



UNIwersytet JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

Kraków, 24 stycznia 2024 r.

Dr hab. Jolanta Kochana, prof. UJ
Zakład Chemii Analitycznej
Wydział Chemii
Uniwersytet Jagielloński
ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków
tel. 12 686 24 18
email: jolanta.kochana@uj.edu.pl

Recenzja

pracy doktorskiej **mgr Amandy Magdaleny Kulpy-Koterwy**

z tytułu

„Modyfikowane nanocząstki magnetyczne (Fe_3O_4) – synteza, charakterystyka oraz wykorzystanie do wiązania wybranych jonów”

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska powstała w Katedrze Chemii Analitycznej Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego pod kierunkiem dr hab. Pawła Lucjana Niedziałkowskiego, prof. UG.

Recenzowana praca dotyczy niezwykle ważnej tematyki remediacji ze środowiska ksenobiotyków, w szczególności jonów metali ciężkich, z wykorzystaniem adsorpcyjnych nanomateriałów kompozytowych typu rdzeń-powłoka na bazie tlenku żelaza Fe_3O_4 .

Problem obecności jonów metali ciężkich w środowisku jest niestety nieustannie aktualny. Związany on jest głównie z działalnością człowieka, a więc emisją zanieczyszczeń przemysłowych, przede wszystkim przemysłu rafineryjnego, hutniczego i wydobywczego, szybką urbanizacją, przyczyniającą się do wzrostu emisji zanieczyszczeń komunikacyjnych i ze składowisk odpadów, oraz stosowaniem w rolnictwie dużej ilości nawozów i pestycydów. Metale ciężkie, charakteryzujące się dużą trwałością środowiskową, ulegają kumulacji

zarówno w biotopie jak i biocenozie, a ich wpływ na funkcjonowanie organizmów żywych obejmuje trwałe zmiany biochemiczne, fizjologiczne oraz czynnościowe.

Jednym ze sposobów rozwiązania problemu obecności jonów metali ciężkich w środowisku jest ich remediacja. Nieustannie poszukiwane są proste, wydajne i tanie metody remediacyjne, charakteryzujące się szerokim spektrum działania. Wymagania te spełniają metody adsorpcyjne. Wśród dużej grupy materiałów wykorzystywanych do adsorpcji jonów metali ciężkich wyróżniają się nanomateriały, intensywnie badane w ostatnich latach. Niewątpliwymi zaletami nanoadsorbentów jest ich wyjątkowa skuteczność, będąca rezultatem dużej powierzchni właściwej, wysokiej reaktywności oraz dużej ruchliwości w roztworze. Szczególną grupę adsorbentów stanowią nanomateriały o właściwościach magnetycznych, które umożliwiają szybką i łatwą izolację nanocząstek adsorbentu wraz z zaadsorbowanymi zanieczyszczeniami. Szeroko badane w tym względzie są nanomateriały na bazie magnetycznego tlenku żelaza Fe_3O_4 . Stosunkowo prosty sposób wytwarzania nanocząstek kompozytowych typu rdzeń-powłoka $Fe_3O_4@SiO_2$, oraz możliwość funkcjonalizacji tych materiałów, prowadzą do otrzymania nanoadsorbentów o właściwościach magnetycznych, charakteryzujących się wyjątkową selektywnością. W związku z powyższym tematykę podjętą przez Doktorantkę uważam za ważną i bardzo aktualną.

Podstawą rozprawy doktorskiej jest spójny cykl prac obejmujący 3 oryginalne publikacje naukowe oraz rozdział w monografii naukowej. Artykuły zostały opublikowane w czasopismach naukowych o zasięgu międzynarodowym, znajdujących się w bazie czasopism JCR, w szczególności jedna w czasopiśmie *Electroanalysis* (IF 3,223) oraz dwie w czasopiśmie *Journal of Molecular Liquids* (IF 6,633). Załączony do cyklu prac rozdział ukazał się w materiałach Kopernikańskiego Seminarium Doktoranckiego „Na pograniczu chemii, biologii i fizyki – rozwój nauk”.

Rozprawę otwiera spis treści oraz przydatny podczas czytania dzieła wykaz stosowanych symboli i skrótów. Następnie Autorka umieściła wprowadzenie oraz część literaturową, która umiejętnie wprowadza czytelnika w ogólne zagadnienia związane z tematyką pracy. W rozdziale zaprezentowano obecny stan wiedzy na temat nanocząstek Fe_3O_4 , w tym ich właściwości, struktury, metod syntezy, zastosowania oraz modyfikacji pod kątem wykorzystania ich jako selektywne nanoadsorbenty metali ciężkich. Kolejno opisano zwięźle techniki badawcze wykorzystywane podczas charakterystyki nanocząstek Fe_3O_4 , m.in. ich właściwości magnetycznych. W kolejnym rozdziale Doktorantka jasno zdefiniowała nadrzędny cel pracy oraz sformułowała szereg zadań badawczych, których realizacja umożliwiła osiągnięcie głównego celu badań. Kolejno następuje krótka część eksperymentalna, a następnie rozdział zawierający analizę i dyskusję wyników. Rozdział ten

w zwięzły sposób opisuje najważniejsze wyniki badań zawartych w publikacjach, będących podstawą doktoratu. Kolejne części pracy obejmują podsumowanie i wnioski, bibliografię, obejmującą 124 pozycje literaturowe oraz streszczenia w języku polskim i angielskim. W następnym rozdziale, nieco myląco zatytułowanym „Materiały dodatkowe”, Autorka umieściła teksty swoich prac badawczych. Rozprawę zamyka część prezentująca dorobek naukowy Doktorantki i jej działalność pozanaukową oraz oświadczenia współautorów o ich indywidualnym wkładzie w powstanie publikacji. Całość rozprawy zajmuje 147 stron.

Głównym celem dysertacji było zbadanie zdolności wiążących magnetycznych, funkcjonalizowanych nanocząstek typu rdzeń-powłoka $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ względem wybranych jonów metali ciężkich: Cd^{2+} , Pb^{2+} oraz Cu^{2+} . Badania rozpoczęto od syntezy magnetycznych nanocząsteczek Fe_3O_4 , które następnie poddano silanizacji w rezultacie czego otrzymano nanomateriał typu rdzeń-powłoka $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$. W toku badań nanocząstki te poddano funkcjonalizacji pięcioma różnymi związkami: EDTA, aminą pierwszorzędową, aminą łańcuchową zawierającą w swojej strukturze dwie grupy aminowe, aminą łańcuchową zawierającą w swojej strukturze trzy grupy aminowe oraz eterem azo-koronowym. Wykorzystując szeroki wachlarz technik badawczych, mikroskopowych (SEM, TEM), spektroskopowych (FT-IR, XPS, XRPD), pomiar potencjału zeta ζ oraz pomiar kąta zwilżania (WCA), scharakteryzowano otrzymane nanokompozyty pod kątem morfologii, składu i struktury, hydrofilowości oraz stabilności ich koloidów w wodzie. Badania elektrochemiczne pozwoliły na wyjaśnienie wielu aspektów adsorpcji wybranych jonów metali przez nanomateriały. Pomiary prowadzono techniką różnicowej impulsowej anodowej woltamperometrii strippingowej (DPASV) ze wstępnym zatężaniem jonów na wiszącej kroplowej elektrodzie rtęciowej (HDME). I tak, przeanalizowano oddziaływanie jonów metali z grupami funkcyjnymi nanocząstek, zbadano jak przechowywanie wodnej zawiesiny jednego z nanoadsorbentów wpływa na jego aktywność wiążącą, prześledzono kinetykę wiązania jonów oraz porównano zdolności ich wiązania przez poszczególne nanomateriały. Bazując na właściwościach magnetycznych Fe_3O_4 , stanowiącego rdzeń badanych nanokompozytów, stosując zewnątrz pole magnetyczne zbadano i potwierdzono możliwość odizolowania zaadsorbowanych na jednym z nanomateriałów jonów. W ostatnim etapie eksperymentów zweryfikowano możliwość desorpcji jonów miedzi, po wcześniejszej adsorpcji na jednym z materiałów, potwierdzając przydatność badanych nanoadsorbentów do izolacji jonów metali z roztworu.

W przypadku rozprawy doktorskiej opartej na cyklu prac, opublikowanych w recenzowanych czasopismach, rola recenzenta jest w zasadzie ograniczona. Opublikowane manuskrypty zostały już zaopiniowane i przeanalizowane przez wybitnych specjalistów z danej dziedziny, a ewentualne niedociągnięcia wskazane autorom i przez nich skorygowane. Oryginalność rozwiązania problemu naukowego, w kontekście ukazania się prac

w recenzowanych czasopismach z listy filadelfijskiej, nie może budzić wątpliwości. Recenzentowi pozostaje stwierdzenie, jaki był udział Autorki w badaniach, ponieważ wszystkie prace zgłoszone do rozprawy są wieloautorskie. Co prawda Doktorantka nie załączyła informacji o własnym udziale w badaniach, jednak uważna lektura oświadczeń współautorów oraz pierwsze miejsce na liście autorów w każdej z załączonych prac wskazują na istotny udział Doktorantki w przeprowadzone badania i opublikowane prace.

Do najważniejszych osiągnięć przedstawionej rozprawy doktorskiej zaliczam:

- opracowanie procedury syntezy trzech funkcjonalizowanych nanomateriałów magnetycznych typu rdzeń-powłoka bazujących na magnetycznym rdzeniu Fe_3O_4 ; do modyfikacji powłoki SiO_2 wykorzystano dwie aminy (posiadające w swojej strukturze dwie i trzy grupy aminowe) oraz pochodną eteru azo-koronowego, co pozwoliło na sfunkcjonalizowanie nanocząstek $Fe_3O_4@SiO_2$ takimi związkami jak N-(2-aminoetylo)-3-amino-propylotrimetoksy silan, N^1 -(3-trimetoksylilopropylo) dietylenotriamina oraz N-(3-(trietoksylilopropylo)-1,4,7,10-tetraazacyklododekano-1-karboksyamid; syntezy tych nanomateriałów nie zostały wcześniej opisane w literaturze;
- szczegółowa charakterystyka trzech wymienionych powyżej nanomateriałów magnetycznych oraz dwóch innych (których sposoby syntezy zostały wcześniej opisane w literaturze) modyfikowanych N- [(3- trimetoksylilo)-propylo]etyleno diaminotrioctanem trisodu oraz 3-(aminopropylo)trietoksy silanem (APTES) pod względem morfologii, składu i struktury, hydrofilowości oraz stabilności ich koloidów wodzie;
- zbadanie syntetyzowanych nanomateriałów pod kątem zdolności wiążących wybranych jonów metali ciężkich: kadmu, ołowiu i miedzi, oraz porównanie stopnia ich wiązania przez badane nanoadsorbenty; po raz pierwszy do takich pomiarów wykorzystano wiszącą kroplową elektrodą rtęciową HDME; eksperymenty potwierdziły możliwość zastosowania badanych nanoadsorbentów do skutecznej izolacji wybranych jonów metali z roztworów wodnych;
- potwierdzenie konieczności funkcjonalizacji nanocząstek typu $Fe_3O_4@SiO_2$ w celu wykorzystania ich jako adsorbenty jonów metali ciężkich; eksperymenty dowiodły, że to właśnie zewnętrzne grupy funkcyjne obecne na powierzchni nanokompozytów odpowiadają za wiązanie jonów.

Warto tu również podkreślić potencjał aplikacyjny przeprowadzonych badań.

Po przeczytaniu rozprawy nasunęło mi się kilka pytań, głównie dyskusyjnych. Najważniejsze z nich zamieszczam poniżej i proszę mgr Amandę Kulpę-Koterwę o ustosunkowanie się do nich podczas obrony pracy.

- Jakie stosowano kryteria podczas optymalizacji parametrów pomiarów elektrochemicznych techniką różnicowej impulsowej anodowej woltamperometrii strippingowej (DPASV)?

- Jak ocenia Pani zieloność syntezy i wykorzystania do remediacji ze środowiska jonów metali ciężkich zaproponowanych nanoadsorbentów?

- Czy w oparciu o przeprowadzone badania można wyciągnąć wnioski odnośnie możliwości zaprojektowania nanomateriału adsorpcyjnego przeznaczonego do remediacji ze środowiska określonego ksenobiotyku?

Praca jest napisana przejrzysto, treść została zobrazowana bardzo starannymi rysunkami i tabelami. Podsumowanie trafnie wypukla wszystkie najważniejsze etapy i wyniki badań. W autoreferacie, jak w każdej pracy, można znaleźć nieliczne błędy redakcyjne, literówki i niefortunne sformułowania. Z obowiązku recenzenta pragnę zwrócić uwagę, iż technika DPV to różnicowa woltamperometria impulsowa, a nie pulsowa. Wspomniane niedoskonałości nie rzutują na bardzo pozytywny odbiór pracy.

W pracy widać doskonałą znajomość tematyki badawczej oraz duże zaangażowanie Doktorantki w prowadzone badania. Znaczne zróżnicowanie stosowanych technik pomiarowych pozwala wnioskować o szerokiej wiedzy z zakresu technik badawczych i świadczy o doskonałym przygotowaniu Doktorantki do dalszej pracy badawczej. Należy podkreślić, iż średnia wartość współczynnika oddziaływania zgłoszonych do doktoratu publikacji wynosi 5,5, co jest wartością ponadprzeciętną, jeżeli chodzi o dorobek publikacyjny zgłaszany jako podstawa rozprawy doktorskiej. Całkowity dorobek naukowy mgr Amandy Kulpy-Koterwy, jak na młodego naukowca, należy również uznać za wyróżniający. Jest ona współautorem 6 publikacji o sumarycznym IF wynoszącym 27,7 oraz dwóch rozdziałów opublikowanych w monografiach naukowych. Doktorantka wielokrotnie uczestniczyła w konferencjach krajowych i zagranicznych. W swoim dorobku ma 9 wystąpień ustnych oraz 10 prezentacji posterów, ponadto wyniki badań przeprowadzonych z jej udziałem zostały zaprezentowane na konferencjach kilkanaście razy przez współautorów. Doktorantka czterokrotnie zdobyła granty na swoje badania z wewnętrznych funduszy Uniwersytetu Gdańskiego przeznaczonych dla młodych naukowców oraz doktorantów, ponadto brała udział, jako wykonawca, w realizacji grantu NCN Sonata Bis. Wspomnieć należy również o szerokiej działalności pozanaukowej mgr Amandy Kulpy-Koterwy: m.in. jest przewodniczącą Rady Doktorantów i członkiem Uczelnianej Komisji Stypendialnej ds. Doktorantów na Wydziale Chemii UG, oraz członkiem Rady Wydziału z ramienia doktorantów.

Podsumowując, z pełnym przekonaniem stwierdzam, iż przedstawiona praca doktorska całkowicie spełnia warunki określone w art. 187 ust. 1-3 Ustawy Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce z 2018 r., z późniejszymi zmianami, i wnoszę do Rady Dyscypliny Nauki Chemicznej Uniwersytetu Gdańskiego o dopuszczenie mgr Amandy Kulpy-Koterwy do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Z przedstawionych osiągnięć Doktorantki wynika, iż jest ona obiecującą młodą naukowczynią. Wyniki badań, które przeprowadziła w ramach realizacji pracy doktorskiej oraz w których brała udział, zostały opublikowane w renomowanych czasopismach naukowych. Zważywszy na szeroki zakres badań, ich wartość merytoryczną i potencjał aplikacyjny, oraz dorobek naukowy Doktorantki, **wnioskuje o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgr Amandy Kulpy-Koterwy.**