



UNIWERSYTET ROLNICZY
im. Hugona Kollątaja w Krakowie

Wydział Technologii Żywności
Laboratorium Nanotechnologii i Nanomateriałów

Kraków, 24 stycznia 2024 r.

Dr hab. Karen Khachatryan, prof. URK
Kierownik Laboratorium
Nanotechnologii i Nanomateriałów
Wydział Technologii Żywności URK

Recenzja pracy doktorskiej

Pana mgr Mariusza Borkowskiego

zatytułowanej „**Influence of liquid physicochemical properties on single
bubble motion and stability of foam films and foams**”

wykonanej pod kierunkiem promotora Pana dr. hab. inż. Jana Zawały, prof. IKiFP PAN
w Instytucie Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera Polskiej Akademii
Nauk

Podstawa prawna opracowania recenzji

Recenzja została wykonana na podstawie Uchwały Rady Naukowej Instytutu Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera Polskiej Akademii Nauk z dnia 23 listopada 2023 r. oraz pisma Dyrektora Instytutu Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera Polskiej Akademii Nauk Pana prof. dr. hab. Piotra Warszyńskiego z dnia 23 listopada 2023 r.

Podstawa prawna: art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2023 r. poz. 742 ze zm.).

1. Wprowadzenie

Ruch pęcherzyków gazowych w cieczy jest kluczowym zjawiskiem w procesach przemysłowych, takich jak flotacja pianowa, absorpcja, destylacja czy separacja. Właściwości granic międzyfazowych ciecz/gaz i związane z nimi zjawiska hydrodynamiczne są ważnym

czynnikiem wpływającym na procesy wykorzystywane w przemyśle petrochemicznym, chemicznym oraz przeróbce kopalin. W przemyśle górniczym, w którym proces flotacji pianowej jest bardzo ważnym etapem wzbogacania minerałów, właściwości te są decydujące i odpowiadają za efektywność i opłacalność całego procesu. Modyfikacja właściwości granic międzyfazowych realizowana jest przez dodatek do fazy ciekłej odczynników flotacyjnych, z których można wyróżnić dwa najważniejsze: spieniacze i kolektory. Spieniacze adsorbują się głównie na powierzchni cieczer/gaz, prowadząc do lepszej dyspersji fazy gazowej oraz powstawania warstwy piany o zdefiniowanych właściwościach.

Pan mgr Mariusz Borkowski w swojej rozprawie doktorskiej pt. „Influence of liquid physicochemical properties on single bubble motion and stability of foam films and foams” podjął się wyzwania badania ruchu pęcherzyków w wodzie i roztworze n-pentanolu oraz wpływu temperatury na ten proces. W pracy doktorskiej opisano również badania właściwości powierzchniowych nowo syntetyzowanych, biodegradowalnych surfaktantów aminokwasowych (AAS) i ich adsorpcji na powierzchniach cieczy.

2. Ocena rozprawy pod względem wartości naukowej

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska pt. „Influence of liquid physicochemical properties on single bubble motion and stability of foam films and foams” składa się z dwóch podstawowych części. Część pierwsza, o objętości 80 stron, stanowi autoreferat, który obejmuje krótkie streszczenia w języku polskim i angielskim, wykaz stosowanych symboli i skrótów, wprowadzenie - podstawa teoretyczna, część eksperymentalna (omówienie publikacji wchodzących w skład osiągnięcia naukowego), wnioski (uwagi końcowe), wykaz publikacji, wykaz wybranych pozycji piśmiennictwa w liczbie 77 oraz wykaz osiągnięć naukowych (lista publikacji naukowych, udział w konferencjach, współpraca z innymi ośrodkami naukowymi oraz lista projektów naukowych w których doktorant brał udział lub kierował). Drugą część rozprawy stanowi cykl pięciu tematycznie spójnych, oryginalnych artykułów naukowych z lat 2020-2023, opublikowanych w czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym ze współczynnikiem oddziaływania (IF). Sumaryczny IF wynosi 30,8 i odpowiada 610 punktom MEiN. W 4 pracach Pan mgr Mariusz Borkowski jest pierwszym autorem. Przedstawione oświadczenia wskazują na **znaczący wkład** Doktoranta w ich powstanie (opracowanie koncepcji oraz idei badawczej, opracowanie metodologii, wykonanie

badani, interpretacja oraz opracowanie wyników, przygotowanie publikacji naukowych oraz uczestnictwo w pracach związanych z recenzją).

Poniżej zestawiono prace D1-5:

- D1. Borkowski, M.; Zawala, J. Influence of Temperature on Rising Bubble Dynamics in Water and N-Pentanol Solutions. *Miner. 2021, Vol. 11, Page 1067* **2021**, *11*, 1067, doi:10.3390/MIN111101067.
- D2. Borkowski, M.; Orvalho, S.; Warszyński, P.; Demchuk, O.M.; Jarek, E.; Zawala, J. Experimental and Theoretical Study of Adsorption of Synthesized Amino Acid Core Derived Surfactants at an Air/Water Interface. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2022**, *24*, 3854–3864, doi:10.1039/D1CP05322A.
- D3. Borkowski, M.; Kosior, D.; Zawala, J. Effect of Initial Adsorption Coverage and Dynamic Adsorption Layer Formation at Bubble Surface in Stability of Single Foam Films. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2020**, *589*, 124446, doi:10.1016/J.COLSURFA.2020.124446.
- D4. Zawala, J.; Miguet, J.; Rastogi, P.; Atasi, O.; Borkowski, M.; Scheid, B.; Fuller, G.G. Coalescence of Surface Bubbles: The Crucial Role of Motion-Induced Dynamic Adsorption Layer. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2023**, *317*, 102916, doi:10.1016/J.CIS.2023.102916.
- D5. Borkowski, M.; Batys, P.; Demchuk, O.M.; Kowalczyk, P.B.; Zawala, J. Amino-Acids Surfactants and n-Octanol Mixtures—Sustainable, Efficient, and Dynamically Triggered Foaming Systems. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2023**, *62*, 13498–13509, doi:10.1021/ACS.IECR.3C01972/ASSET/IMAGES/LARGE/IE3C01972_0009.JPG.

3. Oryginalność badań i wartość naukowa artykułów wchodzących w skład rozprawy

W rozprawie Autor przedstawił 5 opublikowanych prac w czasopismach o wysokim współczynniku oddziaływania (IF) dostępne w formie otwartego dostępu (open access), których układ komponuje się w logiczną następczą całość.

Artykuł D1

W pracy wykazano, że temperatura nie wpływa na warunki hydrodynamiczne na powierzchni pęcherzyka powietrza w czystej wodzie. Wzrost prędkości pęcherzyka

powietrza jest spowodowany jedynie zmianą parametrów fizykochemicznych wody (gęstości, lepkości i napięcia powierzchniowego). Zmiana temperatury od 5 do 45 °C powoduje tylko niewielką modyfikację średnicy pęcherzyka. Natomiast deformacja pęcherzyka znacznie się zwiększa wraz ze wzrostem temperatury wody. Minimalne stężenie objętościowe surfaktantu, powodujące całkowite unieruchomienie powierzchni pęcherzyka, jest niezależne od temperatury. Metoda ultradźwiękowa okazała się nieco mniej dokładna niż obserwacja wizualna, ponieważ czujnik ultradźwiękowy zależy od arbitralnie wybranej prędkości dźwięku w fazie ciekłej, która musiała być użyta podczas obliczeń. Nie pozwala również na określenie deformacji pęcherzyka.

Artykuł D2

W pracy podjęto próby opracowania modelu teoretycznego procesu adsorpcji aminokwasów powierzchniowo czynnych, które ze względu na biodegradowalność są obiecujące i konkurencyjne wobec typowych substancji powierzchniowo czynnych. W ramach badań zsyntetyzowano pięć aminokwasowych surfaktantów (AAS) pochodzących z L-alaniny, L-waliny, L-leucyny, L-proliny i L-feniloalaniny. Adsorpcja AAS-ów została scharakteryzowana modelem teoretycznym, opartym na izotermy Helfanda-Frischa-Lebowitza. Stwierdzono, że nowe AAS-y wykazują wyższą skuteczność adsorpcji niż typowe surfaktanty jonowe, ale niższą niż rhamnolipidy. Ich aktywność powierzchniowa jest porównywalna z niejonowymi Tritonem lub Tweenem, a względna aktywność powierzchniowa koreluje z rosnącą hydrofobowością aminokwasu.

Artykuł D3

W pracy opisano wpływ warunków fizykochemicznych na ruch pęcherzyków powietrza w cieczy. W szczególności wpływ warunków adsorpcji na stabilność filmów cieczy powstałych w wyniku kolizji pęcherzyków z cieczą.

W badaniach wykazano, że ruch pęcherzyka w cieczy zależy od wielu czynników, w tym od obecności i struktury dynamicznej warstwy adsorpcyjnej (DAL) indukowanej przez ruch pęcherzyka. Analizy lokalnego profilu prędkości (LVP) pęcherzyka powietrza w roztworze substancji powierzchniowo czynnych wskazują na dwa krytyczne obszary informujące o warunkach hydrodynamicznych na granicy ciecz/gaz: pierwszy, gdy osiągnięta

zostaje maksymalna prędkość, z bardziej symetryczną warstwą adsorpcyjną, i drugi, gdy prędkość osiąga wartość graniczną i rozkład surfaktantów staje się znacznie asymetryczny. W drugim przypadku nierównomierna dystrybucja pokrycia adsorpcyjnego prowadzi do powstania gradientu napięcia powierzchniowego, powodując tzw. efekt Marangoniego, który jest przepływem powierzchniowym w kierunku przeciwnym do siły oporu fazy ciągłej.

Artykuł D4

W artykule przedstawiono wyniki badań wpływu dynamicznej warstwy adsorpcyjnej na dynamikę drenażu pojedynczej pianki powstałej podczas kolizji pęcherzyka powietrza z powierzchnią cieczy. Autor wykazał, że w zależności od stanu warstwy adsorpcyjnej na powierzchni pęcherzyka podczas jego ruchu, dynamika drenażu pojedynczej pianki może być znacznie różna. Badania przeprowadzono dla pięciu różnych stężeń środka powierzchniowo czynnego i dwóch różnych wysokości kolumny cieczy. Wyniki badań wskazują, że czas życia powierzchniowych pęcherzyków powinien być ściśle związany z historią ich powstawania. Na podstawie badań potwierdzono teoretyczne postulaty dotyczące istnienia dynamicznej warstwy adsorpcyjnej na powierzchni pęcherzyków powietrza.

Artykuł D5

W badaniach właściwości pianotwórczych surfaktantów C₁₂-ALA, C₁₂-LEU i C₁₂-PHE zmieszanych z C₈OH zaobserwowano znaczne różnice między nimi. W warunkach równowagi, najwyższy efekt synergiczny zaobserwowano dla systemu C₁₂-ALA/C₈OH, podczas gdy dla C₁₂-PHE/C₈OH efekt był antagonistyczny. W warunkach dynamicznych, wszystkie badane mieszaniny AAS/C₈OH wykazywały spektakularny efekt synergiczny w szerokim zakresie stężeń, w porównaniu do systemów jednoskładnikowych. Zjawisko to jest związane z tworzeniem się agregatów w roztworze objętościowym, które mogą działać jako rezerwuary surfaktantów, aktywowane przez silną konwekcję (mieszanie lub flotację). Wyniki te wskazują na bardziej ogólne wnioski, które mogą być potencjalnie stosowane do znacznie szerszego zakresu mieszanek surfaktantów.

4. Ocena wartości merytorycznej

Wyniki badań przedstawionych w ramach rozprawy zostały opublikowane, jak już wspomniałem, w dobrze dobranych tematycznie czasopismach o zasięgu międzynarodowym,

gdzie przedstawione wyniki poddano wnikliwej ocenie przez niezależnych recenzentów, którzy docenili wartość merytoryczną wspomnianych prac, dopuszczając je do druku. Zakres prac badawczych opisanych w artykułach oryginalnych oraz interpretacja ich wyników nie wymagają dodatkowego komentarza. Z tego względu skupię się jedynie na ogólnej ocenie całości przeprowadzonych badań i pozwolę sobie na kilka uwag oraz sugestii.

5. Ocena poprawności redakcyjnej rozprawy

Układ przedstawionej do recenzji rozprawy jest następujący:

- streszczenie w języku angielskim i polskim,
- wykaz stosowanych symboli i skrótów,
- wprowadzenie - podstawa teoretyczna,
- część eksperymentalna (omówienie publikacji wchodzących w skład osiągnięcia naukowego)
- wnioski (uwagi końcowe),
- literatura,
- wykaz osiągnięć naukowych (lista publikacji naukowych, udział w konferencjach, współpraca z innymi ośrodkami naukowymi oraz lista projektów naukowych w których doktorant brał udział lub kierował).

Układ rozprawy oceniam za poprawny, jednak stanowiący największe pole do uwag redakcyjnych. W trakcie czytania od razu uwidacznia się, że spis treści nie w pełni odzwierciedla kompozycję pracy.

Tytuł pracy właściwie odzwierciedla treść rozprawy. We wprowadzeniu (strony 23-4) Doktorant przedstawia aktualny stan wiedzy na temat pian, substancji pianotwórczych, cienkich filmów oraz stosowanych modeli matematycznych. Starannie opisuje zjawiska, które zachodzą w badanych układach, szczegółowo omawiając odpowiednie teorie i modele teoretyczne stosowane w badaniach adsorpcji i kinetyki we wspomnianych układach.

Cele rozprawy niestety nie zostały jasno sformułowane. Moim zdaniem brakuje rozdziału motywacja i cel pracy, który z całą pewnością zwiększyłby czytelność i klarowność rozprawy.

Rozdział **część eksperymentalna** w rzeczywistości stanowi omówienie publikacji wchodzących w skład osiągnięcia naukowego. Moim zdaniem należałoby wymienić i opisać

również najważniejsze metody analityczne i fizykochemiczne, które stanowiły narzędzie badawcze dla Doktoranta.

W rozdziale **wnioski (uwagi końcowe)** Autor podaje główne wnioski z pięciu opublikowanych prac. Moim zdaniem brakuje całościowego podsumowania, łączącego omawiane publikacje.

Nie podano osobno spisu publikacji stanowiących osiągnięcie naukowe. Znacznie utrudnia to czytanie pracy.

Błędnie podano tytuł pracy D5 w spisie publikacji. Zamiast "Amino-Acids Surfactants and n-Octanol Mixtures - Sustainable, Efficient, and Dynamically Triggered Foaming Systems" podano „Synergistic effects in solutions of aminoacid surfactants mixed with n-octanol”.

Podsumowując, w poddanym ocenie autoreferacie Autor nie ustrzegł się błędów redakcyjnych. Nie wpływają one jednak merytorycznie na wysoką ocenę uzyskaną przez Autora wyników prac badawczych.

6. Uwagi oraz ocena końcowa

Należy podkreślić oryginalność metody rozwiązania problemu, zastosowanie modeli teoretycznych w celu wyjaśnienia zjawisk zachodzących w badanych układach. Na uwagę zasługują nowoczesne metody instrumentalne i badawcze, którymi posługuje się Doktorant. Przejrzyście wyjaśnia również podstawy teoretyczne i interpretuje otrzymane wyniki.

Poniżej kilka drobnych uwag/komentarzy, które nasunęły mi się podczas lektury rozprawy (publikacji oraz autoreferatu):

- Czy wybrano aminokwasy jedynie ze względu na naturalne pochodzenie, biodegradowalność czy decydowały również inne czynniki?
- Proszę o wyjaśnienie wyboru wspomnianych w rozprawie aminokwasów i ich pochodnych.
- Na stronie 52 Autor podaje, że aktywność powierzchniowa AASs jest znacznie wyższa niż w przypadku typowego kationowego surfaktantu z dwunastoma atomami węgla w łańcuchu alkilowym, bromku dodecylotrymetyloamoniowym (DTAB), i podaje za gradacją hydrofobowości aminokwasów $PRO < ALA < VAL < LEU < PHE$ („Additionally, the surface activity of AASs is substantially higher than that of a typical cationic surfactant with twelve carbon atoms in the alkyl chain, dodecyltrimethylammonium bromide (DTAB), and it follows the gradation of

hydrophobicity of amino acids $PRO < ALA < VAL < LEU < PHE$ ". Według różnych autorów i skal hydrofobowości, cysteina jest najbardziej hydrofobowa. Czy obecność siarki miałaby wpływ na obserwowaną prawidłowość, czy nie?

- Moim zdaniem, o czym wspomniałem już wcześniej, należałoby w rozdziale „Concluding remarks” wypunktować najważniejsze osiągnięcia.

Przedstawiona rozprawa Pana mgr Mariusza Borkowskiego zatytułowa „Influence of liquid physicochemical properties on single bubble motion and stability of foam films and foams” w pełni spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim.

Zrealizowane przez Pana mgr Mariusza Borkowskiego prace badawcze w trakcie realizacji rozprawy doktorskiej noszą istotne znamiona nowatorstwa. Podkreślić również należy właściwy dobór metod analitycznych wykorzystanych przez Doktoranta. Nie mam wątpliwości, że Autor prezentuje wysoki poziom naukowy, zdobył niezbędne doświadczenie i może podjąć samodzielnie dalsze badania w tym i pokrewnych tematach badawczych. Na uwagę zasługuje bogaty dorobek naukowy Doktoranta, liczne projekty badawcze oraz współpraca naukowa.

Na podstawie przekazanych do oceny dokumentów, pozytywnie oceniam rozprawę doktorską Pana mgr Mariusza Borkowskiego pt.: „Influence of liquid physicochemical properties on single bubble motion and stability of foam films and foams”. Uważam, że autoreferat i załączone opublikowane prace D1-5 są zgodne z art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2023 r. poz. 742 ze zm.). Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska zaprezentowała ogólną wiedzę teoretyczną kandydata w dyscyplinie oraz uprawdopodobnia umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej.

7. Konkluzja

Stwierdzam, że rozprawa doktorska Pana mgr Mariusza Borkowskiego pt.: „Influence of liquid physicochemical properties on single bubble motion and stability of foam films and foams” spełnia wymogi stawiane rozprawom na stopień doktora zgodnie z art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2023 r. poz. 742 ze zm.). Na tej podstawie, zwracam się do Rady Naukowej Instytutu Katalizy i Fizykochemii

Powierzchni im. Jerzego Habera Polskiej Akademii Nauk o dopuszczenie Pana mgr Mariusza Borkowskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego

8. Wniosek o wyróżnienie

Autor rozprawy Pan mgr Mariusz Borkowski opublikował prace, stanowiące spójny tematycznie zbiór pięciu publikacji naukowych w 5 wysoko punktowanych czasopismach: Materials (IF:2,5, MEiN:100), Physical Chemistry Chemical Physics (IF:3.3, MEiN:100), Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects (IF: 5,2, MEiN:7), Advances in Colloid and Interface Science (IF: 15,6, MEiN:200) i Industrial & Engineering Chemistry Research (IF: 4,2, MEiN:140). Ponadto jest współautorem prac w czasopismach takich jak: Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspect, Molecules, ACS Applied Nano Materials, ACS Applied Nano Materials, Applied Materials & Interfaces ACS, Minerals i Symmetry. Brał udział w licznych konferencjach naukowych, projektach badawczych oraz odbył staże naukowe w ośrodkach naukowych w Niemczech, Norwegii, Belgii, w Czechach i w Polsce.

Dorobek naukowy stanowi, w mojej ocenie, istotną przesłankę do wyróżnienia rozprawy doktorskiej. Na tej podstawie wnioskuję o wyróżnienie rozprawy doktorskiej Pana mgr Mariusza Borkowskiego.

