



UNIWERSYTET
WARSZAWSKI

Wydział Chemii



Prof. dr hab. Sławomir Sęk
Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii,
Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych UW
ul. Żwirki i Wigury 101, 02-089 Warszawa
tel: +48 22 552 6661
e-mail: slasek@chem.uw.edu.pl

Warszawa, 28-02-2024

**Recenzja rozprawy doktorskiej Pani mgr Amandy Kulpa-Koterwy
pt. „ Modyfikowane nanocząstki magnetyczne (Fe₃O₄) – synteza charakterystyka oraz
wykorzystanie do wiązania wybranych jonów metali”**

Praca doktorska mgr Amandy Kulpa-Koterwy została zrealizowana na Wydziale Chemii Uniwersytetu Gdańskiego w Katedrze Chemii Analitycznej pod kierownictwem dr hab. Pawła Niedziałkowskiego, prof. UG. Przedłożona rozprawa doktorska koncentruje się na badaniu zdolności wiązania wybranych jonów metali ciężkich (Cd²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺) przez serię funkcjonalizowanych nanocząstek opartych na magnetycznym rdzeniu Fe₃O₄@SiO₂. Pierwsza część pracy poświęcona jest omówieniu literatury w kontekście aktualnego stanu wiedzy dotyczącego struktury, właściwości, metod syntezy oraz modyfikacji powierzchniowej nanocząstek Fe₃O₄. Uwieńczenie tej części stanowi rozdział, który krótko przedstawia techniki badawcze wykorzystywane do charakterystyki tego rodzaju nanocząstek. W dalszych rozdziałach przedstawiono cel pracy oraz opis metod eksperymentalnych zastosowanych w badaniach. Następnie przedstawiono zwięzły opis uzyskanych wyników, wsparty analizą i dyskusją, kończący się podsumowaniem i wnioskami. Materiały dodatkowe, w postaci opublikowanych czterech prac, stanowią pozostałą część pracy, oferując czytelnikowi możliwość bardziej szczegółowego zapoznania się z zastosowaną metodologią badań, ich wynikami, a także zapewniają pogłębioną analizę uzyskanych rezultatów. Struktura pracy jest przejrzysta i czytelna. Literatura została bardzo dobrze dobrana z uwzględnieniem najważniejszych publikacji, co dowodzi, że Autorka doskonale zgłębiła podjętą tematykę.

Głównym celem pracy było zbadanie efektywności wiązania wybranych jonów metali ciężkich takich jak kadm, ołów i miedź przez funkcjonalizowane nanocząstki typu rdzeń-

powłoka o ogólnym wzorze $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-R}$, gdzie R oznacza ligand wiążący metal. Funkcjonalizacja nanocząstek obejmowała różne ligandy zawierające grupy funkcyjne zdolne do tworzenia wiązania koordynacyjnego z kationami metali. Były to odpowiednio grupy aminowe lub karboksylowe oraz w jednym przypadku zastosowano ligand makrocykliczny (oznaczony jako cyclen). Ten ostatni przypadek zasługuje na szczególną uwagę, ponieważ zarówno procedura syntezy jak i charakterystyka nanocząstek $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-cyclen}$ zostały opisane po raz pierwszy. Do celów scharakteryzowania syntezy nanocząstek wykorzystano szeroki zakres technik eksperymentalnych, takich jak SEM, TEM, XPS, XRD, FT-IR, pomiar potencjału zeta i kąta zwilżania, co niewątpliwie wyróżnia tę pracę. Pokazuje to również systematyczne i kompleksowe podejście Doktorantki do prac eksperymentalnych. Do bezpośredniej oceny skuteczności wiązania kationów metali przez funkcjonalizowane nanocząstki wykorzystano technikę różnicowej pulsowej anodowej voltamperometrii strippingowej (DPASV) z wykorzystaniem wiszącej kroplowej elektrody rtęciowej, co również stanowi element nowości. Uzyskane wyniki wykazały, że niektóre nanocząstki, w tym $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-EDTA-Cd}^{2+}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-N}_1\text{-Pb}^{2+}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-N}_2\text{-Pb}^{2+}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-N}_3\text{-Cu}^{2+}$ oraz $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-cyclen-Cd}^{2+}$, charakteryzowały się wysokim stopniem wiązania jonów, przekraczającym 90%. Z kolei nanocząstki $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-N}_3$ były selektywne wobec jonów Cu^{2+} , nie wykazując zdolności wiązania jonów Cd^{2+} i Pb^{2+} . Dodatkowo, eksperymenty wykazały możliwość desorpcji jonów Cu^{2+} z nanocząstek $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-N}_3$ przez obniżenie wartości pH roztworu, co umożliwiło niemal całkowity odzysk zaadsorbowanych jonów miedzi. Rezultat ten jest nie do przecenienia, miedź jest cennym metalem wykorzystywanym w wielu sektorach, takich jak elektronika i wytwarzanie energii. Selektywne wiązanie jonów miedzi (przy założeniu możliwości przeskalowania procesu) potencjalnie pozwala na jej odzysk z procesów przemysłowych i ścieków, co mogłoby wymiernie wspierać gospodarkę o obiegu zamkniętym. Z kolei nanocząstki $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-cyclen}$ okazały się skuteczne w wiązaniu wszystkich badanych jonów, co pozwoliło na ich klasyfikację jako adsorbent uniwersalny. Skuteczność wiązania jonów metali przez nanocząstki $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-cyclen}$ potwierdzono przez izolację zaadsorbowanych jonów przy użyciu zewnętrznego pola magnetycznego, co pozwoliło na stwierdzenie trwałego związania jonów przez nanoadsorbent, co ma wymierne znaczenie w kontekście oczyszczania wody i ochrony środowiska przed zanieczyszczeniami metalami ciężkimi. Zatem wyniki badań elektrochemicznych nie tylko potwierdzają skuteczność syntezy nanocząstek jako adsorbentów dla wybranych jonów metali ciężkich, ale również wskazują na ich potencjalne zastosowania w izolacji tych jonów z roztworów wodnych, co ma istotne znaczenie aplikacyjne.

Ogólnie praca jest na bardzo dobrym poziomie, aczkolwiek po lekturze całej rozprawy nasuwa się kilka uwag oraz pytań. Poniżej zostały one szczegółowo wypunktowane.

Uwagi o charakterze edytorskim:

- Na Rysunku 1 porównującym obiekty w skali nano, zilustrowane są układy typu miceli, liposomów, dendrymerów, nanocząstek oraz nanorurek. Rozmiary tych obiektów są ogólnie znane, ale na omawianym rysunku w żaden sposób nie korelują one ze skalą na osi definiującej rozmiar w nanometrach.
- W tekście na stronie 11 czytelnik znajduje odwołanie do Rysunku 2. Jak stwierdza Autorka pracy, pierwsze artykuły zawierające w tytule frazę „Fe₃O₄ nanoparticles” pojawiły się w 1998, co jest zresztą zgodne z informacjami jakie można znaleźć w bazie Scopus. Jednak jak wynika z załączonego wykresu, pojedyncze prace ukazały się w 1990 i 1992.
- Można mieć wątpliwości, czy określenie N-[(3-trimetoksypropylo)etylenodiaminotrioctanu trisodu skrótem EDTA nie jest nadużyciem. De facto związek ten, podobnie jak ligandy unieruchomione na nanocząstkach Fe₃O₄@SiO₂-EDTA nie są indywidualnym chemicznym, które zwyczajowo określamy jako EDTA.
- Schematyczny zapis elektrody kalomelowej na stronie 35 jest niewłaściwy. Zgodnie z powszechnie stosowaną konwencją w elektrochemii, poszczególne fazy powinny być od siebie oddzielone pionowymi liniami, a nie ukośnikami. Błąd ten powielony jest praktycznie na większości rysunków w tym również w publikacjach (załączniki 1-4).
- Na stronie 41 właściwe byłoby zdefiniowanie potencjału zeta/dzeta jako potencjału elektrokinetycznego, a nie elektrycznego.

W trakcie publicznej obrony chciałbym natomiast poprosić Doktorantkę o odniesienie się do następujących uwag:

- Na stronach 41-42 przedstawiono wartości potencjału zeta dla poszczególnych funkcjonalizowanych nanocząstek. Jako, że potencjał zeta nie jest wyznaczany bezpośrednio w pomiarze, ale oblicza się go na podstawie ruchliwości elektroforetycznej, warto byłoby uzupełnić informację, jakie równanie wykorzystano do obliczeń.
- Jak wykazała Autorka pracy, wydłużone przechowywanie zawiesiny nanocząstek w 0.5 M wodnym roztworze KCl negatywnie wpływa na ich aktywność. Zabrakło mi tutaj

komentarza, czy jest to istotny problem z punktu widzenia potencjalnych praktycznych zastosowań, czy też może przechowywanie ich „na sucho” całkowicie go rozwiązuje.

- Czy w kontekście wiązania badanych jonów metali ciężkich przez poszczególne ligandy unieruchomione na powierzchni nanocząstek, rozważano jaka jest relacja pomiędzy rozmiarami poszczególnych jonów, a efektywnością ich wiązania? Ewentualnie, czy wyznaczone były stałe trwałości dla samych ligandów (nie związanych z MNPs) kompleksujących poszczególne jony i czy tutaj ewentualnie można spodziewać się korelacji z efektywnością wiązania jonów przez odpowiednie nanocząstki zmodyfikowane takimi ligandami?

- Na stronie 50, oraz w pracy stanowiącej załącznik nr 3, Autorka analizuje voltamogramy ilustrujące przesunięcie pików w kierunku bardziej ujemnych potencjałów po odseparowaniu nanocząstek ze związanymi jonami metali. Jak wyjaśniono w tekście, efekt ten jest następstwem odseparowania nanocząstek z roztworu. Jednak należy zwrócić uwagę, że położenie pików jest przesunięte względem sygnałów uzyskanych dla wyjściowego roztworu, a zatem takiego, gdzie MNPs jeszcze nie były dodane. Innymi słowy, tłumaczenie tego efektu odseparowaniem MNPs wydaje się być nie do końca właściwe.

- Czy możliwe jest oszacowanie liczby ligandów znajdujących się na MNP? Czy ewentualnie Doktorantka podejmowała próby dokonania takich szacunków?

- W kontekście prowadzonych badań wiązania jonów przez zmodyfikowane MNPs, Autorka słusznie zwraca uwagę na konieczność odpowiedniego doboru pH roztworu do pomiarów elektrochemicznych. Jednak główny nacisk został położony na konieczność zminimalizowania efektów związanych z hydrolizą jonów. Niemniej, równie ważne będą równowagi związane z protonowaniem/deprotonowaniem grup funkcyjnych występujących w ligandach, takich jak -COOH oraz -NH₂ (drobna wzmianka na ten temat pojawia się w części obejmującej podsumowanie i wnioski). Zatem, czy znane są stosowne wartości pK_a i pK_b występujących w ligandach grup funkcyjnych? Przykładowo, w publikacji stanowiącej załącznik nr 3 zaobserwowano pasmo absorpcyjne na widmie FTIR przy około 2900 cm⁻¹ i przypisano je do drgań rozciągających N-H. Tak nisko (w sensie liczby falowej) położone pasmo drgań rozciągających N-H może świadczyć o obecności protonowanej grupy aminowej, zatem, czy zastosowane w pomiarach elektrochemicznych pH jest wystarczające, aby zdeprotonować grupy aminowe i umożliwić wiązanie kationów metali?

- Na większości wykresów (również tych w publikacjach) ilustrujących zależności natężenia prądu od czasu lub od masy zaaplikowanych MNPs nie ma zaznaczonych odchyłeń standardowych. Czy były one mniejsze niż rozmiar graficznych symboli reprezentujących wyniki, czy też informacja ta nie została w ogóle uwzględniona na wykresach?
- W publikacji stanowiącej załącznik nr 3, na rysunku 8 przedstawiono model wiązania kationu metalu do liganda tetraazacyklodekanowego. Czy jest to faktyczna geometria powstających kompleksów? Jaka jest relacja pomiędzy rozmiarem badanych kationów i rozmiarem luki w makrocyklu?

Należy jednak wyraźnie zaznaczyć, że przedstawione powyżej uwagi oraz pytania mają na celu jedynie doprecyzowanie bądź uściślenie pewnych zagadnień. Moja ocena przedstawionej do recenzji rozprawy doktorskiej jest jednoznacznie pozytywna. Warto również podkreślić dotychczasowe osiągnięcia naukowe Doktorantki, które w mojej opinii są wyróżniające na tym etapie kariery naukowej. Mgr Amanda Kulpa-Koterwa jest współautorką 6 publikacji w czasopiśmie z listy filadelfijskiej, jednego rozdziału w monografii, jak również ma na swoim koncie liczne prezentacje konferencyjne zarówno w formie wystąpień ustnych, jak i posterów. Ponadto aktywnie pozyskiwała wewnętrzne środki finansowe Wydziału Chemii UG na swoje badania, jak również realizowała, jako stypendystka, zadania w ramach grantu Sonata Bis finansowanego przez NCN.

Podsumowując, wartość naukowa przedłożonej pracy doktorskiej jest znacząca, biorąc pod uwagę jej wkład w rozwój nowych, skutecznych i selektywnych nanoadsorbentów, które mogą być stosowane w walce z jednym z najważniejszych wyzwań cywilizacyjnych, jakim jest ochrona środowiska naturalnego oraz zdrowia publicznego przed skutkami zanieczyszczeń. W kontekście rosnącej potrzeby rozwoju technologii przyjaznych dla środowiska, praca ta stanowi cenny wkład w chemię materiałów, chemię analityczną, a pośrednio i chemię środowiska.

Wniosek końcowy

Rozprawa doktorska Pani mgr Amandy Magdaleny Kulpa-Koterwy zatytułowana „Modyfikowane nanocząstki magnetyczne (Fe_3O_4) – synteza charakterystyka oraz wykorzystanie do wiązania wybranych jonów metali” reprezentuje wysoki poziom naukowy i stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, zgodnie z wymaganiami Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce stawianymi rozprawom doktorskim. Przedstawione w pracy wyniki badań wnoszą elementy nowości naukowej i poszerzają wiedzę

z zakresu chemii materiałowej, jednocześnie dostarczając narzędzi/rozwiązań dla chemii analitycznej oraz chemii środowiska.

Innymi słowy, recenzowana praca spełnia warunki stawiane rozprawom doktorskim i wobec powyższego wnioskuję do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu Gdańskiego o dopuszczenie Pani Amandy Magdaleny Kulpa-Koterwy do dalszych etapów przewodu doktorskiego oraz do publicznej obrony.