

Prof. dr hab. Zygmunt Sadowski
Wydział Chemiczny, Zakład Inżynierii Chemicznej
Politechnika Wrocławska

Wrocław, dnia 9.07.2017r.

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Karoliny Gduli

Praca doktorska, która nosi tytuł „**Polisiloksany o właściwościach magnetycznych: synteza, charakterystyka i zastosowanie w procesie adsorpcji**” została wykonana w Zakładzie Chemii Teoretycznej Wydziału Chemii w Uniwersytecie Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie pod kierownictwem prof. dr hab. Andrzeja Dąbrowskiego. Promotorem pomocniczym była dr Ewa Skwarek.

1. Dobór tematu, zakres i cel pracy

Poczynając od lat siedemdziesiątych ubiegłego wieku można obserwować burzliwy rozwój nanotechnologii; nowej dziedziny wiedzy obejmującej otrzymywanie, charakterystykę fizykochemiczną i zastosowanie obiektów, których wymiary znajdują się w przedziale o 1 do 100 nm. Synteza nanocząstek stała się inspiracją do badania nowych sposobów ich pozyskiwania. Jest oczywiste, że do cząstek o rozmiarach „nano” można dojść rozdrabniając cząstki większe (metody „top-down”) lub łącząc ze sobą obiekty mniejsze, takie jak atomy lub cząsteczki (metody „bottom-up”). Kolejnym wyzwaniem postawionym przed nanotechnologią była synteza nanocząstek o określonych właściwościach powierzchniowych. To zadanie jest ciągle realizowane w różnych wariantach. Przedłożona do recenzji praca doktorska mgr Karoliny Gduli stanowi przykład realizacji takiego zadania. Doktorantka postawiła przed sobą cel: synteza i charakterystyka specyficznej grupy cząstek określanych wspólnym mianem „materiały hybrydowe”. Definiując tą grupę cząstek należy określić, że są to cząstki składające się z minimum dwóch kompozytów. Hybrydowa budowa nanocząstek i cząstek w znaczny sposób poszerza obszar aplikacyjny tak zbudowanych obiektów. Dodatkowo, synteza materiałów hybrydowych o wielkościach nanometrycznych pozwala zaprojektować warstwę zewnętrzną w taki sposób by sprostała ona oczekiwaniom aplikacyjnym. W tym przypadku są to właściwości adsorpcyjne. Jednakże, otrzymanie

materiałów hybrydowych w formie nanocząstek nie jest zadaniem łatwym. Doktorantka zaproponowała w pracy metodę współkondensacji. Ten sposób syntezy materiałów hybrydowych umożliwił funkcjonalizację krzemionkowej powłoki, co należy uznać za element nowatorski w pracy mgr Karoliny Gduli.

Celem pracy doktorskiej było otrzymanie metodą zol-żel nanocząstek magnetytu a następnie synteza nanocząstek sfunkcjonalizowanych grupami aminowymi polisiloksanów o właściwościach magnetycznych. Drugim celem badawczym było sprawdzenie możliwości adsorpcyjnych otrzymanych hybrydowych nanocząstek z roztworów wodnych zawierających jony miedzi(II) i srebra(I).

Dla zrealizowania postawionego w pracy doktorskiej celu, doktorantka dokonała syntezy nanocząstek tlenku żelaza(II,III). Przeprowadziła pełną charakterystykę otrzymanego materiału i dokonała porównania z materiałem komercyjnym. Następnym etapem pracy była synteza sześciu materiałów hybrydowych o różnych właściwościach zewnętrznej warstwy krzemionkowej. Wszystkie otrzymane materiały oraz komercyjny magnetyt zostały poddane dokładnym badaniom fizykochemicznym z wykorzystaniem różnych metod badawczych. Oddzielna część badań została poświęcona ustalaniu własności adsorpcyjnych otrzymanych materiałów hybrydowych. Do badań adsorpcyjnych użyto wodnych roztworów zawierających jony miedzi(II) i srebra(I).

Oceniając cel i zakres pracy doktorskiej mgr Karoliny Gduli należy podkreślić nowatorstwo proponowanych procedur syntezy materiałów hybrydowych oraz ogrom pracy, jaka została wykonana dla pełnej charakterystyki właściwości fizykochemicznych otrzymanych materiałów oraz określenie ich właściwości adsorpcyjnych.

2. Oryginalność tezy naukowej rozprawy

Bazując na własnej wiedzy oraz korzystając z zebranych danych literaturowych doktorantka przedstawiła następującą tezę badawczą: hybrydowe polisiloksanowe nanocząstki magnetyczne zachowują swoje właściwości magnetyczne zbliżone do właściwości nanocząstek magnetytu a dzięki posiadaniu zewnętrznej warstwy krzemionkowej mogą być użyte w ochronie środowiska, jako adsorbenty jonów metali z roztworów wodnych.

Zastosowanie materiału krzemionkowego, jako zewnętrznej warstwy cząstek hybrydowych stwarza szerokie możliwości łatwej modyfikacji właściwości powierzchniowych, co poszerza

obszar aplikacji takich materiałów. Biokompatybilność tak wykonanych materiałów hybrydowych ulega wyraźnej poprawie, co sprzyja zastosowaniom medycznym tych cząstek.

W podsumowaniu należy podkreślić, że główna teza badawcza została empirycznie udowodniona. Jej efektem jest opis syntezy metodą współkondensacji szeregu hybrydowych cząstek. Ich właściwości adsorpcyjne zostały sprawdzone dla adsorpcji jonów miedzi(II) i srebra(I).

3. Stopień wiedzy i umiejętność prowadzenia badań naukowych

W celu oceny stanu wiedzy doktorantki warto, zdaniem recenzenta, przeanalizować zamieszczoną w rozprawie doktorskiej część literaturową. W części literaturowej mgr Karolina Gdula przedstawiła podstawowe informacje dotyczące rozwoju nanotechnologii, zwracając uwagę na zagrożenia, jakie ze sobą niesie jej gwałtowny rozwój. Na ten aspekt nanotechnologii rzadko zwracana jest uwaga w publikacjach naukowych. Następnie doktorantka scharakteryzowała dwa tlenki żelaza i opisała materiały hybrydowe. Na zakończenie tej części pracy doktorskiej zostały omówione zagadnienia związane z zastosowaniem magnetycznych nanocząstek w medycynie i ochronie środowiska. Oceniając tę część pracy doktorskiej trzeba podkreślić, że doktorantka dysponuje bogatą wiedzą na poruszane tematy. Dodatkowym walorem doktorantki jest umiejętność pisania o trudnych rzeczach w sposób interesujący. Bogata wiedza doktorantki może wpływać również z przeczytanej i cytowanej literatury naukowej. W pracy zostało zacytowanych 260 prac bezpośrednio związanych z opisywanymi zagadnieniami.

Do fizykochemicznej charakterystyki otrzymywanych nanocząstek doktorantka użyła bardzo szerokiej gamy różnorodnych metod badawczych. Opanowanie takiej ilości technik pomiarowych może świadczyć o bardzo dobrym przygotowaniu doktorantki do prowadzenia działalności naukowej. Na tej podstawie można wnioskować, że mgr Karolina Gdula jest zdolnym i pracowitym naukowcem.

W przekonaniu recenzenta pozostaje fakt, że mgr Karolina Gdula w trakcie prowadzenia prac nad rozprawą doktorską pozyskała odpowiedni zasób wiedzy i odpowiednie umiejętności, które pozwalają doktorantce dalej prowadzić badania naukowe.

4. Ocena zwięzłości i poziomu edytorskiego rozprawy doktorskiej

Praca doktorska mgr Karoliny Gduki została napisana przy zachowaniu klasycznego podziału na część literaturową i część eksperymentalną. Dodatkowo do pracy zostały dołączone dane obrazujące dorobek naukowy doktorantki, jej udział w projektach badawczych, staże naukowe stypendia i nagrody. Dodatkowo te informacje zostały uzupełnione o informacje o wystąpieniach na konferencjach naukowych. Należy podkreślić, że tego typu informacje są bardzo ważne dla scharakteryzowania sylwetki naukowej doktorantki. Ważną i bardzo przydatną rzeczą jest spis stosowanych oznaczeń umieszczony na początku pracy. Na początku pracy znajduje się również streszczenie w języku angielskim.

Forma graficzna pracy jest bardzo starannie wykonana. Dane na wykresach są pokazane w sposób czytelny podobnie jak dane zamieszczone w tabelach. Czytając pracę nie natrafiłem na poważne błędy językowe.

W pracy zostało pokazanych 70 rysunków oraz zamieszczono 22 tabele z wynikami. Cała praca liczy 169 stron, część literaturowa zajmuje 52 strony a część eksperymentalna łącznie z wnioskami zajmuje 92 strony. W pracy zostało zacytowanych 260 prac zaczerpniętych z literatury naukowej. Większość tych pozycji literaturowych są to prace, które ukazały się drukiem w ostatniej dekadzie.

5. Kwestie wymagające wyjaśnień i dyskusji

Każda praca naukowa powinna inspirować do dyskusji i stawiania pytań. Podobnie jest i w tym przypadku.

1. Analizując krzywe rozkładu wielkości cząstek magnetytu (Rys. 34) widać wyraźnie istotną różnicę między materiałem uzyskanym po syntezie a materiałem komercyjnym. Czy były podjęte próby zbliżenia do siebie rozmiarów cząstek magnetytu?
2. Jest wiadome, że siła jonowa roztworu wykazuje istotny wpływ na strukturę p.w.el., a tym samym na zmierzone wartości potencjału dzeta. Przedstawione na Rys. 39 wyniki pomiaru potencjału dzeta pokazują, że nie ma wpływu siły jonowej. Czym można wyjaśnić takie zachowanie tlenków żelaza?
3. Zestawiając otrzymane wartości pH_{PZC} i pH_{IEP} (Tab. 6 i Tab. 7) widoczne są wyraźne różnice. Podobne różnice są dla polisiloksanów (Tab.15 i Tab. 16). Co jest przyczyną tak istotnych różnic?

4. Rys. 68, na którym zostały pokazane izotermy adsorpcji jonów Ag(I) na powierzchniach polisiloksanów jest bardzo niefortunny. Większość punktów eksperymentalnych znajduje się w okolicy zera. Inna forma przedstawienia wyników adsorpcji była by lepsza (np. tabela).
5. O pełnym wykorzystaniu materiałów hybrydowych typu magnetyczny rdzeń/otoczka krzemionkowa decydować będzie selektywność procesu adsorpcji jonów. Czy na podstawie uzyskanych wyników z adsorpcji jonów Cu(II) i Ag(I) można mówić o selektywności procesu?

6. Ocena końcowa pracy doktorskiej

Uwagi, które zostały przedstawione w recenzji mają charakter dyskusyjny i nie podważają strony merytorycznej przedstawianej do recenzji pracy doktorskiej. Należy stwierdzić, że otrzymane wyniki i ich interpretacja jest prawidłowa.

Podsumowując stwierdzam, że mgr Karolina Gdula wykonując pracę doktorską przyswoiła sobie nowoczesny i skomplikowany warsztat badawczy. Opanowała sztukę prawidłowego interpretowania otrzymywanych wyników oraz posiada określony zasób wiedzy chemicznej. Otrzymane przez Panią mgr Karolinę Gdulę wyniki eksperymentalne wyraźnie wskazują, że materiały hybrydowe, polisiloksany o właściwościach magnetycznych, zbudowane na zasadzie magnetyczny rdzeń i krzemionkowa otoczka mogą być użyte, jako sorbenty jonów metali z wody.

Pozostając w przekonaniu, że recenzowana praca doktorska Pani mgr Karoliny Gduli w całości spełnia wymagania stawiane przez Ustawę o stopniach i tytule naukowym dla prac doktorskich, stawiam wniosek o dopuszczenie mgr Karoliny Gduli do dalszego toku przewodu doktorskiego.

Prof. dr hab. Zygmunt Sadowski