doktorska ma elementy nowości naukowej. Mgr Kaczerewska jest współautorem 2 artykułów w czasopismach międzynarodowych (Chemosphere (Impact Factor 4.208), J. Mol. Liq. (3.648), rozdziału w Surfactants and Detergents (open access)), 2 prac w czasopismach krajowych i 2 w materiałach konferencyjnych oraz 13 komunikatów zgłoszonych na konferencje krajowe i międzynarodowe.

OPINIA MERYTORYCZNA

Zamysł kompozycyjny rozprawy jest tradycyjny; obejmuje ona 216 stron i jest to praca z zachowaniem właściwej proporcji fragmentu opisującego badania własne w stosunku do całej rozprawy. Biografia obejmuje 283 pozycje światowej literatury, w większości anglojęzycznej. Źródła literaturowe stanowią merytorycznie uzasadnioną dokumentację działań naukowo-badawczych podjętych przez Doktorantkę. W części teoretycznej pracy Autorka w sposób wyczerpujący i kompetentny dokonała opisu zagadnień, związanych z mechanizmami i oceną procesów korozji, a w szczególności traktujących o sposobach zapobiegania tym zniszczeniom – ochrona elektrochemiczna, powłoki ochronne, inhibitory korozji. Duży fragment przeglądu literaturowego traktuje o kationowych surfaktantach typu *gemini* lub *heterogemini*, a w sposób szczegółowy – o ich metodologiach syntetycznych, właściwościach agregacyjnych na powierzchni swobodnej i w roztworze, a także o ich aktywności przeciwdrobnoustrojowej. Interesującym fragmentem jest rozdział o stosowaniu surfaktantów bliźniaczych jako inhibitorów korozji z uwzględnieniem adsorpcji na ciele stałym. Część literaturowa dowodzi dobrej znajomości omawianych zagadnień przez Autorkę. Cel pracy jest sformułowany na stronie 81 rozprawy i obejmuje zarówno syntezę nowych struktur o różnych parametrach hydrofobowo-hydrofilowych wraz z oceną ich efektywności agregacyjnej (tutaj za pomocą wyznaczenia wartości krytycznego stężenia micelizacji (ang. *critical micelle concentration*, cmc)), ocenę oddziaływania wybranych surfaktantów na środowisko, jak i ich kompleksową ewaluację na gruncie eksperymentalnym i teoretycznym w hamowaniu procesu korozji stali nierdzewnej. I stosownie do tak ustawionego wektora naukowego część doświadczalna zawiera opis stosowanej metodyki i procedur badawczych.

W części badań własnych Doktorantka podjęła się dobrze zaplanowanych zadań wieloetapowych, zaawansowanych metodycznie. Poniżej prezentuję szczegółowe kierunki badań, zrealizowane przez mgr Olgę Barbarę Kaczerewską w dysertacji doktorskiej:

- (i) Zaprojektowanie struktur potencjalnych inhibitorów korozji jako kationowych surfaktantów typu *gemini* ze zmiennym łącznikiem: (i) heksametylenowym (dibromki 1,6-heksametyleno-bis(*N*-alkilo-*N,N*-dimetyloamoniowe) (m-6-m) oraz dibromki 1,6-heksametyleno-bis(*N*-alkilo-*N*-hydroksyetylo-*N*-metyloamoniowe) (G6-MOH-m); (ii) 3-oksa-1,5-pentametylenowym (dichlorki 3-oksa-1,5-pentametyleno-bis(*N*-alkilo-*N,N*-dimetyloamoniowe) (m-O-m) oraz dichlorki 3-oksa-1,5-pentametyleno-bis(*N*-alkilo-*N*-hydroksyetylo-*N*-metyloamoniowe) (m-MOH-O-MOH-m)); (iii) 3-azametylo-1,5-pentametylenowym (dibromki 3-azametylo-1,5-pentametyleno-bis(*N*-alkilo-*N,N*-dimetyloamoniowe) (3N-m)), a także (iv) benzenowym (dibromki 1,4-bis[(*N*-alkilo-*N,N*-dimetylometyloamoniowylo]bezenu (QSB2-m)).

Opracowanie optymalnej ścieżki syntetycznej z próbami zaadoptowania filozofii Zielonej Chemii. Wyznaczenie wartości cmc metodą konduktometryczną i spektrofotometryczną wobec pirenu jako sondy.

- (ii) Badania nad biodegradowalnością wyżej wymienionych surfaktantów (metodą oznaczania zawartości fazy gazowej CO₂ nad roztworem (ang. *CO₂ headspace test*)) oraz ocena oddziaływania surfaktantów typu *gemini* na środowisko wodne (na podstawie testu ostrej toksyczności dla *Daphnia magna*).
- (iii) Badania nad efektywnością hamowania korozji; testy 24-godzinne (potencjometria, elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna, skaningowy mikroskop elektronowy i skanujący laserowy mikroskop konfokalny); testy tygodniowe (oznaczanie utraty masy, elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna, oba w/w mikroskopy).
- (iv) Obliczenia kwantowo-chemiczne za pomocą programu WinMopac 2003, w których recenzent całkowicie nie jest ekspertem i nie mógł dokonać ewaluacji. Niemniej jednak doceniam fakt weryfikacji osiągnięć eksperymentalnych na gruncie teoretycznym.

W moim przekonaniu zamysł badań został wykreowany bardzo ambitnie, zaś zrealizowanie założonych planów badawczych uznaję za sukces Doktorantki, świadczący o jej interdyscyplinarnej wiedzy naukowej, pracowitości i rzetelności. Scharakteryzowała ona bowiem w sposób kompetentny i bardzo kompleksowy nową grupę potencjalnych inhibitorów – kationowych surfaktantów wielofunkcyjnych o strukturze typu *gemini* w ujęciu eksperymentalnym i na gruncie teoretycznym. Osiągnięcia Autorki są cenne w świetle nowego wkładu do literatury przedmiotu i godne podkreślenia. Reasumując, są to następujące wyróżniki:

1. Starannie zaprojektowane i zrealizowane syntezy umożliwiły otrzymanie 12 nowych kationowych surfaktantów typu *gemini*, o różnym łączniku (wspomniane wcześniej rodzaje: heksametylenowy, 3-oksa-1,5-pentametylenowy, 3-aza-1,5-pentametylenowy, benzenowy),

ugrupowaniu hydrofobowym (łańcuch dodecyłowy i oktadecylowy) i architekturze przestrzennej (zmiennie otoczenie czwartorzędowego atomu azotu), wszystkie surfaktanty o niskich wartościach cmc i lepszych parametrach środowiskowych niż klasyczne kationowe surfaktanty dimeryczne. Identyfikacja struktur została przeprowadzona zadowalająco w oparciu o metody spektroskopowe (FTIR, ^1H NMR, ^{13}C NMR).

2. Autorka udowodniła, że uzyskane surfaktanty bliźniacze odgrywają znaczącą rolę w hamowaniu procesów korozji stali nierdzewnej (przeważnie o efektywności $> 90\%$). Dodanie tych związków do roztworu kwasu solnego zmniejsza bowiem gęstość prądu korozyjnego i zwiększa wartość oporu metalu na korozję. W oparciu o krzywe polaryzacji Tafela Autorka odnotowała, że badane surfaktanty stanowią mieszane inhibitory katodowo-anodowe, zdolne do spowalniania roztwarzania metalu i wydzielania wodoru. W wyniku kompleksowo przeprowadzonych badań wytypowała produkty o kluczowym znaczeniu w hamowaniu procesów niszczenia stali nierdzewnej. Mechanizm działania badanych amfifilowych struktur *gemi*ni jest wynikiem procesów ich adsorpcji na elektrodowych miejscach stali, prawdopodobnie – jak konkluduje Autorka – poprzez relegowanie cząsteczek wody. Uzyskane dane eksperymentalne z pomiarów EIS umożliwiły Jej ustalić przebieg teoretycznej izotermy Langmuira i wyznaczenie z niej bardzo pożądaných termodynamicznych parametrów adsorpcji na ciele stałym (tj., powierzchni stali nierdzewnej) – wartości stałej równowagi adsorpcji i zmiany swobodnej energii Gibbsa, stanowiących o mechanizmie procesu.

3. Za bardzo interesujący element pracy, nowe doniesienie literaturowe, uważam ocenę topografii badanych powierzchni metalu przed i po zanurzeniu w roztworze kwasu, w obecności i bez wybranych surfaktantów, które okazały się najbardziej efektywne, tj. 12-6-12, G6-MOH-12 i 12-MOH-O-MOH-12, w badaniach kompleksowych procesu hamowania korozji stali nierdzewnej. Wspomniane pomiary Autorka wykonała za pomocą najpierw konfokalnej CLSM, zaś następnie – mikroskopii elektronowej SEM, uzyskując bardzo pożądane rezultaty. Okazało się bowiem, że badane surfaktanty bliźniacze wygładzają wyraźnie powierzchnię stali i hamują jej korozję nie tylko po zanurzeniu w stężonym HCl (3M) na 24 godziny, ale także na 7 dni.

Z obowiązku recenzenta pragnę zwrócić uwagę na pewne niejasności w pracy. Poniżej wykaz moich pytań (*stricte* o charakterze dyskusyjnym), wobec których oczekuję ustosunkowania się przez Doktorantkę w trakcie obrony:

1. Jakie były kryteria doboru metod oznaczania cmc. Dodatek pirenu jako sondy, o stężeniu dość pokaźnym w relacji do mierzonych wartości, w wykazanych warunkach eksperymentalnych może wpływać na dynamikę procesu micelizacji. Metoda

konduktometryczna wskazuje koniec przedziału tworzenia się micel – jest metodą weryfikującą, ale – tu należy podkreślić – umożliwia również wyznaczenie istotnego dla struktur jonowych współczynnika jonizacji miceli. Czy nie byłoby dogodniej zastosować pomiary napięcia powierzchniowego (γ), które oprócz dostarczenia stężenia cmc (początek micelizacji) mogą stanowić weryfikację czystości surfaktantów – w sytuacji braku minimum w izotermie $\gamma = f(-\log c)$? Sugeruję Autorce zaplanować takie badanie w przyszłości.

2. Jak Doktorantka może wytłumaczyć swoją obserwację: że: „Wszystkie badane dimeryczne czwartorzędowe sole amoniowe działają najefektywniej w stężeniach bliskich wartościom krytycznego stężenia micelizacji”?

W obszernym tekście pracy Doktorantka nie ustrzegła się pewnych usterek redakcyjnych, gramatycznych czy stylistycznych. Dość często powtarza się niepoprawna forma *gemini* surfaktant jako bezpośrednie przełożenie z angielskiej wersji *gemini surfactant*. Poprawna nazwa to surfaktant typu *gemini* lub surfaktant bliźniaczy. Prawidłowa jest oczywiście również wersja: „dimeryczny surfaktant”, stosowana przez Autorkę.

Porównując cel i założenia pracy z podsumowaniem jej wyników, mogę z przekonaniem stwierdzić, że program badań został całkowicie zrealizowany. Chciałabym podkreślić, że Doktorantka posiada cenną wiedzę z zakresu zjawisk na granicach faz. Opanowała zarówno podstawy syntetyczne i fizykochemiczne, jak i uzyskała kompetencje instrumentalne, umożliwiające prawidłowy dobór metod badawczych, wykonanie pomiarów i interpretację wyników.

WNIOSEK KOŃCOWY

W podsumowaniu stwierdzam, że praca doktorska mgr Olgi Barbary Kaczerewskiej pt. *Efektywność hamowania korozji przez funkcjonalizowane dimeryczne sole tetraalkiloamoniowe* całkowicie spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim (w art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki) i wnioskuję o dopuszczenie jej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Na zakończenie muszę przyznać, że pod względem interdyscyplinarności i zakresu badań, nowości naukowej i znaczenia wyników dla celów praktycznych, recenzowana praca jest nowatorska i na bardzo wysokim poziomie naukowym. Jeżeli kryteria Jednostki pozwalają, to wnoszę, by uznać pracę doktorską p. mgr Olgi Barbary Kaczerewskiej za wyróżniającą.

