



Wrocław, 28 stycznia 2024 r.

Dr hab. inż. Urszula Bazylińska, prof. uczelni  
ul. Mariana Smoluchowskiego 23  
30-372 Wrocław  
tel. 71 320 21 83  
e-mail: urszula.bazylińska@pwr.edu.pl

## RECENZJA

**rozprawy doktorskiej Pana mgr Mariusza Borkowskiego**  
**pt. "Influence of liquid physicochemical properties on single bubble**  
**motion and stability of foam films and foams"**

*Praca doktorska Pana mgr Mariusza Borkowskiego została wykonana w Instytucie Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera Polskiej Akademii Nauk w Krakowie pod kierunkiem Pana dr hab. Jana Zawady, prof. IKiFP.*

Tematyka rozprawy i przedstawione w niej badania mają charakter nowatorski i doskonale wpisują się w aktualne trendy naukowe. Pan mgr Mariusz Borkowski postawił sobie ambitne cele badawcze obejmujące eksperymentalny i teoretyczny opis właściwości fizykochemicznych ruchu pojedynczego pęcherzyka w wodnych roztworach związków powierzchniowo aktywnych (w tym nowo syntetyzowanych, tzw. „zielonych” surfaktantów zawierających hydrofilową część opartą o cząsteczkę aminokwasu modyfikowaną alifatycznym łańcuchem węglowym) i wpływu powyższego zjawiska zarówno na stabilność cienkich filmów pianowych, jak również pian rzeczywistych, zaliczanych do jednych z najważniejszych typów układów zdyspergowanych o praktycznych aspektach technologicznych. W konsekwencji, systematyczne, często pionierskie badania z tego zakresu, wnoszą znaczący wkład w rozwój dyscypliny nauki chemiczne, a co więcej mogą znaleźć zastosowanie w bardzo wielu istotnych procesach przemysłowych tj. flotacja, oczyszczanie ścieków, odzysk ropy naftowej czy przetwórstwo spożywcze.



University Network for Innovation,  
Technology and Engineering



HR EXCELLENCE IN RESEARCH





## **Strona redakcyjna**

Oceniana dysertacja została napisana w języku angielskim w postaci spójnego tematycznie cyklu pięciu współautorskich artykułów naukowych (oznaczonych przez Doktoranta jako D1-D5), indeksowanych w bazie *Journal Citation Reports (JCR)*, opublikowanych w latach 2020-2023:

**D1:** Borkowski M. & Zawala J. *Influence of temperature on rising bubble dynamics in water and n-pentanol solutions.* **Minerals** 11 (2021) 1067.

**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 air/water interface.* **Phys Chem Chem Phys.** 24 (2022) 3854.

**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.* **Colloid Surf A.** 589 (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.** 317 (2023) 102916.

**D5:** Borkowski M., Batys P., Demchuk O. M., Kowalczyk P. & Zawala J. *Amino-acids surfactants and n-octanol mixtures – sustainable, efficient, and dynamically-triggered foaming systems.* **Ind Eng Chem Res.** 62 (2023) 13498.

Pozostałymi elementami rozprawy jest tzw. autoreferat liczący 48 zadrukowanych stron, który rozpoczyna streszczenie w języku angielskim oraz polskim, opisujący w sposób syntetyczny i dość niechronologiczny, badania przedstawione w przedłożonych artykułach naukowych. Kolejnym elementem pracy jest część teoretyczna, ujawniająca czytelnikowi istotę podjętych badań własnych Autora rozprawy, którą poprzedza bardzo przydatny wykaz skrótów. Teoretyczny wstęp skała się z krótkiego wprowadzenia (1. *Introduction*) oraz czterech kolejnych rozdziałów merytorycznych (2. *Bubble motion in liquids*; 3. *Gas/liquid interfaces*; 4. *Thin liquid films*; 5. *Foams*). *Zgodnie z tradycyjnym układem rozpraw doktorskich, w ocenie Recenzentki, po tzw. części teoretycznej (lub przed nią), powinien znajdować się wyraźnie zdefiniowany i skonstruowany cel pracy oraz postawione hipotezy badawcze, które ułatwiłyby usystematyzowanie prezentowanych zagadnień w logiczny ciąg.* W przypadku dysertacji Pana mgr Borkowskiego odczuwa się lekki niedosyt z powodu braku w/w elementów, być może miała na to wpływ forma rozprawy. Częściowe cele badań, zostały natomiast zawarte w części eksperymentalnej, którą Autor podzielił chronologicznie na pięć podrozdziałów opowiadających tematycznie poszczególnym artykułom z cyklu, stanowiącego niniejszą rozprawę



HR EXCELLENCE IN RESEARCH



Politechnika Wroclawska

Wybrzeże Wyspiańskiego 27  
50-370 Wrocław

www.pwr.edu.pl

REGON: 000001614  
NIP: 896-000-58-51

Nr konta:  
37 1090 2402 0000 0006 1000 0434



(1. *Influence of temperature on rising bubble dynamics in water and n-pentanol solutions - (artykuł D1)*; 2. *Experimental and theoretical study of adsorption of synthesized amino acid core-derived surfactants at air/water interface - (artykuł D2)*; 3. *Effect of initial adsorption coverage and dynamic adsorption layer formation at bubble surface in stability of single foam films - (artykuł D3)*; 4. *Coalescence of surface bubbles: The crucial role of motion-induced dynamic adsorption layer - (artykuł D4)*; 5. *Amino-acids surfactants and n-octanol mixtures – sustainable, efficient, and dynamically-triggered foaming systems - (artykuł D5)*). Ten syntetyczny rozdział w sposób przejrzysty opisuje zastosowane przez Doktoranta techniki badawcze oraz prezentuje najważniejsze wyniki przeprowadzonych badań. Autoreferat zamykają, ważne dla rozprawy i bardzo dobrze napisane, trzystronicowe wnioski (*Concluding Remarks*). Całość dzieła wieńczy bibliografia (*References*) obejmująca 77, zasadniczo aktualnych i dobrze dobranych, pozycji literaturowych o zasięgu międzynarodowym, oraz podsumowanie bardzo dobrego dorobku naukowego Autora rozprawy.

Zgodnie z informacjami załączonymi pod wykazem publikacji z cyklu oraz oświadczeniami współautorów, można stwierdzić, iż Doktorant czynnie uczestniczył we wszystkich etapach powstawania każdego z przedłożonych artykułów. Wykonał większość prac eksperymentalnych oraz przeanalizował otrzymane wyniki badań. Co istotne, brał również udział w opracowaniu koncepcji badawczej oraz przygotowaniu pierwszej wersji manuskryptu.

### **Wartość merytoryczna i użytkowa**

Praca badawcza Pana mgr Mariusza Borkowskiego wpisuje się w obszar ostatnich nurtów badawczych z pogranicza chemii i fizykochemii związków powierzchniowo czynnych, układów zdyspergowanych oraz zjawisk międzyfazowych. Odnajdujemy w niej również zagadnienia, istotne dla obszarów technologii chemicznej, biofizyki i biochemii, realizowanych w renomowanych ośrodkach naukowych. Zgodnie z nimi zarówno poszukiwania nowych biodegradowalnych surfaktantów wytwarzanych na bazie biomimetyków, czyli surowców naśladujących związki chemiczne pochodzenia naturalnego, jak i badania ich właściwości adsorpcyjnych oraz zdolności do tworzenia pian, czyli ważnych układów dwufazowych, stanowią nowość naukową oraz spore wyzwanie teoretyczne i eksperymentalne. Ciekłe piany, czyli termodynamicznie niestabilne dyspersje składające się z fazy gazowej rozproszonej w fazie ciekłej znajdują powszechne zastosowanie zarówno w istotnych aspektach życia codziennego (tj. mycie, pranie, golenie), jak i wielu ważnych procesach technologicznych (tj. flotacja, produkcja środków gaśniczych, przetwórstwo spożywcze).



HR EXCELLENCE IN RESEARCH



Politechnika Wroclawska

Wybrzeże Wyspiańskiego 27  
50-370 Wrocław

www.pwr.edu.pl

REGON: 000001614  
NIP: 896-000-58-51

Nr konta:  
37 1090 2402 0000 0006 1000 0434



Biorąc pod uwagę powyższe aspekty, eksperymenty zaplanowane i przeprowadzone przez Doktoranta są zasadne i nowatorskie, włączając w to konstrukcję unikatowej aparatury pomiarowej, która świadczy o dużej kreatywności i zmyśle inżynierskim mgr Borkowskiego. Obszerna metodyka badań, oparta o najnowocześniejsze techniki badawcze (np. DFA, DFI, DLS, pomiar napięcia powierzchniowego metodą wiszącej kropli, metoda wyznaczania LVP z zastosowaniem ultradźwięków) oraz teoretyczne i obliczeniowe (tj. CFD, DFT, DNS, MDS oraz modele HFL, RDI i TFB), została prawidłowo dobrana, a publikacje, prezentowane w ramach rozprawy doktorskiej stanowią ciekawy i logiczny cykl artykułów naukowych. Ponadto, rozprawa została napisana w sposób przejrzysty a jej tytuł jest spójny i w pełni odpowiada tematyce publikacji z cyklu. Przedłożone artykuły zostały opublikowane w bardzo dobrych czasopismach, co potwierdza, że podjęte badania były uzasadnione, prawidłowo zaplanowane i finalnie właściwie zrealizowane. W ocenie Recenzentki wyniki zawarte w publikacjach pod względem merytorycznym i formalnym również nie budzą zastrzeżeń, a co więcej prezentują wysoki poziom naukowy.

Nie mniej jednak, za szczególnie interesujące i rozwojowe należy uznać zagadnienia dotyczące oceny teoretycznych i eksperymentalnych właściwości adsorpcyjnych nowej grupy biodegradowalnych surfaktantów zawierających hydrofilową część opartą o cząsteczkę wybranego aminokwasu (L-alaninę, L-leucynę, L-prolinę, L-feniloalaninę lub L-walinę), zmodyfikowaną alifatycznym łańcuchem węglowym w postaci reszty kwasu laurynowego (oznaczone: C<sub>12</sub>-ALA, C<sub>12</sub>-LEU, C<sub>12</sub>-PHE, C<sub>12</sub>-PRO, C<sub>12</sub>-VAL). Badania tych związków (nazywanych dalej przez Autora skrótowo jako AAS, od ang. *amino acid surfactants*), dotyczyły fundamentalnych pomiarów napięć powierzchniowych na granicach faz ciecz/gaz, przy użyciu dwóch niezależnych technik, tj. analizy kształtu wiszącej kropli oraz standardowej metody płytki Wilhelmy'ego. Dodatkowo Doktorant wyznaczył pKa na podstawie pomiarów konduktometrycznych i pH oraz zastosował model teoretyczny oparty o izotermy Helfanda – Frischa – Lebowitza (HFL), wykorzystując do tego celu również wyniki równoległych obliczeń przeprowadzonych metodami dynamiki molekularnej oraz DFT. Model HTL z reguły dobrze opisuje adsorpcję pojedynczych niejonowych surfaktantów za pomocą niewielkiej liczby dopasowywalnych parametrów. W badaniach Doktoranta mógł on znaleźć zastosowanie, ze względu na obecność w fizjologicznych roztworach AAS (o nieregulowanym pH) zarówno zdeprotonowanych (anionowych), jak i tych bardziej aktywnych powierzchniowo, uprotonowanych (niejonowych) form AAS, których



HR EXCELLENCE IN RESEARCH



Politechnika Wroclawska  
Wybrzeże Wyspiańskiego 27  
50-370 Wrocław

www.pwr.edu.pl

REGON: 000001614  
NIP: 896-000-58-51

Nr konta:  
37 1090 2402 0000 0006 1000 0434





obecność zwykle dominuje nad zachowaniami międzyfazowymi związków powierzchniowo czynnych. Powyższe wyniki opisane w artykule **D2** pokazały, iż nowe AAS wykazują wyższą efektywność adsorpcji niż typowe jonowe środki powierzchniowo czynne, z wyjątkiem ramnolipidów. Ich aktywność powierzchniowa jest porównywalna do standardowych surfaktantów niejonowych z grupy Triton lub Tween a względna aktywność powierzchniowa koreluje ze wzrostem hydrofobowości zastosowanych aminokwasów. Co więcej, za pomocą techniki DTF zostały obliczone zoptymalizowane struktury dimeryczne AAS oraz została wykazana ich zdolność tworzenia wiązań wodorowych.

Powyższe wyniki były kluczowe dla dalszych badań właściwości spieniających i stabilizujących, tych związków w mieszaninach z *n*-oktanołem, (artykuł **D5**), gdzie Doktorant poszukując synergii w/w surfaktantów w procesach generacji piany, wykorzystał ważne wyniki prac eksperymentalnych opisanych wcześniej w artykułach **D1** (ruch pęcherzyka) oraz **D3** i **D4** (stabilność cienkich filmów pianowych). Przeprowadzone pomiary i obliczenia, oparte o metody pomiaru napięcia powierzchniowego metodą analizy kształtu pęcherzyka, DFA i symulacji MDS, wykazały, że dla roztworów 3 wybranych surfaktantów C<sub>12</sub>-ALA i C<sub>12</sub>-LEU i C<sub>12</sub>-PHE dodatek alkoholu, powodował efekt synergiczny, który był niewielki w przypadku zmian równowagowego napięcia powierzchniowego (dla C<sub>12</sub>-PHE efekt ten był antagonistyczny) i cytując Doktoranta, „spektakularny”, w warunkach dynamicznych tj. spienialności badanych wszystkich roztworów wybranych surfaktantów, w szerokim zakresie stężeń. Ważnym osiągnięciem Pana mgr Borkowskiego w tej pracy było również wykazanie (m.in. za pomocą metody DLS), że dodatek *n*-oktanolu powoduje powstawanie tzw. agregatów masowych, które nie tworzą się w czystych roztworach zarówno AAS, jak i modelowego niejonowego surfaktantu, jednak ich stabilność w czasie jest zależna od stężenia AAS. Natomiast przyczyną obserwowanego w procesie powstawania pian efektu synergistycznego jest rozwój micel, które w warunkach dynamicznych, mogą ulegać rozpadowi, dostarczając w ten sposób do roztworu monomery stabilizujące tworzone filmy pianowe.

Biorąc pod uwagę fakt, iż przedłożona rozprawa doktorska stanowi uprzednio zrecenzowany cykl publikacyjny, który został poddany wnikliwej ocenie pod względem formalnym i merytorycznym przez niezależnych recenzentów i edytorów międzynarodowych czasopism. Moją rolą jako recenzentki nie jest ponowna merytoryczna ocena poszczególnych artykułów wchodzących w skład dysertacji, a jedynie kompleksowa opinia celowości i wagi podjętych badań oraz spójności przedłożonych artykułów.



HR EXCELLENCE IN RESEARCH



Politechnika Wroclawska  
Wybrzeże Wyspiańskiego 27  
50-370 Wrocław  
www.pwr.edu.pl  
REGON: 00001614  
NIP: 896-000-58-51  
Nr konta:  
37 1090 2402 0000 0006 1000 0434



Niemniej jednak, ze względu na wyjątkową atrakcyjność i nowość przedłożonej rozprawy uprzejmie proszę Doktoranta o wyjaśnienie pewnych kwestii, które szczególnie zainteresowały mnie podczas jej lektury:

- 1. Tak, jak już wspomniałam za szczególnie istotne i pionierskie uważam badania, zarówno teoretyczne, jak i eksperymentalne opisane w artykule D2 (Phys Chem Chem Phys. 24 (2022) 3854). Jednakże po lekturze zarówno autoreferatu, jak i w/w publikacji nie znalazłam uzasadnienia wyboru akurat tych 5 typów aminokwasów (znanych w nomenklaturze biochemicznej, jako tzw. aminokwasy niepolarne o różnej hydrofobowości), do syntezy nowych biodegradowalnych związków powierzchniowo czynnych o jednakowej długości łańcucha alifatycznego. Czy Doktorant mógłby przybliżyć Recenzentce „okoliczności” doboru tej grupy związków?*
- 2. Nie jest również jasne, z jakich powodów do dalszych badań efektów synergicznych z n-octanolem (artykuł D5), zostały wyselekcjonowane tylko 3 spośród 5 nowych surfaktantów, tj. C<sub>12</sub>-ALA, C<sub>12</sub>-LEU i C<sub>12</sub>-PHE?*
- 3. Chciałabym, aby Doktorant zaspokoił moją ciekawość również w aspekcie braku konsekwencji w doborze modelowych niejonowych związków powierzchniowo aktywnych (alkoholi). Dlaczego w artykule D1 do badań był stosowany n-pentanol a w pracach D3, D4 i D5 n-octanol?*
- 4. We wnioskach (Concluding Remarks), dotyczących badań opisanych również w artykule D2, Doktorant zalicza do swoich osiągnięć rozwinięcie procedur syntetycznych nowych związków powierzchniowo czynnych zawierających hydrofilową część opartą o cząsteczkę aminokwasu. Z przedłożonych oświadczeń współautorów można odnieść wrażenie, że za procedurę syntetyczną odpowiada dr hab. Oleg M. Demchuk. Proszę o wyjaśnienie kwestii swojego wkładu w opracowanie nowych struktur tych „zielonych” surfaktantów.*
- 5. W wykazie finansowania badań na pierwszym miejscu widnieje grant Preludium 21 finansowany przez Narodowe Centrum Nauki, którego Pan mgr Borkowski jest kierownikiem i faktycznie w/w projekt stanowi ważne osiągnięcie w karierze każdego badacza na początku drogi naukowej. Czy Doktorant mógłby przybliżyć zagadnienia z tego projektu, które zostały do tej pory zrealizowane i w jakim stopniu będzie to kontynuacja aktualnej tematyki badawczej?*

Podsumowując tę część doktoratu, warto wspomnieć, iż w tekście rozprawy znalazłam niewiele uchybień redakcyjno-edytorskich. Oprócz praktycznie zdublowanego fragmentu na temat synergii układów w Rozdziale 5 (Foams), gdzie zamiast mieszanin surfaktantów niejonowych z kationowymi,



HR EXCELLENCE IN RESEARCH



Politechnika Wroclawska

Wybrzeże Wyspiańskiego 27  
50-370 Wrocław

www.pwr.edu.pl

REGON: 000001614  
NIP: 896-000-58-51

Nr konta:  
37 1090 2402 0000 0006 1000 0434



mgr Borkowski powtórnie opisuje mieszaniny związków niejonowych z anionowymi, pewien chaos wkradł się w bibliografię. Autor wykazał pewien brak konsekwencji w formie cytowanych prac np. przy referencji [20] jest podany nr DOI a tytuł pracy jest pisany w całości wielką literą (analogiczna sytuacja występuje w tytułach pozycji nr [4-8] i [29], [47-49], [55], [59], [72], [73]. Przy pozycji nr [31] brakuje nazwiska jednego ze współautorów. Przed nazwiskiem ostatniego autora najczęściej pojawia się znak „&”, ale znajdujemy również artykuły z „and”, lub wyłącznie z przecinkiem.

Większość powyższych uwag ma charakter dyskusyjny, a wymienione drobne niedociągnięcia redakcyjno-edytorskie nie zmniejszają wartości rozprawy, którą oceniam bardzo pozytywnie.

## **Dodatkowe uwagi**

W mojej ocenie założone cele zostały osiągnięte i po wnikliwej analizie całości dysertacji stwierdzam, że przedłożona do oceny rozprawa doktorska prezentuje bardzo wysoki poziom merytoryczny, wartościowe wyniki badań o dużym potencjale badawczym i wnosi element nowości naukowej w reprezentowanej przez Doktoranta dyscyplinie nauk chemicznych.

Co więcej, przedłożony cykl publikacyjny stanowi spójną całość i świadczy o wiedzy teoretycznej, inżynierskiej kreatywności, dojrzałości w prowadzeniu badań naukowych oraz opanowaniu przed Doktoranta wielu trudnych metod analitycznych. Pan mgr Mariusz Borkowski postawił sobie ambitne cele naukowe w niezwykle wymagającej tematyce badawczej, a przedstawione wyniki są dowodem na ich pomyślną realizację.

Warto podkreślić, że przedstawione wyniki zostały opublikowane, w ważnych czasopismach z zakresu fizykochemii i aplikacji układów dyspersyjnych (*Phys Chem Chem Phys.*, *Colloid Sur. A.*, *Minerals*, *Ind Eng Chem Res* i *Adv Colloid Interface Sci*), o wysokich współczynnikach oddziaływania i wiodącym wkładzie Doktoranta w ich powstanie.

Na uznanie zasługuje fakt, że Pan mgr Borkowski jest również współautorem jeszcze 6 artykułów naukowych z listy JCR (m.in. *Applied Materials & Interfaces*, *Journal of Materials Research and Technology*, *ACS Applied Nano Materials*). Sumaryczny współczynnik oddziaływania (*Impact Factor*) wszystkich prac Doktoranta, uwzględniając etap rozwoju kariery naukowej, jest imponujący i wynosi zgodnie z rokiem opublikowania **IF = 64,07**.



HR EXCELLENCE IN RESEARCH



Politechnika Wroclawska  
Wybrzeże Wyspiańskiego 27  
50-370 Wrocław

www.pwr.edu.pl

REGON: 000001614  
NIP: 896-000-58-51

Nr konta:  
37 1090 2402 0000 0006 1000 0434



Ponadto, Pan mgr Borkowski posiada dobry dorobek konferencyjny obejmujący 3 prezentacje ustne oraz 8 wystąpień w formie plakatu, na konferencjach o zasięgu międzynarodowym i krajowym.

Na wyróżnienie zasługuje uczestnictwo Doktoranta w realizacji aż 8 projektów naukowych, w tym 4 finansowanych przez Narodowe Centrum Nauki, 3 przez NAWA i jednego w ramach programu ERASMUS+. Część z tych projektów pozwoliło na realizację aż 5 staży naukowych w renomowanych ośrodkach w kraju i za granicą. Uważam to za bardzo ważny element dorobku, w tym odbycie tych najważniejszych wizyt naukowych, które wydają się być bezpośrednio powiązane z realizacją tematyki badawczej niniejszej dysertacji - tj. w *Center for Soft Nanoscience Institute of Physical Chemistry (University Münster)*, *Department of Geoscience and Petroleum (Norwegian University of Science and Technology)*, *Institute of Fundamental Chemical Processes (Czech Academy of Sciences)*.

## **Podsumowanie**

Biorąc pod uwagę powyższe uważam, iż rozprawa doktorska Pana mgr Mariusza Borkowskiego przedłożona w postaci zbioru opublikowanych i powiązanych tematycznie artykułów naukowych stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, a zatem spełnia warunki określone w art. 179 ust 7 Ustawy z dnia 3 lipca 2018 r. Przepisy wprowadzające ustawę – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2018 r. poz. 1668, z późn. zm.), dlatego wnoszę do Rady Naukowej IKiFP PAN w Krakowie o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie jej do publicznej obrony.

Jednocześnie, mając na uwadze oryginalne aspekty pracy zarówno pod względem poznawczym, jak i aplikacyjnym, w tym rozwojowe podejście do opracowania kompleksowej charakterystyki nowej grupy związków powierzchniowo czynnych o „zielonej” architekturze oraz badań nad ich zastosowaniem w stabilizacji cienkich filmów pianowych i pian rzeczywistych, fakt opublikowania znacznej części wyników w uznanych specjalistycznych czasopismach naukowych, wnoszę o wyróżnienie przedłożonej rozprawy.

Z wyrazami szacunku,

Urszula Bazylńska



HR EXCELLENCE IN RESEARCH



Politechnika Wroclawska

Wybrzeże Wyspiańskiego 27  
50-370 Wrocław

www.pwr.edu.pl

REGON: 000001614  
NIP: 896-000-58-51

Nr konta:  
37 1090 2402 0000 0006 1000 0434