

Streszczenie Rozprawy Doktorskiej

Influence of liquid physicochemical properties on single bubble motion and stability of foam films and foams

Mariusz Borkowski

Ruch pęcherzyka w roztworze substancji powierzchniowo-aktywnej, jego zderzenia z powierzchnią ciecz/gaz oraz towarzyszący temu proces adsorpcji, jest elementarnym zjawiskiem leżącym u podstaw tworzenia bardzo ważnych z punktu widzenia praktycznego układów zdyspergowanych, tj. pian. Ruch pęcherzyka analizowany w **artykule D1** oraz stabilność cienkich filmów pianowych (ang. TLF – Thin Liquid Film) omawianych w **artykule D3** i **D4**, jak również pian rzeczywistych (w **artykule D5**), zależy od wielu czynników fizykochemicznych, w tym od obecności i architektury indukowanej ruchem pęcherzyka dynamicznej warstwy adsorpcyjnej (ang. DAL – Dynamic Adsorption Layer). Analizy profili prędkości (ang. LVP – Local Velocity Profile) pęcherzyka powietrza unoszącego się w roztworze surfaktantów wskazują dwa krytyczne obszary, informujące o hydrodynamicznych warunkach brzegowych na granicy faz ciecz/gaz: (i) pierwszy, kiedy to ustala się maksymalna prędkość, a warstwa adsorpcyjna jest bardziej symetryczna oraz (ii) drugi, kiedy to prędkość przyjmuje wartość graniczną, a rozkład surfaktantów staje się wyraźnie niesymetryczny. Ten ostatni, nierównomierny rozkład pokrycia adsorpcyjnego, prowadzi do powstania gradientu napięcia powierzchniowego, powodującego tzw. zjawisko Marangoniego, będące przepływem powierzchniowym w kierunku przeciwnym do działania siły oporu fazy ciągłej. Powoduje to unieruchomienie powierzchni międzyfazowej, zahamowanie wewnętrznej cyrkulacji gazu w pęcherzyku oraz wzrost oporu ośrodka ciekłego, co objawia się stopniowym zmniejszaniem, a następnie ustaleniem stałej prędkości unoszącego się pęcherzyka powietrza, która jest znacznie mniejsza niż jego prędkość w czystej cieczy. W ostatnich latach pojawiło się wiele teoretycznych modeli próbujących wyjaśnić i przewidzieć kinetykę tworzenia się DAL w roztworach wodnych surfaktantów o różnej aktywności powierzchniowej w sposób matematyczny. Podstawowym ograniczeniem stosowalności istniejących modeli jest fakt, iż opisują one tylko warunki stacjonarne, tj. pozwalają na obliczenie prędkości pęcherzyka dla w pełni utworzonej DAL, kiedy to prędkość pęcherzyka przyjmuje wartość stałą. Aktualnie nie istnieje ogólna teoria opisująca kinetykę tworzenia się DAL w roztworach związków powierzchniowo czynnych o różnej aktywności powierzchniowej oraz dla szerokiego zakresu liczb Reynoldsa. Prędkość pęcherzyka zależy przede wszystkim od właściwości granicy międzyfazowej (która modyfikowana jest poprzez adsorpcję substancji powierzchniowo czynnych). W czystych cieczach jednakże podstawowym parametrem wpływającym na prędkość są właściwości fizykochemiczne fazy ciągłej. W wielu procesach przemysłowych, w których pęcherzyki stanowią kluczowy element układu (tj. flotacja, bioprzetwarzanie i produkcja napojów spożywczych, odzysk ropy naftowej, frakcjonowanie piany, oczyszczanie ścieków, a także w naturalnych oceanach, gdzie aerozole powstają w wyniku wznoszących się pęcherzyków, wpływając na globalny klimat), właściwości te modyfikowane są poprzez zmianę temperatury cieczy, która wpływa przede wszystkim na jej lepkość, gęstość oraz napięcie powierzchniowe. Z uwagi na istniejące w literaturze przedmiotu kontrowersje dotyczące wpływu temperatury na prędkości pęcherzyków powietrza w wodzie, zdecydowano się na przeprowadzenie

systematycznych badań, które pozwoliły na sformułowanie wielu cennych wniosków (**artykuł D1**). W celu weryfikacji istniejących w literaturze, w dużej mierze wykluczających się obserwacji, przeprowadzono analizy LVP z wykorzystaniem dwóch niezależnych technik w warunkach termostatowanych, wspartych obliczeniami numerycznymi CFD (ang. Computational Fluid Dynamics). Pierwszą z nich była dobrze znana (klasyczna) metoda, oparta na analizie zarejestrowanych przy pomocy szybkiej kamery, sekwencji zdjęć unoszącego się pęcherzyka. Drugą, alternatywną, pierwszy raz opisaną w literaturze w tym zastosowaniu, była metoda wyznaczana LVP z zastosowaniem ultradźwięków. Badania wsparte obliczeniami CFD wykazały, iż zmiany temperatury cieczy w zakresie $5 - 45^{\circ} C$ nie powodują zmiany hydrodynamicznych warunków brzegowych unoszącego się pęcherzyka w czystej wodzie, a jego powierzchnia jest całkowicie ruchliwa. W oparciu o zależności eksperymentalne oraz obliczenia CFD kształtu pęcherzyka dla badanego zakresu temperatur wykazano, że średnica równowagowa pęcherzyka w funkcji temperatury zmienia się w stopniu zaniedbywalnym. Wykazano natomiast poważne zmiany w deformacji pęcherzyka, które z bardzo dobrą dokładnością można było przewidzieć na podstawie istniejących modeli półempirycznych. W oparciu o zależności liczb Webber'a oraz Reynolds'a w funkcji deformacji oraz równań Moore'a wyznaczono współczynnik oporu, wykazując (zgodnie z przewidywanymi wynikającymi z całkowitej ruchliwości granicy faz ciecz/gaz dla wody), że zmiany temperatury, a ściślej wynikające z nich modyfikacje parametrów fizykochemicznych cieczy (gęstość, lepkość, napięcie powierzchniowe), nie zmieniają praktycznie wartości tego współczynnika. Określenie zależności liczb Weber'a i Reynolds'a w funkcji temperatury pozwoliło na wyprowadzenie empirycznych równań wiążących ze sobą podstawowe parametry opisujące ruch pęcherzyka powietrza w wodzie, co może mieć praktyczne zastosowanie, ponieważ zależności te są spełnione w szerokim zakresie liczb Reynolds'a. W przypadku eksperymentów z roztworami *n*-pentanolu wykazano, że temperatura powoduje szybsze ustalenie się prędkości granicznej. Prędkość ta jest tym mniejsza, im wyższa jest temperatura, co oznacza, że wzrost temperatury powoduje (i) wzrost pokrycia adsorpcyjnego powierzchni pęcherzyka (pokrycie szybciej narasta w czasie) oraz, że (ii) DAL na powierzchni unoszącego się pęcherzyka jest szybciej ustalana i wcześniej dochodzi do unieruchomienia powierzchni ciecz/gaz. Obie te obserwacje są zgodne z prawami dyfuzji. Dla testowanych układów wykazano również, że minimalne stężenie objętościowe surfaktantu, powodujące całkowite unieruchomienie powierzchni pęcherzyka (opisane w oparciu o parametr CMV - ang. Concentration at Minimum Velocity) jest stałe i nie zależy od temperatury.

Ważnym zjawiskiem wpływającym na właściwości fizykochemiczne granicy faz gaz/ciecz i stabilność TLF, o którym mowa w **artykule D3** i **artykule D4**, oraz finalnie na stabilność rzeczywistych pian badaną w **artykule D5**, poza efektami hydrodynamicznymi generującymi powstawanie DAL (**artykuł D1**), jest sam proces adsorpcji. Ponieważ w **artykule D5** opisano badania jakim poddawano piany rzeczywiste stabilizowane nowymi surfaktantami aminokwasowymi, ważnym zagadnieniem był opis właściwości adsorpcyjnych tychże surfaktantów, który pozwoliłby na określenie podstawowych parametrów związanych z ich konformacją oraz konfiguracją w warstwie adsorpcyjnej. Badania opisane w **artykule D2** dotyczą eksperymentalnego i teoretycznego opisu właściwości adsorpcyjnych nowo syntetyzowanych, „zielonych” i biodegradowalnych substancji powierzchniowo czynnych (AAS – Amino-Acid Surfactant), zawierających

hydrofilową część opartą o cząsteczkę aminokwasu modyfikowaną alifatycznym łańcuchem węglowym C₁₂. Badanie właściwości powierzchniowych AASs opierało się na pomiarach równowagowych napięć powierzchniowych z wykorzystaniem dwóch niezależnych technik, tj. metody Wilhelmy'ego i metody analizy kształtu pęcherzyka. Teoretyczny opis właściwości adsorpcyjnych przeprowadzono w oparciu o izotermę HFL (ang. Helfand-Frisch-Lebowitz), wykorzystując do tego celu dodatkowo wyniki równoległe przeprowadzonych obliczeń metodami dynamiki molekularnej oraz DFT. Oprócz opisu parametrów adsorpcyjnych badanych surfaktantów aminokwasowych wykazano, że AASs mają zdolność tworzenia wiązań wodorowych (HB) co ma kluczowe znaczenie w przypadku ich charakterystycznego wpływu na zdolność obniżenia napięcia powierzchniowego i stabilizacji pian rzeczywistych (**artykule D5**).

Badania opisane w **artykule D1** potwierdziły istotny wpływ warunków dynamicznych oraz obecności i stężenia substancji powierzchniowo-aktywnych na hydrodynamiczne warunki brzegowe na poruszającej się powierzchni ciecz/gaz. Zgodnie z literaturą przedmiotu właściwości powierzchniowe są parametrem decydującym o stabilności cienkich filmów (TLF), dlatego w kolejnym etapie przebadano wpływ obecności DAL na szybkość wyciekania filmów pianowych utworzonych w warunkach dynamicznych. Badania stabilności TLF dla rozpatrywanych warunków hydrodynamicznych przeprowadzono w automatycznym systemie pomiarowym przystosowanym do optycznej rejestracji czasu życia pojedynczego pęcherzyka na swobodnej powierzchni roztworów (TLF). Prace eksperymentalne uzupełniono obliczeniami teoretycznymi z wykorzystaniem modelu RDI (Radoev – Dimitrov - Ivanov) opisującego kinetykę wyciekania filmu pianowego, który brał pod uwagę różną architekturę pokrycia adsorpcyjnego na granicach faz ciecz/gaz. Obliczenia oraz eksperymenty pozwoliły wykazać, że stabilność filmu pianowego jest różna, w zależności od tego, czy film ten tworzy pęcherzyk poruszający się w roztworze surfaktantu z maksymalną lub graniczną prędkością. Po raz pierwszy zaobserwowanemu zjawisku postanowiono przyjrzeć się w sposób ilościowy, wyznaczając kinetyki wyciekania TLF w sposób eksperymentalny (**artykuł D4**). Badania z wykorzystaniem metody interferometrycznej (ang. Dynamic Fluid-Film Interferometry - DFI) wykazały istotny wpływ DAL na dynamikę wyciekania filmów pianowych. Wykazane w sposób ilościowy (na podstawie zmierzonych wartości zmieniającej się w czasie grubości filmów) różnice w kinetyce wyciekania filmów świadczyły o istotnym wpływie DAL na modyfikację hydrodynamicznych warunków na powierzchni pęcherzyka.

W ostatniej części tej rozprawy (**artykule D5**), wykorzystując wyniki eksperymentów opisanych w **artykule D1 - D4**, zbadano właściwości pienne układow stabilizowanych opisanymi wcześniej AASs (**artykuł D2**) w mieszaninach z *n*-oktanołem (modelowym, niejonowym surfaktantem, który wykorzystywano w badaniach opisanych w **artykule D3** i **artykule D4**), poszukując potencjalnych efektów synergistycznych. Właściwości adsorpcyjne mieszanin sprawdzano poprzez pomiar napięcia powierzchniowego metodą analizy kształtu pęcherzyka. Spienialność czystych roztworów AASs oraz ich mieszanin z oktanołem, jak również stabilność piany testowano metodą DFA (ang. Dynamic Foam Analysis). Analizę agregacji przeprowadzono metodą dynamicznego rozpraszania światła (DLS - Dynamic Light Scattering). Wyniki eksperymentów poparto symulacjami metodą dynamiki molekularnej (MDS). Wykazano, że w przypadku wszystkich badanych roztworów AASs, dodatek C₈OH powodował efekt synergistyczny, który choć niewielki w przypadku zmian

równowagowego napięcia powierzchniowego, był spektakularny w przypadku spienialności roztworów. Dokładna analiza badanych układów pozwoliła wykazać, że w mieszanych roztworach dochodzi do powstawania agregatów masowych, które nie tworzą się w czystych roztworach zarówno AAS jak i C_8OH , a których stabilność czasowa jest zależna od stężenia AASs. Udowodniono, że przyczyną obserwowanego w procesie powstawania pian efektu synergistycznego jest rozwój miceli (agregatów). W warunkach równowagowych działają one na zasadzie buforu, stabilizując napięcie powierzchniowe i pozwalając tylko na niewielkie jego zmiany, natomiast w warunkach dynamicznych, kiedy dochodzi do szybkiego rozwinięcia powierzchni adsorpcyjnej, agregaty te mogą ulegać rozpadowi, dostarczając w ten sposób do roztworu cząsteczek stabilizujących powstające filmy pianowe.

Streszczenie Rozprawy Doktorskiej

Influence of liquid physicochemical properties on single bubble motion and stability of foam films and foams

Mariusz Borkowski

The movement of a bubble in a solution of a surface-active substance, its collisions with the liquid/gas surface, and the accompanying adsorption process are elementary phenomena underlying the creation of dispersed systems that are very important from a practical point of view, i.e. foams. Bubble movement analyzed in **article D1**, stability of thin liquid film (TLF) discussed in **article D3** and **article D4**, as well as real foams discussed in **article D5**, depend on many physicochemical factors, including the presence and architecture of the dynamic adsorption layer (DAL) induced by a bubble movement. Analyses of the local velocity profile (LVP) of an air bubble rising in a surfactant solution indicate two critical areas informing about the hydrodynamic boundary conditions at the liquid/gas interface: (i) the first, when the maximum velocity is reached, with more symmetrical adsorption layer and (ii) the second one, when the velocity reaches a limiting value and the distribution of surfactants becomes significantly asymmetric. In the second case, uneven distribution of adsorption coverage leads to the formation of a surface tension gradient, causing the so-called Marangoni effect, which is a surface flow in the direction opposite to the drag force of the continuous phase. This immobilizes the interface, inhibits the internal gas circulation inside the bubble, and increases the drag of the liquid medium, which manifests itself in a gradual reduction and then establishment of a constant (terminal) velocity of the rising air bubble, which is much lower than its velocity in a pure liquid. In recent years, many theoretical models have appeared, trying to explain and predict the kinetics of DAL formation in aqueous solutions of surfactants with different surface activities in a mathematical way. However, the basic limitation of the applicability of the existing models is the fact that they only describe stationary conditions, i.e. they allow for calculations of the bubble velocity for a fully formed DAL when the bubble velocity is constant (steady-state conditions). Currently, there is no general theory describing the kinetics of DAL formation in solutions of surfactants with different surface activity for a wide range of Reynolds numbers (Re). The bubble velocity depends primarily on the properties of the interphase boundary (which is modified by the adsorption of surfactants). In pure liquids, however, the basic parameter influencing the bubble velocity is the physicochemical properties of the continuous phase. In many industrial processes in which bubbles are a crucial element of

the system (i.e. froth flotation, bioprocessing, food beverage manufacturing, oil recovery, foam generation and fractionation, treatment of wastewater, as well as in natural in oceans where aerosols are produced by rising bubbles, influencing the global climate), these properties are modified by changing the temperature of the liquid, which primarily affects its viscosity, density, and surface tension. Due to the controversy existing in the literature on the influence of temperature on the velocity of air bubbles in water, it was decided to conduct systematic research, which allowed for the formulation of many valuable conclusions (**article D1**). To verify the largely contradictory observations existing in the literature, LVP analyses were carried out using two independent techniques in thermostated conditions. An experimental approach was supported by the CFD (Computational Fluid Dynamics) numerical calculations. The first experimental approach was a well-known (classic) method based on recording (using a high-speed camera) and analyzing a sequence of photos of a rising bubble. The second, alternative method, described for the first time in the literature in this application, was the method of determining LVP using ultrasounds. Research supported by the CFD calculations showed that changes in liquid temperature in the range of $5 - 45^{\circ}C$ do not change the hydrodynamic boundary conditions of a rising bubble in clean water, and its surface is completely mobile. Based on experimental relations and CFD calculations of the bubble shape for the tested temperature range, it was shown that the equilibrium diameter of the bubble changes as a function of temperature to a negligible extent. However, significant changes in bubble deformation were demonstrated, which could be predicted with very good accuracy based on existing semi-empirical models. Based on the dependences of the Weber and Reynolds numbers as a function of deformation and Moore's equations, the drag coefficient was determined, showing (according to the predictions assuming the total mobility of the liquid/gas interface for water) that the temperature, and more precisely associated changes in physicochemical parameters (density, viscosity, surface tension), practically do not change the value of this coefficient. Determined dependence of the Weber and Reynolds numbers as a function of temperature allowed for the derivation of empirical equations relating to the basic parameters describing the movement of an air bubble in water, which may have practical applications because these dependencies are satisfied in a wide range of Reynolds numbers. In the case of experiments with *n*-pentanol solutions, it was shown that the temperature causes the terminal velocity to be established more quickly. This rising velocity is lower for the higher temperature, which means that the increase in temperature causes (i) an increase in the adsorption coverage of the bubble surface (the coverage increases faster over time) and (ii) the DAL on the surface of the rising bubble is established faster and the liquid/gas surface becomes immobilized earlier. Both of these observations are consistent with the laws of diffusion. For

the tested systems, it was also shown that the minimum bulk concentration of surfactant causing complete immobilization of the bubble surface (described based on the CMV parameter - Concentration at Minimum Velocity) is constant and does not depend on temperature.

An important phenomenon influencing the physicochemical properties of the gas/liquid interface and the stability of TLF (as described in **article D3** and **article D4**), and finally the stability of real foams (as shown in **article D5**), apart from the DAL formation (**article D1**), is the adsorption process itself. Because **article D5** describes the tests performed on real foams stabilized with new amino acid surfactants, an important issue was the description of the adsorption properties of these surfactants, which would allow for the determination of basic parameters related to their conformation and configuration in the adsorption layer. The research described in **article D2** shows an experimental and theoretical description of the adsorption properties of newly synthesized, "green" and biodegradable surfactants (AAS - Amino-Acid Surfactant), containing a hydrophilic part based on an amino acid molecule modified with an aliphatic C₁₂ carbon chain. The study of the surface properties of AASs was based on measurements of equilibrium surface tensions using two independent measurement techniques, i.e. the Wilhelmy method and the bubble shape analysis method. The theoretical description of the adsorption properties was carried out based on the HFL (Helfand-Frisch-Lebowitz) isotherm, using additionally the results of parallel calculations by means of molecular dynamics and DFT (Density Functional Theory) methods. In addition to the description of the adsorption parameters of the tested amino acid surfactants, it was shown that the AASs have the ability to form hydrogen bonds (HB), which are of key importance in the case of characteristic ability of the AASs to reduce the surface tension and stabilize real foams (**article D5**).

The research described in **article D1** confirmed the significant impact of dynamic conditions and the presence and concentration of surface-active substances on the hydrodynamic boundary conditions on a moving liquid/gas surface. According to the literature on the subject, surface properties are a parameter that determines the stability of thin films (TLF), therefore, in the next stage, the influence of the presence of DAL on the drainage rate of single foam films formed in dynamic conditions was examined. The TLF stability tests for the considered hydrodynamic conditions were carried out in an automatic measurement system adapted to record the lifetime of a single bubble on the free surface of solutions. The experimental work was supplemented with theoretical calculations using the RDI (Radoev-Dimitrov-Ivanov) model describing the drainage kinetics of the foam film, which took into account the different architecture of the adsorption coverage at the liquid/gas interfaces. Calculations and experiments showed that the stability of the foam film varies, depending on whether the film is formed by a bubble colliding

with the free surface of the surfactant solution at maximum or terminal velocity. For the first time, it was decided to look at the observed phenomenon quantitatively by determining directly the time evolution of the TLF thickness (**article D4**). Research using the interferometric method (Dynamic Fluid-Film Interferometry - DFI) showed a significant differences in the kinetics of films drainage depending on the DAL architecture, proving therefore strong impact of the DAL on the TLF stability.

In the last part of this dissertation (**article D5**), using the results of the experiments described in **article D1-D4**, the foaming properties of systems stabilized by the previously described AASs (**article D2**) were examined in mixtures with *n*-octanol - C₈OH (a model non-ionic surfactant that was used in the studies described in **articles D3 and D4**). The aim of these studies was to search for potential synergistic effects. The adsorption properties of the mixtures were checked by measuring the surface tension using the bubble shape analysis method. The foamability and foam stability of pure AASs solutions and their mixtures with *n*-octanol were tested using the DFA method (Dynamic Foam Analysis). Aggregation analysis was performed using the dynamic light scattering (DLS) method. The experimental results were supported by molecular dynamics (MD) calculations. It was shown that in the case of all tested AASs solutions, the addition of the C₈OH caused a synergistic effect, which, although small in the case of changes in equilibrium surface tension, was spectacular in the case of the solutions foamability. A thorough analysis of the tested systems showed that aggregates, which did not form in pure solutions of both the AAS and C₈OH, were formed in mixed solutions. Time stability of aggregates depended on the AASs concentration. It has been proven that the synergistic effect observed in the foam formation process is a consequence of the development of micelles (aggregates). Under equilibrium conditions, they act as a buffer, stabilizing the surface tension and allowing its minor changes, only, while under dynamic conditions, when the interface area is rapidly developed, these aggregates may disintegrate supplementing the solution with molecules that stabilize the emerging foam films.