



UNIwersytet
Opolski

WYDZIAŁ CHEMII

ul. Oleska 48, 45-052, Opole
tel. 077 452 71 00
fax 077 452 71 01
chemia@uni.opole.pl
www.chemia.uni.opole.pl

Prof. dr hab. inż. Piotr P. Wieczorek
e-mail: Piotr.Wieczorek@uni.opole.pl

Opole, 2019-10-31

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Pani mgr Marty Pakiet

zatytułowanej

„Synteza, właściwości fizykochemiczne oraz aktywność biologiczna i antykorozyjna nowych oligomerycznych surfaktantów alkiloamonowych”

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr Marty Pakiet wykonana pod opieką dr hab. Iwony Kowalczyk dotyczy syntezy oraz kompleksowego określenia właściwości nowych oligomerycznych surfaktantów kationowych. Surfaktanty, czyli środki powierzchniowo czynne o budowie amfifilowej to jedne z najważniejszych, z punktu widzenia ich szerokiej aplikacji, związków chemicznych. Mają one charakterystyczną strukturę składającą się z dwóch części, hydrofilowej „głowy”, zbudowanej z grup jonowych lub polarnych oraz hydrofobowego „ogona”, który stanowią liniowe lub rozgałęzione łańcuchy węglowodorowe. Ze względu na rodzaj grup jonowych surfaktanty dzieli się na anionowe, kationowe, niejonowe i obojnacze. Taka budowa jest odpowiedzialna za właściwości emulgujące, myjące i solubilizujące surfaktantów w roztworach, będące efektem ich zdolności obniżania napięcia powierzchniowego. Z tego powodu surfaktanty znajdują szerokie zastosowanie zarówno w chemii gospodarczej jako detergenty, jak i w wielu gałęziach przemysłu. Dlatego też stale zwiększa się ich zużycie, przekraczające w chwili obecnej kilkanaście milionów ton rocznie, czego efektem jest wzrastające zanieczyszczenie środowiska naturalnego tymi substancjami. Zagrożenie to wymusza podejmowanie prac w zakresie poszukiwania nowych, efektywniejszych, bezpieczniejszych dla środowiska i opartych na założeniach tak zwanej „zielonej chemii”, związków powierzchniowo czynnych. Ze względu na właściwości powierzchniowe, a dodatkowo także właściwości antykorozyjne i

biobójcze, największym zainteresowaniem cieszą się surfaktanty kationowe typu gemini, w których w przeciwieństwie do surfaktantów monomerycznych, polarne „głowy” są rozdzielone łącznikiem. Surfaktanty te, w porównaniu do monomerycznych, mogą tworzyć micelle i wykazują skuteczne działanie biobójcze oraz antykorozyjne, w dużo niższych stężeniach. Stanowią zatem zdecydowanie mniejsze obciążenie dla środowiska naturalnego.

Celem recenzowanej rozprawy doktorskiej Pani mgr Marty Pakiet było zatem otrzymanie nowych oligomerycznych surfaktantów o łatwo modyfikowalnej części hydrofilowej i hydrofobowej, ich pełna charakterystyka spektroskopowa, wyznaczenie krytycznego stężenia micelizacji (CMC), zbadanie aktywności biobójczej oraz ekotoksyczności, zbadanie efektywności hamowania korozji różnych rodzajów stali oraz hamowania ich biokorozji. Zbadania możliwości enkapsulacji tych surfaktantów i mechanizmów uwalniania z kapsuł, wreszcie zbadanie możliwości zastosowania inkapsulowanych surfaktantów jako inhibitorów korozji w komercyjnych powłokach metalicznych.

Oceniana rozprawa została napisana w układzie klasycznym, składa się z 10 części i zawiera wszystkie elementy cechujące dobrze przygotowaną i napisaną rozprawę doktorską. Na początku Doktorantka przedstawiła wykaz stosowanych skrótów i oznaczeń, a następnie krótkie wprowadzenie czytelnika w tematykę badań. Kolejna część to obszerna, licząca 48 stron część literaturowa z 270 cytowanymi pozycjami literaturowymi, po której następuje cel pracy. Kolejna część to omówienie i dyskusja wyników po czym następuje część zatytułowana „Podsumowanie i wnioski”. W części tej zamieszcza również spis publikacji i komunikatów konferencyjnych, których jest współautorem, oraz odbyte staże naukowe i uczestnictwo w grantach. Następnie przedstawia eksperymentalną część pracy. W części tej omawia wykorzystywane w badaniach materiały i odczynniki, metody badania struktury i oznaczania właściwości syntezowanych surfaktantów. Sposoby oceny ich oddziaływania na środowisko oraz aktywności przeciwdrobnoustrojowej i antykorozyjnej, sposoby badania korozji i biokorozji stali, wreszcie sposoby immobilizacji inhibitorów korozji i właściwości surfaktantów enkapsulowanych. W pracy załączone są również bibliografia, wykaz rysunków i tabel oraz streszczenia.

Omówienie literatury przedmiotu, rozpoczyna od opisu budowy i klasyfikacji surfaktantów, metod ich syntezy, właściwości powierzchniowych i aktywności przeciwdrobnoustrojowej. Następnie Autorka omawia biodegradację i ekotoksyczność surfaktantów oraz hamowanie korozji z uwzględnieniem metod badania korozji i ochrony przed korozją wraz z możliwym zastosowaniem do tego celu związków powierzchniowo czynnych. Po czym opisuje biokorozję oraz mechanizmy i metody monitorowania biokorozji. Tę część kończy omówienie sposobów ochrony przed biokorozją. Treści zawarte w tej części rozprawy podane są we właściwych proporcjach i są zgodne z zakresem podjętych badań. Zarówno pod względem merytorycznym, jak i edytorskim ta część pracy świadczy o trafnym doborze treści i nie budzi zastrzeżeń. Część literaturowa poparta jest wieloma aktualnymi i dobrze dobranymi cytacjami z literatury.

Na podstawie analizy danych literaturowych Doktorantka formułuje cel pracy oraz szczegółowe etapy i zadania niezbędne do realizacji założonego celu pracy w formie interesującego i czytelnego diagramu.

W części „Wyniki badań i dyskusja” Doktorantka w pierwszej kolejności (I Etap badań) omawia wyniki opracowanych metod syntezy nowych surfaktantów oligomerycznych, modyfikowanych zarówno w części hydrofobowej, jak i hydrofilowej. Następnie określa i analizuje wyniki badań spektroskopowych (FT-IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, ESI-MS) oraz wyznaczonych parametrów fizykochemicznych i CMC zsyntezowanych surfaktantów (II Etap badań). Na uwagę zasługuje tutaj fakt, iż CMC dla otrzymanych nowych surfaktantów tri- i tetramerycznych jest aż o trzy rzędy niższe od CMC dla surfaktantów monomerycznych, co ma niebagatelne znaczenie z punktu widzenia wpływu na środowisko. Trudno mi natomiast ustosunkować się do danych spektroskopowych, na przykład NMR, na podstawie zamieszczonych w części eksperymentalnej wartości przesunięć chemicznych. Brakuje mi tutaj zamieszczenia, chociażby przykładowych widm. III Etap badań dotyczy wyznaczenia korelacji struktura-funkcjonalność surfaktantów. W tym miejscu Autorka opisuje wyniki biodegradacji, toksyczności i aktywności przeciwdrobnoustrojowej wybranych surfaktantów, a także ich właściwości antykorozyjne, dla stali nierdzewnej i węglowej, z uwzględnieniem hamowania biokorozji. W tym miejscu nasuwają się dwie uwagi:

- Dlaczego Autorka nie porównała toksyczności ostrej di- i trimerycznych surfaktantów w stosunku do *Daphnia* z toksycznością ostrą popularnego surfaktantu SDS,

którego używała jako próby kontrolnej w badaniu biodegradacji tych surfaktantów (str. 113, Tabela 14)?

- Moim zdaniem zbyt pobieżna jest również dyskusja wyników biodegradacji, szczególnie w zakresie porównania z SDS.

Następnie omawia i szczegółowo analizuje sposoby enkapsulacji inhibitorów korozji w kapsułach żelatynowych i silikonowych oraz ich charakterystykę i mechanizmy uwalniania surfaktantu z kapsuł (IV Etap badań). Etap V badań dotyczy możliwych aplikacji surfaktantów enkapsulowanych i zawiera omówienie wyników modyfikowania powłok ochronnych enkapsulowanymi surfaktantami, jako inhibitorami korozji, w tym powłok antykorozyjnych zawierających defekty wynikające z mechanicznego uszkodzenia powierzchni.

Na podstawie analizy wyników i zaprezentowanych wniosków za najważniejsze dokonania Doktorantki uznają:

- opracowanie i zoptymalizowanie metod syntezy aż 40 surfaktantów o zmodyfikowanej części hydrofobowej i hydrofilowej wraz z ich pełną charakterystyką spektroskopową;

- wykazanie wpływu struktury surfaktantów na stopień ich biodegradacji i ekotoksyczność, a szczególnie wykazanie, że obecność grup estrowych zdecydowanie podwyższa ich zdolność do biodegradacji, co jest istotne z punktu widzenia środowiska naturalnego;

- zbadanie skuteczności oligomerycznych surfaktantów typu gemini i wykazanie, że surfaktanty te hamują wzrost bakterii redukujących siarczany (SRB) odpowiedzialnych za biokorozję;

- wykazanie skuteczności hamowania korozji przez powłoki antykorozyjne zawierające enkapsulowane surfaktanty oligomeryczne;

- udowodnienie, że mechaniczne zniszczenie powłoki zawierającej dodatek enkapsulowanych oligosurfaktantów nie powoduje obniżenia efektywności ochrony przed korozją.

Podsumowując opisane powyżej elementy stwierdzam, że Pani mgr Marta Pakiet zrealizowała bardzo interesujący interdyscyplinarny i mający duże znaczenie aplikacyjne program badawczy i co ważne osiągnęła postawione sobie cele badań. Na podkreślenie zasługuje interdyscyplinarny charakter pracy wymagający od Doktorantki umiejętności nie tylko typowych dla chemika organika, lecz również z zakresu mikrobiologii, a także umiejętności współpracy z wieloma osobami i w różnym zakresie tematycznym.

Recenzowana rozprawa zawiera trochę błędów gramatycznych, stylistycznych i redakcyjnych oraz niefortunnych lub żargonowych sformułowań, których część przedstawiam poniżej.

str. 31: powinno być: „...opisywane jako ciecze jonowe..”

str. 50: powinno być: „...mikroskopu elektronowego...”

str. 56: powinno być: „...szybkość korozji...”

str. 59: powinno być: „...nazywaną również zmianą.....”

str. 65: powinno być: „...poznania mechanizmu...”

str. 72: „...kontakt z powtarzającymi się stężeniami środka ..” Jaki wpływ ma kontakt ze stężeniem?

str. 87: powinno być: „...Rysunku 38...”

str.89: powinno być: „...Tabeli 8...”

str. 91: powinno być: „...W Tabeli 9...”

str. 92: powinno być: „... w Tabeli 10...”

str. 101: powinno być: „Na podstawie poniższego...”

str. 109: powinno być: „...Jako związku referencyjnego...”

str. 127: „...do zniszczenia ochronnej powłoki.” Składnia!, powinno być: „...do zniszczenia powłoki ochronnej..”

str. 135: „...fizysorpcję...”?

str. 139: „...porównując z próbką metalu zanurzoną bez dodatku surfaktantu(a), która wynosi.” O co chodzi???

str. 146: „...spadek gęstości prądu jest 2-3 razy odpowiadając efektywności hamowania...” Co Autorka ma na myśli?

str. 167: powinno być: „...zastosowano technikę...”

str. 170: Mam wątpliwości dotyczące omówienia Rysunku 83. Czy „A” to puste kapsuły? Pętla histerezy występuje bowiem wyraźniej dla B.

str. 195: Jakiego zatem spektrometru NMR używano? 300 MHz, czy 400 MHz jak na stronie 204 i dalszych?

str. 197: „Na każde badane stężenieprzygotowano 10 stężeń mieszczących się...” ?

str. 198: powinno być: „podwójnego rozcieńczenia.”

str. 201: „...użyte w doświadczeniuzostały hodowane w.... przygotowane w warunkach ...zostało ustalone..”?

str. 205: „...został osuszony na P₂O₅ oraz krystalizowano z ...”? podobnie na kolejnych stronach!

str. 212 i dalsze: powinno być „...osad suszono nad...”

str. 215: powinno być: „...krystalizowano z mieszaniny...”

str. 264 powinno być: „...prowadzi do obniżenia...” i dalej „...czas immersji w roztworze elektrolitu z oraz bez...”

Te usterki redakcyjne i drobne błędy nie utrudniają jednak zrozumienia tekstu i nie wpływają na moją wysoką ocenę recenzowanej rozprawy.

Podsumowując stwierdzam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska reprezentuje wysoki poziom badań i zawiera wiele elementów nowości naukowej. Zakres badań, zawarte w niej wyniki doświadczalne, sposób interpretacji oraz wnioskowania wskazują, że mgr Marta Pakiet wykazała umiejętność samodzielnego prowadzenia interesujących badań naukowych i wniosła istotny wkład w rozwój badań z zakresu chemii i badania struktury oraz właściwości związków powierzchniowo czynnych, a szczególnie nad określeniem zależności struktura-właściwości surfaktantów oraz możliwości ich wykorzystania jako inhibitorów korozji i biokorozji w powłokach antykorozyjnych. Po zapoznaniu się z rozprawą mgr Marty Pakiet **stwierdzam, że przedstawiona rozprawa spełnia wszelkie wymagania stawiane w Ustawie o tytule naukowym i stopniach naukowych rozprawom doktorskim i wnoszę o jej dopuszczenie do dalszych etapów przewodu doktorskiego.**

Jednocześnie, mając na względzie wysoki poziom merytoryczny rozprawy, czego dowodem jest opublikowanie wyników w prestiżowych międzynarodowych czasopismach o wysokim współczynniku oddziaływania (IF) oraz duży potencjał aplikacyjny wyników badań, wnioskuję o wyróżnienie recenzowanej rozprawy. Wniosek ten dodatkowo wzmacnia znaczący dorobek naukowy i organizacyjny mgr Marty Pakiet,

