

Prof. dr hab. Henryk Piekarski  
Emerytowany profesor.  
Wydział Chemii,  
Uniwersytet Łódzki

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Olgi Barbary Kaczerewskiej  
pt. „Efektywność hamowania korozji przez funkcjonalizowane dimeryczne sole  
tetraalkiloamoniowe”

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr Olgi Barbary Kaczerewskiej pt. „Efektywność hamowania korozji przez funkcjonalizowane dimeryczne sole tetraalkiloamoniowe” wykonana została na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu pod kierunkiem prof. UAM dr hab. Bogumiła Bryckiego. Zasadnicza część badań wykonana została w Pracowni Chemii Mikrobiocydów Wydziału Chemii UAM. natomiast niektóre testy autorka przeprowadziła podczas zagranicznych staży naukowych odbytych w *Institute of Advanced Chemistry of Catalonia* w Barcelonie i w *School of Materials* Uniwersytetu w Manchesterze. Recenzowana rozprawa stanowi kolejny etap badań prowadzonych przez zespół kierowany przez prof. B. Bryckiego nad właściwościami i możliwością praktycznego wykorzystania różnego typu dimerycznych soli tetraalkiloamoniowych. Jej celem było zbadanie efektywności wspomnianych wyżej soli dimerycznych użytych jako inhibitory korozji.

Korozja stanowi poważny problem dotyczący wielu dziedzin przemysłu, przynoszący zarówno ogromne straty ekonomiczne jak i szereg zagrożeń. Z jej skutkami stykamy się również w naszym codziennym życiu. Z uwagi na to prace zarówno nad zapobieganiem korozji jak i zmniejszaniem jej skutków prowadzone są w wielu ośrodkach badawczych na całym świecie. Między innymi poszukiwane są efektywne inhibitory korozji pozwalające ograniczyć niszczący wpływ środowiska na różne materiały. Wśród substancji o potencjalnym działaniu antykorozyjnym są dimeryczne sole tetraalkiloamoniowe, które są obiektem zainteresowania Pani mgr O. Kaczerewskiej. Autorka poddała badaniom 12 takich soli z łańcuchami węglowymi zawierającymi dwanaście lub osiemnaście atomów węgla i różnymi łącznikami: heksametylenowym, funkcjonalizowanym atomem tlenu lub azotu oraz z benzenowym. Zróżnicowanie budowy badanych substancji i odpowiedni dobór ich struktury umożliwił mgr Kaczerewskiej obszerną analizę wpływu właściwości tych substancji na wykazywany przez nie efekt antykorozyjny. Należy podkreślić, że badane sole tetraalkiloamoniowe zostały zsyntezowane przez autorkę rozprawy. Pani mgr Kaczerewska potwierdziła również strukturę otrzymanych połączeń stosując spektroskopię w podczerwieni, (FTIR) oraz protonowy i węglowy magnetyczny rezonans jądrowy ( $^1\text{H}$  NMR  $^{13}\text{C}$  NMR). Podsumowując tę część recenzji stwierdzam, że zarówno cel badań jak i wybór obiektu badań należy ocenić pozytywnie.

Pozytywnie oceniam także dobór metod eksperymentalnych. Złożoność zjawiska korozji, poznanie mechanizmu oddziaływań występujących w badanych układach a także ocena skutków zastosowania substancji ograniczających korozję wymagają szeroko zakrojonych systematycznych badań przy użyciu różnych metod doświadczalnych. Uważam,

że wybrane metody są odpowiednie zarówno do założonego celu pracy jak i do badanych obiektów.

Przyjęty przez mgr Kaczerewską program badań składa się z dwóch części. Pierwsza poświęcona jest właściwościom wodnych roztworów wybranych dimerycznych soli tetraalkiloamonioowych. Stosując metody: konduktometryczną i spektrofluorometryczną autorka wyznaczyła krytyczne stężenie micelizacji badanych soli. W przypadku większości substancji badania przeprowadzone zostały w temperaturze 35°C. W przypadku QSB2-12 (*dibromek 1,4-bis[(N-dodecylo-N,N-dimetyloamonio)yl]benzenu*) pomiary wykonano również w temp. 45°C, natomiast dla QSB2-18 (*dibromek 1,4-bis[(N-oktadecylo-N,N-dimetyloamonio)yl] benzenu*) z uwagi na jego słabą rozpuszczalność w wodzie, pomiary wykonano tylko w temp. 45°C. Na podstawie uzyskanych danych autorka wyznaczyła wartości krytycznego stężenia micelizacji (*CMC*), stopień jonizacji surfaktantu ( $\alpha$ ), stopień wiązania przeciwjonu ( $\beta$ ) oraz obliczyła wartości energii swobodnej Gibbsa ( $\Delta G_{mic}$ ) micelizacji. Wyniki uzyskane za pomocą obydwu użytych metod badawczych są porównywalne. Otrzymane rezultaty zostały przedyskutowane z punktu widzenia wpływu długości łańcucha węglowego i struktury łącznika na wartości wyznaczonych funkcji. Posłużyły one do wyboru stężenia surfaktantów wykorzystanych w badaniach korozyjnych. W tej części pracy jest pewna nieścisłość w opisie sposobu obliczania stopnia jonizacji. Wyznacza się go jako stosunek wartości współczynnika nachylenia prostej w regionie pomielizacyjnym do współczynnika nachylenia analogicznej prostej w regionie przedmicelizacyjnym, a nie odwrotnie jak to wynika z opisu na str. 111 rozprawy. Zamieszczone w tabeli wyniki są jednak obliczone poprawnie.

Kolejnym zadaniem realizowanym przez doktorantkę były badania biodegradacji i toksyczności dla środowiska wodnego wybranych gemini surfaktantów. Przeprowadzone one zostały podczas pobytu mgr Kaczerewskiej na stażach zagranicznych. Doktorantka wyznaczyła stopień biodegradacji 6 kationowych gemini surfaktantów, zawierających dwanaście atomów węgla w łańcuchu alkilowym po 7, 14, 21 i 28 dniach oraz ich mieszanin z dodecylosiarczanem sodu (SDS). Zbadano również toksyczność tych surfaktantów dla środowiska wodnego na podstawie testu ostrej toksyczności dla rozwielitek *Daphnia magna*. Wymienione testy przeprowadzone zostały względem SDS jako wzorca.

Drużną część programu badań związana była bezpośrednio z zasadniczym celem pracy a mianowicie efektywnością hamowania korozji przez gemini surfaktanty. Do badania szybkości korozji wykorzystane były pomiary potencjometryczne i elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna natomiast ocena morfologii powierzchni próbki ulegającej korozji dokonana była przy użyciu skanującego laserowego mikroskopu konfokalnego oraz skanującego mikroskopu elektronowego. Wszystkie badane surfaktanty poddane były 24 godzinnym testom korozyjnym podczas których określano efektywność hamowania korozji próbek stali nierdzewnej zanurzonej w 3 molowym kwasie solnym przy różnych stężeniach roztworu surfaktantu. Na podstawie pomiarów potencjometrycznych w temperaturze pokojowej wyznaczona została efektywność hamowania (*IE*) oraz szybkość korozji (*CR*) badanej próbki w skali roku. Obliczenia zostały przeprowadzone przy wykorzystaniu krzywych polaryzacji Tafela. Na tej podstawie mgr Kaczerewska stwierdziła, że badane gemini surfaktanty działają jako mieszane inhibitory katodowo-anodowe. Badania metodą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS) pozwoliły wyznaczyć opór

przeniesienia ładunku  $R_{ct}$  i pojemność dwuwarstwy  $C_{dl}$  a stąd obliczyć wartości  $IE$  oraz  $CR$ . Korzystając z równania izotermy adsorpcji Langmuira doktorantka wyznaczyła stałe równowagi  $K_{ads}$  i entalpie swobodne  $\Delta G_{ads}$  adsorpcji cząsteczek inhibitorów na powierzchni próbek stali nierdzewnej. Wyniki badań przeprowadzonych obydwoma metodami okazały się być spójne. Otrzymane rezultaty zostały przedyskutowane z punktu widzenia wpływu długości łańcucha węglowego i struktury łącznika cząsteczki gemini surfaktantu oraz stężenia roztworu na wartości wyznaczonych funkcji. Wykazane zostało, że proces adsorpcji jest spontaniczny a stała równowagi adsorpcji rośnie wraz z wydłużeniem łańcucha węglowego natomiast działanie inhibitora jest najbardziej skuteczne w zakresie stężeń zbliżonym do krytycznego stężenia micelizacji. Na podstawie omówionych wyżej testów 24 godzinnych mgr Kaczerewska wybrała 3 gemini surfaktanty o różnej budowie łącznika (12-6-12, G-6-MOH-12, 12-MOH-O-MOH-12) i przeprowadziła z nimi testy tygodniowe w roztworach o stężeniu przy którym wykazywały one największą skuteczność. Do wyznaczenia efektywności hamowania i szybkości korozji doktorantka wykorzystwała metodę grawimetryczną oraz spektroskopię impedancyjną, natomiast efekt działania ośrodka na próbkę oceniany był mikroskopowo. W dyskusji autorka wyraziła pogląd, że hamowanie korozji przez badane surfaktanty związane jest z adsorpcją cząsteczek gemini surfaktantów na katodowych i anodowych miejscach aktywnej próbki stali nierdzewnej. Inhibitory tworzą szczelną warstwę chroniącą metal przed korozją a ich skuteczność związana jest z obecnością/brakiem grup polarnych w łączniku z jednej strony i hydrofobowymi właściwościami łańcuchów węglowych w cząsteczce z drugiej. Wprowadzenie do cząsteczki heteroatomów sprzyja ochronie metalu. Wykazała również, że wybrane gemini surfaktanty hamują korozję stali w agresywnym środowisku nawet przez okres 7 dni.

Badania eksperymentalne zostały uzupełnione obliczeniami teoretycznymi przy użyciu programu Gaussian za pomocą teorii funkcjonału gęstości (DFT). W wyniku obliczeń została zoptymalizowana struktura badanych gemini surfaktantów, policzona energia całkowita cząsteczek i wyznaczony ich moment dipolowy oraz obliczone parametry elektronowe HOMO i LUMO a także wartość przerwy elektronowej, elektroujemność, miękkość i twardość oraz ułamek elektronów przeniesionych z cząsteczki surfaktantu na powierzchnię próbki. Pozwoliło to na ocenę zdolności hamowania korozji przez wybrane substancje.

Najważniejsze rezultaty przeprowadzonych badań, są moim zdaniem następujące:

- 1). Wykazanie, że dimeryczne sole tetraalkiloamoniowe są bardzo efektywnymi inhibitorami korozji; zbadanie wpływu struktury cząsteczki gemini surfaktantu na obserwowane działanie antykorozyjne a w szczególności wykazanie, że najbardziej skuteczne działanie wykazują cząsteczki posiadające łącznik zawierający heteroatom i wyjaśnienie tego zachowania z punktu widzenia oddziaływań molekularnych.
- 2). Wykazanie, że obliczenia kwantowo-chemiczne mogą pomóc w poszukiwaniach skutecznych inhibitorów korozji a także pozwalają przewidzieć efekty ich użycia.
- 3). Opracowanie syntezy nowych dimerycznych soli tetraalkiloamoniowych i modyfikacja (optymalizacja) metod opisanych w literaturze.
- 4). Zbadanie podstawowych właściwości (CMC,  $\Delta G_{mic}$ ), nowych dimerycznych soli tetraalkiloamoniowych w roztworze wodnym.

Godne podkreślenia jest również zwrócenie uwagi przez autorkę na problemy ochrony środowiska związane z praktycznym wykorzystaniem gemini surfaktantów i zbadanie

zdolności do biodegradacji oraz toksyczności dla środowiska wodnego związków będących przedmiotem rozprawy.

Wyniki swoich badań pani mgr Olga Kaczerewska opisała w rozprawie przedstawionej w formie maszynopisu liczącej 216 stron i podzielonej na 11 rozdziałów (?) poprzedzonych spisem treści. Rozprawę rozpoczynają: wykaz oznaczeń i skrótów stosowanych w tekście, streszczenia w językach polskim i angielskim oraz 'Wprowadzenie', krótko wyjaśniające celowość podjęcia badań nad korozją. Dalej następuje 'Część literaturowa', licząca 53 strony, obejmująca przegląd piśmiennictwa i informacje na temat korozji metali oraz gemini surfaktantów, w tym wykorzystanie ich jako inhibitorów korozji. Uważam, że autorce udało się trafnie wyselekcjonować z bardzo obszernej literatury przedmiotu i przedstawić w zwięzłej formie najważniejsze zagadnienia odnoszące się do tematu rozprawy, ułatwiające jej zrozumienie. W kolejnym rozdziale 'Cel pracy', zgodnie z jego tytułem doktorantka przedstawia cel i zakres pracy. Następny rozdział, liczący 70 stron, nosi tytuł 'Wyniki i dyskusja'. Zawiera on informacje dotyczące sposobu otrzymania badanych gemini surfaktantów, dane analityczne, w tym wyniki analizy spektroskopowej otrzymanych produktów, wyniki badań roztworów surfaktantów - wyznaczenie krytycznego stężenia micelizacji i parametrów termodynamicznych micelizacji, badanie toksyczności używanych surfaktantów i stopnia ich biodegradacji. Dalsza część tego samego rozdziału poświęcona jest badaniom efektywności hamowania korozji. Autorka szczegółowo omawia stosowane badania i testy, przedstawia ich wyniki i przeprowadza dyskusję. Rozdział kończy omówienie sposobu wykorzystania obliczeń kwantowo-chemicznych i ich wyniki. Tą część rozprawy zamyka rozdział zatytułowany 'Podsumowanie i wnioski' zawierający analizę rezultatów badań w kontekście celu pracy i końcowe wnioski a także wykaz publikacji i doniesień konferencyjnych związanych z przedmiotem rozprawy. Warto w tym miejscu nadmienić, że materiał zawarty w rozprawie doktorskiej pani mgr O. Kaczerewskiej został opublikowany w 7 pracach (3 w czasopismach o obiegu międzynarodowym, 1 w czasopiśmie krajowym, 1 w materiałach pokonferencyjnych konferencji EUROCORR 2017&20th ICC. natomiast 2 prace zostały opublikowane w krajowych monografiach) oraz przedstawiony w 13 doniesieniach konferencyjnych w tym 2 za granicą.

Odrębną, niejako, część rozprawy stanowi rozdział zatytułowany 'Część eksperymentalna' w którym autorka zamieściła szczegółowe informacje odnoszące się do preparatyki badanych surfaktantów, stosowanej aparatury i sposobu wykonania pomiarów oraz obliczeń. Niektóre spośród tych informacji znaleźć można już we wcześniejszych rozdziałach, ale rozumiem, że autorce chodziło o zebranie tych danych w jednym miejscu.

Ostatnie rozdziały rozprawy to: 'Bibliografia' obejmująca 283 pozycje literaturowe, z których najnowsze pochodzą z roku bieżącego oraz 'Wykaz tabel, rysunków, wykresów i schematów'.

Rozprawa napisana jest poprawnie pod względem językowym i stylistycznym i została starannie zredagowana, jakkolwiek pani Kaczerewska nie ustrzegła się pewnych błędów. Znalezione przeze mnie usterki nie są liczne ale wymienię je z obowiązku recenzenta:

- str.36. Błędne odnośniki do rysunków: zamiast *na rysunkach 28 i 29 (str. 16, 108)* winno być: *na rysunkach 34 i 36 (str. 134 i 136)*;
- na str. 38. wiersz 11-16 i na str. 39. w. 26-27. Informacje odnośnie do ochrony katodowej i anodowej są ze sobą sprzeczne;

- str. 58. Wykres 5 odwrócony wzgl. obydwóch osi.  $T$  jest zmienną niezależną;
  - str. 67. Podpis pod wykresem 8 jest niejasny;
  - str. 75. wiersz 11 i 12. Opis niezgodny z wykresem 12.;
  - str. 110. Wspomniany już wcześniej błąd w opisie wyznaczania wartości stopnia jonizacji surfaktantu ( $\alpha$ );
  - str. 132. W opisie wzoru (29) zamienione zostały oznaczenia symboli  $i$  i  $i_0$ ;
  - str. 143. Brakuje wyjaśnienia dlaczego promień krzywej odnoszącej się do 12-6-12 jest znacznie mniejszy niż dla pozostałych dwóch surfaktantów, podczas gdy wartości IE podane w Tabeli 40 są niemal takie same.
- Spotyka się również niezręczne lub żargonowe sformułowania, np. przypis pod Tabelą 16. na str. 95: *\*podano maksima absorpcji* zamiast *podano położenie maksimum absorpcji*, a także tzw. literówki, których tutaj nie wymienię.

Przedstawione usterki nie mają jednak wpływu na moją pozytywną ocenę pracy. Uzyskane rezultaty są ważne i stanowią niewątpliwie osiągnięcie doktorantki. Autorka rozprawy poczyniła wiele interesujących obserwacji odnoszących się do wykorzystania dimerycznych soli tetraalkiloamonowych jako inhibitorów korozji. Wyniki jej pracy mogą stanowić również dobry punkt wyjścia do dalszych systematycznych badań zarówno właściwości nowych gemini surfaktantów jak i ich wykorzystania. Uważam, że pani mgr Olga Kaczerewska w pełni wykonała postawione przed sobą zadanie. Uważam również, że doktorantka wykazała dobre opanowanie wielu różnych technik eksperymentalnych oraz umiejętność wykorzystania posiadanej wiedzy do analizy danych doświadczalnych. Była świadoma złożoności podjętego zadania i ostrożnie formułowała wnioski. Warte podkreślenia są również odbyte przez nią staże zagraniczne wykorzystane do wykonania części badań.

Stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr Olgi Barbary Kaczerewskiej odpowiada w pełni warunkom określonym w art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki. Wnioskuje zatem do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu o dopuszczenie jej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Henryk Piekarski.

Łódź, 5 września 2017 r.