POLITECHNIKA GDAŃSKA
WYDZIAŁ CHEMICZNY
KATEDRA ELEKTROCHEMII, KOROZJI I INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ

UCZELNIA BADAWCZA
INICJATYWA DOSKONAŁOŚCI

Gdańsk, 16.02.2024

dr hab. inż. Stefan Krakowiak, prof. PG

Politechnika Gdańska, Wydział Chemiczny

Katedra Elektrochemii, Korozji i Inżynierii Materiałowej

ul. Narutowicza 11/12

80-233 Gdańsk

e-mail: stefan.krakowiak@pg.edu.pl

Recenzja rozprawy doktorskiej

mgr Amandy Magdaleny Kulpa-Koterwa

z Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr Amandy Magdaleny Kulpa-Koterwa została wykonana w Katedrze Chemii Analitycznej Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego pod kierunkiem dr hab. Pawła Lucjana Niedziałkowskiego, prof. UG. Opisane badania mają charakter doświadczalny. Ich przedmiotem są magnetyczne cząsteczki magnetytu (tlenku Fe_3O_4) zamknięte w otoczce z krzemionki, która została funkcjonalizowana aminami o zróżnicowanej budowie. Są to nanomateriały typu rdzeń-powłoka.

Zaproponowana przez Doktorantkę tematyka badawcza wpisuje się w ciekawy obszar badawczy nanokompozytów i jednocześnie ochrony środowiska naturalnego. Magnetyt rozpatrywany jako cząsteczka w skali nano posiada właściwości, które pozwalają, po odpowiednich modyfikacjach, na stosowanie go w wielu dziedzinach przemysłu, medycynie (wysoka biokompatybilność) czy elektronice i ochronie środowiska.

Rozprawa doktorska Pani mgr Amandy Magdaleny Kulpa-Koterwa pt. „Modyfikowane nanocząstki magnetyczne (Fe_3O_4) – synteza, charakterystyka oraz wykorzystanie do wiązania wybranych jonów metali” została przedstawiona w formie powiązanych tematycznie trzech artykułów opublikowanych w recenzowanych czasopismach o zasięgu międzynarodowym –

Electroanalysis, Journal of Molecular Liquids (2 publikacje), oraz pracy przedstawionej na Kopernikańskim Seminarium Doktoranckim „Na pograniczu chemii, biologii i fizyki – rozwój nauk". Do tych publikacji odnosi się Doktorantka opisując badania przedstawione w dysertacji.

Rozprawa doktorska została zredagowana w sposób poprawny, zgodnie z ogólnie przyjętymi zasadami t.zn., zawiera aktualny stan wiedzy przedstawiony w CZĘŚCI LITERATUROWEJ. Przed przedstawieniem CZĘŚCI EKSPERYMENTALNEJ autorka w sposób jasny

formułuje cele pracy. Głównym celem naukowym pracy doktorskiej było zbadanie zdolności wiążących funkcjonalizowanych nanocząstek typu rdzeń-powłoka Fe_3O_4@SiO_2-R względem jonów metali ciężkich, które Doktorantka uznała za szczególnie niebezpieczne, czyli Cd^{2+}, Pb^{2+} i Cu^{2+}. Osiągnięcie tego celu zostało zrealizowane poprzez wykonanie dziesięciu przedstawionych w tym punkcie pracy zadań badawczych.

Całość rozprawy to 7 rozdziałów poprzedzonych *Wykazem stosowanych symboli i skrótów* oraz krótkim WPROWADZENIEM. Należy podkreślić, ze przyjęty układ pracy jest przejrzysty, wyniki badań przedstawione zostały starannie . Praca obejmuje 131 stron.

W części literaturowej pracy Doktorantka wprowadza czytelnika w świat skalowany na poziomie nano próbując zdefiniować obiekty, którymi interesuje się nauka. Następnie dokładnie opisuje główny obiekt swoich badań czyli magnetyt oraz przedstawia bardzo duże zainteresowanie tym tlenkiem bazując na liczbie artykułów z bazy Scopus. Wskazuje również miejsce magnetytu pośród substancji wykazujących właściwości magnetyczne.

W dalszej części omówione zostają metody syntezy nanocząstek magnetytu, takie jak rozkład termiczny, współstrącanie, mikroemulsji, sonochemiczna, zol-żel, hydrotermalna czy elektrochemiczna ze wskazaniem jakie są zalety i wady każdej z nich.

Kolejny podrozdział to omówienie kolejnego etapu tworzenia modyfikowanych nanocząstek Fe_3O_4 związanego z nałożeniem warstwy krzemionki, która pozwala na dalsze modyfikowanie nanocząstek w celu uzyskania docelowych właściwości użytkowych. W tym przypadku do wiązania jonów metali ciężkich ze środowiska.

POLITECHNIKA GDAŃSKA
ul. G. Narutowicza 11/12
80-233 Gdańsk
tel. +48 601 614 350
e-mail: stefan.krakowiak@pg.edu.pl
www.korozja.pl

Część literaturowa pracy kończy się ciekawym omówieniem metod badawczych stosowanych przy badaniu nanocząstek o właściwościach magnetycznych. Omówione zostały zarówno techniki stosowane do określania właściwości magnetycznych otrzymywanych nanocząstek, zależnych od metody otrzymywania czy wielkości otrzymywanego magnetytu jak również te, które wykorzystuje się do określania wielkości, morfologii, struktury czy funkcjonalności uzyskiwanych w wyniku procesów przetwarzania cząstek.

Część eksperymentalna to opis realizacji założonych i opisanych przy przedstawieniu celu pracy, zadań badawczych. Synteza nanocząstek Fe_2O_3 została wykonana, metodą współstrącania, którą Doktorantka najszerzej opisała w części literaturowej dysertacji. Materiałem do badań były funkcjonalizowane cząsteczki magnetytu po procesie silanizacji wg procedury opisanej przez Stöbera. Do funkcjonalizacji Doktorantka użyła związków, które zarówno były wcześniej opisane w literaturze związanej z tematyką tego typy nano związków jak również dotychczas nie opisywanych. W przypadku nanocząstek Fe_2O_4@SiO_2 – cyclen, związek do modyfikacji został zsyntezowany przez autorkę pracy i po raz pierwszy użyty do funkcjonalizacji nanocząstek Fe_2O_4@SiO_2.

Metodyka badań do opis poszczególnych badań otrzymanych nanocząstek zmierzających do charakterystyki zdolności wiązania przez nie jonów metali ciężkich. Ze względu na małe stężenia jonów metali w roztworze do badań elektrochemicznych mających na celu określenie zmian ilości jonów w roztworze w trakcie prowadzenia eksperymentów użyto metodę różnicowej woltamperometrii pulsowej z zatężaniem analitu w kropli (DPASV).

Kolejny rozdział to analiza i omówienie uzyskanych wyników badań. Za pomocą badań mikroskopowych SEM i TEM zdefiniowano kształt otrzymanych cząstek na quasi-sferyczny oraz stwierdzono, że ich wielkość nie przekraczała 50 nm. Przy użyciu metody XPS potwierdzono skład i strukturę wykonanych nano-kompozytów.

Następny etap pracy obejmował wyznaczenie potencjału zeta oraz kąta zwilżania. Są to parametry bardzo istotne z punktu widzenia praktycznego użycia uzyskanych nanocząsteczkek. Pierwszy z parametrów pozwala na przewidywanie skłonności do aglomeracji a tym samym decyduje o stabilności koloidu. Drugi decyduje o hydrofilowości lub hydrofobowości uzyskanego

POLITECHNIKA GDAŃSKA
ul. G. Narutowicza 11/12
80-233 Gdańsk
tel. +48 601 614 350
e-mail: stefan.krakowiak@pg.edu.pl
www.korozja.pl

kompozytu co przekłada się na efektywność usuwania ze środowiska wytypowanych do badań jonów metali ciężkich.

Badania elektrochemiczne użyte do analizowania zawartości jonów metali ciężkich w roztworze zostały bardzo dobrze zaprojektowane przez autorkę pracy, ponieważ zastosowanie wiszącej elektrody rtęciowej pozwoliło na zatężenie analizowanego jonu metalu w kropli a potem dokładniejszą analizę.

Metodykę badawczą zastosowano we wszystkich zaplanowanych badaniach dotyczących badaniu skuteczności usuwania jonów z roztworu za pomocą funkcjonalizowanych nanocząstek a także potwierdzono konieczność funkcjonalizowania w celu osiągnięcia zakładanych celów związanych z usuwaniem zanieczyszczeń ze środowiska.

Określając metodologię prowadzenia pomiarów Doktorantka zbadała wpływ przechowywania nanocząstek fukcjonalizowanych w roztworze na ich skuteczność działania. Uzyskany wynik jednoznacznie wskazywał na konieczność przegotowywania zawiesiny nanocząstek przed rozpoczęciem pomiarów.

Tak przygotowana i przetestowana metodyka badawcza została wykorzystana do opisanych w kolejnych rozdziałach prac nad kinetyką wiązania jonów a tym samym określono po jakich czasach najlepiej wykonywać badania ich zawartości w roztworze ze względu na ustalającą się równowagę. Wnioski zostały potwierdzone badaniami, których wyniki znajdują się w załączonych publikacjach.

Kolejnym, naturalnie wynikającym ze wcześniejszych prac etapem badań było określenie stopnia wiązania jonów metali ciężkich wytypowanych do badań przez funkcjonalizowane nanocząstki, zaprojektowane i zsyntezowane w ramach niniejszej pracy.

Wyniki badań stopnia wiązania wykonano zarówno w odniesieniu do pojedynczych jonów w roztworze jak również ich mieszanin.

Ciekawym badaniem, potwierdzającym praktyczność stosowania nanocząstek opartych o rdzeń z Fe_2O_4 o właściwościach magnetycznych są wyniki analiz roztworu po usunięciu nanocząstek z roztworu za pomocą zewnętrznego pola magnetycznego. Jony metali ciężkich

POLITECHNIKA GDAŃSKA
ul. G. Narutowicza 11/12
80-233 Gdańsk
tel. +48 601 614 350
e-mail: stefan.krakowiak@pg.edu.pl
www.korozja.pl

połączone są w sposób trwały z grupami użytymi do fukcjonalizacji i proces separacji za pomocą pola magnetycznego nie powoduje ich desorpcji.

Doktorantka zaproponowała również metodę usuwania związanych z grupami użytymi do funkcjonalizacji jonów metali. Przez protonowanie grup aminowych uzyskał ponad 99% skuteczność wymywania jonów, oznaczoną na podstawie intensywności pików.

Prezentowana praca doktorska kończy się rozdziałem zawierającym Podsumowanie i Wnioski, który w sposób syntetyczny przedstawia wykonane przez Autorkę badania i wynikające z nich konkluzje oraz spisem literatury cytowanej w pracy (124 pozycje). Ponadto Doktorantka przedstawiła Streszczenie w języku polskim oraz angielskim.

Ostatnie dwa rozdziały zawierają techniczne dodatki zamieszczone w rozdziale MATERIAŁY DODATKOWE. Znajdujemy tam kopie publikacji, które stanowią podstawę przedkładanej pracy doktorskiej oraz dorobek naukowy Autorki. Dorobek naukowy obejmuje sześć publikacji z listy JCR publikowanych w latach 2017 – 2022. W czterech z przedstawionych publikacji Doktorantka jest pierwszą autorką. Znajdujemy w spisie zarówno publikacje z czasopism tradycyjnych jak i Open Access. Sumaryczny Impact Factor na poziomie 27.688 należy uznać za bardzo dobry. Na uwagę zasługuje również aktywność konferencyjna Doktorantki, która obejmowała współautorstwo 18 komunikatów w tym dziewięciu wygłoszonych wygłoszonych na konferencjach krajowych. Doktorantka jest również współautorką 21 posterów w tym 10 prezentowanych osobiście na konferencjach krajowych oraz międzynarodowych.

Pani mgr Amanda Magdalena Kulpa – Koterwa jest również stypendystką grantu NCN SonataBis 10. Kierowała również czterema projektami badawczymi w ramach badań młodych naukowców oraz doktorantów na Wydziale Chemii Uniwersytetu Gdańskiego.

Prowadziła również szeroką działalność pozanaukową angażując się w życie Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego (przewodniczenie Radzie Doktorantów, reprezentantka doktorantów w Radzie Wydziału Chemicznego i in.).

Końcowa część części technicznej pracy to OŚWIADCZENIA współautorów o wkładzie wniesionym w publikacje stanowiące podstawę przedkładanej pracy.

POLITECHNIKA GDAŃSKA
ul. G. Narutowicza 11/12
80-233 Gdańsk

tel. +48 601 614 350
e-mail: stefan.krakowiak@pg.edu.pl
www.korozja.pl

Pytania i uwagi narzucające się po lekturze pracy:

1. Czy są możliwości kontroli stopnia „funkcjonalizacji” nanocząsteczki;
2. Czy otrzymane, funkcjonalizowane nanocząstki wykazywały tendencję do aglomeracji w roztworze, która mogłaby wpływać na ich efektywność wiązania jonów metali ciężkich?
3. Przyjmuje się, że właściwości nanocząstek (m.in. rozmiary oraz morfologia) zależą od metody syntezy. Czy rozważała Pani zastosowanie innej metody otrzymania tychże ?
4. Czy znane są jakieś alternatywne metody analityczne, poza elektrochemicznymi, które mogłyby zostać zastosowane do oceny zmian stężenia jonów metali spowodowanych obecnością funkcjonalizowanych nanocząstek?
5. Czym był podyktowany wybór stężenia jonów kadmu, ołowiu i miedzi na poziomie 4,5 µM ?
6. Czy widzi Pani możliwość zastosowania nanocząstek funkcjonalizowanych w praktyce oczyszczania np. wód przemysłowych z metali ciężkich ?

Literówki i niezręczności językowe zdarzają się rzadko i nie stanowią w pracy problemu, więc pozwoliłem sobie je pominąć.

Podsumowując, stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji praca doktorska Pani mgr Amandy Magdaleny Kulpa – Koterwa spełnia warunki określone w art. 187 ust. 1-3 Ustawy Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce z 2018 r., z późniejszymi zmianami i wnioskuję o dopuszczenie Doktorantki, Pani mgr Amandy Magdaleny Kulpa – Koterwa, do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

dr hab. inż. Stefan Krakowiak, prof. PG

POLITECHNIKA GDAŃSKA
ul. G. Narutowicza 11/12
80-233 Gdańsk

tel. +48 601 614 350
e-mail: stefan.krakowiak@pg.edu.pl
www.korozja.pl