



Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny
w Szczecinie
Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej
al. Piastów 42, 71-065 SZCZECIN
NIP 852-254-50-56, REGON 320588161

Szczecin, 2019.10. 25

dr hab. inż. Joanna Nowicka-Scheibe

e-mail: joannans@zut.edu.pl

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Pani mgr Marty Pakiet

zatytułowanej

"Synteza, właściwości fizykochemiczne oraz aktywność biologiczna i antykorozyjna nowych oligomerycznych surfaktantów alkiloamoniowych"

Przedłożona do recenzji praca obejmuje syntezę i przedstawia wyniki szeroko zakrojonych badań fizyko-chemicznych dotyczących kationowych związków powierzchniowo czynnych, zwanych potocznie surfaktantami oraz określa zależności pomiędzy ich budową a właściwościami powierzchniowymi, antykorozyjnymi i biobójczymi.

Surfaktanty (środki powierzchniowo czynne) to substancje posiadające zdolność zmieniania właściwości powierzchni cieczy, w której są rozpuszczone. Gromadzą się one na granicy dwóch faz i obniżają napięcie powierzchniowe pomiędzy nimi. Widocznym efektem działania surfaktantów może być tworzenie się emulsji lub piany.

Niezwykłe właściwości surfaktantów są powodem ich wszechstronnego zastosowania w różnych dziedzinach naszego życia, począwszy od składników preparatów czyszczących i piorących oraz kosmetyków, aż do środków ochrony roślin, produktów spożywczych (np. napojów) a nawet leków. Znane są bowiem przykłady surfaktantów posiadających właściwości przeciwnowotworowe, czy przeciwdrobnoustrojowe. Środki powierzchniowo czynne pełnią istotną rolę także w przemyśle włókienniczym, motoryzacyjnym, budownictwie i górnictwie. Wykorzystywane są na przykład do czyszczenia cystern i statków, a także do

zmniejszania szkód powstałych w wyniku wycieków ropy naftowej lub substancji ropopochodnych.

Surfaktanty pomagają więc oczyszczać, przygotowywać i przetwarzać niezliczone produkty niezbędne człowiekowi na co dzień, a tym samym w dużej mierze decydować o jakości życia i zdrowia ludzi. Z uwagi na olbrzymie rozpowszechnienie zastosowań środków powierzchniowo czynnych szczególnie należy podkreślić ich istotny wpływ na ekosystemy. Wiele z syntetycznych surfaktantów stwarza zagrożenie dla środowiska wodnego - posiadają bowiem właściwości toksyczne, które kumulują się w środowisku. Z tego powodu tak ważne jest, aby stosowane surfaktanty były możliwie jak najbardziej przyjazne dla środowiska. Zagadnienie to zostało usystematyzowane na poziomie Unii Europejskiej przez wprowadzenie odpowiednich regulacji prawnych, określających wymagania dotyczące stopnia biodegradowalności detergentów (Rozporządzenie (WE) nr 648/2004 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 31 marca 2004 r. w sprawie detergentów).

Szczególny obszar zastosowań praktycznych obejmują kationowe związki powierzchniowo czynne, które stanowią jedną z ważniejszych klas surfaktantów, wyróżniających się szeroką różnorodnością indywidualnych połączeń. Poszukiwania, projektowanie i synteza nowych związków, surfaktantów wielofunkcyjnych oraz potrzeba zrozumienia ich zachowania na granicach faz, a w szczególności zależności pomiędzy ich budową a najkorzystniejszymi i pożądanymi właściwościami stanowi przedmiot intensywnych badań zarówno w laboratoriach chemicznych, jak i w wielu dziedzinach przemysłu, technologii chemicznej, inżynierii materiałowej i biotechnologii. Badania te opierają się na dążeniu do otrzymania związków o określonej charakterystyce fizykochemicznej i zadanych cechach użytkowych. Wśród wielu znanych i badanych surfaktantów jonowych, funkcjonalizowane czwartorzędowe sole amoniowe typu *gemini* (inaczej surfaktanty bliźniacze lub dimeryczne), którymi zainteresowanie wciąż systematycznie wzrasta we wszystkich aspektach naukowych, badawczych i aplikacyjnych.

W nurt przedstawionych powyżej badań doskonale wpisuje się tematyka podjęta przez Panią mgr Martę Pakiet w przedstawionej pracy doktorskiej. Zawiera ona syntezę i interdyscyplinarne badania nowych oligomerycznych surfaktantów alkiloamoniowych łączące chemię organiczną, chemię analityczną, elektrochemię oraz mikrobiologię.

Praca doktorska Pani mgr Marty Pakiet została wykonana pod kierunkiem Pani dr hab. Iwony Kowalcyk. W ramach realizacji pracy Doktorantka odbyła dwa staże naukowe:

1) University of Manchester, School of Materials, Corrosion and Protection Centre, BP Laboratory, (Manchester, Wielka Brytania) gdzie prowadziła badania nad zastosowaniem

surfaktantów jako inhibitorów korozji i w Sheffield Hallam University zajmując się badaniami nad zastosowaniem surfaktantów jako inhibitorów biokorozji oraz

2) CICECO Institute of Materials (Aveiro, Portugalia) prowadząc badania nad enkapsulacją inhibitorów korozji oraz zastosowaniem ich do powłok antykorozyjnych.

Doktorantka jest współautorką 7 artykułów w czasopismach o zasięgu międzynarodowym, z których tylko jeden nie obejmuje tematyki przedłożonej dysertacji, a 4 posiadają wysoki współczynnik wpływu IF (Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects (**IF=3.13**), Bioelectrochemistry (**IF=4.47**), Journal of Hazardous Materials (**IF=7.65**), Journal of Molecular Liquids (**IF=4.56**), dwa rozdziały w książkach "Open Access", pięciu artykułów w monografiach wieloautorskich oraz 22 materiałów konferencyjnych.

Ponadto, jako wykonawca uczestniczyła w dwóch grantach:

1) Projekt TANGO "Application of modern surface active agents - Gemini surfactants - as dispersants and corrosion inhibitor"

2) PKN ORLEN S.A "Opracowanie technologii otrzymywania kompozycji wielofunkcyjnych surfaktantów gemini (SG) z przeznaczeniem jako dodatek do paliwa silnikowego".

Recenzowana rozprawa ma typowy układ dla prac z zakresu chemii organicznej; zawiera 267 stron i zachowuje właściwe proporcje części opisującej badania własne w stosunku do części literaturowej i eksperymentalnej. Bibliografia obejmuje 270 pozycji, głównie angielskojęzycznej literatury światowej, z których aż 150 to publikacje najnowsze z lat 2011-2019. Wybrane przez Doktorantkę źródła literaturowe są merytorycznie trafne i uzasadnione oraz poprawnie cytowane. Poza trzema zasadniczymi częściami: literaturowej, omówienia i dyskusji wyników oraz eksperymentalnej, zawiera wykaz skrótów i znaczeń, krótkie wprowadzenie, bibliografię, wykaz rysunków oraz tabel a kończy się streszczeniem. Krótkie "Wprowadzenie" poprzedzające "Część literaturową" nakreśla zwięźle obszar tematyczny będący podstawą przedstawionej pracy. W "Części literaturowej" Doktorantka obszernie i wyczerpująco opisała budowę i przedstawiła klasyfikację oraz metody syntezy surfaktantów. Część ta zawiera także omówienie właściwości powierzchniowych uwzględniających adsorpcję na granicy faz, micelizację i aktywność przeciwdrobnoustrojową. Kolejne podrozdziały opisują zagadnienia związane z biodegradacją i ekotoksycznością surfaktantów. Obszerny fragment przeglądu literaturowego Doktorantka poświęciła procesowi korozji, omawiając szczegółowo możliwości hamowania korozji, metody jej badania, a także sposoby ochrony przed nią, uwzględniając zarówno organiczne inhibitory

korozji, a także w tej roli działanie surfaktantów. Sporo uwagi poświęciła także powłokom ochronnym i jej dodatkom w postaci enkapsulowanych inhibitorów korozji. Część literaturową kończy rozdział dotyczący biokorozji, jej mechanizmu, a także metod jej monitorowania i ochrony przed nią. Treści podane w tej części rozprawy zawierają właściwe proporcje, a przede wszystkim są zgodne z zakresem podjętych badań. Dodatkowo świadczą o dobrej znajomości omawianych zagadnień przez Autorkę i zarówno pod względem merytorycznym jak i edytorskim potwierdzają trafny dobór treści. Część literaturową kończy sformułowanie celu pracy, którym było zaprojektowanie, synteza i szeroko zakrojone badania fizyko-chemiczne, biologiczne, antykorozyjne i aplikacyjne nowych oligomerycznych surfaktantów alkiloamoniowych, multifunkcyjnych gemini surfaktantów zbudowanych z związanych łącznikiem, alkiloamoniowych surfaktantów.

Opis tych badań obejmuje najistotniejszą zawartość części rozprawy zatytułowanej "Omówienie i dyskusja wyników". Tą część Autorka rozpoczyna od opisu syntezy otrzymanych nowych surfaktantów o modyfikowalnej części hydrofobowej (elongacja łańcucha, wprowadzenie grupy estrowej), jak również części hydrofilowej (wprowadzenie dodatkowego czwartorzędowego atomu azotu, modyfikacja łącznika).

Identyfikacji otrzymanych układów Doktorantka dokonała na podstawie metod spektroskopowych: spektroskopii NMR (^1H i ^{13}C NMR), spektroskopii w podczerwieni (IR), spektrometrii mas (ESI-MS) oraz analizy elementarnej. Uzyskane dane spektralne zostały przedstawione w tabelach zamieszczonych w "Części eksperymentalnej" i niewątpliwie stanowią wartościowy materiał dokumentacyjny. Jednocześnie w tym miejscu nasuwa się uwaga odnośnie podanych przesunięć chemicznych, dla których Autorka sugeruje zależności od długości łańcucha pomiędzy trzeciorzędowym a czwartorzędowym atomem azotu (Część eksperymentalna Tabela 36).

Doktorantka wnioskuje, że "wzrost charakteru hydrofobowego powoduje zmianę przesunięcia chemicznego dla protonów grup $-\text{CH}_2\text{O}$ z **4,34** ppm dla związku A2E1 do **4,33** ppm dla A3E1 lub dla gemini surfaktantów "zmiana z 12 do 18 atomów węgla w łańcuchu węglowodorowym powoduje zmianę przesunięcia chemicznego z **22,50** ppm do **22,44** ppm. Również jest to widoczne w serii związków TMTN18-n-18I, gdzie przesunięcie chemiczne zmienia się z **22,81** ppm do **22,87** ppm przy wydłużeniu środkowego łańcucha węglowodorowego". Wydaje się, że jest to zbyt mała różnica w przesunięciach chemicznych dla ^1H NMR, aby posłużyły one do wyciągnięcia zbyt daleko idących wniosków co do wpływu długości łańcucha węglowodorowego dla wybranych związków.

Kolejny ważny etap badań obejmuje właściwości fizykochemiczne otrzymanych surfaktantów. Wyznaczono metodą konduktometryczną wartości krytycznego stężenia micelizacji (CMC) oraz zbadano zależności pomiędzy jego wartościami a strukturą otrzymanych surfaktantów. Autorka wyznaczyła również stopień biodegradacji pochodnych estrowych oligomerycznych surfaktantów. Wykazała, że wprowadzenie grup estrowych do cząsteczki surfaktantu znacznie podwyższa ich stopień biodegradacji. Wybrane surfaktanty poddano testom antykorozyjnym wobec stali węglowej oraz stali nierdzewnej. Na podstawie przeprowadzonych testów Doktorantka wykazała znaczną aktywność hamowania korozji dla wszystkich testowanych surfaktantów. Wyznaczyła także Minimalne Stężenie Hamujące (MIC) wobec bakterii, drożdży oraz grzybów. Biorąc pod uwagę znaczną aktywność antykorozyjną oraz biologiczną, kolejnym aspektem badań w niniejszej pracy było badanie hamowania biokorozji przez surfaktanty. W ostatnim etapie badań Doktorantka immobilizowała surfaktanty w kapsuły silikonowe oraz żelatynowe w celu modyfikacji powłok antykorozyjnych.

Podsumowując wyniki uzyskane w ramach realizacji badań własnych przedłożonej pracy, uważam je za bardzo interesujące i pod względem naukowym stanowiące wartościowy materiał będący nowym wkładem do literatury przedmiotu. Zawiera ona informacje dotyczące nowatorskich zastosowań surfaktantów, które wcześniej nie zostały opisane w literaturze. Przedstawiony materiał obejmuje innowacyjne badania nad wykorzystaniem surfaktantów jako inhibitorów biokorozji oraz zastosowaniu ich w formie immobilizowanej jako dodatki do powłok antykorozyjnych

Zaplanowany i w pełni zrealizowany przez Doktorantkę tak szeroki wachlarz badań wymagał bardzo dobrego przygotowania zarówno teoretycznego jak i doświadczalnego z zakresu chemii organicznej, chemii fizycznej, analitycznej, elektrochemii a także mikrobiologii. Zamysł badań odbieram jako bardzo ambitny i nie tylko świadczący o interdyscyplinarnej wiedzy naukowej Autorki pracy, ale jednocześnie o Jej dużej pracowitości i rzetelności.

Szczególnie warte podkreślenia osiągnięcia Doktorantki to:

1. Opracowanie i zoptymalizowanie metod syntezy 40 nowych oligomerycznych surfaktantów o modyfikowalnej części hydrofilowej i hydrofobowej, a także ich pełna charakterystyka spektroskopowa (^1H NMR, ^{13}C NMR, ATR-IR, ESI-MS)
2. Wyznaczenie stopienia biodegradacji pochodnych estrowych oligomerycznych surfaktantów oraz wykazanie zależności ich toksyczności w środowisku wodnym od długości łańcuchów alkilowych.

3. Wyznaczenie wartości minimalnego stężenia hamującego (MIC) w stosunku do bakterii, grzybów oraz drożdży pokazujące, że wszystkie badane związki wykazują aktywność przeciwdrobnoustrojową.

4. Za szczególnie interesujące, nie tylko z punktu widzenia naukowego, ale także możliwe aplikacyjnego zbadanie skuteczności antykorozyjnej grupy surfaktantów dimerycznych oraz trimerycznych wobec stali nierdzewnej oraz stali węglowej. Doktorantka dowiodła, że w przypadku stali węglowej pokrytej ortofosforanem(V) żelaza(III) wszystkie badane surfaktanty hamowały korozję z efektywnością ponad 94%.

5. Zbadanie skuteczności oligomerycznych surfaktantów wobec SRB (Bakterii Redukujących Siarczany) wywołujących biokorozję. Doktorantka stwierdziła, że wszystkie badane surfaktanty hamują wzrost bakterii SRB i tym samym hamują procesy biokorozji. Jest to innowacyjne podejście do walki z biokorozją, wyjaśniające elektrochemicznie zjawiska hamowanie korozji biologicznej.

6. Wykazanie skuteczności hamowania korozji enkapsulowanych oligomerycznych surfaktantów na komercyjnie dostępnych powłokach antykorozyjnych. W przypadku powłok zmodyfikowanych kapsułami żelatynowymi oraz silikonowymi, odporność na korozję wzrastała w porównaniu do próby kontrolnej.

Większość przedstawionych w rozprawie doktorskiej wyników było wcześniej opublikowanych w czasopismach o zasięgu międzynarodowym (6 publikacji) oraz komunikatach prezentowanych na konferencjach. Wszystkie te czasopisma przed publikacją wymagały pozytywnej opinii niezależnych recenzentów. Wynika stąd, że poszczególne fragmenty rozprawy zyskały już pozytywną ocenę specjalistów.

Pragnę jednak zwrócić uwagę na pewne niejasności w pracy, wobec których oczekuję ustosunkowania się przez Doktorantkę w trakcie obrony:

1. Sugestia Autorki, co do mechanizmu reakcji i jego zależności od użycia aprotycznego rozpuszczalnika ..."W większości opisanych syntezach zastosowano aprotyczny rozpuszczalnik jakim jest acetonitryl, co miało istotny wpływ na przebieg substytucji nukleofilowej dwucząsteczkowej (S_N2)". Czy reakcje były prowadzone także w innych rozpuszczalnikach, jeśli tak, to w jakich i z jakim efektem czasowym i wydajnościowym? Uważam, że taki wniosek, bez pokazania badań i wyników prowadzonych reakcji w innym rozpuszczalniku jest zbyt daleko idącym wnioskiem.

2. W rozdziale 7.1. "Synteza monomerycznych surfaktantów", Doktorantka pisze: "**Krótki czas prowadzenia reakcji** oraz użycie jednego ekwiwalentu estru pozwoliły na

selektywne podstawienie łańcucha estrowego ...", a na stronie następnej w Tabeli 7 podaje czas reakcji odpowiednio 30, 46 i 30 godzin, co bez wątplenia nie można uznać w syntezie organicznej za krótki czas reakcji.

W obszernym tekście pracy Doktorantka nie ustrzegła się pewnych usterek edycyjnych: redakcyjnych, gramatycznych czy stylistycznych. Z obowiązku recenzenta pragnę zwrócić uwagę na niektóre z nich.

1. Inna numeracja podrozdziałów przy takiej samej ich nazwie:

Rozdział 13.1.1.1. Pomiary potencjometri str. 122

Rozdział 13.2.1. Pomiary potencjometryczne str. 139

Rozdział 13.4.2. Pomiary potencjometryczne str. 145

To spowodowało, że Doktorantka pominęła niektóre rozdziały (podrozdziały), a niektóre z pozostałych są źle ponumerowane, np.

13.2 Stal węglowa pokryta fosforanem żelaza

brak rozdz. 13.3, dalej rozdz.

13.4. Stal węglowa DC01

13.4.2. Pomiary potencjometryczne

po nim

13.3.3. Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna (EIS)

2. Rozdział 13 dotyczący badania właściwości antykorozyjnych surfaktantów niepotrzebnie rozdrobniony na te same podrozdziały dla różnych rodzajów stali. Moim zdaniem bardziej czytelne byłoby "zebranie" wszystkich wyników w formie tabel dla badanych rodzajów stali i poprzedzenie ich jednym wstępem dotyczącym stosowanych metod.

Sposób przedstawiony przez Doktorantkę niepotrzebnie zwiększył objętość pracy, wprowadził "zamieszanie" w numeracji rozdziałów, a jednocześnie pogorszył czytelność wyników w tej części pracy.

3. Błędy w podpisach niektórych rysunków, np. Rys. 8. "Struktury oligomerycznych surfaktantów", a na rysunku przedstawiono struktury 3 różnych typów surfaktantów: pojedynczego, gemini surfaktantu oraz oligomerycznych surfaktantów. Może podpis powinien brzmieć : "Przykładowe struktury surfaktantów"?

Podkreślam jednak dobitnie, że są to uwagi czysto edytorskie i nie mają istotnego znaczenia w wysokiej ocenie merytorycznej przedłożonej pracy.

Zestawienie celu i założenia pracy z podsumowaniem jej wyników pozwala z przekonaniem stwierdzić, że program badań został całkowicie zrealizowany. Chciałabym

podkreślić, że Doktorantka posiada cenną wiedzę z zakresu właściwości fizyko-chemicznych oraz aktywności biologicznej i antykorozyjnej surfaktantów. Opanowała zarówno podstawy syntetyczne i fizyko-chemiczne, jak i uzyskała i wykazała swoje kompetencje instrumentalne, umożliwiające prawidłowy dobór metod badawczych, wykonanie pomiarów i interpretację wyników.

W podsumowaniu stwierdzam, że przedłożona do recenzji praca doktorska mgr Marty Pakiet pt. "Synteza, właściwości fizykochemiczne oraz aktywność biologiczna i antykorozyjna nowych oligomerycznych surfaktantów alkiloamoniowych" zawiera szereg interesujących i wartościowych wyników dotyczących interdyscyplinarnych badań nowych oligomerycznych surfaktantów alkiloamoniowych i 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). Dlatego też z całym przekonaniem wnioskuję o dopuszczenie jej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

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 Pani mgr Marty Pakiet za wyróżniającą.

