

**Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni
im. Jerzego Habera Polskiej Akademii Nauk
ul. Niezapominajek 8
30-239 Kraków**

(nazwa i dane adresowe podmiotu habilitującego,
wybranego do przeprowadzenia postępowania)

za pośrednictwem:

Rady Doskonałości Naukowej

pl. Defilad 1

00-901 Warszawa

(Pałac Kultury i Nauki, p. XXIV, pok. 2401)

Marcel Krzan

(imię i nazwisko wnioskodawcy)

Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera Polskiej Akademii Nauk

(miejsce pracy/jednostka naukowa)

Wniosek

z dnia 19.09.2023r.

o przeprowadzenie postępowania w sprawie nadania stopnia doktora habilitowanego
w dziedzinie **nauk ścisłych i przyrodniczych** w dyscyplinie¹ **nauki chemiczne**.

Określenie osiągnięcia naukowego będącego podstawą ubiegania się o nadanie stopnia doktora habilitowanego

„Właściwości pianotwórcze i stabilność pian w układach wieloskładnikowych”

Wniosuję – na podstawie art. 221 ust. 10 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2021 r. poz. 478 zm.) – aby komisja habilitacyjna podejmowała uchwałę w sprawie nadania stopnia doktora habilitowanego w głosowaniu ~~tajnym~~/jawnym^{*2}

Zostałem poinformowany, że:

Administratorem w odniesieniu do danych osobowych pozyskanych w ramach postępowania w sprawie nadania stopnia doktora habilitowanego jest Przewodniczący Rady Doskonałości Naukowej z siedzibą w Warszawie (pl. Defilad 1, XXIV piętro, 00-901 Warszawa).

Kontakt za pośrednictwem e-mail: kancelaria@rdn.gov.pl, tel. 22 656 60 98 lub w siedzibie organu. Dane osobowe będą przetwarzane w oparciu o przesłankę wskazaną w art. 6 ust. 1 lit. c) Rozporządzenia UE 2016/679 z dnia 27 kwietnia 2016 r. w związku z art. 220 - 221 oraz art. 232 – 240 ustawy z dnia 20 lipca 2018 roku - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce, w celu przeprowadzenia postępowania o nadanie stopnia doktora habilitowanego oraz realizacji praw i obowiązków oraz środków odwoławczych przewidzianych w tym postępowaniu.

Szczegółowa informacja na temat przetwarzania danych osobowych w postępowaniu dostępna jest na stronie www.rdn.gov.pl/klauzula-informacyjna-rodo.html

¹ Klasyfikacja dziedzin i dyscyplin wg. rozporządzenia Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 20 września 2018 r. w sprawie dziedzin nauki i dyscyplin naukowych oraz dyscyplin w zakresie sztuki (Dz. U. z 2018 r. poz. 1818).

² * Niepotrzebne skreślić.

Załączniki:

załącznik 1: Dane wnioskodawcy

załącznik 2: Autoreferat

załącznik 3: Wykaz osiągnięć naukowych

załącznik 4: skany oświadczeń współautorów o ich wkładzie w publikacje stanowiące cykl habilitacyjny (plik zip)

załącznik 5: skompresowane elektroniczne kopie publikacji wchodzących w skład osiągnięcia naukowego (plik zip)

załącznik 6: Wniosek przewodni w j. angielskim

załącznik 7: Dane wnioskodawcy w j. angielskim

załącznik 8: Autoreferat w j. angielskim

załącznik 9: Wykaz osiągnięć naukowych w j. angielskim

załącznik 10: Kopia dyplomu doktora



Signed by /
Podpisano przez:

Marcel Tomasz
Krzan

Date / Data:
2023-09-19 14:30

.....
(podpis wnioskodawcy)

Dr Marcel Krzan

Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera Polskiej Akademii Nauk
ul. Niezapominajek 8 30-239 Kraków

e-mail: marcel.krzan@ikifp.edu.pl

tel. +48 509 494 787

Autoreferat

Właściwości pianotwórcze i stabilność pian w układach wieloskładnikowych

Załącznik nr 2 do wniosku o przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego

Kraków 2023

Spis treści

1. Imię i nazwisko	4
2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe	4
3. Informacja o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych	4
4. Omówienie osiągnięć stanowiących podstawę wniosku habilitacyjnego	5
4.1. Tytuł osiągnięcia naukowego	5
4.2. Publikacje naukowe będące podstawą wniosku o wszczęcie postępowania habilitacyjnego	5
4.3. Omówienie osiągnięcia naukowego	9
4.3.1. Tło naukowe	9
4.3.1.1. Piany jako układy zdyspergowane	9
4.3.1.2. Piany ciekłe	11
4.3.1.3. Piany ciekłe stabilizowane surfaktantami i biosurfaktantami	11
4.3.1.4. Stabilizacja pian za pomocą mikro- i nano-cząstek	12
4.3.1.5. Piany interaktywne	15
4.3.1.6. Właściwości reologiczne pian na bazie biosurfaktantów lub stabilizowanych cząstkami	15
4.3.2. Cel pracy - motywacja i podejście badawcze	17
4.3.3. Omówienie najważniejszych wyników z prac wchodzących w skład osiągnięcia naukowego	18
4.3.3.1. Streszczenie	18
4.3.3.2. Proteina, surowicza albumina wołowa BSA, jako modelowy biosurfaktant i środek spieniający	19
4.3.3.3. Właściwości powierzchniowe i pianotwórcze mieszaniny saponiny i chitozanu	22
4.3.3.4. Interakcje saponina - chitozan i ich wpływ na procesy adsorpcji	27
4.3.3.5. Układy pianotwórcze na bazie mieszaniny saponina – pektyna	32
4.3.3.6. Interaktywne układy pianowe – procesy równowagowej i dynamicznej adsorpcji oraz tworzenie pian w roztworach spiropiranu	36
4.3.3.7. Wpływ siły jonowej na procesy zachodzące na dynamicznej warstwie adsorpcyjnej	41
4.3.3.8. Piany stabilizowane cząstkami (review)	45
4.3.3.9. Wpływ wielkości nanocząstek na procesy adsorpcji i wypieniania oraz stabilność pian	46
4.3.3.10. Wpływ obecności grup funkcyjnych (karboksylowych i siarczanowych) na powierzchni nanocząstek celulozy na procesy stabilność cienkich filmów pianowych i pian	52
4.3.3.11. Wpływ wielkości cząstek na właściwości reologiczne pian	55
4.3.4. Podsumowanie	59
4.3.4.1. Główne osiągnięcia	59
4.3.5. Bibliografia	60
5. Informacja o wykazywaniu się istotną aktywnością naukową albo artystyczną realizowaną w więcej niż jednej uczelni, instytucji naukowej lub instytucji kultury, w szczególności zagranicznej	78
5.1. Omówienie osiągnięć niewchodzących w skład rozprawy habilitacyjnej	78
6. Informacja o osiągnięciach dydaktycznych, organizacyjnych oraz naukę lub sztukę	80
6.1. Osiągnięcia dydaktyczne	80
6.2. Popularyzacja nauki	81
6.3. Osiągnięcia organizacyjne	81

7. Inne istotne informacje	82
7.1. Otrzymane nagrody naukowe	82
7.2. Współpraca międzynarodowa i międzyinstytutowa	82
7.2.1. Wspólne projekty bilateralne	82
7.2.2. Współpraca z grupami badawczymi	82

Dane osobowe - przebieg kariery naukowej

1. Imię i nazwisko:

Marcel Krzan

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe

- Dyplom doktora nauk chemicznych, 2004, Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera PAN, Kraków. Tytuł pracy: „Prędkości lokalne, kształt i rozmiary baniek w roztworach substancji powierzchniowo aktywnych”, promotor prof. dr hab. Kazimierz Małyś.
- Dyplom magistra ochrony środowiska w specjalizacji chemia środowiska, kierunku Ochrona Środowiska, Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, 1998. Tytuł pracy: „Charakterystyka fizykochemiczna i wstępne badanie katalizatora platynowo-rodowego do selektywnej redukcji NO_x do NO₂ i utleniania węglowodorów”.
- Dyplom licencjata Ochrony Środowiska, kierunku Ochrona Środowiska, Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, 1996. Tytuł pracy: „Badanie właściwości katalitycznych matrycy polimerowej Nafion 117 metodą chromatografii gazowej”.

3. Informacje o otychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych:

- 01.04.2019 - chwila obecna – adiunkt w Instytucie Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera PAN, Kraków.
- 01.07.2017 – 31.10.2017 – visiting researcher w Max-Planck Institute of Colloids and Interfaces, Golm, Niemcy (stypendium Niemieckiej Agencji Wymiany Akademickiej, DAAD).
- 15.01.2009-31.03.2019 – asystent w Instytucie Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera PAN, Kraków.
- 01.03.2007 – 31.12.2007 – postdoc w GRASP laboratory (Group for Research and Applications in Statistical Physics), Department of Physics, University of Liege, Belgium.
- 01.07.2006 – 30.11.2006 – visiting researcher - staż finansowany w ramach indywidualnego stypendium CNRS (Centre National de la Recherche Scientifique) w Laboratoire de Physique des Matériaux Divisés et des Interfaces, Université de Marne-la-Vallée, Francja.
- 01.10.2004 – 30.06.2006 – postdoc w ramach indywidualnego stypendium francuskiej fundacji Égide w Laboratoire de Physique des Matériaux Divisés et des Interfaces, Université de Marne-la-Vallée, Francja.
- 15.01.2004 - 14.01.2009 – chemik w Instytucie Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera PAN, Kraków.
- 01.11.1998 – 01.01. 2004 – studia doktoranckie w Międzynarodowym Studium Doktoranckim przy Instytucie Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera PAN w Krakowie.
- 01.10.2002 – 31.07.2003 (10 miesięcy) – staż doktorancki w Max-Planck Institute of Colloids and Interfaces, Golm, Niemcy (stypendium DAAD Niemieckiej Agencji Wymiany Akademickiej).

4. Omówienie osiągnięć stanowiących podstawę wniosku habilitacyjnego

Osiągnięciem naukowym, wynikającym z art. 219 ust. 1, pkt.2 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. o stopniach i tytułach naukowych w systemie szkolnictwa wyższego i nauki (Dz. U. 2018, poz.1668) jest cykl powiązanych tematycznie artykułów opublikowanych w czasopismach naukowych lub w recenzowanych materiałach z konferencji międzynarodowych, które w roku opublikowania artykułu w ostatecznej formie były ujęte w wykazie sporządzonym zgodnie z przepisami wydanymi na podstawie art. 267 ust. 2 pkt 2 lit.b.

4.1 Tytuł osiągnięcia naukowego

„Właściwości pianotwórcze i stabilność pian w układach wieloskładnikowych”.

4.2 Publikacje naukowe będące podstawą wniosku o wszczęcie postępowania habilitacyjnego:

[H1] **M. Krzan** ✉, H. Caps, N. Vandewalle, “High stability of Bovine Serum Albumine foams in Hele-Shaw cell”, *Colloid & Surfaces A*, 438 (2013) 112-118, doi: 10.1016/j.colsurfa.2013.01.012; **IF₂₀₁₃ = 2.108, 5-letni IF₂₀₁₃ = 2.333, 70 punktów MEiN₂₀₂₁**, praca cytowana 15 razy wg Web of Knowledge WoK (bez autocytowań), 22 razy wg Google Scholar GS (bez autocytowań).

Jestem współautorem pomysłu i koncepcji badań. Zaplanowałam i wykonałam wszystkie prace badawcze przedstawione w publikacji (pomiaru kinetyki adsorpcji oraz właściwości pianotwórczych roztworów). Wykonałam pełną analizę i interpretację danych. Dokonałam przeglądu literaturowego niezbędnego do ich analizy. Skorelowałam właściwości adsorpcyjne z pianotwórczymi, opisałam podobieństwa i różnice pomiędzy pianami proteinowymi, a wytworzonymi na bazie surfaktantów syntetycznych. Opracowałam materiał graficzny oraz byłem współautorem pierwszej wersji manuskryptu. Po recenzji brałem udział w przygotowaniu odpowiedzi dla recenzentów oraz w przygotowaniu korekty manuskryptu zgodnie z ich zaleceniami. Jestem pierwszym i korespondencyjnym autorem publikacji.

Badania oraz publikację wykonano w ramach prac w prowadzonym przeze mnie projekcie badawczym NCN Opus 2011/01/B/ST8/03717, zatytułowanym „Opracowanie technologii wytwarzania stabilnej i łatwo biodegradowalnej piany ciekłej - do zastosowań przemysłowych i biomedycznych”.

[H2] E. Santini, E. Jarek, F. Ravera ✉, L. Ligierri, P. Warszynski, **M. Krzan**, „Surface properties and foamability of saponin and saponin-chitosan systems”, *Coll. Surf. B*, 181 (2019) 198-206, doi: 10.1016/j.colsurfb.2019.05.035; **IF₂₀₁₉ = 4.65, 5-letni IF₂₀₁₉ = 4.629, 100 punktów MEiN₂₀₂₁**, praca cytowana 25 razy wg WoK (bez autocytowań), 33 razy wg GS (bez autocytowań).

Jestem współautorem pomysłu i koncepcji badań. Wraz z dr. F. Ravera w ramach prowadzonego przez nas wspólnie projektu bilateralnego zaplanowaliśmy wszystkie prace badawcze przedstawione w publikacji.

Wykonałem samodzielnie pomiary pianotwórcze w kolumnie pianowej. Brałem udział w pomiarach właściwości pianotwórczych za pomocą układu podwójnej strzykawki oraz w pomiarach kinetyki adsorpcji i dylatacyjnej elastyczności powierzchniowej. Brałem udział w

przygotowaniu przeglądu literaturowego, analizie, dyskusji oraz opracowaniu danych eksperymentalnych. Współuczestniczyłem w przygotowaniu oryginału manuskryptu, w opracowaniu odpowiedzi na uwagi recenzentów oraz w przygotowaniu korekty publikacji zgodnie z ich zaleceniami.

Badania oraz publikację wykonano w ramach prac w prowadzonym przeze mnie (polski PI) oraz dr F. Ravera (włoski PI) projekcie bilateralnym pomiędzy PAN i CNR, zatytułowanym „Biokompatybilne emulsje i piany stabilizowane cząstkami stałymi jako nośniki leków”.

[H3] M. Krzan✉, N.G. Rey, E. Jarek, A. Czakaj, E. Santini, F. Ravera, L. Liggieri, P. Warszynski, Björn Braunschweig, „Surface Properties of Saponin – Chitosan Mixtures”, *Molecules*, 2022, 27, 7505, <https://doi.org/10.3390/molecules27217505>; **IF₂₀₂₂ = 4.148, 5-letni IF₂₀₂₂ = 4.189, 140 punktów MEiN₂₀₂₂**, praca jeszcze nie była cytowana (WoK i GS).

Jestem autorem pomysłu i koncepcji badań. Zaplanowałam wszystkie prace badawcze przedstawione w publikacji. Brałam udział w pomiarach właściwości powierzchniowych za pomocą spektroskopii nieliniowej SFG IR. Wykonałam samodzielnie pomiary kinetyki adsorpcji i dylatacyjnej elastyczności powierzchniowej. Brałam udział we wszystkich badaniach, analizie, opracowaniu danych eksperymentalnych oraz dyskusji wyników. Dokonałam przeglądu literaturowego niezbędnego do ich analizy. Wspólnie w drugim autorem publikacji przygotowaliśmy oryginał manuskryptu. Współuczestniczyłem w odpowiedziach na uwagi recenzentów oraz w przygotowaniu korekty manuskryptu zgodnie z ich zaleceniami. Jestem pierwszym i korespondencyjnym autorem publikacji.

Badania oraz publikację wykonano w ramach prac w prowadzonych przeze mnie projektach badawczych: NCN Opus 2016/21/B/ST8/02107, zatytułowanym „Opracowanie nowoczesnej technologii wytwarzania stabilnych biologicznych filmów powierzchniowych o właściwościach drobnoustrojobójczych i leczniczych” oraz polsko-włoskim projekcie bilateralnym pomiędzy PAN i CNR, zatytułowanym „Biokompatybilne emulsje i piany stabilizowane cząstkami stałymi jako nośniki leków” (dr M. Krzan polski PI oraz dr F. Ravera włoski PI).

[H4] H. Petkova, E. Jarek, M. Doychinov, M. Krzan, E. Mileva, „Synergy in aqueous systems containing bioactive ingredients of natural origin: saponins/pectins mixtures”, *Polymers*, 2022, 14, 4362, <https://doi.org/10.3390/polym14204362>; **IF₂₀₂₂ = 4.207, 5-letni IF₂₀₂₂ = 4.284, 100 punktów MEiN₂₀₂₂**, praca jeszcze nie była cytowana (WoK i GS).

Jestem współautorem pomysłu i koncepcji badań. Współuczestniczyłem w planowaniu prac badawczych przedstawionych w publikacji. Brałam udział w analizie, dyskusji oraz opracowaniu danych eksperymentalnych.

Badania oraz publikację wykonano w ramach prac w prowadzonym przeze mnie (polski PI) oraz prof. Elena Mileva (bułgarski PI) projekcie bilateralnym pomiędzy PAN i BAS, zatytułowanym „Biokompatybilne emulsje i piany stabilizowane cząstkami stałymi do zastosowań biomedycznych”.

[H5] M. Schnurbus, M. Kabat, E. Jarek, M. Krzan, P. Warszynski, and B. Braunschweig, „Spiropyranes Sulfonates for Photo and pH Responsive Air-Water Interfaces and Aqueous Foam”, *Langmuir* 2020, 36, 25, 6871–6879, doi: 10.1021/acs.langmuir.9b03387; **IF₂₀₂₀ = 3.77, 5-letni IF₂₀₂₀ = 3.812, 100 punktów MEiN₂₀₂₁**, praca cytowana 29 razy wg WoK (bez autocytowań), 32 razy wg GS (bez autocytowań).

Jestem współautorem pomysłu i koncepcji badań. Wraz z prof. B. Braunschweig (drugim, niemieckim PI projektu bilateralnego) wspólnie zaplanowaliśmy wszystkie prace badawcze przedstawione w publikacji.

Wykonałem samodzielnie pomiary pianotwórcze w kolumnie pianowej oraz pomiary prędkości lokalnych pęcherzyków gazowych niezbędnych do oceny tempa wytwarzania Dynamicznej Warstwy Adsorpcyjnej w roztworach badanego interaktywnego surfaktanta. Brałem udział w pomiarach kinetyki adsorpcji i dylatacyjnej elastyczności powierzchniowej, w analizach adsorpcji za pomocą spektroskopii SFG IR oraz w analizie, dyskusji oraz opracowaniu danych eksperymentalnych. Współuczestniczyłem w przygotowaniu oryginału manuskryptu, w odpowiedziach na uwagi recenzentów oraz w przygotowaniu korekty manuskryptu zgodnie z ich zaleceniami.

Badania oraz publikację wykonano w ramach prac w prowadzonym przeze mnie (polski PI) oraz prof. B. Braunschweig (niemiecki PI) projekcie bilateralnym finansowanych z funduszy NAWA i DAAD, zatytułowanym „Inteligentne warstwy powierzchniowe ciecz-gaz wytworzone na bazie foto-aktywowanych surfaktantów” (projekt NAWA PPN/BIL/2018/1/00093).

[H6] E. Jarek, P. Warszynski, **M. Krzan**✉, “Influence of various electrolytes on bubble motion in ionic surfactant solutions”, Colloid Surf. A; 505 (2016) 171-176, doi: 10.1016/j.colsurfa.2016.03.071; **IF₂₀₁₆ = 2.95, 5-letni IF₂₀₁₆ = 3.134, 70 punktów MEiN₂₀₂₁**, praca cytowana 6 razy wg WoK (bez autocytowań), 10 razy wg GS (bez autocytowań).

Jestem autorem pomysłu i koncepcji badań. Zaplanowałam i przeprowadziłem większość prac badawczych przedstawionych w publikacji (z wyjątkiem części pomiarów aktywności powierzchniowej). Dokonałem przeglądu literaturowego niezbędnego do ich analizy. Wykonałem analizę oraz opracowaniu danych eksperymentalnych. Brałem udział w dyskusji wyników. Przygotowałem oryginał manuskryptu i współuczestniczyłem w przygotowaniu odpowiedzi na uwagi recenzentów oraz w przygotowaniu korekty manuskryptu zgodnie z ich zaleceniami. Jestem ostatnim i korespondencyjnym autorem publikacji.

Badania oraz publikację wykonano w ramach prac w prowadzonym przeze mnie projekcie badawczym NCN Opus 2011/01/B/ST8/03717, zatytułowanym „Opracowanie technologii wytwarzania stabilnej i łatwo biodegradowalnej piany ciekłej - do zastosowań przemysłowych i biomedycznych”.

[H7] **M. Krzan**✉, A. Kulawik-Pióro, B. Tyliczszak „Foams stabilised by particles” chapter 15 in book “Foam Films and Foams: Fundamentals and Application” (D. Exerowa, G. Gochev, D. Platikanov, L. Liggieri and R. Miller (Eds.)), book in series of “Progress in colloids and Interfacial Science” 2018, ISBN 9781466587724, pp. 279-294.

Jestem autorem pomysłu i koncepcji przygotowania tej pracy przeglądowej. Dokonałem przeglądu literaturowego niezbędnego do jej przygotowania. Opracowałem znaczącą większość analizowanego materiału. Przygotowałem oryginał manuskryptu i odpowiedzi na uwagi recenzentów oraz przygotowałem korekty manuskryptu zgodnie z ich zaleceniami. Jestem pierwszym i korespondencyjnym autorem publikacji.

Publikację przeglądową przygotowano w ramach prac w prowadzonym przeze mnie projekcie badawczym NCN Opus 2016/21/B/ST8/02107, zatytułowanym „Opracowanie nowoczesnej technologii wytwarzania stabilnych biologicznych filmów powierzchniowych o właściwościach drobnoustrojóbójczych i leczniczych”.

[H8] **M. Krzan**✉, E. Jarek, H. Petkova, E. Santini, L. Szyk-Warszynska, F. Ravera, L. Ligierrri, E. Mileva, P. Warszynski, Hydrophobisation of silica nanoparticles using lauroyl ethyl arginate and chitosan mixtures to induce foaming process, *Polymers*, **2022**, *14*, 4076, <https://doi.org/10.3390/polym14194076>, IF₂₀₂₂ = **4.207**, 5-letni IF₂₀₂₂ = **4.284**, **100 punktów MEiN₂₀₂₁**, praca cytowana 1 razy wg WoK (bez autocytowań), 1 raz wg GS (bez autocytowań).

Jestem autorem pomysłu i koncepcji badań. Zaplanowałam wszystkie prace badawcze przedstawione w publikacji. Wykonałam samodzielnie testy pianotwórcze w kolumnie pianowej oraz wstępne test aktywności powierzchniowej roztworów. Brałam udział w pomiarach kinetyki adsorpcji i dylatacyjnej elastyczności powierzchniowej. Dokonałam przeglądu literaturowego niezbędnego do ich analizy. Wykonałam analizę i opracowanie danych eksperymentalnych oraz brałam udział w ich dyskusji. Przygotowałam oryginał manuskryptu i odpowiedzi na uwagi recenzentów oraz przeprowadziłam korekty manuskryptu zgodnie z ich zaleceniami. Jestem pierwszym i korespondencyjnym autorem publikacji.

Badania oraz publikację wykonano w ramach prac w prowadzonym przeze mnie projekcie NCN Opus 2016/21/B/ST8/02107, zatytułowanym „Opracowanie nowoczesnej technologii wytwarzania stabilnych biologicznych filmów powierzchniowych o właściwościach drobnoustrojóbójczych i leczniczych”.

[H9] A. Czakaj, E. Chatzigiannakis, J. Vermant, **M. Krzan**, P. Warszynski, „The influence of surface chemistry of cellulose nanocrystals on ethyl lauroyl arginate foam stability”, *Polymers* 2022, *14*(24), 5402, doi: 10.3390/polym14245402; IF₂₀₂₂ = **4.207**, 5-letni IF₂₀₂₂ = **4.284**, **100 punktów MEiN₂₀₂₂**, praca nie była cytowana wg WoK, 1 raz wg GS (bez autocytowań).

Jestem współautorem pomysłu i koncepcji badań oraz współnadzorowałam ich wykonanie. Brałam udział w analizie otrzymanych danych, współuczestniczyłam w dyskusji wyników i w wyprowadzaniu wniosków, przeprowadziłam krytyczną edycję manuskryptu.

Badania oraz publikację wykonano w ramach prac w prowadzonym przeze mnie projekcie NCN Opus 2016/21/B/ST8/02107, zatytułowanym „Opracowanie nowoczesnej technologii wytwarzania stabilnych biologicznych filmów powierzchniowych o właściwościach drobnoustrojóbójczych i leczniczych”.

[H10] S. Cohen-Addad, **M. Krzan**, R. Höhler, B. Herzhaft, „Rigidity Percolation in Particle-Laden Foams”, *Physical Review Letter*, *99*, 2007, 168001-1, doi: 10.1103/PhysRevLett.99.168001; IF₂₀₀₇ = **6.7**, 5-letni IF₂₀₀₇ = **7.135**, **200 punktów MEiN₂₀₂₁**, praca cytowana 24 razy wg WoK (bez autocytowań), 35 razy wg GS (bez autocytowań).

Uczestniczyłam w sformułowaniu celów badawczych oraz zaplanowaniu ich realizacji.

Wykonałam samodzielnie wszystkie pomiary zaprezentowane w publikacji, tzn. pomiary właściwości reologicznych pian oraz ich stabilności (w tym analizy morfologii frakcji pianowej). Dokonałam przeglądu literaturowego niezbędnego do ich analizy. Wykonałam pełną analizę i opracowanie wyników eksperymentalnych. Brałam udział w ich dyskusji. Współuczestniczyłam w przygotowaniu odpowiedzi na uwagi recenzentów oraz w przygotowaniu korekty manuskryptu zgodnie z ich zaleceniami.

Badania oraz publikację współfinansowano z wielu źródeł. Mój staż postdoc był m.in. współfinansowany z uzyskanych przeze mnie: i) stypendium francuskiej fundacji Egide oraz ii) stypendium „visiting researcher” Centre National de la Recherche Scientifique CNRS.

Podsumowanie cyklu publikacji wchodzących w skład rozprawy habilitacyjnej:

Liczba publikacji: 10

Sumaryczny IF zgodnie z datą opublikowania: 37.74

Sumaryczny 5-letni IF zgodnie z datą opublikowania: 38.084

Sumaryczna punktacja MEiN (2021-2023): 980 punktów

Liczba cytowań bez autocytowań (z dn. 09.08.2023): 100 WoK; 134 GS

Pliki PDF z kopiami publikacji oraz oświadczenia wszystkich współautorów o ich wkładzie w poszczególne publikacje zostały zebrane w Załącznikach 4 (oświadczenia) i 5 (publikacje) do Wniosku habilitacyjnego.

4.3 Omówienie osiągnięcia naukowego

4.3.1 Tło naukowe - wprowadzenie

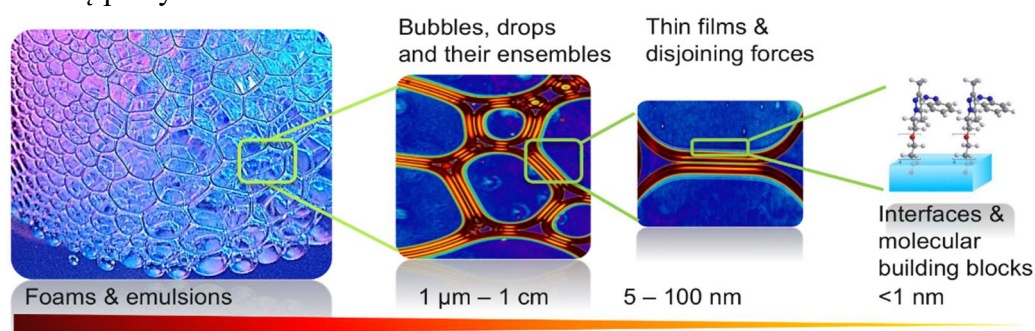
4.3.1.1 Piany jako układy zdyspergowane

Piany to układy zdyspergowane pęcherzyków gazu w roztworze substancji powierzchniowo aktywnej (zwanej również surfaktantem, detergentem lub tensydem) [1–4]. Tworzenie się piany polega na zdyspergowaniu gazu w roztworze, w którym następnie pęcherzyki przemieszczają się pod wpływem siły wyporu i gromadzą się na powierzchni w postaci piany. Zdolność do tworzenia trwałej piany ciekłej jest bezpośrednio związana z pokryciem powierzchni przemieszczających się pęcherzyków związkami powierzchniowo czynnymi. Związki te w wyniku procesów dyfuzji i adsorpcji wchodzi w kontakt z górną częścią powierzchni międzyfazowej pęcherzyków, a następnie przesuwane pod wpływem oporu lepkościowego ośrodka gromadzą się w okolicach ich dolnego bieguna. Zjawisko to prowadzi do wytworzenia gradientu napięcia powierzchniowego wzdłuż powierzchni pęcherzyka, zwanego efektem Marangoniego, co z kolei powoduje ograniczenie ruchliwości powierzchni międzyfazowej, zwiększenie oporu hydrodynamicznego pęcherzyka oraz spowolnienie prędkości jego ruchu. Ostatecznie procesy zachodzące w czasie wynoszenia pęcherzyka wpływają na tempo wyciekanie cieczy w cienkich filmów pianowych w już wytworzonej pianie [5–14].

Piana jest przedstawicielem nowej klasy materiałów zwanych w Europie miękką materią, a w Ameryce cieczami złożonymi. Nazwa ciecz złożona przypomina o złożonej strukturze takich materiałów. Układy te wykazują silnie nieliniowy charakter odpowiedzi na zaburzenia mechaniczne i w zależności od naprężenia działającego na nie mogą zachowywać się zarówno jak ciała stałe (przy małych naprężeniach) lub jak ciecze (gdy naprężenia przekroczą pewną graniczną wartość) [15–18].

Piany są termodynamicznie niestabilnymi układami, na które wpływa wiele czynników zewnętrznych. Głównymi procesami wpływającymi na stabilność pian są wyciekanie cieczy z filmu pianowego, koalescencja sąsiadujących ze sobą pęcherzyków oraz dyfuzja gazowa pomiędzy pęcherzykami w frakcji pianowej [1–3,19,20]. Wyciekanie cieczy jest głównym procesem fizycznym zachodzącym w pianach ciekłych, zachodzącym pod wpływem przyspieszenia grawitacyjnego [21]. Na tempo wyciekania cieczy mają również wpływ lepkość cieczy oraz ciśnienie kapilarne pomiędzy sąsiednimi pęcherzykami. Konsekwencją wyciekania cieczy jest stopniowe cienienie filmu pianowego. Gdy jego grubość przekroczy pewną krytyczną granicę, piana rozpada się.

Koalescencja zachodząca w układach pianowych polega na łączeniu się małych pęcherzyków gazu w większe, co zmniejsza stopień dyspersji układu [22–25]. Doprowadza to do osłabienia struktury pianowej i jej ostatecznego opadnięcia. Natomiast w pianach ciekłych wytworzonych z cieczy o dużej lepkości (gdzie w/w procesy wyciekania i koalescencji są znacznie spowolnione) kluczowym jest trzeci z głównych procesów niszczenia frakcji pianowej, t.j. dyfuzja gazu pomiędzy sąsiadującymi komórkami pianowymi (zwana również jako „coarsening” lub „Oswald ripening”) [26–28]. Opisane wyżej procesy ogólnie nazywa się starzeniem się piany.



Rys. 1. Relacja struktura-właściwości w hierarchicznej materii miękkiej (pianie), w której właściwości makroskopowe są kontrolowane przez właściwości elementów strukturalnych (od lewej przedstawiono struktury: i) frakcji piany, ii) pęcherzyków, iii) pojedynczego cienkiego filmu pianowego, iv) powierzchni międzyfazowej wraz z adsorbującymi molekułami) [29].

Piany występują powszechnie w naturze i w naszym codziennym życiu [30], od mlecznej pianki na naszej cappuccino [31], po izolację cieplną budynku [32], w którym mieszkamy. Ciekłe piany są wykorzystywane w medycynie [33,34], kosmetologii [33], procesach oczyszczania ścieków [35–37], jak i w recyklingu metali ziem rzadkich za pomocą flotacji [36–39]. Piany, jako produkty końcowe lub półprodukty wielu procesów technologicznych powinny spełniać wymagania wysokiej jakości, wydajności, bezpieczeństwa dla zdrowia i środowiska, niskich kosztów produkcji, itp. Ponadto z punktu widzenia zastosowań często niezbędna jest kontrola zarówno parametrów mechanicznych, jak i czasu życia frakcji pianowej [40]. Dlatego wiedza dotycząca pian ma duże znaczenie z punktu widzenia nauki jak i przemysłu, a ciągłe badania mają na celu zrozumienie mechanizmów ich powstawania, właściwości, stabilności i struktury.

Ogromna liczba potencjalnych zastosowań pian w procesach przemysłowych i produktach jest konsekwencją ich unikalnych właściwości. Surfactanty, polielektrolity i białka, a także nanocząstki są stosowane, jako składniki strukturalne w celu stabilizacji piany powstałej z roztworów wodnych [41–43]. Aby wytworzyć pianę o określonych właściwościach, należy kontrolować jej strukturę na wszystkich poziomach, od poziomu molekularnego poprzez właściwości cienkiego lamelarnego filmu pianowego, aż do właściwości makroskopowych frakcji pianowej. Dlatego prowadząc badania układów pianowych należy stosować cały szereg metod eksperymentalnych, od badania właściwości fizykochemicznych na poziomie molekularnym do właściwości fizycznych układów makroskopowych. Należy zbadać dokładnie procesy adsorpcji powierzchniowej, reologię powierzchni międzyfazowej, charakterystykę cienkich ciekłych filmów pianowych oraz właściwości mechaniczne i reologiczne całej frakcji pianowej.

Niestety w przypadku pian istnieje ogromna różnica pomiędzy dokładną wiedzą teoretyczną, a zastosowaniami aplikacyjnymi. Na bazie obecnej wiedzy możemy wyjaśnić procesy pianotwórcze zachodzące w roztworach pojedynczych związków powierzchniowo aktywnych. Tymczasem przemysł, medycyna czy kosmetologia wymagają stosowania mieszanin różnych związków (substancji powierzchniowo aktywnych, stabilizatorów, cząstek koloidalnych, substancji bioaktywnych i innych), które wzajemnie oddziałują na siebie elektrokinetycznie czy też za pomocą wiązań wodorowych. Opisanie i wykorzystanie tych wzajemnych oddziaływań jest naszym zadaniem na najbliższą przyszłość.

4.3.1.2 Piany ciekłe

Piany ciekłe, a w szczególności piany ciekłe wytworzone na bazie naturalnych biosurfaktantów, aż do niedawna były uważane za całkowicie niestabilne. Jednakże w naturze spotykane są stabilne piany wytworzone na bazie protein, polisacharydów i innych biopolimerów. W szczególnie widoczne w przypadku pian tworzonych przez wiele gatunków tropikalnych zwierząt wodnych, wodno-łądowych i lądowych, które wytwarzają stabilną pianę proteinową i/lub polisacharydową do ochrony swoich jaj składanych w procesach rozrodczych. Piany te zachowują stabilność w skrajnie niekorzystnych warunkach atmosferycznych, nie odpuszczając do całkowitego wyschnięcia swojego ośrodka [44–47]. Wykazano również, że niektóre z tych pian mają właściwości lecznicze i bakteriostatyczne [47].

Stabilne piany wytworzone na podstawie zawiesin wodnych można również spotkać w technologii żywności, w ciastach, bezach, polewach do deserów i innych podobnych produktach [48,49]. Dlatego intensywnie badano stabilność i wytrzymałość mechaniczną spożywczych pianek ciekłych, gdzie obecność napowietrzonej struktury zapewnia istotną teksturę produktu.

W chwili obecnej piany ciekłe mają już szereg zastosowań praktycznych. Szereg innych jest przewidzianych w najbliższej przyszłości. Dlatego niezbędne są intensywne badania pozwalające znaleźć związki między procesami adsorpcji w roztworach biosurfaktantów, a ich właściwościami pieniącymi [12,48,50–54]. Jednym z głównych celów mojej pracy naukowej jest opracowanie stabilnych pian ciekłych na bazie różnych biosurfaktantów.

4.3.1.3 Piany ciekłe stabilizowane surfaktantami i biosurfaktantami

Czyste ciecze nie tworzą stałych pian, gdyż cienki film pianowy budujący komórki pianowe w żaden sposób nie jest stabilizowany, a siły wyporu oraz różnice ciśnienia prowadzą do wyciekania cieczy oraz koalescencji sąsiadujących komórek. Surfaktanty, dzięki swoim właściwościom adsorpcyjnym tworzą cienkie warstwy powierzchniowe na granicach międzyfazowych. Wpływa to na elastyczność w/w warstw oraz tworzy gradient napięcia powierzchniowego (Marangoni effect) przeciwdziałający wyciekaniu cieczy.

Surfaktanty to jednak głównie związki syntetyczne i toksyczne dla zwierząt wodnych. Największa toksyczność wykazują syntetyczne surfaktanty kationowe, takie jak bromek n-cetylotrimetyloamoniowy (n-cetyl trimethyl ammonium bromide CTAB). Stwierdzono, że surfaktanty ulegają silnej adsorpcji na skrzelach, tworząc kompleks surfaktantu z białkami, który zakłóca funkcje oddechowe skrzeli tym samym powodując deficyt tlenowy. Ponadto, w środowisku wodnym nagromadzenie surfaktantów wskutek adsorpcji na powierzchni wody utrudnia przenikanie tlenu w głąb zbiornika. Tym samym utrudniony jest rozwój wodnych

organizmów żywych, a także samooczyszczanie się zbiorników wodnych w procesach biodegradacji. Poza tym podczas rozkładu biochemicznego samych surfaktantów zużywa się tlen co pogłębia deficyt tlenowy wód. Wszystkie te procesy przyspieszają eutrofizację naturalnych zbiorników wodnych.

Alternatywą są związki powierzchniowe o małej toksyczności i dużej biodegradowalności, takie, jak naturalne i syntetyczne biosurfaktanty. Naturalne biosurfaktanty to związki powierzchniowo czynne otrzymywane w procesach biosyntezy mikrobiologicznej lub w procesach ekstrakcji z roślin [55–57]. Podobnie jak syntetyczne surfaktanty, one również wykazują zdolność do redukcji napięcia powierzchniowego przez gromadzenie się na powierzchni dwóch niemieszających się cieczy [58,59]. Związki te charakteryzują się niską toksycznością i biodegradowalnością, co daje im przewagę nad ich syntetycznymi odpowiednikami (detergentami) [60]. W związku z powyższym spotykają się z dużym zainteresowaniem ze strony przemysłu medycznego i kosmetycznego [61].

Najważniejszym faktem, z którego należy sobie zdać sprawę jest to, że surfaktanty i biosurfaktanty odmiennie oddziałują z powierzchnią międzyfazową i w związku z tym mechanizm tworzenia filmu pianowego jest (lub może być) całkowicie odmienny. Szczególnie widać to na przykładzie protein, które nieodwracalnie przyłączają się do powierzchni międzyfazowej, a w wyniku procesu adsorpcji dodatkowo zmieniają swoją konfigurację przestrzenną (przeważnie dochodzi do rozluźnienia i rozprostowania cząsteczki, która już uległa zaadsorbowaniu). W wyniku tego dochodzi do powstania silnie lepko-elastycznej struktury powierzchniowej opartej na dwuwymiarowym żelu proteinowym wytworzonym przez zaadsorbowane białka. Prowadzi to do powstania stabilnego, elastycznego filmu pianowego. Ale wytworzony film jest elastyczny tylko do pewnej granicy, opisanej elastycznością w/o żelu powierzchniowego. Jeśli zaburzenie zewnętrzne jest większe od granicy elastyczności, prowadzi to do nieodwracalnego zniszczenia w/o żelu powierzchniowego, a wraz z nim całego filmu pianowego [62].

4.3.1.4 Stabilizacja pian za pomocą mikro- i nano-cząstek

Wprowadzenie cząstek stałych do frakcji pianowej zwiększa jej stabilność, elastyczność i plastyczność [41,42,71–80,63,81,82,64–70]. Do dnia dzisiejszego nie istnieje ogólna teoria opisująca proces stabilizacji piany przez cząstki, a nawet najnowsze publikacje prezentują różne, często całkowicie sprzeczne hipotezy. Zgodnie z zaproponowaną przez Binks'a teorią, przyłączające się do powierzchni cząstki stałe, podobnie jak cząsteczki substancji powierzchniowo aktywnych w skali molekularnej obniżają poziom energii swobodnej powierzchni międzyfazowej [65]. Siły powierzchniowe zwiększają energie „adsorpcji” wraz z kwadratem wielkości cząstki, a więc dla nano i mikro cząstek jest to proces nieodwracalny. Cząstki hydrofobowe mogą przyłączać się do obu powierzchni filmu ciekłego oddzielającego dwa kolejne pęcherzyki, podnosząc poziom kohezji pomiędzy pęcherzykami. Związana z tym dylatacja lub kompresja powierzchni międzyfazowej, do której cząstki się przyłączają powinna zmieniać energię powierzchniową tej powierzchni. Rozpatrując to zjawisko w analogi do powszechnie znanego efektu Marangoniego, można przyjąć, że związana z nim zmiana gradientu napięcia powierzchniowego musi wpłynąć na tempo wyciekania cieczy z lamelarniej warstwy filmu ciekłego. Musimy jednak pamiętać, że problem przyczepiania się cząstek do granicy faz jest trudniejszy niż w przypadku adsorpcji surfaktantów. Cząstki same

z siebie nie wykazują ani żadnej aktywności powierzchniowej, ani właściwości pianotwórczych. W rezultacie przyczepianie się cząstek w warstwie międzyfazowej nie jest samorzutne, jak adsorpcja surfaktantu [65,66,91,92,83–90]. Z tego również powodu w literaturze przedmiotu używamy pojęcia przyłączania cząstek do powierzchni (attachment), a nie pojęcia adsorpcji.

Hydrofobowe cząstki stałe (lub częściowo hydrofobowe) nie zmniejszają napięcia powierzchniowego zawiesiny wodnej, co jednoznacznie wskazuje na ich brak aktywności powierzchniowej. Nieorganiczne cząstki stałe tworzą w ośrodku wodnym podwójną warstwę elektryczną (DEL double electric layer). Tworzy to dodatkową barierę energetyczną pochodzenia elektrostatycznego, która utrudnia ich koalescencję i interakcje z powierzchnią międzyfazową. W takim przypadku tylko silna siła zewnętrzna może doprowadzić do powstania kontaktu trójfazowego i przyczepienia takich cząstek do powierzchni swobodnej. Dlatego ciekłe piany stabilizowane wyłącznie cząstkami stałymi można wytworzyć tylko przy zastosowaniu silnych i gwałtownych metod mechanicznych, takich jak homogenizacja mechaniczna, wytrząsanie lub mieszanie turbulentne.

W przypadku cząstek hydrofilowych sytuacja jest jeszcze bardziej skomplikowana. Ze swojej hydrofilowej natury cząstki te w żadnym razie nie przyłączą się do wodnej powierzchni międzyfazowej. Dlatego pozostają we wnętrzu cienkiego lamelarnego filmu pianowego. W przypadku większych stężeń (zawartości) cząstek w tym filmie może dojść do zwiększenia lepkości cieczy, co pośrednio może wpłynąć na wydłużenie czasu koalescencji. Jest to jedna z trzech dróg, dzięki którym hydrofilowe i przeważnie ujemnie naładowane cząstki mogą wpłynąć same z siebie na wydłużenie czasu życia piany [40,93,94]. Drugim procesem jest ich agregacja. Wykazano, że agregacja może następować nawet przy stężeniach cząstek poniżej 2%. Wytworzone agregaty mogą blokować wyciekanie cieczy z filmu lamelarnego oraz z Plateau borders [95,96]. Trzecim i najważniejszym procesem jest ich hydrofobizacja [85,97]. Można cząstki zhydrofobizować trwale (np. za pomocą nieodwracalnego procesu syłanizacji) jeszcze przed wprowadzeniem do roztworu (układu). Można też doprowadzić do hydrofobizacji w roztworze pod wpływem wybranych surfaktantów (lub innych związków) oddziałujących z powierzchnią cząstki [73,98,99]. Przykładowo kationowe surfaktanty (lub polikationy) mogą oddziaływać elektrostatycznie z ujemnie naładowanymi powierzchniami cząstek, w wyniku czego ich ujemny ładunek powierzchniowy zostaje zneutralizowany, a powierzchnia zhydrofobizowana [98]. Możliwa jest również agregacja takich cząstek oraz nawet żelowanie całej frakcji ciekłej w filmie pianowym [98,100].

W badaniach generalnie najwygodniejsze do wykorzystania są kuliste nano- lub mikrocząstki [73,98]. W przypadku cząstek kulistych decydujący jest stopień hydrofobizacji (mierzony względem całego obszaru powierzchni cząstki) oraz wielkość cząstek. Oczywiście duże znaczenie ma również wpływ niejednorodności powierzchni oraz gęstości materiału, z którego zbudowana jest cząstka. Uważamy, że im większe urozmaicenie kształtu powierzchni, tym łatwiej dochodzi do przyłączenia jej [76,101–106]. Trzeba jednak pamiętać, że stabilny cienki film pianowy i w konsekwencji stabilną frakcję pianową można uzyskać tylko w określonych warunkach, gdzie cząstka przyczepia się niemal dokładnie w środku warstwy międzyfazowej [102,107–109].

Można odnaleźć również prace opisujące stabilizację pian przy pomocy cząstek przypominających pręty [42,63,72,86]. Alargova i in. [86] zastosowali hydrofobowe

mikrocząsteczki w kształcie igły (o średnicy 1 μm i długości kilkudziesięciu μm), które zostały zsyntetyzowane z żywicy epoksydowej SU-8. W rezultacie uzyskali superstabilne piany (stabilność ponad 20 dni) wykorzystując do zdyspergowania gazu tylko proste potrząsanie. Zaskakująco dobre wyniki były ściśle związane z gęstą i „włochatą” strukturą budowanych przez pałeczkowate cząstki w filmie pianowym. Obrazy z mikroskopi skaningowej SEM i obserwacje pojedynczych filmów międzyfazowych i Plateau borders wykazały, że cała powierzchnia filmu była gęsto pokryta splecionymi ze sobą pręcikami, a film piany był grubszy niż dwie przeciwległe warstwy pręcików (ok. 2 μm). Można przypuszczać, że gęsta warstwa cząstek była całkowicie nieprzepuszczalna dla gazu lub cieczy. W konsekwencji zahamowane zostały wszystkie procesy starzenia we frakcji pianowej.

Ostatnio Sham i Notey przedstawili dane dotyczące pian stabilizowanych eksfoliowanymi wydłużonymi cząstkami grafenu [110]. Autorzy wykazali, że możliwe jest uzyskanie silnej stabilizacji piany nawet w warunkach niskiego obciążenia cząstkami (poniżej 0,1% w/w). Było to możliwe dzięki specyficznemu cienkiemu i wydłużonemu kształtowi oraz małej gęstości cząstek grafenu. Analiza starzenia się piany wykazała, że dysproporcjonowanie zostało całkowicie zahamowane w badanych pianach stabilizowanych grafenem. Autorzy twierdzą, że było to związane z całkowitym pokryciem powierzchni warstwy międzyfazowej przez płytki grafenowe. Co ciekawe, test powierzchniowo czynny wykazał, że cząstki grafenu mogą samorzutnie przyczepiać się do powierzchni międzyfazowej.

W tym miejscu należy zaznaczyć, że cząstki o nieregularnych kształtach nie gwarantują dobrej stabilności piany. Doskonałe porównanie różnych wydłużonych (podobnych do pręcików) cząstek i właściwości piany zostało wykonane w artykule Wege i in. [111]. Wyraźnie wykazano, że w szczególnych przypadkach doświadczalnych piany z cząstkami pręcikowymi, które wykazują najlepsze właściwości pianotwórcze (najwyższa piana), nie są trwale stabilne.

W ostatnich latach na znaczeniu zyskują różne cząsteczki biopolimerowe. Jest to szczególnie widoczne w zastosowaniach spożywczych lub biomedycznych, gdzie nieorganiczne cząstki koloidalne (np. koloidalnej krzemionki) są niedopuszczalne. W tym przypadku można zastosować agregaty, kompleksy i koacerwaty różnych biopolimerów (białkowych i/lub polisacharydowych) [112,113]. W chemii żywności możemy znaleźć co najmniej kilka takich cząstek. Są to koacerwaty białkowe lub polisacharydowe [114–116], różne kompleksy białkowo-polisacharydowe [117,118], agregaty białkowe [99], w tym indukowane termicznie [119,120], etyloceluloza [113,121], niektóre kryształy wosku [121] lub nawet krople olejków [119,121].

Oddziaływania nanocząstek biopolimeru z warstwą powierzchniową cienkiego filmu pianowego są bardziej złożone niż problemy związane z adsorpcją surfaktantów, czy z przyłączeniem koloidalnych cząstek stałych. W takim przypadku należy wziąć pod uwagę wszystkie oddziaływania cząstka-powierzchnia opisane już w tym rozdziale oraz dodatkowe zmiany struktury biopolimeru w różnych warunkach roztworów (pH, elektrolit, temperatura itp.). Synergetyczne interakcje prowadzą do dodatkowych problemów, jednakże równocześnie otwierają możliwości tworzenia nowych rozwiązań. Wahania pH w zawiesinie składającej się z cząstek białka mogą prowadzić do zmiany ich struktury. W konsekwencji tych zmian tempo adsorpcji biopolimeru oraz lepkość roztworu mogą być jednocześnie zmieniane [113,121].

Oba efekty w różny sposób mogą wpływać na stabilność piany, ze względu na procesy koalescencji i dysproporcjonowania.

4.3.1.5 Piany interaktywne

Stabilność piany, w zależności od warunków mogą być cechą pozytywną lub negatywną. W czasie procesu technologicznego może przykładowo zależeć nam na dużej, elastycznej i stabilnej pianie. Ale na wyjściu możemy wymagać natychmiastowego rozpadu frakcji pianowej. Jak już wykazano wyżej na przykładzie wykorzystania zmian pH, można wytworzyć układy interaktywne bazujące na wybranych specyficznych surfaktantach lub nanocząstkach, których parametry mogą być modulowane przez czynniki wewnętrzne (np. pH, chemikalia, reakcje redoks) lub zewnętrzne (temperatura, promieniowanie UV, pole magnetyczne). Dzięki nim możemy kontrolować nie tylko właściwości pianotwórcze roztworu (lub zawiesiny cząstek), ale i czas życia piany.

W przypadku temperatury możemy stosować różne wrażliwe na temperaturę środki powierzchniowo czynne (surfaktanty, polimery, biopolimery, itp.), które pod wpływem ogrzewania zmieniają strukturę molekularną. Fameau i in. [66,122] udowodnili, że zaadsorbowana wielowarstwowa wielorurkowa struktura soli etanoloaminowej kwasu 12-hydroksystearynowego może natychmiast po podgrzaniu przekształcić się w formę micelną. Prowadzi to do gwałtownej destabilizacji piany i zapadania się całej frakcji piany. Inny przykład takiego układu reagującego na pianę przedstawili Salonen i in. [81]. Ten sam efekt można uzyskać stosując cząstki węgla przyczepione do powierzchni międzyfazowej folii pianowej. Takie cząstki mogłyby nagrzewać się pod wpływem światła UV o odpowiedniej częstotliwości i natężeniu (lub światła słonecznego) [123]. Gdy temperatura cząstek przekroczy pewną wartość progową, piany zapadają się.

Niemal w ten sam sposób można by użyć najróżniejszych cząstek magnetycznych, które oddziałują z zewnętrznym polem magnetycznym. W ten sposób efekt zniszczenia piany jest natychmiastowy [75,76,80].

Światło o odpowiedniej częstotliwości może również indukować odpowiednie właściwości fizykochemiczne związków chemicznych. Przykładowo, można indukować za pomocą światła większe lub mniejsze właściwości powierzchniowe wybranych surfaktantów [74,124–126].

Chemikalia mogą również być stosowane jako czynniki stabilizujące – destabilizujące. Zhu i in. [77] zaprezentowali odwracalną hydrofobizację nanocząstek hydrofilowej krzemionki, przez adsorpcję „in situ” kationowego środka powierzchniowo czynnego. Wykazali oni, że piana wytworzona z tych cząstek może później zostać zdestabilizowana przez dodanie takiej samej ilości anionowego środka powierzchniowo czynnego.

4.3.1.6 Właściwości reologiczne pian na bazie biosurfaktantów lub stabilizowanych cząstkami

Jak powszechnie wiadomo, reologia dostarcza nam informacji o tym, jak materiały reagują na przyłożone siły i odkształcenia. Ocena reologiczna opiera się na prostych koncepcjach naprężenia (siła na powierzchnię) i odkształcenia (odkształcenie na długość). Naprężenie (σ) jest zawsze miarą siły na jednostkę powierzchni i jest wyrażane w paskalach (Pa). Moduł zachowawczy G' dostarcza nam informacji o energii odkształcenia zmagazynowanej w próbce podczas procesu ścinania, opisującej właściwości sprężyste. Natomiast moduł strat G''

przedstawia właściwości lepkie piany, pokazuje energię odkształcenia zużytą w procesie ścinania.

Reologia pian jest trudnym tematem ze względu na złożoność ich struktury oraz charakter składników bazowych komórek pianowych (gaz, ciecz, surfaktanty, powierzchniowo czynne biopolimery czy cząstki) [16,17,134–143,18,144–149,127–133]. Ponadto właściwości lepkościowo - elastyczne są również współzależne od innych procesów starzenia zachodzących we frakcji pianowej. Każde naprężenie, nawet poniżej granicy plastyczności frakcji pianowej, może powodować zmianę struktury ciekłego filmu pianowego i całej piany. Można powiedzieć, że procesy reologiczne związane z wywieraniem zewnętrznych naprężeń na frakcję pianową są w rzeczywistości kolejnym dynamicznym i współzależnym od innych procesem starzenia się (destrukcji) piany. Procesy reologiczne wpływają na prędkość wyciekania cieczy oraz na tempo koalescencji i dyfuzji gazowej [3,20,150,151]. Jednocześnie są zależne od tych procesów. Na reologię pian ma wpływ wiele innych czynników, w tym: właściwości objętościowe cieczy, właściwości gazowe, objętość fazy powietrznej, udział objętościowy cieczy, lepkość roztworu, lepko-sprężystość cienkiej warstwy międzyfazowej, rozkład wielkości pęcherzyków i kształt pęcherzyków. Charakter adsorbowanego środka powierzchniowo czynnego lub biopolimeru oraz stan warstwy adsorpcyjnej również modyfikują właściwości cienkiej lamelarniej warstwy cieczy oddzielającej pęcherzyki.

Procesy reologiczne w pianach wyglądają szczególnie, w porównaniu do innych układów zdyspergowanych. Jeśli naprężenie jest stopniowo zwiększane, struktura piany ugina się. Podczas odkształcania, gdy pęcherzyki są naprężane, wywierane jest ciśnienie osmotyczne, a pęcherzyki gromadzą energię powierzchniową. W związku z tym piany wykazują liniowe zachowanie lepko-sprężyste, gdy są poddawane niewielkim naprężeniom ścinającym, natomiast płyną jak lepkie ciecze (lub ulegają pełnemu rozpadowi), gdy przyłożone naprężenie ścinające jest wystarczająco duże, aby wywołać przegrupowanie pęcherzyków [142,143,152,153]. Po zatrzymaniu naprężenia, pęcherzyki lokalnie osiągają nową konfigurację o minimalnej energii, tak że odkształcenie sprężyste wywołane przyłożonym naprężeniem makroskopowym jest przynajmniej częściowo przekształcone w ich nieodwracalne odkształcenie kształtu. Lokalne naprężenie sprężyste istniejące przed przegrupowaniem zostaje w ten sposób rozluźnione [3,16,17,142,153–155].

Odpowiedź reologiczne piany stabilizowanej cząstkami jest szczególna, wykazuje istnienie modułu sprężystości i granicy plastyczności [73]. W żadnym razie nie spełnia praw opisujących klasyczną reologię pian (bez cząstek) [73,100,156,157]. Zwykle klasyczne piany (stabilizowane tylko za pomocą środków powierzchniowo czynnych, pozbawione cząstek) na ogół wykazują właściwości lepkie, bez obecności jakichkolwiek modułów sprężystości lub granicy plastyczności [134].

Występowanie granicy plastyczności w przypadku pian stabilizowanych cząstkami jest ściśle związane z nieodwracalnym przyczepianiem się cząstek do warstwy międzyfazowej filmu pianowego. Wyobraźmy sobie cząstkę, która była już nieodwracalnie przyczepiona i unieruchomiona w jakiejś przestrzeni cienkiego filmu pianowego. Innymi słowy jest ona już unieruchomiona w jednym konkretnym miejscu w całej dużej frakcji pianowej. Dzięki wzajemnemu oddziaływaniu cząstka wytworzyła pewną sztywną strukturę za pomocą mostków wodnych (kapilarnych) wraz z innymi sąsiednimi cząstkami. Wspomniane mostki

to praktycznie sztywne, cienkie filmy pianowe zakotwiczone na sąsiadujących cząstkach stałych. W związku z tym, że są one zakotwiczone i zakorkowane przez cząstki, nie obserwujemy tu żadnego wyciekania cieczy. W związku z powyższym wywierane naprężenia zewnętrzne mogą albo przesunąć całą frakcję piany w nowe położenie (w tej sytuacji omawiamy granicę plastyczności piany i jej płynięcie), albo zniszczyć mostki/filmy lamelarne łączące cząstki i doprowadzić do zniszczenia całej struktury pianowej i zapadnięcia się piany. W związku z tym, że cząstki praktycznie oddzielają od siebie poszczególne fragmenty frakcji pianowej, nie jest możliwe ponowne zakotwiczenie cząstek we frakcji. Dlatego pierwsze zniszczenie początkowej struktury powoduje praktycznie natychmiastowy zapadnięcie się całej piany [73,98].

4.3.2 Cel pracy - motywacja i podejście badawcze

Celem moich prac było zbadanie wpływu poszczególnych komponentów budujących frakcję pianową na jej parametry, t.j. właściwości pianotwórcze, stabilność piany i jej właściwości reologiczne. Zadaniem, które postawiłem przed sobą, było zrozumienie wzajemnych interakcji pomiędzy różnymi związkami chemicznymi w trakcie adsorpcji, procesów spieniania oraz w czasie dekompozycji (starzenia się) ciekłych pian. Chciałem również zbadać wpływ rodzaju, rozmiaru, kształtu oraz właściwości hydrofobowych cząstek na stabilność i właściwości reologiczne piany.

Dlatego moje prace wymagały dokładnej analizy procesów fizykochemicznych zachodzących zarówno w warstwie adsorpcyjnej, jak i zjawisk fizycznych, fizykochemicznych i hydrodynamicznych zachodzących w cienkim lamelarnym filmie pianowym. Chciałem skorelować zaobserwowane zjawiska w skali molekularnej (warstwa powierzchniowa – adsorpcja surfaktantów i jej wpływ na parametry reologiczne warstwy) i skali mikro (cienki film pianowy – jego morfologia, stabilność, grubość oraz ciśnienie rozdzielające), z procesami zachodzącymi w skali makro we frakcji pianowej. W związku z powyższym badałem również zdolności pianotwórcze mieszanin, stabilności otrzymanych pian i ich właściwości lepkościowo-elastyczne.

Bazując na uzyskanej wiedzy, chciałem opracować podstawy metodyki wytwarzania stabilnej i elastycznej piany oraz metody kontroli stabilności, czasu życia oraz parametrów reologicznych frakcji pianowej.

Moje badania w przyszłości powinny pozwolić na opracowanie preparatów medycznych i kosmetycznych, z jednej strony stabilizowanych za pomocą bezpiecznych biosurfaktantów, z drugiej dotowanych korzystnymi z leczniczego punktu widzenia dodatkami (biopolimerami lub nanocząstkami) o właściwościach bakteriostatycznych lub wspomagających gojenie się ran.

W trakcie badań uznałem również, że moje wyniki mogą posłużyć do opracowania metody usuwania ze ścieków wodnych hydrofilowych i ujemnie naładowanych nano- i mikrocząstek zanieczyszczeń. Podobne zanieczyszczenia nie mogą zostać usunięte w klasycznym procesie flotacji, gdyż jego podstawowym założeniem jest hydrofobowość wynoszonego materiału mineralnego.

4.3.3 Omówienie najważniejszych wyników z prac wchodzących w skład osiągnięcia naukowego

4.3.3.1 Streszczenie

W swoich pracach starałem się odpowiedzieć na pytanie, czy możliwe jest otrzymanie stabilnych lub interaktywnych pian ciekłych na bazie zawiesin biosurfaktantów i nano- lub mikro-cząstek. Uznałem, że takie układy mogą być rozwiązaniem wielu problemów związanych m.in. z zanieczyszczeniem środowiska oraz alergiami, generowanych przez w większości toksyczne i niebiodegradowalne syntetyczne surfaktanty. Założyłem również, że możliwe jest opracowanie układów pianowych o nowych właściwościach do zastosowań medycznych, kosmetycznych i przemysłowych.

Odpowiedź na powyższe pytanie wymagała przeanalizowania szeregu układów pianowych stabilizowanych przez różne biosurfaktanty i/lub cząstki stałe oraz dokładnego zbadania wszystkich zachodzących interakcji pomiędzy różnymi komponentami badanych zawiesin (surfaktantami/biosurfaktantami; mikro- i nano-cząstkami stałymi; dodatkami odpowiedzialnymi za modyfikację parametrów w/w biosurfaktantów lub cząstek, lub też dodatkami wprowadzającymi do układu nowe, dodatkowe funkcję i zastosowania (np. bakteriostatyczne). Wymagało to prowadzenia kompleksowych badań, od procesów adsorpcji, przez właściwości filmu powierzchniowego i cienkiego filmu pianowego, aż po makroskopowe właściwości frakcji pianowej.

W pracy [H1] zastosowałem białko BSA jako modelowy biosurfaktant. Później kolejno badałem możliwości zastosowania saponiny (prace [H1], [H2], [H3]), której właściwości powierzchniowe i pianotwórcze modulowałem dodatkami bakteriostatycznych chitosanu ([H2] i [H3]) oraz pektyny [H4]. Kolejno, w pracy [H5] opisałem możliwości zastosowania interaktywnych pochodnych spiropiranu, które pod wpływem światła zmieniają swoje właściwości cytotoksyczne, powierzchniowe i pianotwórcze. Następnie zbadałem wpływ siły jonowej na stan Dynamicznej Warstwy Adsorpcyjnej DAL w roztworach jonowych surfaktantów [H6].

W przeglądowej pracy [H7] przedstawiłem możliwości zastosowania nano- i mikrocząstek jako stabilizatorów pian. Opisałem tam możliwości modyfikacji początkowych właściwości nanocząstek w zawiesinie za pomocą dodatku surfaktantów lub np. polikationów oraz wpływ cząstek na właściwości reologiczne piany.

Moje kolejne prace eksperymentalne, [H8] i [H9] zostały poświęcone wprowadzeniu do układu pianowego hydrofilowych, ujemnie naładowanych cząstek amorficznej krzemionki [H8] oraz kryształów nanocelulozy [H9]. Cząstki te były wykorzystywane jako stabilizatory pian wytwarzanych na podstawie syntetycznego biosurfaktanta arginianu etylowo-lauroilowego LAE. Kończąca cykl habilitacyjny praca [H10] opisuje natomiast właściwości reologiczne pian stabilizowanych przez mikrocząstki talku, szkła i węgla.

W swoich pracach udowodniłem, że możliwa jest modyfikacja właściwości biosurfaktantów (saponiny), za pomocą odpowiednich dodatków, co prowadzi do wytworzenia stabilnych cienkich filmów pianowych i pian w roztworach o stężeniu wielokrotnie niższym niż krytyczne stężenie micelizacji CMC danego surfaktanta. Dzięki zastosowaniu jako modyfikatorów chitozanu oraz pektyny, wprowadziłem do frakcji pianowej

korzystne z punktu widzenia medycyny, kosmetologii oraz technologii żywności bakteriostatyczne związki.

Wprowadzając dokładnie wybrane modelowe cząstki dowiodłem również, że ich kształt i rozmiar jest równie krytyczny dla parametrów piany (w szczególności dla jej stabilności i właściwości reologicznych), jak ich naturalna hydrofobowość (lub jej brak) oraz, że cząstki hydrofilowe, potraktowane odpowiednimi dodatkami w roztworze, można łatwo przeprowadzić w stan częściowej hydrofobowości, co umożliwia wprowadzenie ich do frakcji piany jako stabilizatorów.

Zastosowanie interaktywnego biosurfaktanta, którego właściwości powierzchniowe i cytotoksyczne mogą być sterowane za pomocą bodźców zewnętrznych wykazałem, że czas życia piany może być tak samo sterowany zewnętrznie, jak inne jej parametry.

4.3.3.2 Proteina, surowicza albumina wołowa BSA, jako modelowy biosurfaktant i środek spieniający

W pracy [H1] porównałem właściwości pianotwórcze białka BSA z klasycznym syntetycznym surfaktantem anionowym sodium n-dodecyl sulfate SDS [50]. Właściwości powierzchniowej związków były badane za pomocą pomiarów napięcia powierzchniowego, a pianotwórcze w rotującej dwuwymiarowej celi Hele-Shaw.

Białka są jednym z przykładów naturalnych surfaktantów [7,44,50,158–162] Adsorpcji białek oraz wykorzystaniu ich w procesach pianotwórczych poświęcono ostatnio wiele uwagi zarówno w obszarze badań naukowych, jak i technologicznych [7,44,158–162], gdyż jest istotna dla wielu dyscyplin, w tym, nauk biologicznych i medycznych oraz przemysłu farmaceutycznego [163] i kosmetycznego [7,164–166] oraz inżynierii materiałowej i żywności [48,51–54].

Białka, jak większość biosurfaktantów, mają dużą masę cząsteczkową. Dlatego trudno jest porównać ich właściwości powierzchniowo czynne z powszechnie stosowanymi wodnymi środkami powierzchniowo czynnymi [162,167–169]. Główne interakcje zaangażowane w procesy adsorpcji białek to efekty hydrofobowe, wiązania wodorowe i elektrostatyczne [167–171]. Ich podwójny, polimerowy i polielektrolitowy charakter prowadzi do odpychania sterycznego i elektrostatycznego podczas procesów adsorpcji.

Na ogół białka podczas tworzenia się piany dyfundują z fazy wodnej i adsorbują się na granicy faz powietrze–woda ze względu na zgodność ich grup hydrofobowych z hydrofobowym charakterem granic faz [44,51,172–176]. Cząsteczki białek mogą się do pewnego stopnia rozwinąć swoją strukturę i zmienić orientację na granicy faz z grupami polarnymi wystawionymi na fazę wodną i grupami niepolarnymi na fazę powietrzną. Adsorpcja białek jest termodynamicznie korzystna ze względu na jednoczesną dehydratację części hydrofobowych białka [177,178]. Wcześniej ukryta hydrofobowa część cząsteczek może zostać wystawiona na powierzchnię międzyfazową ze względu na naturalną elastyczność białek. Potencjalnie powoduje to denaturację cząsteczek. To z kolei prowadzi do zmniejszenia napięcia międzyfazowego i powstania mniej lub bardziej stabilnych międzyfazowych filmów białkowych. Szybkość adsorpcji białek, jako najważniejszy czynnik powstawania piany, zależy od jego stężenia, masy cząsteczkowej oraz struktury. Ponadto interakcje międzycząsteczkowe pomiędzy białkami prowadzą do wytworzenia lepko-sprężystego filmu na powierzchni międzyfazowej. W rezultacie znacznie poprawia się

stabilność piany [172,179–181]. Jednak na ogół do tworzenia trwałych, cienkich filmów ciekłych potrzebne są względnie wysokie stężenia białka.

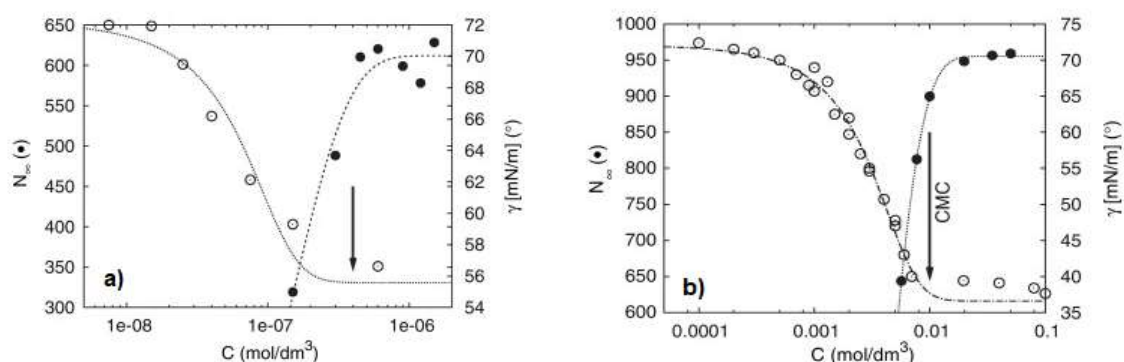
Surowicza albumina wołowa (Bovine Serum Albumine, BSA) [18,50,172] to proteina pochodząca z surowicy, pozyskiwana na dużą skalę z krwi wołowej. Powszechnie jest używana w biochemii i biologii molekularnej jako białko neutralne, niereaktywne i niezaburzające większości przeprowadzanych reakcji, niewykazujące własnej aktywności enzymatycznej. BSA wykazuje aktywność powierzchniową, dlatego może być wykorzystywana jako środek pianotwórczy lub emulgator, hamujący opadanie piany i koalescencję [50].

BSA jako modelowy biosurfaktant i środek spieniający.

Rys. 2 przedstawia zmiany napięcia powierzchniowego badanego za pomocą pierścienia du Nuoy'a [182–185] w zależności od stężenia badanych roztworów białka BSA oraz surfaktanta SDS. Pozwala nam wnioskować, że proteina BSA posiada o wiele mniejszą aktywność powierzchniową od porównywanego z nią surfaktanta SDS. Wyznaczone dla SDS napięcia powierzchniowe dla CMC to wartości rzędu 37 mN/m, podczas gdy najniższe zbadane wartości dla BSA są na poziomie 55 mN/m.

Wyniki napięć powierzchniowych korelują się z uzyskanymi danymi na temat zdolności pianotwórczej badanych roztworów. W przypadku SDS w celi w wyniku kontrolowanych 100 rotacji można było wytworzyć prawie 1000 komórek pianowych, podczas gdy dla BSA maksymalna wartość dochodziła tylko do 650 sztuk.

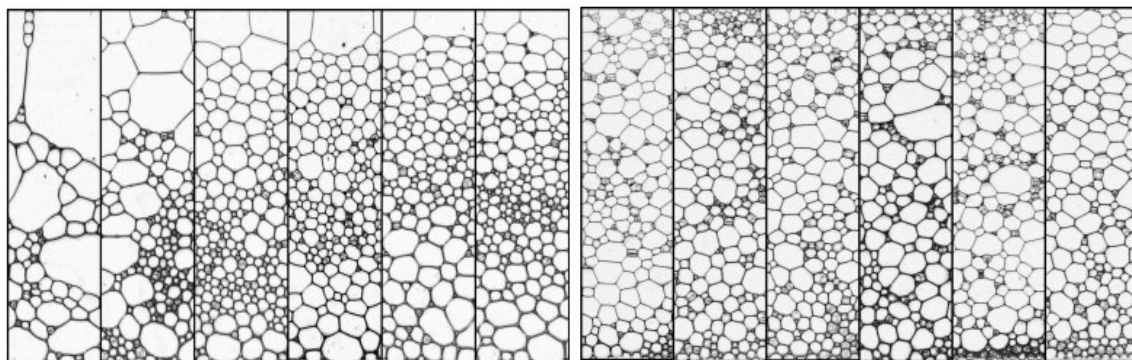
Zgadza się to z wcześniejszymi pracami wykonanymi z wykorzystaniem układu rotującego Hele-Shaw cell [50,186,187], w których wykazano, że liczba komórek pianowych wytwarzanych w wyniku kontrolowanego procesu rotacji zależy od ilości roztworu wykorzystanego w eksperymencie, aktywności powierzchniowej badanego surfaktanta oraz jego stężenia.



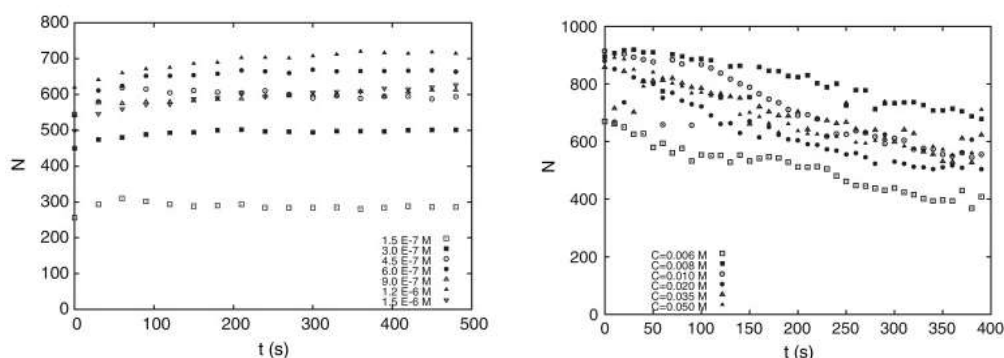
Rys. 2. Zmiany napięcia powierzchniowego oraz zdolność pianotwórcza roztworów w Hele-Shaw cell (ilość wytworzonych komórek pianowych w celi po 100 cyklach rotacji) dla roztworów a) BSA oraz b) SDS. Czarne kółka podają liczbę N_{∞} pęcherzyków; otwarte kółka przedstawiają pomiary równowagowego napięcia powierzchniowego γ ; krzywe przerywane to wskazówki dla oczu; pionowa strzałka wskazuje punkt nasycenia napięcia powierzchniowego (krytyczne stężenia: micelizacji dla SDS oraz agregacji dla BSA) [50].

Rys. 3 przedstawia porównanie morfologii dwuwymiarowych frakcji pianowych w pianach wytworzonych z roztworów BSA oraz SDS. Jak widać, w przypadku piany wytworzonej na podstawie roztworów biopolimery proteiny BSA wytworzona frakcja pianowa jest niejednorodna. Małe komórki pianowe gromadzą się w centralnej przestrzeni

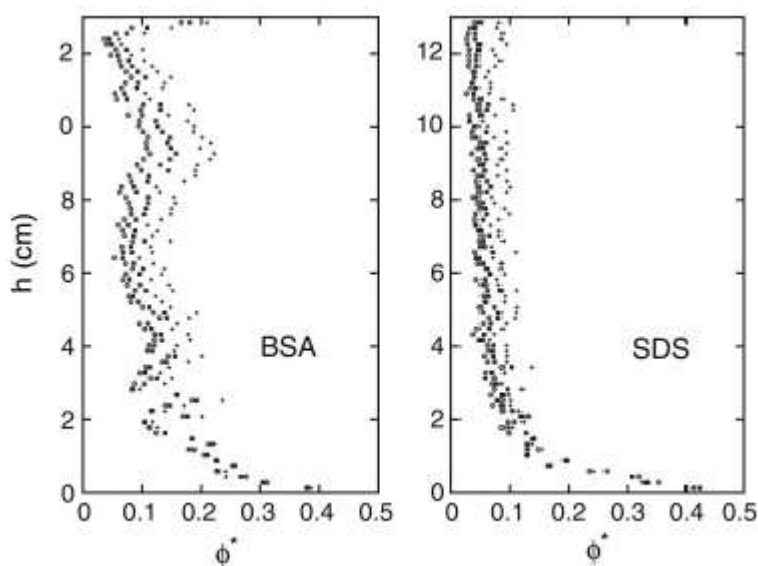
celki, podczas gdy w skrajnych (górnej i dolnej) przestrzeniach pęcherzyki są wielokrotnie większe. W przeciwieństwie do BSA, w przypadku SDS pęcherzyki praktycznie w całej celi mają porównywalne rozmiary. Gołym okiem można również zaobserwować inną różnicę. W przypadku roztworów BSA film pianowy jest zauważalnie grubszy od tego obserwowanego w roztworach SDS. Można z tego wnioskować, że wyciekanie cieczy w pianie BSA jest wyraźnie spowolnione względem pian wytworzonych w roztworach SDS.



Rys. 3. Porównanie obrazów morfologicznych dwuwymiarowych frakcji pianowych w pianach wytworzonych z roztworów BSA (z lewej) oraz SDS (z prawej). W przypadku BSA zaprezentowano od lewej wycinki zdjęć dla następujących stężeń: 1.5×10^{-7} M, 3×10^{-7} M, 4.5×10^{-7} M, 6×10^{-7} M, 9×10^{-7} M, 1.2×10^{-6} M and 1.5×10^{-6} M. W przypadku SDS od lewej zaprezentowano stężenia 0.006 M, 0.008 M, 0.01 M, 0.02 M, 0.035 M and 0.05 M [50].



Rys. 4. Stabilność pian w roztworach BSA (z lewej) oraz SDS (z prawej) [50].



Rys. 5. Rozkład grubości frakcji ciekłej w funkcji położenia pionowego h powyżej granicy faz piana/ciecz. Frakcja płynna ϕ^* jest szacowana na podstawie analizy obrazu. Uwzględniono swobodny odpływ cieczy z piany, ponieważ frakcję płynną podaje się trzykrotnie po wytworzeniu piany: 40 s, 150 s i 300 s. Zilustrowano dwa przypadki: (po lewej) wodny roztwór BSA o stężeniu 6×10^{-7} M i (po prawej) roztwór SDS o stężeniu 2×10^{-2} M [50].

Porównanie stabilności pian (rys. 4) pozwala nam wnioskować, że piany BSA są wielokrotnie bardziej stabilne niż w roztworach SDS. W przypadku pian wytworzonych roztworach SDS ilość komórek pianowych maleje wyraźnie z czasem, podczas gdy w pianach wytworzonych z biosurfaktanta ilość komórek jest stała (nawet w przypadku niskich stężeń BSA).

Rys. 5 przedstawia rozkład grubości filmu pianowego względem wysokości celi Hele-Shaw. Jak widać, w przypadku pian wytworzonych z roztworów BSA cienki lamelarny film pianowy jest rzeczywiście o wiele grubszy, niż w pianach SDS.

Wykazałem, że można wytworzyć stabilną pianę na bazie roztworów proteiny BSA. Otrzymane wyniki udowodniły jednak, że proces wytwarzania piany w układach opartych o biosurfaktanty przebiega całkowicie inaczej niż w pianach opartych o surfaktanty syntetyczne. Piany oparte o układ proteinowy były o wiele bardziej niejednorodne, a stabilność pian była związana z wielokrotnie grubszym filmem pianowym. Porównanie zawartości cieczy w filmie pianowym wykazało, że tempo wyciekania w pianach BSA jest wielokrotnie mniejsze niż w SDS. Można założyć, że obserwowane różnice są związane z o wiele większą lepkością powierzchniową roztworów BSA względem badanych w ramach porównania roztworów SDS. W związku z powyższym otrzymana piana na bazie roztworu BSA była wiele stabilniejsza od pian wytworzonych na bazie syntetycznego związku powierzchniowo czynnego SDS.

4.3.3.3 Właściwości powierzchniowe i pianotwórcze mieszaniny saponiny i chitozanu

W pracy [H2] zbadałem współdziałanie anionowego biosurfaktanta **saponiny z chitozanem** [188]. Wybór komponentów był podyktowany wspólnymi bakteriostatycznymi właściwościami obu komponentów. W chwili rozpoczęcia badań literatura przedmiotu nie podawała żadnych informacji na temat właściwości powierzchniowych lub pianotwórczych tej mieszaniny. W przeciwieństwie do tego zaprezentowane zostały interesujące inne użytkowe właściwości tego układu, takie jak sorbentu [189], konserwantu żywności [190], układu do separacji mikrogłonów [191] lub preparatu przeciwnowotworowego [192].

Saponiny to jedna z głównych grup naturalnych biosurfaktantów [188,193–196]. Są to związki chemiczne pochodzenia roślinnego, zaliczane do glikozydów, czyli substancji, które są pochodnymi cukrów [197,198].

W swoich pracach wykorzystywałem saponinę w mieszaninach z chitozanem lub pektynę. W związku z powyższym musiałem zbadać zachowanie saponiny w warunkach kwaśnego pH, niezbędnego do rozpuszczenia chitozanu (1% kwas octowy lub mrówkowy, pH rzędu 2.85 w przypadku kwasu octowego). Dlatego w analizie kompozycji mieszanin saponiny z chitozanem trzeba pamiętać o udziale kwasu octowego, który jest słabym surfaktantem anionowym oraz pełni dodatkowo funkcję elektrolitu [199].

Chitozan to organiczny związek chemiczny z grupy polisacharydów; pochodna chityny, powstająca w wyniku jej częściowej deacetylacji. Jest nietoksyczny, biokompatybilny i

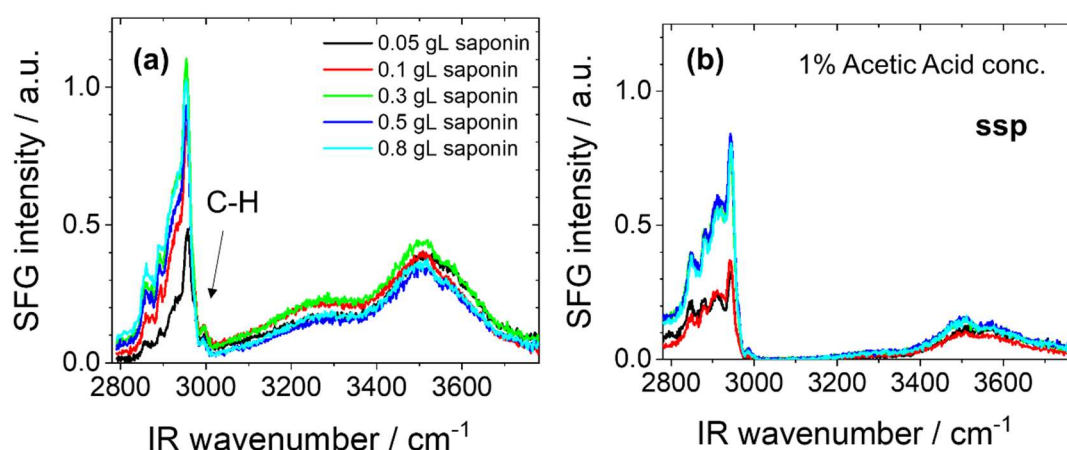
biodegradowalny. Działa antybakteryjnie, przeciwzapalnie i przeciwbólowo, tamuje krwawienie oraz przyspiesza proces gojenia ran [200–206]. Jest stosowany w medycynie, m.in. jako składnik materiałów opatrunkowych (żeli, emulsji i pianek). Z punktu widzenia chemii, jest to biopolimer i polikation [207–209]. Jednak sam, jak związek chemiczny jest pozbawiony aktywności powierzchniowej.

Chitozan posiada szerokie możliwości interakcji z innymi molekułami, agregatami, cząstkami lub polimerami. Może oddziaływać za pomocą jonowych interakcji, wiązań wodorowych lub łączyć z innymi obiektami wykorzystując hydrofobowe części swojej struktury [210].

Współdziałanie anionowego biosurfaktanta saponiny z chitozanem.

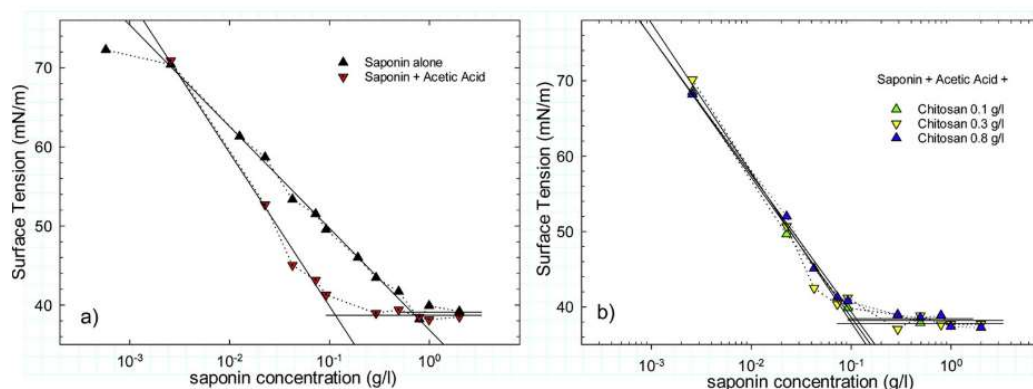
Większość autorów uważa saponinę za niejonowy naturalny surfaktant [193,194]. Jednakże w naszych badaniach wykazałem, że w rzeczywistości saponina jest związkiem anionowym [188,211]. Różnica ta jednak może być spowodowana różnymi źródłami próbek dostępnymi dla innych badaczy i dla nas. W zależności od badanych próbek i metod badania wyznaczano krytyczne stężenie micelizacji CMC saponin rzędu 0.2 - 2.5% [188,212,213].

Wykonane pomiary stanu warstwy adsorpcyjnej za pomocą spektroskopii nieliniowej SFG IR [159] (rys. 6) udowodniły, że saponina, która w roztworze wodnym w neutralnym pH 5.2 jest słabym surfaktantem anionowym z powodu dysocjacji grupy karboksylowej. W warunkach niskiego pH przechodzi natomiast w formę niezdysocjowaną o całkiem innych właściwościach powierzchniowych. Ponadto, musimy pamiętać o konsekwencjach zmodyfikowania (skompresowania) podwójnej warstwy elektrycznej EDL przez obecność nadmiarowego elektrolitu (kwasu octowego) [214], które również zmieniają właściwości powierzchniowe surfaktantu jonowego [188]. Jak widać na rys. 6 intensywność pasma -OH 3250 cm^{-1} zostaje praktycznie zmniejszona do zera w pH 2.85. Zanik oddziaływań rozciągających pasma -OH ma również wpływ na zmniejszenie intensywności oddziaływań C-H, obserwowanych w zakresie pasm od 2800 do 2950 cm^{-1} , ponieważ widma SFG zależą w dużej części od interferencji między pasmami i względnymi fazami poszczególnych pasm.



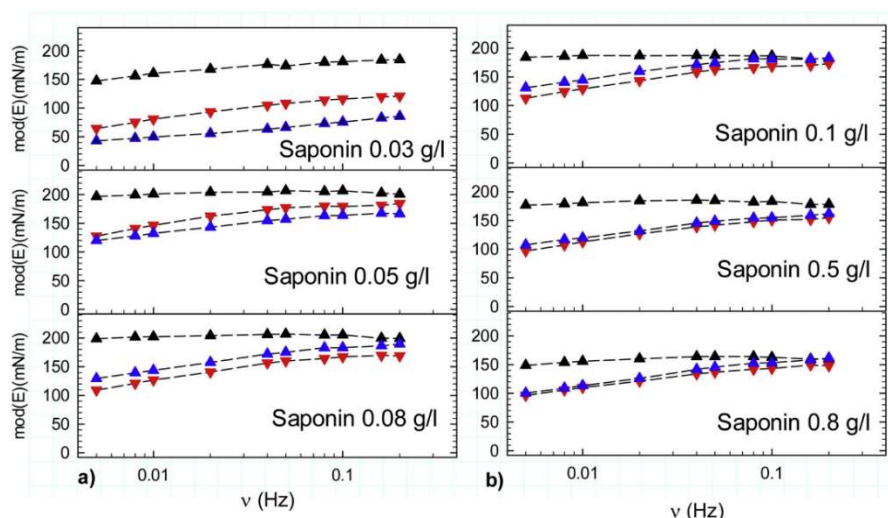
Rys. 6. Widma SFG powierzchni międzyfazowej powietrze-woda w roztworach saponiny. (a) badanie wpływu stężenia saponiny, pH 5.2 oraz (b) badanie dodatku 1% kwasu octowego do roztworów (pH 2.85) [215].

Pomiary adsorpcyjne i pianotwórcze wykonano w pH 2.85, które było niezbędne do pełnego rozpuszczenia chitozanu w obecności 1% w kwasu octowego [206]. Chitozan rozpuszczony w roztworze kwasu octowego zachowuje się jak polielektrolit kationowy ze względu na protonowanie grup aminowych [189]. Potencjał ζ chitozanu rozpuszczonego w roztworze kwasu octowego wynosił $+60 \pm 8$ mV, a średnica hydrodynamiczna agregatów chitozanu oceniana metodą DLS wynosiła 13 ± 4 nm [188]. Lepkość roztworów saponiny zawierających chitozan są znacznie wyższe niż tych z samą saponiną. Dodanie chitozanu w stężeniu 0,8 g/l do roztworu saponiny o pośrednim stężeniu (0,3 g/l) zwiększało lepkość do $3,092 \pm 0,004$ mm²/s. Ponadto, ponieważ lepkość 0,8 g/l roztworu chitozanu wynosiła $3,506 \pm 0,007$ mm²/s, zaobserwowano wyraźną tendencję jej spadku wraz z dodatkiem saponiny [188]. Było to wynikiem agregacji chitozanu indukowanej saponiną.



Rys. 7. Równowagowe napięcie powierzchniowe mierzone metodą wiszącej kropli w funkcji stężenia saponin dla roztworów saponin w czystej wodzie i w roztworze kwasu octowego 10 g/l (a) oraz dla roztworów mieszanych saponiny-chitozanu w kwasie octowym 10 g/l przy różnym stężeniu chitozanu (b) [188].

Saponina ma krytyczne stężenie micelarne (CMC) około 0.65 g/l i 0.11 g/l po rozpuszczeniu odpowiednio w czystej wodzie i w roztworze kwasu octowego. Jak widać na rys. 7, równowagowe napięcie powierzchniowe w drugim przypadku ma znacznie niższe wartości już przy znacznie niższym stężeniu. Takie zachowanie jest spójne z hipotezą o jonowym charakterze saponiny.

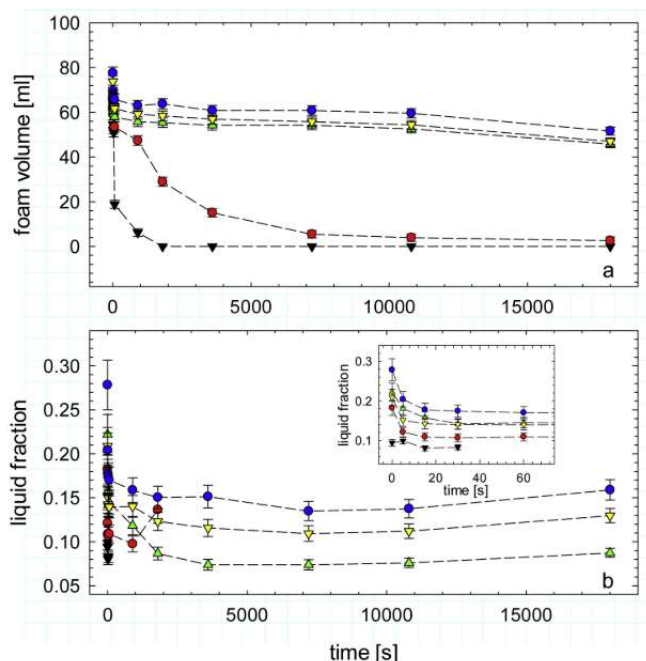


Rys. 8. Zmiany powierzchniowej reologii dylatacyjnej w funkcji częstotliwości metodą oscylacji kropli dla roztworów saponiny w czystej wodzie (symbole czarne), w roztworze kwasu octowego o stężeniu

10 g/l (symbole czerwone) oraz w kwasie octowym 10 g/l w obecności chitozanu 0.8 g /l roztwory (symbole niebieskie) dla stężenia saponin poniżej CMC (a) i powyżej CMC (b) [188].

Na rys. 8 przedstawiono moduł lepko-sprężystości dylatacyjnej $\text{mod}(E)$ dla wybranych kompozycji. W celu przeanalizowania wpływu kwasu octowego i chitozanu dla każdego stężenia saponiny porównano dane otrzymane z samą saponiną, saponiną w kwasie octowym oraz z chitozanem w najwyższym badanym stężeniu. Poza najniższym stężeniem, sama saponina wykazuje zachowanie czysto sprężyste, czyli stały $\text{mod}(E)$ w funkcji częstotliwości, podczas gdy w przypadku kwasu octowego i chitozanu warstwy międzyfazowe stają się lepko-sprężyste. Można to przypisać złożonemu procesowi ponownego równoważenia warstwy adsorpcyjnej po zaburzeniu oscylacyjnym. Trzeba pamiętać, że gdy saponina nie ulega dysocjacji (w obecności kwasu octowego) to może ulegać zmianom konformacyjnym podczas adsorpcji, typowym dla niejonowych środków powierzchniowo czynnych [216,217]. Ponadto, jak wspomniano powyżej, obecność chitozanu w objętości może wpływać na dyfuzję saponin, a w konsekwencji na kinetykę adsorpcji.

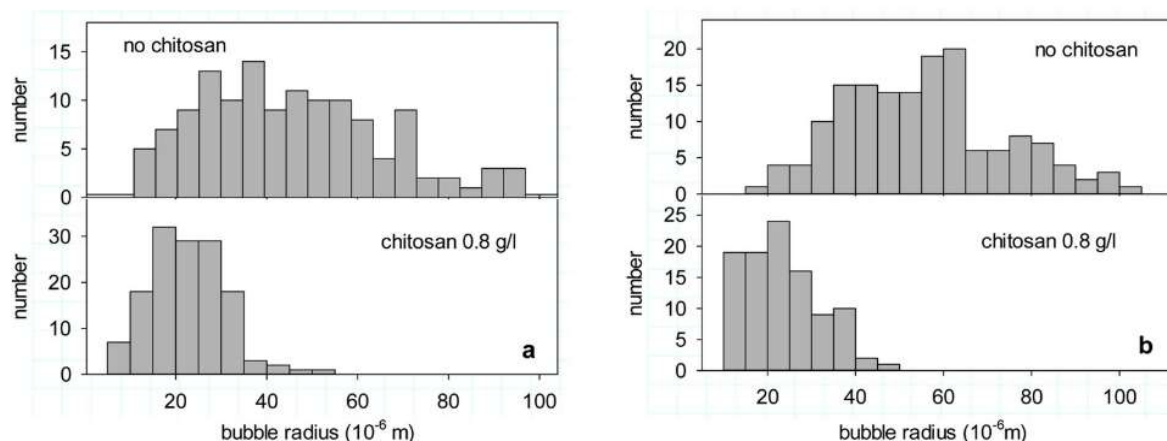
Roztwory saponin charakteryzowały się podobną zdolnością pianotwórczą niezależnie od stężenia. Bezpośrednio po zakończeniu wytwarzania wysokości piany były prawie identyczne we wszystkich badanych kolumnach. Stwierdzono natomiast wyraźną zależność trwałości piany od składu roztworu. Jak pokazano na rys. 9 stabilność piany dla roztworów saponin w czystej wodzie wzrastała wraz ze stężeniem i to samo obserwowano dla saponin rozpuszczonych w obecności roztworach kwasu octowego [188]. Dla stężenia saponiny 0.1 g/l i poniżej piany zapadały się prawie całkowicie po godzinie od powstania. Dla wyższych stężeń uzyskano stabilniejsze piany utrzymujące stałą objętość przez prawie pięć godzin. W obecności kwasu octowego objętości piany były nieco większe w trakcie eksperymentu, ale zależność trwałości od stężenia była podobna.



Rys. 9. Ewolucja objętości piany (a) i frakcji cieczy w pianie (b) metodą kolumnową dla roztworów saponin w czystej wodzie o różnych stężeniach: 0,05 g/l (czarny trójkąt), 0,1 g/l (czerwone kółko), 0,3 g /l (zielony trójkąt), 0,5 g/l (żółty trójkąt) i 0,8 g/l (niebieskie kółko). Dane obliczone na podstawie wysokości piany i odsączonej cieczy zarejestrowanej podczas destabilizacji. Wstawka w panelu b rozszerza skalę [188].

Z rys. 9 widać wyraźnie, że długotrwała stabilność pianek stabilizowanych saponiną wzrastała, gdy do roztworu dodawano chitozan. W obecności chitozanu możliwe było

uzyskanie pian stabilnych wciąż po pięciu godzinach od powstania, przy stężeniu saponiny o około jeden rząd wielkości niższym niż to konieczne przy zastosowaniu samej saponiny.



Rys. 10. Rozkład wielkości pęcherzyków pianek właśnie utworzonych metodą podwójnej strzykawki, dla stężenia saponin 0.1 g/l (a) i 0.5 g/l (b), dla sytuacji bez chitozanu (górne rysunki) i z chitozanem w stężeniu 0.8 g/l (dolne rysunki) [188].

Piany otrzymane metodą podwójnej strzykawki (turbulentny ruch cieczy [188]) analizowano tuż po utworzeniu za pomocą mikroskopu optycznego, w celu sprawdzenia możliwej zależności rozkładu wielkości pęcherzyków od składu roztworu, a w szczególności od obecności chitozanu. Rys. 10 przedstawia te rozkłady otrzymane dla roztworów saponin o stężeniu 0.1 g/l. i 0.5 g/l. Dla obu stężeń obecność chitozanu zmniejszyła średni promień pęcherzyków pianek i zawężyła rozkład wielkości pęcherzyków. Dodatek 0.8 g/l chitozanu zmniejszył w przybliżeniu o połowę średnią średnicę pęcherzyków. Zaobserwowany mniejszy rozmiar pęcherzyków w obecności chitozanu może wynikać z większej lepkości zmieszanych roztworów. Jest to w spójne z wynikami podanymi w odnośnikach [218,219], gdzie badano wpływ lepkości roztworu na wielkość pęcherzyków po spienieniu.

Uzyskane przeze mnie wyniki dowodzą, że badana saponina zachowuje się jak surfaktant anionowy. Analizując otrzymane dane należy jednak stwierdzić, że za stabilizację otrzymanych pian wpływają różne mechanizmy i nie wszystkie związane są z właściwościami adsorpcyjnymi zastosowanego środka powierzchniowo czynnego. Wysoka aktywność powierzchniowa saponin, a także bardzo wysoka lepko-sprężystość dylatacyjna wytwarzanych warstw adsorpcyjnych są niewątpliwie podstawą obserwowanej długookresowej stabilności piany. Jednakże, podczas gdy stabilność piany w roztworach saponiny (zarówno w roztworze wodnym, jak i w obecności kwasu octowego) wzrasta wraz ze wzrostem stężenia, co wskazuje na korelację z właściwościami powierzchniowymi, to w przypadku dodatku chitozanu do roztworu saponiny stabilność piany poprawia się bez znaczącej zmiany właściwości powierzchniowych.

Wzrost stabilności piany wytworzonej na bazie mieszanin zawierających saponinę i chitozan jest najprawdopodobniej związany z obserwowanymi zmianami lepkości roztworów. Większa lepkość ma znaczenie podczas procesu spieniania, wpływając na znaczne zmniejszenie początkowego rozkładu wielkości komórek pianowych oraz spowalniając tempo wyciekania cieczy z frakcji pianowej.

Ponadto chitozan i jego agregaty z saponiną, ze względu na swoją hydrofilowość i wielkość, zachowują się jak nanocząsteczki [220,221], które utrudniają wyciekanie cieczy z filmu pianowego [222].

Innym ważnym efektem obecności chitozanu jest hamowanie koalescencji pęcherzyków dzięki dużym naładowanym cząsteczkom polielektrolitu i ich agregatom, które w filmach cieczy między pęcherzykami zapobiegają ich cieniowaniu i pękaniu.

4.3.3.4 Interakcje saponina - chitozan i ich wpływ na procesy adsorpcji

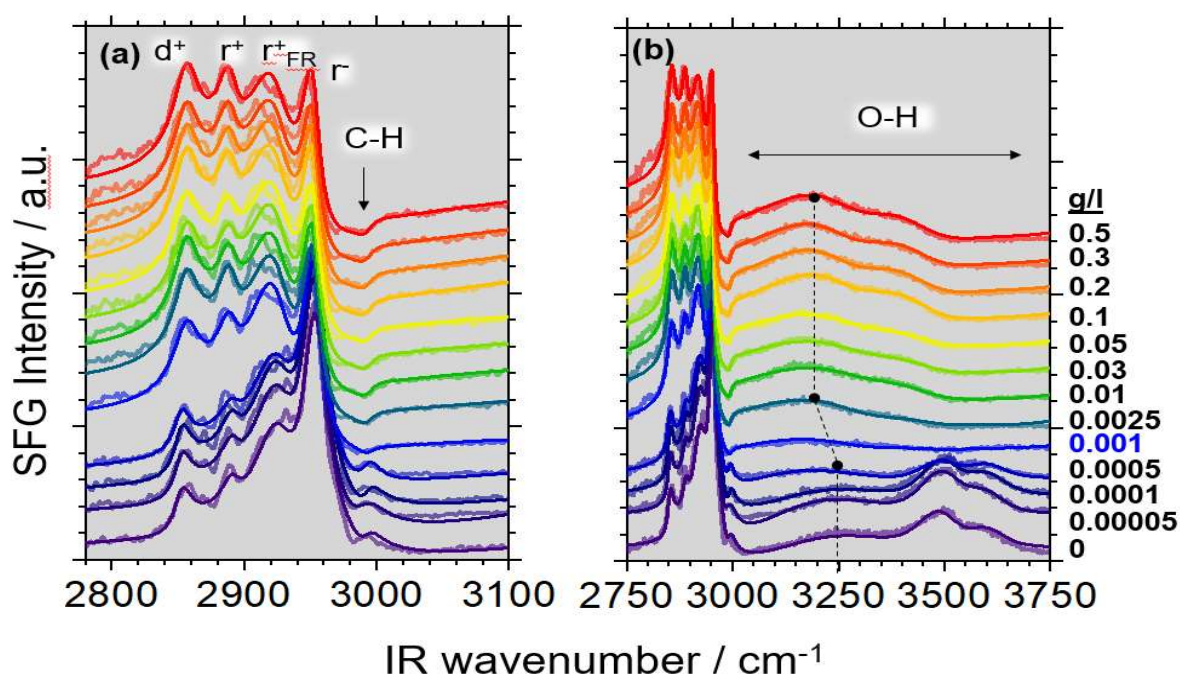
W publikacji [H3] zbadalem naturę opisanych w pracy [H2] interakcji saponina – chitozanu [215], które wpływają zarówno na aktywność powierzchniową roztworów, ich właściwości reologiczne oraz na stabilność uzyskiwanych pian. W tym celu wykorzystałem spektroskopię nieliniową SFG, a wyniki spektroskopowe porównałem z wykonanymi w tych samych warunkach testami aktywności powierzchniowej i dylatacyjnej elastyczności powierzchniowej [215]. Badania przeprowadziłem dla stałego stężenia saponiny, zmieniając stężenia chitozanu w zakresie stężeń od części tysięcznych do gramów na litr. Ponadto, w celu przeprowadzenia saponiny w formę przynajmniej częściowo jonową, badania przeprowadzono w pH 3.4.

Rysunek 11 pokazuje widmo SFG, prezentujące drgania C-H i OH z warstwy adsorpcyjnej mieszanin saponina-chitozan na granicy faz powietrze-woda. Stężenie saponiny było ustalone 0.1 g/l, podczas gdy stężenie chitozanu zmieniano od 0 do 0.5 g/l. Rys. 11a przedstawia szczegółowy widok regionu C-H, w z opisem przyporządkowania pasm: symetryczne pasma drgań rozciągających grup metylenowych (d+) i metylowych (r+), rezonans Fermiego metylu (r⁺_{FR}), i asymetryczne rozciągających metylu (r-) przy częstotliwościach odpowiednio ~2855, ~2890, ~2927 i ~2952 cm⁻¹ [159,223–228]. Jak widać, dodatek chitozanu powoduje wzrost intensywności pasm ~2855, ~2890, ~2927 względem pasma ~2952 cm⁻¹. Natomiast pasmo drgań CH przy ~ 2994 cm⁻¹, które obserwuje się w widmach SFG na powierzchniach międzyfazowych powietrze-roztwór saponiny [229,230], w obecności chitozanu zanika.

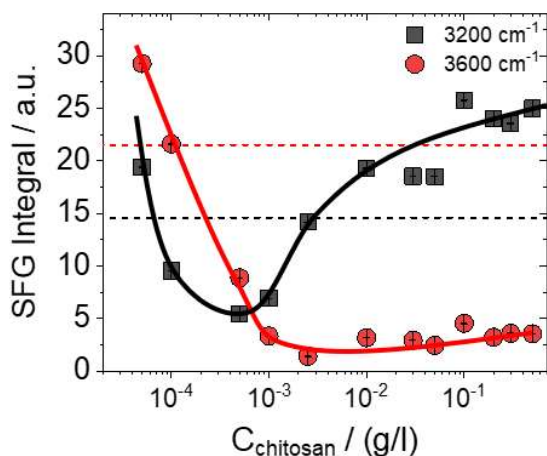
Szerokie pasma vibracyjne spowodowane drganiami rozciągającymi O-H z cząsteczek międzyfazowych związanych wiązaniami wodorowymi znajdują się między 3000 a 3800 cm⁻¹. Pasma te są bardzo wrażliwe na strukturę cząsteczek wody i siłę wiązań wodorowych w sieci międzyfazowych cząsteczek wody [132,231]. Bliższe przyjrzenie się rysunkowi 11b pokazuje, że kształt i intensywność rozciągających się pasm O-H zmienia się drastycznie w funkcji stężenia chitozanu. Przy wysokim stężeniu chitozanu widma SFG na rysunku 11b wykazują dwie główne cechy z pasmami rozciągającymi OH wyśrodkowanymi przy ~ 3200 i 3450 cm⁻¹.

Pasmo niskich częstotliwości ~ 3200 cm⁻¹ jest przypisywane cząsteczkom wody bardziej skoordynowanym tetraedrycznie, podczas gdy pasmo wysokich ~ 3450 cm⁻¹ częstotliwości jest spowodowane grupami O-H w środowiskach bardziej nieuporządkowanych lub mniej skoordynowanych tetraedrycznie [232,233]. Dla stężeń chitozanu niższych niż 0.001 g/l, rysunek 11b wyraźnie pokazuje również inne pasmo O-H o wysokiej częstotliwości przy 3500 cm⁻¹ z szerokim ramieniem przy 3600 cm⁻¹, które oba

dominują w widmach SFG dla tych niskich stężeń chitozanu (<0.001 g/l). Podobne prążki zaobserwowano przy niskim pH dla β -escyny (innej saponiny) na granicy faz powietrze-woda [234]. W przypadku β -escyny pasma wibracyjne przy $3500 - 3600$ cm^{-1} przypisano modom rozciągania O-H w hydrofilowej sekcji oligosacharydowej, które prawdopodobnie pochodzą od protonowanej grupy kwasu karboksylowego, która jest obecna tylko przy niskim pH [234]. Poprzednio, pasma O-H przy niskim pH częstotliwości od 3500 do 3600 cm^{-1} przypisywano często słabo związanym wiązaniami wodorowymi cząsteczkom wody [235–237] blisko grup karbonylowych na powierzchniach pokrytych lipidami. Jednakże, wraz ze wzrostem stężenia chitozanu, prążki O-H z sekcji oligosacharydowej (glikonu) saponiny znacznie zmniejszają swoją intensywność, aż stają się nieistotne przy 0.001 g/l chitozanu.



Rys. 11. Widma wibracyjne SFG powierzchni międzyfazowych powietrze-woda zmodyfikowanych mieszaninami saponiny-chitozanu w funkcji stężenia chitozanu, co wskazano na prawej osi panelu (b). Stężenie saponiny w roztworze wodnym było ustalone na 0.1 g/l, podczas gdy stężenie chitozanu było zróżnicowane [215].



Rys. 12. Zintegrowane intensywności SFG pasm rozciągających OH ($3055-3355$ cm^{-1}) związane z cząsteczkami wody międzyfazowej związanymi wiązaniami wodorowymi (czarne kwadraty), które są również zależne od stanu naładowania netto powierzchni międzyfazowej. Pokazano również zintegrowane intensywności SFG ($3393-3695$ cm^{-1}) z grup O-H na glikonie oligosacharydowym saponiny (czerwone kółka), jak również z cząsteczek wody w pobliżu hydrofobowych części mieszaniny chitozanu/saponiny na granicy faz w funkcji stężenia chitozanu. Czerwone i czarne linie przerywane pokazują intensywności SFG obu udziałów w widmach SFG (pasma przy 3200 i ~ 3550 cm^{-1}). Ciągłe linie prowadzą wzrok [215].

Aby uzyskać więcej informacji ilościowych na temat zmian intensywności O-H, przeanalizowano widma SFG na rysunku 12 i wykreślono przebieg zintegrowanych zmian pasm 3200 i 3600 cm^{-1} w zależności na stężenie chitozanu. Oczywiście ustalono minimalną wartość chitozanu na poziomie 0.001 g/l (rysunek nie zawiera danych dla eksperymentu w roztworze samej saponiny w obecności tylko 1% kwasu octowego).

Zanalizujmy pozorny spadek, a następnie wzrost intensywności pasma O-H niskich częstotliwości, m.in. przy 3200 cm^{-1} z wody międzyfazowej związanej wiązaniami wodorowymi (rys. 12). W tym celu przypomnijmy, że intensywność SFG może zależeć zarówno od wkładów drugiego, jak i trzeciego rzędu, przy czym ten ostatni jest związany z potencjałem warstwy powierzchniowej i może być zatem wykorzystany do jakościowego badania stanu naładowania powierzchni międzyfazowej. Ponieważ zależność sygnałów O-H w widmach SFG dostarcza informacji o stanie naładowania międzyfazowego [215], przypisujemy obserwowane zmiany natężenia O-H zmianom ładunku międzyfazowego.

Wykonane komplementarnie pomiary potencjału zeta wykazały odwrócenie ładunku agregatów saponiny / chitozanu w objętości roztworów [215]. Makrocząsteczki chitozanu są polikationami przy niskim pH, ponieważ ich łańcuch polisacharydowy zawiera grupy aminowe, które mogą być protonowane, a zatem naładowane dodatnio, gdy pH jest wystarczająco niskie. Natomiast saponiny przy niskim pH są albo nienaładowane, albo lekko naładowane ujemnie. Rzeczywiście, pomiary potencjału zeta w masie wykazały ujemny potencjał zeta agregatów saponin pod nieobecność chitozanu (-16.9 mV przy stężeniu saponiny 0,1 g/l w roztworze wodnym). Mieszanina saponin z 1% wag. kwas octowy wykazuje potencjał zeta ok. tylko -6 mV. Można wnioskować, że dodatek kwasu octowego (elektrolitu) zmienia (wzmacnia) właściwości powierzchniowe saponiny (słabego surfaktanta anionowego) w wyniku skompresowania podwójnej warstwy elektrycznej, jednocześnie cofając jego stopień dysocjacji i zmniejszając potencjał powierzchniowy agregatów. Dodatek nawet niewielkiej ilości chitozanu powodował odwrócenie ładunku. Mieszanina wykazywała dodatni ładunek potencjału zeta do około +70 mV przy najwyższym stężeniu chitozanu wynoszącym 0,5 g/l. Wyniki te potwierdzają, że w badanym zakresie stężeń chitozanu następuje zmiana potencjału powierzchniowego cząstek w roztworach saponin [215]. Podobne odwrócenie ładunku obserwowano zarówno w objętości roztworu, jak i na granicy faz powietrze-woda w układach z dominującymi rozproszonymi agregatami polielektrolity - środek powierzchniowo czynny [238–241].

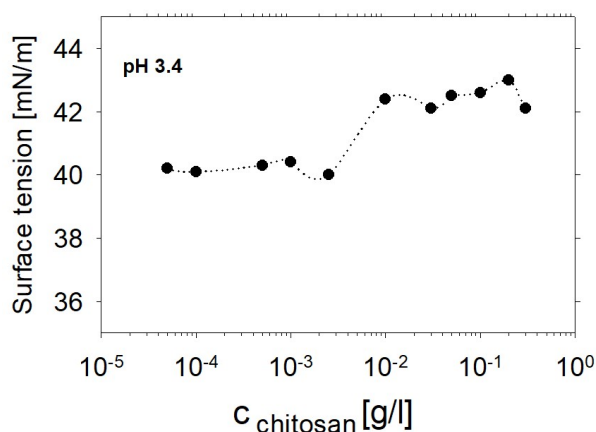
Aby potwierdzić zmiany ładunku powierzchniowego przeanalizowano również kształt pasma CH (rys. 11a) przy około 2994 cm^{-1} , który jest wskazany strzałką. Przy stężeniach chitozanu poniżej 0.001 g/l pasmo to pojawia się jako cecha dodatnia (pik przypominający mały szczyt), podczas gdy przy stężeniach powyżej 0.001 g/l kształt widmowy tego pasma zmienia się w cechę podobną do płytkiego spadku. Przypomnijmy, że pojawienie się pasm wibracyjnych w spektroskopii SFG zależy od orientacji cząsteczki. W konsekwencji zmiany kształtu pasma drgań o środku przy 2994 cm^{-1} można przypisać zmienionej orientacji sieci międzyfazowych cząsteczek wody. Rzeczywiście, dopasowanie widm SFG przy najniższym i najwyższym stężeniu chitozanu pokazuje, że względna faza pasma wody przy 3200 cm^{-1} i pasma przy 2994 cm^{-1} zmienia się o π . Ponieważ faza pasma wibracyjnego w spektroskopii SFG jest związana z orientacją cząsteczek, dodatkowo potwierdza to wnioski dotyczące odwrócenia ładunku na granicy faz. Należy zauważyć, że podobne zmiany pasm CH w

widmach SFG spowodowane odwróceniem orientacji struktury wody były wcześniej zgłaszane dla białek, jak również dla mieszanin polielektrolitu i środka powierzchniowo czynnego, gdy punkt międzyfazowy o zerowym ładunku został przekroczony, np. poprzez regulację pH, zmianę proporcji mieszania lub stężenia polielektrolitu [232,239,242].

Ponadto, adsorpcja dodatnio naładowanych agregatów chitozanowo-saponinowych, a następnie tworzenie się podwójnej warstwy elektrycznej na granicy faz powietrze–woda, może zmniejszyć stężenie jonów hydroniowych na granicy faz, a tym samym przesunąć lokalne pH do wyższej wartości [243]. Zmiana lokalnego pH może również powodować pewną deprotonację grup kwasu karboksylowego saponin, co może pomóc w stabilizacji agregatów saponina-chitozan na granicy faz powietrze-woda.

Ponadto obserwujemy przesunięcie ku czerwieni pasma rozciągania O-H wody międzyfazowej od 3250 cm^{-1} do 3200 cm^{-1} przy stężeniach chitozanu wyższych niż 0.001 g/l . To przesunięcie częstotliwości może być związane z silniejszym sprzężeniem międzycząsteczkowym pasm O-H cząsteczek wody na granicy faz, ponieważ agregaty saponina-chitozan stają się bardziej upakowane na granicy faz powietrze-woda [236]. Co więcej, pasmo drgań rozciągających N-H ($\sim 3300\text{ cm}^{-1}$) z grup aminowych w łańcuchu polisacharydowym chitozanu może również przyczynić się do silniejszego sprzężenia z rozciągającymi drganiami oscylacyjnymi O-H [244].

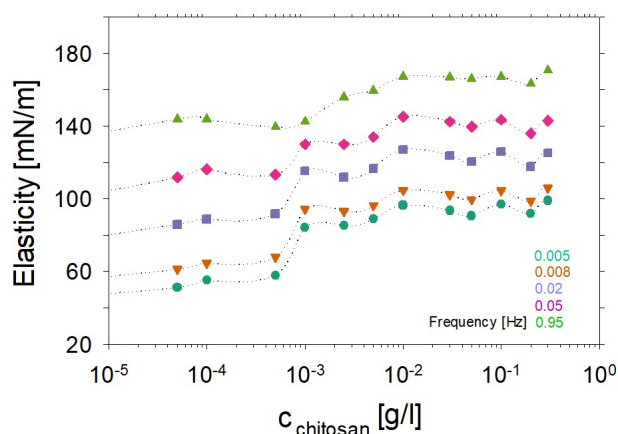
W celu potwierdzenia w/o efektów przeprowadziłem badania aktywności i dylatacyjnej elastyczności powierzchniowej. Zaobserwowano, że pomimo braku aktywności powierzchniowej chitozanu, nawet śladowe jego ilości zauważalnie wpływają na stan adsorpcji na granicy faz powietrze-woda w pH 3.4 [215]. Świadczą o tym wyraźnie zmiany kinetyki adsorpcji, która spowalnia wraz ze wzrostem stężenia chitozanu. W szczególności dynamiczne napięcie powierzchniowe we wczesnych czasach adsorpcji informuje o zmienionej kinetyce, ponieważ systematycznie przesunęła się do dłuższych czasów adsorpcji, gdy stężenie chitozanu wzrasta. Jednak również w warunkach bliskich równowadze napięcie powierzchniowe zmieniało się wraz ze stężeniem.



Rys. 13. Równowagowe napięcia powierzchniowe roztworów saponin i mieszanin saponinowo-chitozanowych w obecności 0.1% wt. kwasu octowego dla pH 3.4, które zmierzono po 3 h ($>10\,800\text{ s}$) adsorpcji. Stężenie saponiny ustalono na 0.1 g/l , podczas gdy chitozan zmienialiśmy od 0.0005 do 0.3 g/l [215].

Wykreślenie wartości równowagowego napięcia powierzchniowego ($t_{\text{ads}}=10800\text{ s}$) jako funkcję stężenia chitozanu pozwoliło nam uzyskać wyraźną zależność zmian parametrów układu od stężenia (rys. 13). Przy stężeniach poniżej granicy 0.0025 g/L chitozanu zaobserwowaliśmy niższe równowagowe napięcie powierzchniowe o wartości około 40 mN/m , które było prawie niezależne od stężenia polikationu. Przeciwnie, po przekroczeniu

stężenia chitozanu 0.0025 g/l równowagowe napięcie powierzchniowe wzrastało do wartości około 42 mN/m. Obserwowane wartości równowagi mają większą niepewność eksperymentalną niż w przypadku niższych stężeń, ale różnica między obydwoimi poziomami jest kilkukrotnie większa od błędu aparatury doświadczalnej (~ 0.2 mN/m). Zaobserwowany efekt odpowiada zmianie ładunku powierzchniowego warstwy międzyfazowej po adsorpcji chitozanu, jak omówiono powyżej. Rzeczywiście, stężenie chitozanu, w którym występuje zauważalny skok napięcia powierzchniowego, jest zgodne z wynikami pomiarów SFG, które wykazują minimalną intensywność OH.



Rys. 14. Zmiany elastyczności dylatacyjnej powierzchni jako funkcja stężenia chitozanu w wodnych mieszaninach z saponiną 0.1 g/l i kwasem octowym 0.1% wag. (pH 3.4). Pokazano wykresy dla pięciu różnych częstotliwości oscylacji, które wynosiły 0,005, 0,008, 0,02, 0,05 i 0,95 Hz [215].

Rys. 14 przedstawia zebrane wyniki opisujące elastyczność powierzchni w funkcji stężenia chitozanu w mieszaninach z saponinami. Dla wszystkie badanych częstotliwości oscylacji pomiary te również potwierdzają istnienie znacznych różnic dla zakresów stężeń chitozanu poniżej i powyżej 0.001g/L. Dowodzi to, że obserwowana w spektroskopii SFG zmiana orientacji molekuł wody oraz zmiana potencjału powierzchniowego wpływa bezpośrednio na aktywność i elastyczność powierzchniową tworzonego kompleksu saponinowo-chitozanowego.

Zbadałem wpływ stężenia chitozanu na właściwości międzyfazowe mieszanin z saponiną za pomocą spektroskopii oscylacyjnej SFG oraz pomiarów napięcia powierzchniowego i dylatacyjnej elastyczności powierzchniowej w warunkach pH 3.4. Pomiaram tym towarzyszyło określenie potencjału zeta agregatów saponinowo-chitozanowych w objętości roztworu.

Wykazałem, że przy stężeniu chitozanu 0.001 g/l obserwuje się minimalną intensywność O-H z cząsteczek wody międzyfazowej, co przypisuje się odwróceniu ładunku i przeładowaniu kompleksów chitozanu-saponiny na granicy faz powietrze-woda. Dodatkowo, dla niższych stężeń chitozanu, obserwuje się pasma w widmach wibracyjnych SFG pochodzące z grup hydroksylowych z glikonu saponinowego, podczas gdy przy wyższych stężeniach chitozanu, widma SFG są zdominowane przez szerokie pasma drgań rozciągających O-H międzyfazowych cząsteczek wody.

Udowodniłem, że dochodzi do odwrócenia orientacji cząsteczek wody międzyfazowej, gdy stan nasycenia ładunkiem dodatnim jest przekroczony na granicy powietrze-woda, wykazując zmianę zależności między pasmami OH i CH, w tym zmianę kształtu pasma CH (2994 cm^{-1}).

Uzyskane przeze mnie wyniki spektroskopii SFG wykazały, że chitozan jest częścią powierzchniowej warstwy adsorpcyjnej, pomimo braku własnych właściwości powierzchniowo

czynnych. Dowodzi to tworzenia trwałych kompleksów/agregatów saponinowo-chitozanowych obdarzonych własną aktywnością powierzchniową.

Pomiary zmian aktywności powierzchniowej i elastyczności dylatacyjnej potwierdziły efekty wskazane przez spektroskopię SFG. Wykazalem, że aktywność powierzchniowa mieszanin saponinowo-chitozanowych maleje po przeładowaniu kompleksów chitozanu-saponiny na granicy faz powietrze-woda (po przekroczeniu stężenia chitozanu 0.0025g/l). Elastyczność powierzchni analizowanego układu zmienia się również wraz ze stosunkiem obu składników.

4.3.3.5 Układy pianotwórcze na bazie mieszaniny saponina – pektyna

Układ saponina – pektyna został wybrany jako analogiczny do opisanego wcześniej saponina – chitozan, dokładnie z tych samych powodów. Oba związki posiadają interesujące właściwości bakteriostatyczne, a właściwości żelujące pektyny mogą wpłynąć pozytywnie na stabilność i elastyczność otrzymywanych ciekłych pian. Podobnie jak w przypadku układu saponina – chitozan, również w przypadku mieszaniny saponiny z pektyną nie ma w literaturze przedmiotu żadnych prac prezentujących ich aktywność powierzchniową oraz zdolność pianotwórczą.

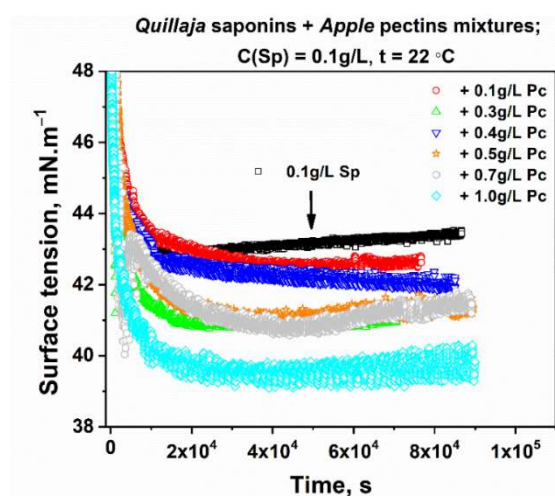
Pektyny to mieszanina węglowodanów występująca w ścianach komórkowych wielu roślin. Związki te są polisacharydami i oligosacharydami o zmiennym składzie. Są to przede wszystkim poliuronidy składające się z połączonych ze sobą wiązaniami α -1,4-glikozydowymi jednostek kwasu D-galakturonowego, w znacznej części zestryfikowanych grupami metylowymi. Wspólną cechą pektyn jest zdolność do tworzenia żeli w kwaśnych warunkach. Z tego względu są one wykorzystywane w przemyśle spożywczym jako środek zagęszczający. Mało znanymi cechami pektyn jest aktywność powierzchniowa pochodnych pektyn (n-dodecylpectinamide) [245,246] oraz pro-zdrowotne, lecznicze właściwości pektyn [247–250]. Roztwory pektyn mogą obniżać (do około 60mN/m), [245,246]), napięcie powierzchniowe. O wiele większy efekt jest obserwowany w przypadku ich pochodnych (N-dodecylpectinamide), które obniżają napięcie powierzchniowe do około 40mN/m przy stężeniu rzędu 1g/litr [245] i mogą być używane np. jako emulgatory [245].

Wykazano, że podobnie jak chitozan, pektyna wykazuje właściwości bakteriostatyczne (np. przeciwko *Helicobacter pylori*) [247,248,250,251]. Jest to również związek wykorzystywany w kompleksowaniu i usuwaniu metali ciężkich i barwników [250,252]. Z punktu widzenia pian lub emulsji najważniejsze jest wykorzystanie pektyn, jako jednego z polisacharydów, do tworzenia nietoksycznych, biokompatybilnych, biodegradowalnych materiałów żelowych [253] (lub organicznego pochodzenia nanocząstek lub nano-włókien [254]) do celów medycznych (m.in. opatrunkowych [249,250,255]) i biologicznych (dla inżynierii tkankowej i medycyny regeneracyjnej) [250,255–260]. Stwierdzono, że żełe pektynowe mają ogromny potencjał do wykorzystania w kostnej inżynierii tkankowej [250,255–260], gdyż przyczyniają się do zarodkowania fazy mineralnej poprzez tworzenie biomimetyków naśladujących naturalną architekturę kości. Materiały pektynowe są stosowane w chirurgii kostnej jako materiał barierowy zapobiegający powstawaniu zrostów pooperacyjnych. Stwierdzono również, że pektyny mają potencjał przeciw-nowotworowy [261]. Ponadto hydrożele pektynowe mogą być stosowane jako soczewki kontaktowe i

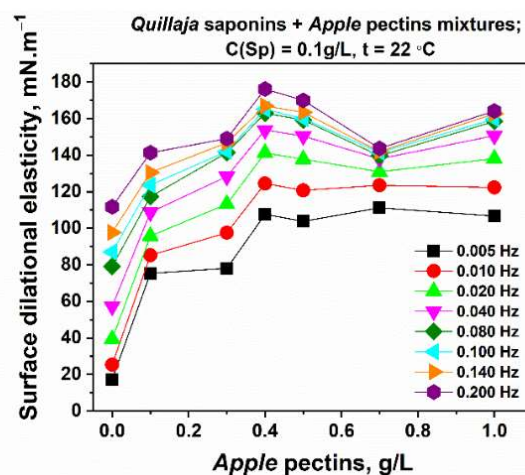
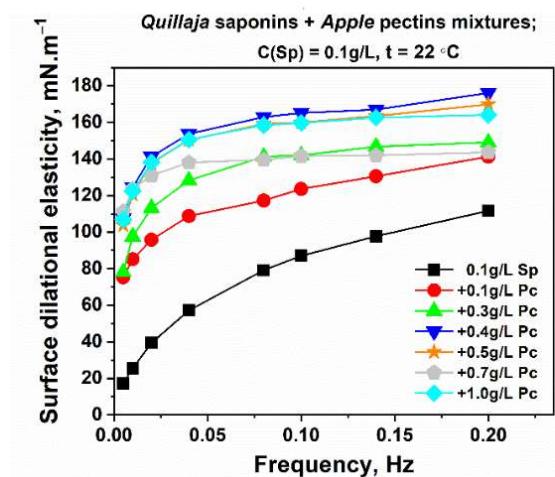
substytuty płynów śródmiąższowych oraz mogą być wykorzystane do długiego i kontrolowanego dawkowania składników aktywnych w celach terapeutycznych i profilaktycznych m.in. w materiałach opatrunkowych.

Właściwości powierzchniowe i pianotwórcze mieszaniny saponina – pektyna

W mojej pracy [H4] zbadano właściwości powierzchniowe i pianotwórcze roztworów pektyn, saponiny oraz ich mieszanin w różnym stosunku wagowym saponiny do pektyny [262]. Wykazano, że pektyny, niezależnie od stężenia roztwory, nie obniżają w ogóle napięcia powierzchniowego. Jednakże dodatek pektyny do roztworu saponiny obniża jej dynamiczne i równowagowe napięcie powierzchniowe (rys. 15), dowodząc, że również w tym układzie dochodzi do interakcji pomiędzy biosurfaktantem (saponiną), a polisacharydem (pektyną). Obserwowany efekt był ściśle skorelowany ze stężeniem dodanej pektyny.



Rys. 15. Dynamiczne napięcie powierzchniowe roztworów mieszaniny saponiny Quillaja i pektyny jabłkowej przy stałym stężeniu saponiny ($C(\text{Sp}) = 0.1 \text{ g/l}$) i różnych ilościach pektyn [262].

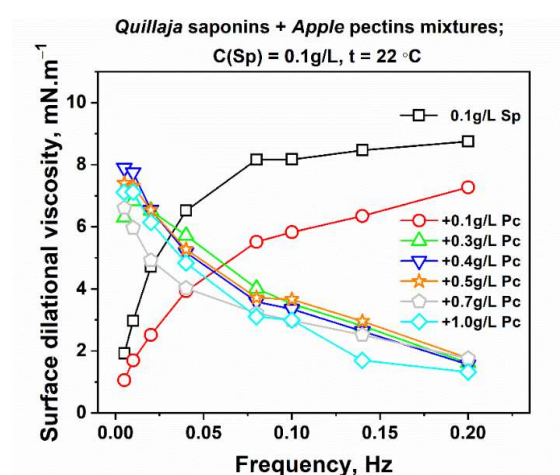


Rys. 16. Elastyczność dylatacyjna powierzchni warstw adsorpcyjnych zawierających wyłącznie saponinę Quillaja oraz mieszanin saponiny Quillaja i pektyny jabłkowej przy stałym stężeniu saponiny ($C(\text{Sp}) = 0,1 \text{ g/l}$) (a) vs. częstotliwość deformacji pęcherzyka (b) vs. stężenia pektyny jabłkowej [262].

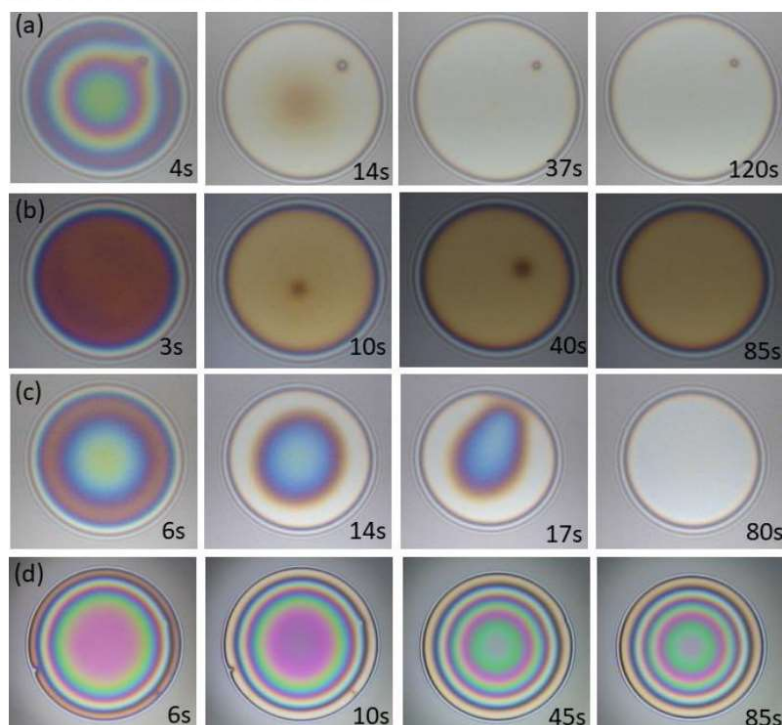
Pomiary dylatacyjnej reologii powierzchniowej (rys. 16) wykazały dużą elastyczność powierzchni w roztworach saponiny. Można założyć, że jest to wynikiem struktury wytworzonej warstwy adsorpcyjnej, gdzie zaadsorbowane cząsteczki saponiny najprawdopodobniej „leżą” częścią hydrofobową na granicy faz powietrze/roztwór z

łańcuchami glikozydowymi zanurzonymi w roztworze i tworzącymi wiązania wodorowe [263]. Dodatek pektyn jabłkowych dodatkowo podwyższa właściwości elastyczne warstwy powierzchniowej.

Lepkości powierzchniowe również były wyższe dla mieszanin, niż dla systemów zawierających wyłącznie saponiny Quillaja (rys. 17). W przypadku mieszanin 1:1 (g/l, wagowo) obserwowano wykrywalny efekt możliwych interakcji synergistycznych pektyna/saponina, a lepkości międzyfazowe były nieznacznie zmniejszone w porównaniu z przypadkiem samej saponiny. Jednak po dalszym zwiększeniu ilości pektyny warstwa adsorpcyjna zachowywała się jak czysto elastyczna, a powierzchniowe lepkości dylatacyjne uległy znacznemu zmniejszeniu.

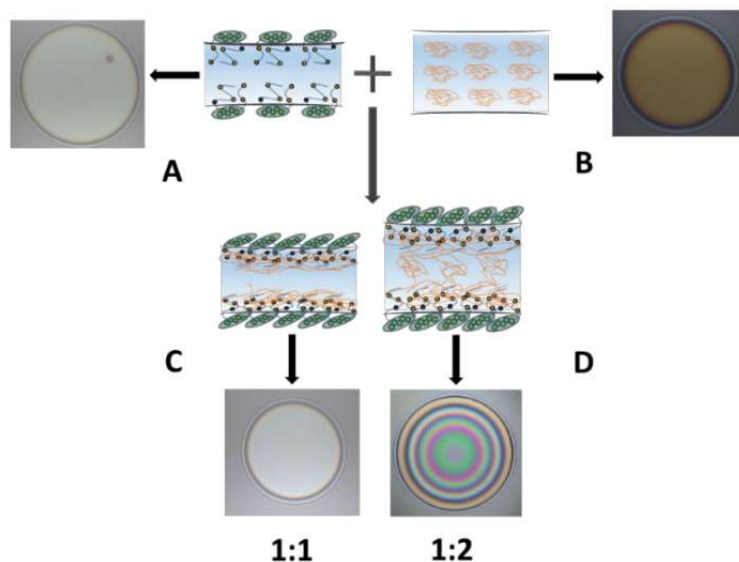


Rys. 17. Powierzchniowa lepkość dylatacyjna warstw adsorpcyjnych Quillaja saponin-only oraz mieszanin Quillaja saponin i pektyn jabłkowych przy stałym stężeniu saponin ($C(Sp) = 0.1 \text{ g/L}$) i różnych stężeniach pektyn jabłkowych w funkcji częstotliwości deformacji pęcherzyka [262].



Rys. 18. Zdjęcia filmów pianowych stabilizowanych przez: (a) 0.1 g / l Quillaja saponina; (b) 0.1 g/l pektyna jabłkowa; (c) mieszanina 0.1 g/l saponina Quillaja i 0.1 g/l pektyny jabłkowe; d) mieszanina 0.1 g/l saponin Quillaja i 0.2 g/l pektyn jabłkowych [262].

Charakterystyczne zdjęcia warstw cienkiego filmu pianowego, wykonane w kolejnych etapach procesu odwadniania za pomocą celi Scheludko-Exerowej, przedstawiono na rys. 18. We wszystkich przypadkach mikroskopijne cienkie filmy nie pękały i powoli odsączały się do równowagowej grubości. Filmy stabilizowane roztworami zawierającymi tylko saponiny były stosunkowo grube ($h(\text{Sp}) = 98,7 \pm 4,6 \text{ nm}$). Warstwy z próbek zawierających tylko pektynę były nawet grubsze niż w przypadku samej saponiny ($h(\text{Pc}) = 102,4 \text{ nm}$). Tymczasem w mieszaninach saponiny i pektyny 1:1 wartości grubości filmu mniejsze niż w układach jednoskładnikowych ($h = 83,4 \pm 1,9 \text{ nm}$). Grubość ta znacznie wzrastała wraz ze wzrostem ilości pektyn w mieszaninach 1:2 ($h > 102,4 \text{ nm}$). Wraz ze wzrostem stężenia pektyn rosło (od 3 do 10 razy) również ciśnienie rozdzielające niezbędne do przerywania filmu pianowego. Pozwala to wnioskować, że piany wytworzone w mieszaninach saponiny i pektyny będą o wiele stabilniejsze od pian wygenerowanych w roztworach tylko saponiny [188,264].



Rys. 19. Schematyczne szkice ilustrujące hipotezy dotyczące struktury obszarów submiędzyfazowych i mikroskopijnych filmów pianowych z: (A) tylko saponina (A); (B) tylko pektyna; (C) próbki mieszanych roztworów saponina : pektyna 1:1; (D) Próbki mieszanych roztworów saponina:pektyna 1:2. [262].

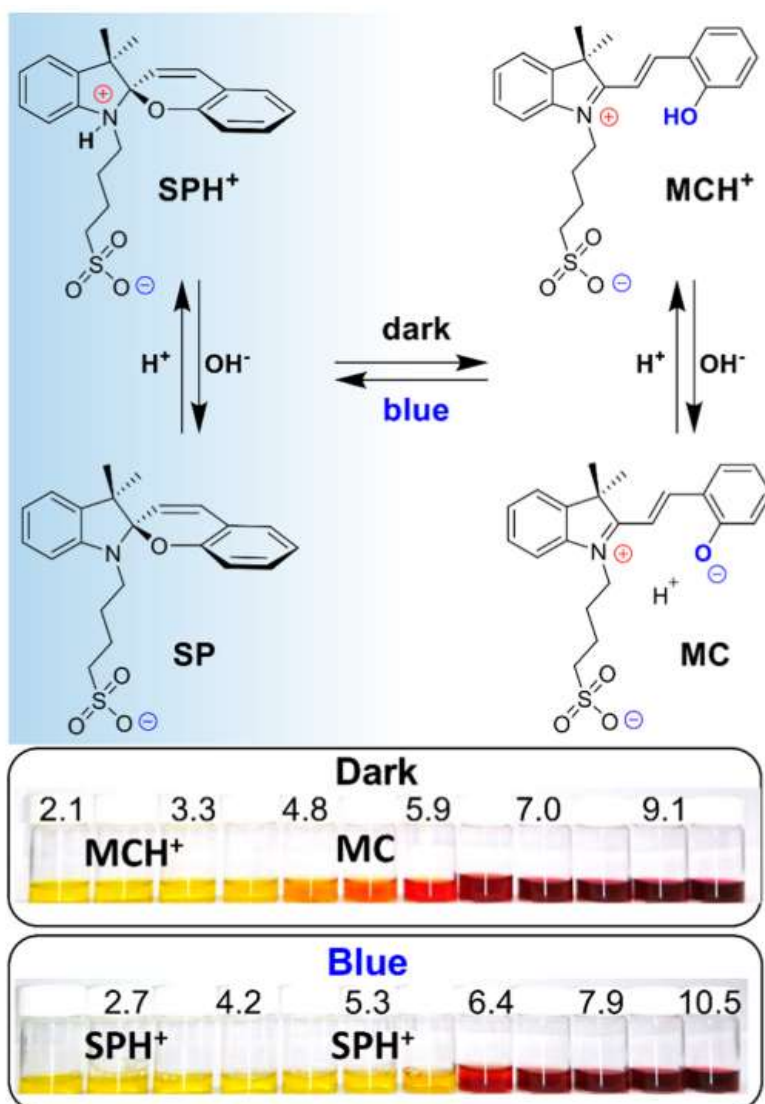
Uzyskane wyniki eksperymentalne pozwoliły wysnuć hipotezę, że główne interakcje synergistyczne pomiędzy saponiną a pektyną są związane głównie z reorganizacją podpowierzchni międzyfazowej powietrze/roztwór (rys. 19). Cząsteczki pektyny najprawdopodobniej biorą udział w reorganizacji w regionie podpowierzchniowym, przyczyniając się do tworzenia sieci wiązań wodorowych, podczas gdy pokrycie międzyfazowe jest zdominowane przez „płaty” leżących saponin. Zaadsorbowane saponiny wchodzi w interakcje z cząsteczkami pektyn z regionu podpowierzchniowego. Różnice w stabilności filmów pianowych pomiędzy mieszaninami zawierającymi komponenty w stosunku 1:1 a 1:2 wynikają z wzajemnych interakcji pomiędzy sub-warstwami pektyny. W przypadku, gdy pektyny jest wystarczająco dużo, obie sub-warstwy z górnej i dolnej powierzchni międzyfazowej łączą się i ostatecznie tworzą żel prowadzący do praktycznie permanentnie stałego grubego filmu pianowego.

W pracy wykazano, że można wytworzyć stabilne cienkie filmy pianowe w układzie saponina – pektyna. Uzyskane dane pozwalają wysnuć hipotezę, że saponina z pektyną tworzą skomplikowaną strukturę powierzchniowo – podpowierzchniową. Warstwa powierzchniowa pokryta jest przez „leżące” cząsteczki saponiny. Natomiast w warstwie podpowierzchniowej

mamy nagromadzenie cząsteczek pektyn, które przyczyniając się do tworzenia sieci wiązań wodorowych. Odpowiednio duża zawartość pektyn prowadzi do wzajemnych interakcji pomiędzy molekułami pektyn w obu warstwach adsorpcyjnych (górnej i dolnej), czego wynikiem jest zelowanie układu i praktycznie permanentna stabilność cienkiego filmu pianowego.

4.3.3.6 Interaktywne układy pianowe – procesy równowagowej i dynamicznej adsorpcji oraz tworzenie pian w roztworach spiropiranu

W pracy [H5] wprowadziłem do badań interaktywny biosurfaktant sulfonian spiropiranu [74], zmieniający swoją strukturę, właściwości powierzchniowe i cytotoksyczne pod wpływem bodźców zewnętrznych i wewnętrznych, takich jak światło lub pH [43]. Pod wpływem światła niebieskiego tworzy on formę spiro (SP) z zamkniętym pierścieniem, podczas gdy w ciemności pierścień otwiera się i generowana jest forma merocyjaniny (MC). Dzięki temu wpływając na procesy adsorpcyjne można kontrolować właściwości makroskopowe, takie jak stabilność piany. Można też wyobrazić sobie zastosowanie układu jako interaktywnego czynnika umożliwiającego celowe uwolnienie czynnika bioaktywnego pod wpływem zmiany oświetlenia.

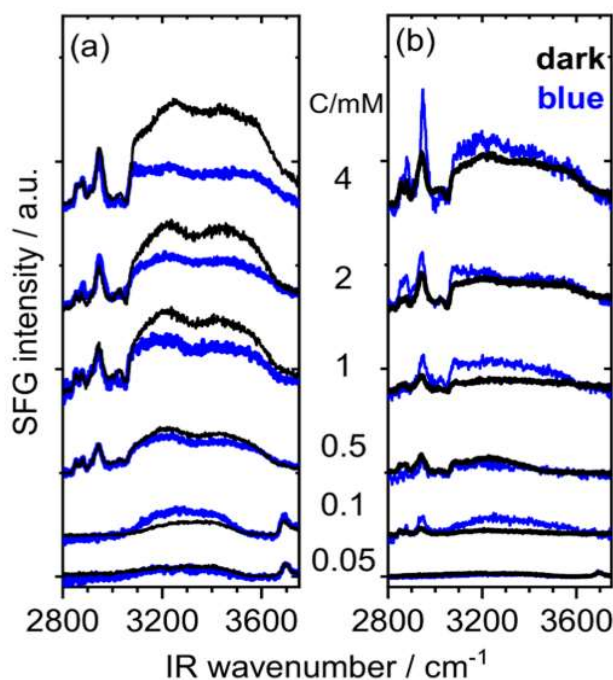


Rys. 20. Struktury sulfonianów merocyjaniny (MC), protonowanej merocyjaniny (MCH⁺) i spiropiranu (SP) oraz protonowanego spiropiranu (SPH⁺) w funkcji pH i oświetlenia światłem. Należy zauważyć, że przy pH 5,3 oczekuje się, że grupa hydroksylowa formy MC będzie prawie całkowicie zdeprotonowana (mieszanina MC i MCH⁺), podczas gdy dla pH 2.7 obecna będzie tylko forma MCH⁺. Ponadto zdjęcia roztworów surfaktantów dla różnych wartości pH roztworu wodnego. Te ostatnie albo oświetlano niebieskim światłem o długości fali 465 nm, albo trzymano w ciemnych warunkach, jak pokazano na rysunku. Wartości pH były takie, jak wskazano na fotografiach [43].

W pracach chciałem uzyskać dane na temat bezpośredniego powiązanie procesów adsorpcji i desorpcji powierzchniowej ze makroskopową stabilnością frakcji pianowej. Jasnym jest, że struktura granicy faz odgrywa kluczową rolę na etapie tworzenia się tych złożonych układów. Ponadto chciałem doświadczalnie odpowiedzieć na pytanie o możliwe zastosowanie podobnych układów z kontrolowanym czasem życia frakcji pianowej.

W pracy przeprowadziłem badanie adsorpcji/desorpcji fotoaktywnych surfaktantów oraz ich dwuwymiarowych struktur, które powstają w wyniku adsorpcji na granicy faz oraz zmian w budowie struktur w reakcji na światło. W badaniach wykorzystałem tensjometrię oscylującej kropli do zbadania zmian napięcia powierzchniowego i dylatacyjnej reologii powierzchniowej roztworów oraz spektroskopię nieliniową SFG IR do charakterystyki równowagowej warstwy powierzchniowej. Ponadto wykonałem obserwacje zmian prędkości lokalnych pęcherzyków gazowych wynoszonych w warunkach zmiennego oświetlenia do opisu dynamicznej warstwy adsorpcyjnej na ich powierzchniach międzyfazowych. Cyfrowa ultraszybka kamera rejestrowała ruch pęcherzyka z częstotliwością 4450fps. Stabilność pian zbadałem w układzie z kolumną szklaną.

Zmiany struktury spiropiranu w funkcji pH i warunków oświetlenia przedstawiono na rys. 20. We wcześniejszych pracach [265–268] nad podobnymi cząsteczkami wykazano, że korzystniejsza termodynamicznie forma merocyjaniny (MC) występuje przy wysokim pH, podczas gdy protonowana merocyjanina (MCH⁺) tworzy się przy niskim pH, gdy roztwory są przechowywane w ciemnych warunkach bez naświetlania światłem. To przejście od MCH⁺ do MC w funkcji pH prowadzi do charakterystycznej zmiany koloru, którą widać również na zdjęciach pokazanych na rys. 20. Te zmiany właściwości optycznych wskazują na odwracalną reakcję fotochromową surfaktanty MC/MCH⁺ (ciemne) do SP/SPH⁺ (niebieskie światło).



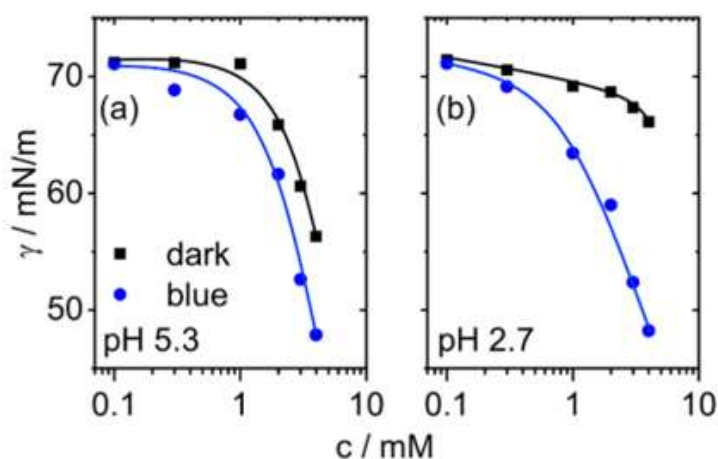
Rys. 21. Widma wibracyjne SFG dla granicy faz powietrze-woda zmodyfikowanej obecnością sulfonianu merocyjaniny (MC/MCH⁺) (czarne linie) i sulfonianu spiropiranu (SPH⁺) (niebieskie linie), które tworzą się odpowiednio w warunkach ciemnego i niebieskiego światła. (a) widma SFG w funkcji stężenia środka powierzchniowo czynnego, gdy pH roztworu doprowadzono do 5.3; (b) Widma SFG dla roztworów o pH dostosowanym do 2.7. Stężenia środka powierzchniowo czynnego były takie, jak pokazano na rysunku [43].

Rysunek 21 przedstawia widma SFG badanego surfaktantu w różnych warunkach pH (rys. 21a pH 5.3, rys. 21b pH 2.7). Jak widać, dla obu wartości pH szerokie pasma wibracyjne

przy 3200 i 3450 cm^{-1} wywołane drganiami rozciągającymi cząsteczek wody międzyfazowej O-H dominują w widmach przy wysokich stężeniach środka powierzchniowo czynnego, podczas gdy znacznie słabszemu pasmu wibracyjnemu wyśrodkowanemu przy 3057 cm^{-1} można przypisać aromatyczne drgania rozciągające C-H. Dodatkowe pasma przy 2947, 2879 i 2856 cm^{-1} są spowodowane odpowiednio antysymetrycznymi drganiami rozciągającymi CH_3 oraz symetrycznymi drganiami rozciągającymi CH_3 i CH_2 .

Wraz ze spadkiem stężenia środka powierzchniowo czynnego obserwujemy spadek intensywności zarówno pasm O-H, jak i C-H, aż do momentu, gdy intensywności wszystkich pasm C-H staną się pomijalne i pojawi się nowe wąskie pasmo wyśrodkowane na 3700 cm^{-1} . Pasma to można przypisać wolnym grupom O – H na granicy faz powietrze-woda, które nie tworzą wiązań wodorowych. Oczywiście pojawienie się tego pasma i podobieństwo widma SFG do widma czystej granicy faz powietrze-woda [269,270] wskazuje na znikomy nadmiar powierzchniowy środka powierzchniowo czynnego dla stężeń $<0,5$ mM. Dokładne porównanie widm SFG zarejestrowanych w ciemnych warunkach z widmami podczas naświetlania światłem niebieskim na rys. 43a ujawnia, że intensywność O – H znacznie spadła, gdy próbki napromieniowano światłem niebieskim, które wyzwała reakcję fotochromową z MC / MCH + do konformacja SPH+, jak zaproponowano na poprzednim rysunku 20.

Ponieważ intensywności O – H w widmach SFG mogą dostarczyć informacji o stanie ładunku międzyfazowego (patrz publikacja [H3]), uzyskane wyniki oznaczają, że badane roztwory surfaktanta przy pH 5.3 mają wyższy ładunek powierzchniowy [231,271,272]. Na podstawie analizy wszystkich pasm SFG na rysunku 21 możemy wywnioskować, że faza pasm rozciągających O-H nie zmienia się, ponieważ wysoce dyspersyjny kształt linii aromatycznej C-H pasma 3057 cm^{-1} nie zmienia się w funkcji stężenia ani pH. W rzeczywistości to pasmo zmienia się tylko pod względem intensywności wraz z intensywnością szerokich trybów rozciągania O – H. Należy zauważyć, że kształt linii pasma 3057 cm^{-1} świadczy o ujemnym ładunku powierzchni międzyfazowej powietrze-woda [223,273]. Podsumowując, można stwierdzić, że w pH 5.3 ładunek powierzchniowy zmienia się w funkcji oświetlenia, ale ta sama orientacja cząsteczek wody międzyfazowej jest utrzymywana we wszystkich stężeniach surfaktanta $c > 0.5$ mM i dla wszystkich badanych wartości pH.

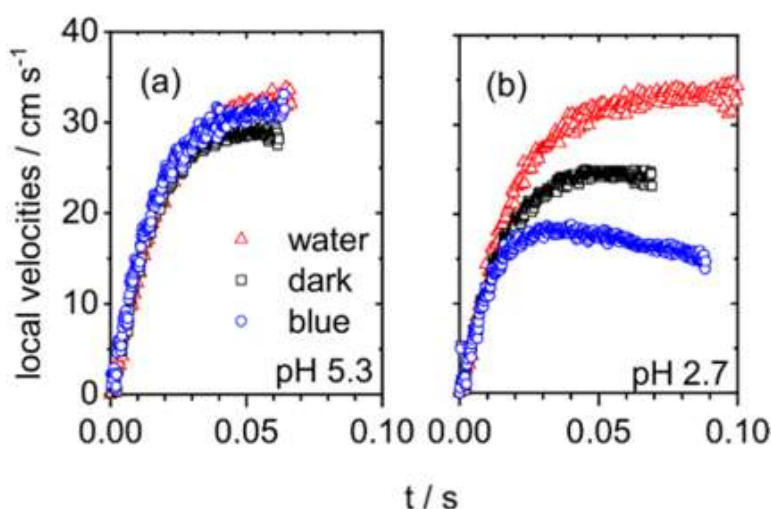


Rys. 22. Równowagowe napięcie powierzchniowe dla środków powierzchniowo czynnych sulfonianu merocyjaniny (MC) (czarne kwadraty) i sulfonianu spiropiranu (SP) (niebieskie kółka), które tworzą się odpowiednio w warunkach ciemnego i niebieskiego światła oraz (a) pH 5.3 i (b) pH 2.7 [43].

Na rys. 22 a i b przedstawiają równowagowe napięcie powierzchniowe dla dwóch wartości pH 5.3 i 2.7 w funkcji stężenia. Należy zauważyć, że najwyższe stężenie było tuż poniżej granicy rozpuszczalności. Oczywiście napięcie powierzchniowe zmniejsza się wraz ze wzrostem stężenia, a także zmienia się wraz z oświetleniem.

W rzeczywistości występuje zauważalny, ale umiarkowany spadek napięcia powierzchniowego dla pH 5.3, podczas gdy spadek napięcia powierzchniowego po naświetlaniu niebieskim był znaczny dla pH 2.7. W rzeczywistości, przy pH 5.3 maksymalna zmiana $\Delta\gamma$ napięcia powierzchniowego wynosiła ~ 8 mN/m, podczas gdy dla pH 2.7 maksymalna zmiana $\Delta\gamma$ napięcia powierzchniowego wynosiła ~ 18 mN/m.

Rys. 23 a i b przedstawia profile lokalnej prędkości wznoszącego się pęcherzyka w różnych warunkach oświetlenia i pH i pokazują początkowe przyspieszenie pęcherzyka tuż po oderwaniu od kapilary. Przyspieszenie pęcherzyków i lokalna prędkość dla roztworów obciążonych środkiem powierzchniowo czynnym są niższe przy pH 2.7 w porównaniu do pH 5.3, gdzie stwierdzono niewielkie różnice w stosunku pomiędzy roztworami środka powierzchniowo czynnego a czystą wodą. Na podstawie tych obserwacji możemy wywnioskować, że aktywność powierzchniowa jest znacznie wyższa przy pH 2.7, co potwierdza opisane wyżej wyniki tensjometrii powierzchniowej (rys. 22) i spektroskopii SFG (rys. 21). Ponadto w warunkach kwaśnego pH 2.7 obserwujemy o wiele większe spowolnienie prędkości pęcherzyków, gdy próbki oświetlono niebieskim światłem w porównaniu z warunkami ciemnymi.



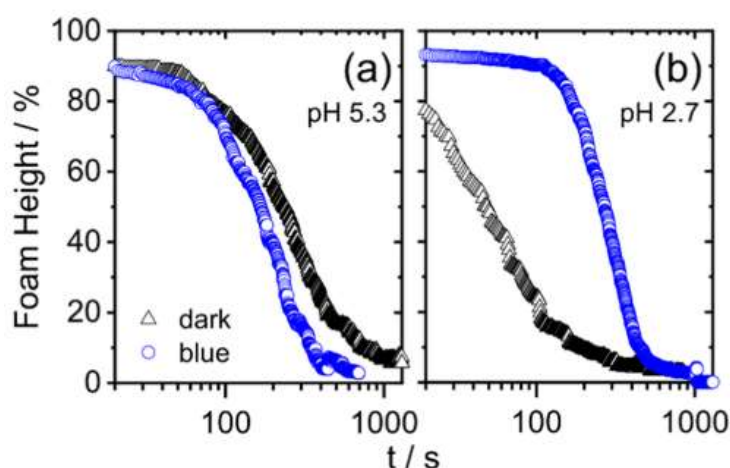
Rys. 23. Prędkość wynoszących pęcherzyków w różnych warunkach oświetlenia i pH oraz dla stężeń środka powierzchniowo czynnego 0.2 mM. sulfonianu merocyjaniny (MC) (czarne kwadraty) i sulfonianu spiropiranu (SP) (niebieskie kółka), które tworzą się odpowiednio w warunkach ciemnego i niebieskiego światła oraz (a) pH 5.3 i (b) pH 2.7. Ponadto pokazujemy prędkość pęcherzyków w czystej wodzie (czerwone trójkąty) [43].

W pH 2.7 prędkość pęcherzyków dramatycznie spada do wartości rzędu 15 cm s^{-1} , gdy są one oświetlane niebieskim światłem i surfaktant występuje w konformacji SPH⁺, podczas gdy w ciemnych warunkach prędkość pęcherzyków jest znacznie mniejsza niż w przypadku czystej wody, ale około 30% większa w porównaniu z prędkością pęcherzyków napromieniowanych na niebiesko (rzędu 25 cm s^{-1}) (surfaktant wtedy jest w konformacji MCH⁺). Jest to niezwykle wynik, nieosiągalny dla zwykłego środka powierzchniowo czynnego, gdzie tak dramatyczne zmiany prędkości pęcherzyków zachodzą tylko w przypadku zmiany stężenia roztworów [7,11,274,275]. Jest to bezpośredni dowód, że stan Dynamicznej

Warstwy Adsorpcyjnej zmienia się pod wpływem aktywacji bodźcem świetlnym fotoaktywnego środka powierzchniowo czynnego.

Obserwowane efekty różnych redystrybucji substancji powierzchniowo czynnych w warstwie adsorpcyjnej podczas zmian światła i pH są podobne jak w przypadku eksperymentów z surfaktantami o różnych grupach polarnych i tym samym łańcuchu węglowodorowym. Udowodniliśmy wcześniej, że co najmniej ~ 25% pokrycie adsorpcyjne jest potrzebne do pełnego unieruchomienia powierzchni pęcherzyka za pomocą kationowych środków powierzchniowo czynnych (bromku n-oktylotrimetyloamoniowego), co było znacznie większe w porównaniu z niejonowymi środkami powierzchniowo czynnymi z łańcuchami C8 alkilowymi [276]. Można to wytłumaczyć różnicą aktywności powierzchniowej między niejonowymi i jonowymi środkami powierzchniowo czynnymi wywołaną efektem ładunku powierzchniowego, który gromadzi się podczas adsorpcji jonowych środków powierzchniowo czynnych i tworzy barierę energetyczną dla dalszej adsorpcji [199].

Unoszące się pęcherzyki są niezbędnym prekursorem pian. Zmiany prędkości pęcherzyków, które są związane ze zmianami struktury, pokrycia i stanu naładowania na granicy faz powietrze-woda, można wykorzystać jako pierwsze oszacowanie możliwej do osiągnięcia stabilności piany.



Rys. 24. Porównanie stabilności piany (zmiana wysokości frakcji pianowej w funkcji czasu) dla wodnych pianek z 4 mM roztworu sulfonianu spiropiranu o pH (a) 5.3 i (b) 2.7. Niebieskie kółka wskazują oświetlenie próbki niebieskim światłem, podczas gdy czarne trójkąty pokazują wysokość piany, którą zarejestrowano w ciemnych warunkach [43].

Na rys. 24 przedstawiono wysokość piany wytworzonej w kolumnie pianowej w funkcji czasu dla pian, które przygotowano z 4 mM roztworów środka powierzchniowo czynnego o pH 5.3 i 2.7. Piany z roztworów wodnych o pH 5.3 wykazywały większą stabilność (dłuższy czas życia piany), gdy piana była przetrzymywana w ciemności. Jest to prawdopodobnie związane z osiąganym ładunkiem powierzchniowym w tych warunkach. Różni się to wyraźnie od pian, które przygotowano z roztworów o pH 2.7. Tutaj piany były znacznie bardziej stabilne w świetle niebieskim w porównaniu z ciemnymi warunkami (Rysunek 24b) i jest to prawdopodobnie spowodowane dużym nadmiarem powierzchniowym SPH⁺, a w konsekwencji znacznie niższym napięciem powierzchniowym przy tym pH i oświetleniu światłem niebieskim. Oczywiście trendy stabilności piany w zależności od pH i oświetlenia światłem jakościowo podążają za zmianami stanu ładunku międzyfazowego, napięcia powierzchniowego, nadmiaru powierzchniowego i rosnącej prędkości pęcherzyków, które omówiliśmy powyżej. Zwracamy również uwagę, że stężenie 4 mM było najwyższym

możliwym stężeniem ze względu na rozpuszczalność i że siła jonowa wynosiła dla pH 2.7 przy 2.1 mM, podczas gdy dla pH 5.3 siła jonowa wynosiła tylko 0.2 mM dla stężenia 4 mM badanego środka powierzchniowo czynnego. Może to dodatkowo wyjaśniać różnice w obserwowanych właściwościach międzyfazowych i pianotwórczych z roztworu o pH 5.3 i 2.7.

W pracy wykazałem, że można wytworzyć interaktywne frakcje pianowe o dokładnie zadanym czasie trwania, wytwarzając je na podstawie roztworów specjalnych interaktywnych surfaktantów.

Zbadano zachowanie sulfonianowych środków powierzchniowo czynnych MC / MCH + i SPH + na granicy faz powietrze-woda za pomocą spektroskopii generowania sumy drgań i tensjometrii powierzchniowej i omówiłem ich możliwe zastosowanie jako nowego środka powierzchniowo czynnego do wytwarzania interaktywnych ciekłych pian reagujących na bodźce świetlne.

W pracy, za pomocą spektroskopii SFG opisano zmiany nadmiaru powierzchniowego i stanu naładowania powierzchni w funkcji stężenia, pH i oświetlenia. Wykazano, że na granicy faz powietrze-woda środek powierzchniowo czynny można przełączać między postacią merocyjaniny, która stabilizuje się w ciemnych warunkach, podczas gdy postać spiropiranu powstaje po oświetleniu światłem niebieskim 465 nm.

Badania przeprowadzono w różnych warunkach pH, aby móc obserwować różne formy surfaktanta o różnym stopniu deprotonacji. Zastosowano warunki pH 5.3 oraz pH 2.7. W warunkach pH 5.3 wykazano za pomocą spektroskopii SFG, że formy MCH + są częściowo zdeprotonowane. Ponadto zaobserwowano, że intensywność pasm rozciągających O – H z wody międzyfazowej cząsteczek w ciemności znacznie wzrosła, co wiążemy ze wzrostem ładunku powierzchniowego.

Przy pH 2.7 zaobserwowano przeciwne zachowanie. Stwierdzono, że intensywności O – H były nieco wyższe pod oświetleniu światłem niebieskim, podczas gdy zmniejszały się, gdy próbki i powierzchnie międzyfazowe były trzymane w ciemności

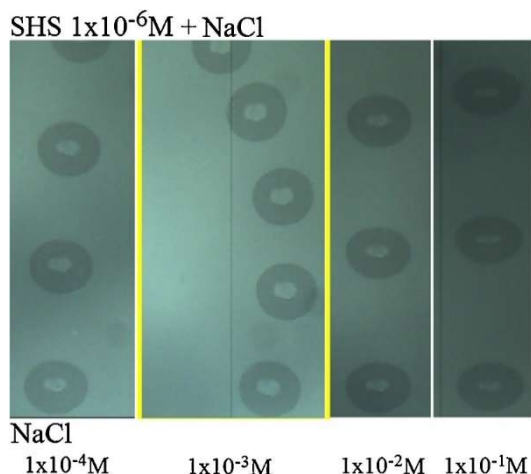
Zmiany stabilności piany wykazały doskonałą korelację z zbadanym (za pomocą SFG) ładunkiem powierzchniowym i nadmiarem powierzchniowym (tensjometria) oraz z wynikami obserwacji zmian Dynamicznej Warstwy Adsorpcyjnej (profile prędkości lokalnych wynoszonych pęcherzyków).

4.3.3.7 Wpływ siły jonowej na procesy zachodzące na dynamicznej warstwie adsorpcyjnej

W publikacji [H6] określiłem wpływ stężenia i rodzaju dodanych elektrolitów nieorganicznych na lokalne i końcowe prędkości pęcherzyków w roztworach surfaktantów anionowych [14], n-heksadecylosiarczanu sodu (SHS) i kationowych, bromku n-cetylotrimetyloamoniowego (CTAB) w stężeniach poniżej $3 \times 10^{-6} \text{M}$.

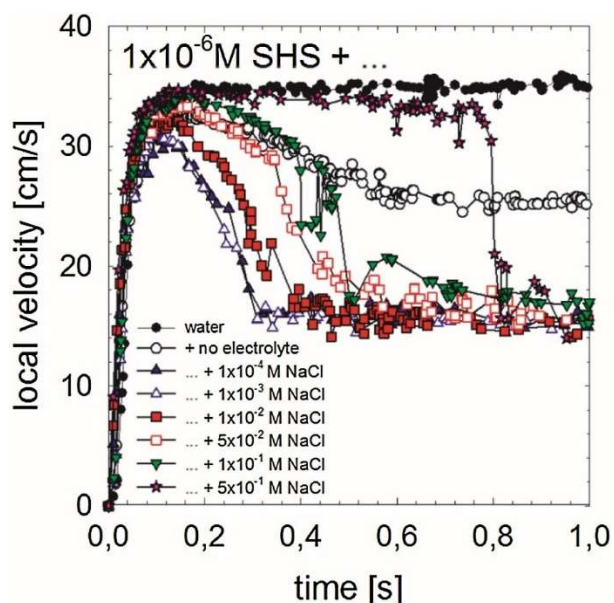
Na rys. 25 przedstawiono przykładowe sekwencje obrazów pęcherzyków unoszących się w $1 \times 10^{-6} \text{M}$ roztworze n-heksadecylosiarczanu sodu w obecności różnych stężeń chlorku sodu. Przedstawione obrazy jakościowo dowodzą, że obecność obojętnego elektrolitu może znacząco wpływać na szybkość wznoszenia się pęcherzyków w roztworach $1 \times 10^{-6} \text{M}$ n-

heksadecylosiarczanu sodu. Wyniki ilościowej analizy przedstawione są poniżej, na rys. 26. Jak widać, w 1×10^{-6} M roztworze n-heksadecylosiarczanu sodu bez elektrolitu, zaraz po oderwaniu pęcherzyki osiągały maksymalną prędkość ($V_{\max} = 31.3 \pm 0.3 \text{ cm s}^{-1}$). Po maksimum pęcherzyk powoli wyhamowywał, aż osiągnął pozorną prędkość graniczną o wartości ok. 25 cm s^{-1} . Tak duża wartość prędkości końcowej wskazywała, że gradient napięcia powierzchniowego był zbyt mały, aby w pełni wytworzyć Dynamiczną Warstwę Adsorpcyjną i całkowicie zahamować ruchliwość powierzchni pęcherzyka [13,277].



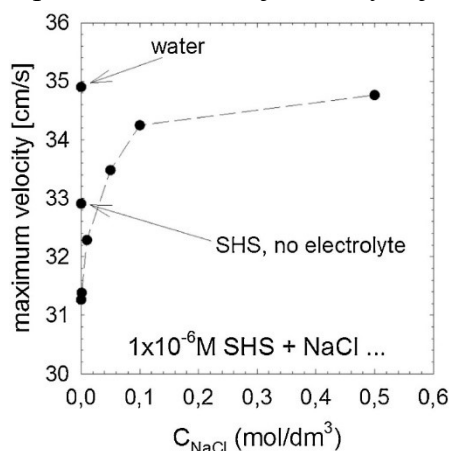
Rys. 25. Sekwencje obrazów przedstawiające unoszące się pęcherzyki w roztworach 1×10^{-6} M HTAB z dodatkiem NaCl o stężeniu 1×10^{-4} M, 1×10^{-3} M, 1×10^{-2} M i 1×10^{-1} M. Rejestracja z odległości 50 mm przy częstotliwości stroboskopu 100 Hz [14].

Przy małym stężeniu chlorku sodu, 1×10^{-4} M i 1×10^{-3} M NaCl, lokalne prędkości pęcherzyków były znacznie zmniejszone w stosunku do obserwowanych tylko w roztworze 1×10^{-6} M n-heksadecylosiarczanu sodu. Pęcherzyk rozpędzał się do maksymalnej prędkości ok. $31,3 \text{ cm s}^{-1}$, a następnie szybko zwalniał (w ciągu 0.2 s) do prędkości granicznej 15 cm s^{-1} , charakterystycznej dla pęcherzyków wznoszących się z całkowicie unieruchomioną granicą międzyfazową (pełne wytworzenie DAL) [7,11–14,277]. Dlatego w tym zakresie stężeń poniżej 1×10^{-3} M obserwowany efekt był zgodny z obserwowanym wcześniej dla roztworów n-oktylosiarczanu sodu, n-decylosiarczanu sodu i n-dodecylosiarczanu sodu [13,277], gdzie obserwowaliśmy, że dodanie elektrolitu spowodowało zmniejszenie lokalnej prędkości i ostatecznie unieruchomienie powierzchni pęcherzyka.



Rys. 26. Zmiany lokalnych profili prędkości pęcherzyków w funkcji czasu ruchu dla roztworów n-heksadecylosiarczanu o różnych stężeniach [14].

Jednak, jak już można było zaobserwować jakościowo na rys. 25, dalszy dodatek elektrolitu ($c \geq 1 \times 10^{-2}$ M) prowadził do efektu odwrotnego. Wraz ze wzrostem stężenia NaCl rosły również prędkości lokalne, maksima prędkości stawały się coraz większe i szersze, pęcherzyk poruszał się z dłuższym okresem spowolnienia prędkości, co oznacza, że jego granica międzyfazowa stała się bardziej płynna (co jest charakterystyczne dla nie w pełni wytworzonej DAL). Zależność lokalnego maksimum prędkości od stężenia elektrolitu ilustruje rys. 27. Wartość maksymalnej prędkości pęcherzyka w roztworze SHS bez elektrolitu wynosiła ok. 33 cm s^{-1} . Zmniejszyła się do ok. 31.3 cm s^{-1} dla zakresu stężeń elektrolitu od 1×10^{-4} M do 1×10^{-3} M. Wtedy asymptotyczny wzrost wartości maksymalnej prędkości przy stężeniu elektrolitu do jednej dla pęcherzyków unoszących się przy pełnej ruchomej granicy faz prawie dokładnie jak w czystej wodzie.

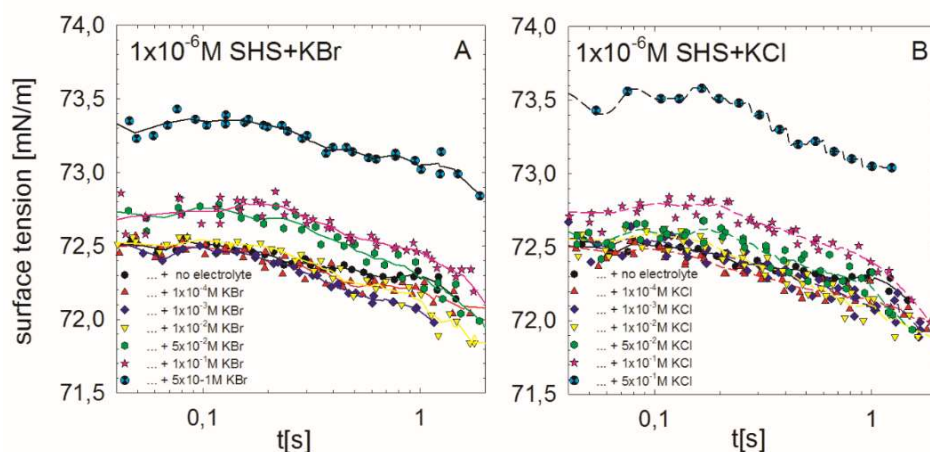


Rys. 27. Maksymalne prędkości pęcherzyków w roztworach 1×10^{-6} M SHS z różnymi stężeniami NaCl (0 M – 5×10^{-1} M) [14].

Na rys. 26 można było zaobserwować szczególny efekt dla pęcherzyków unoszących się w 1×10^{-6} M SHS w obecności chlorku sodu o stężeniu 5×10^{-1} M. Początkowo pęcherzyki poruszały się prawie jak w czystej wodzie i osiągały maksymalną wartość prędkości $34,76 \text{ cm s}^{-1}$. Następnie minimalnie zwolnił do 33 cm s^{-1} w stosunkowo długim okresie 0.8 s. W końcu nastąpiło bardzo gwałtowne spowolnienie do prędkości granicznej 15 cm s^{-1} . W tym momencie w przedziale czasowym 0.01 s drastycznie zmienił się stan dynamicznej warstwy adsorpcyjnej pęcherzyka z w pełni ruchomej (odpowiadającego prędkości ok. 33 cm s^{-1}) do stanu całkowicie unieruchomienia (15 cm s^{-1}). Podobną nieciągłość w profilu prędkości lokalnych pęcherzyków można zaobserwować również dla stężenia 1×10^{-1} M NaCl.

W pracy udowodniłem, że efekt zachodzi dla wszystkich surfaktantów jonowych o długim łańcuchu węglowodorowym, zarówno dla surfaktantów anionowych, jak i dla kationowych. Ponadto wykazałem, że efekt zależy od użytego elektrolitu. Zbadałem wpływ czterech elektrolitów: KF, KCl, KBr, i KClO_4 . Wykazałem, że dokładnie w tej kolejności maleje wpływ elektrolitu na procesy zachodzące na Dynamicznej Warstwie Adsorpcyjnej w roztworach surfaktantów jonowych. Najsilniejszy efekt obserwowano w KF, a najslabszy w KClO_4 . Wpływ elektrolitu był zgodny z odwrotnością efektu Hoffmeistera. Tymczasem, w warunkach równowagi adsorpcyjnej wpływ przeciwjonów na napięcia powierzchniowe jonowych surfaktantów jest zgodny z normalną serią Hoffmeisera. Uważa się, że adsorpcji kationowego środka powierzchniowo czynnego najbardziej sprzyjają silnie „hydrofobowe” przeciwjony [278].

Zaobserwowane zjawisko odwrotne do obserwowanego w warunkach równowagowych musi być konsekwencją wzajemnego oddziaływania surfaktantów jonowych i przeciwjonów. Wygląda na to, że dynamiczna adsorpcja bardziej „hydrofobowych” jonów zwiększa ruchliwość powierzchni pęcherzyków, co wydaje się sprzeczne z intuicją, ponieważ zwykle skuteczne spowolnienie ruchu pęcherzyków przypisuje się wyższej adsorpcji surfaktanta [7,11–14,277]. Pochodzenie efektu zmniejszonego opóźnienia powierzchni pęcherzyka przez przeciwjony i jego zależność od „hydrofobowości” przeciwjonu jest niejasne. Może to być związane ze strukturą warstwy adsorpcyjnej w obecności dużego nadmiaru elektrolitu.

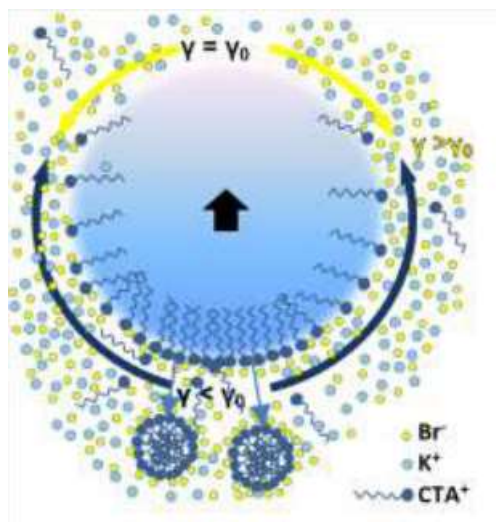


Rys. 28. Maksymalne prędkości pęcherzyków w roztworach 1×10^{-6} M SHS w obecności elektrolitów NaCl i KCl ($0 \text{ M} - 5 \times 10^{-1} \text{ M}$). [14].

Pomiary dynamicznego napięcia powierzchniowego techniką maksymalnego ciśnienia pęcherzyków wykazały (rys. 28), że w krótkiej skali czasowej (poniżej 1 s) dynamiczne napięcie powierzchniowe 1×10^{-6} M roztworów SHS i CTAB w obecności KBr i KCl wzrosło z 72.5 mN m^{-1} (bez elektrolitu) do ok. 73.5 mN m^{-1} (0.5 M). Jest to zgodne z ogólnie przyjętymi danymi opisującymi zależność napięcia powierzchniowego od stężenia elektrolitu, co również następuje wg szeregu Hofmeistera [279,280]. Porównując wartości dynamicznego napięcia powierzchniowego w 0.1 M roztworze KF, KCl i KBr bez i z 1×10^{-6} M CTAB przedstawionym na rys. 28 można stwierdzić, że przy krótkich czasach adsorpcji i niskim pokryciu surfaktantem dynamiczne napięcie powierzchniowe jest zdominowane przez nadmiar elektrolitu w roztworze, podczas gdy dla skal czasowych ok. 0.5 s i dłużej wydaje się przeważać działanie środka powierzchniowo czynnego.

Ponieważ na powierzchni wznoszącego się pęcherzyka występują różne reżimy adsorpcji, chwilowe niskie pokrycie jonowego środka powierzchniowo czynnego w obecności dużego nadmiaru przeciwjonów może zwiększyć miejscowe napięcie powierzchniowe, a wynikające z tego naprężenie Marangoniego działa w kierunku zwiększenia ruchliwości powierzchni pęcherzyka, najwyraźniej zwiększając jego prędkość lokalną. Efektu tego nie obserwuje się w roztworach elektrolitów bez środka powierzchniowo czynnego, w których nie można utworzyć dynamicznej warstwy adsorpcyjnej.

Alternatywnym wyjaśnieniem jest przyspieszona przez micelizację desorpcja środka powierzchniowo czynnego w tylnej części wznoszącego się pęcherzyka, zmniejszająca jego gradient stężenia, który unieruchamia powierzchnię pęcherzyka (rys. 29).



Rys. 29. Schemat procesów, które mogą zachodzić na Dynamicznej Warstwie Adsorpcyjnej w roztworach elektrolitów jonowych (tu CTAB) w obecności nadmiaru przeciwjonów. [14].

W pracy zbadałem ruch pęcherzyków unoszących się w roztworach jonowych środków powierzchniowo czynnych w obecności nieorganicznych elektrolitów. Wykazałem, że przy niskim stężeniu środka powierzchniowo czynnego dodatek elektrolitu do stężenia 1×10^{-1} M zmniejszał lokalną prędkość pęcherzyka, ponieważ zwiększał adsorpcję środka powierzchniowo czynnego na powierzchni pęcherzyka. Jednakże, wykazałem również, że dodatek elektrolitu nieorganicznego w większym stężeniu spowoduje efekt odwrotny, lokalna prędkość pęcherzyka wzrastała w zależności od rodzaju i stężenia przeciwjonów, podczas gdy wpływ kationów był znikomy. Zjawisko to przebiegało zgodnie z serią aktywności jonów Hofmeistera, tj. lokalne prędkości były większe dla jonów bardziej „hydrofobowych”. Dla wyższych stężeń środka powierzchniowo czynnego efekt ten również zaobserwowano, ale był on mniej wyraźny, ponieważ pęcherzyki znacznie szybciej osiągały prędkość graniczną. Odkrycie wydaje się być konsekwencją wzajemnych oddziaływań między procesami hydrodynamicznymi a dynamicznymi efektami adsorpcji wzmocnionymi przez elektrostatyczne oddziaływania jonowych środków powierzchniowo czynnych z jonami o przeciwnym ładunku. Obserwowany wzrost prędkości lokalnej pęcherzyka przy dużym stężeniu elektrolitu może być konsekwencją odmiennej struktury warstwy adsorpcyjnej w obecności dużego nadmiaru przeciwjonów o wzrastającej „hydrofobowości”. Obserwowany efekt może też być konsekwencją przyspieszonej micelizacji i desorpcji środka powierzchniowo czynnego w tylnej części wznoszącego się pęcherzyka, zmniejszająca jego gradient stężenia, który unieruchamia powierzchnię pęcherzyka.

4.3.3.8 Piany stabilizowane cząstkami (review)

W przeglądowej pracy [H7] opisałem wpływ mikro i nano cząstek na procesy wypieniania oraz stabilność i właściwości reologiczne tworzonych pian [99]. Omówiłem wpływ procesów wyciekania cieczy, koalescencji i dyfuzji gazowej w obecności cząstek o różnych rozmiarach, kształtach, ładunkach, na właściwości cienkich filmów pianowych i pian. Rozważyłem efekty synergiczne występujące pomiędzy różnymi komponentami spienianych

zawiesin (właściwości surfaktantów, zmiany pH i siły jonowej, wpływ dodatków oraz cząstek). Opisałem wpływ hydrofobowości cząstek oraz możliwe do uzyskania w zawiesinach zmiany oryginalnej hydrofobowości nanoobjektów. Wykazałem, że reguły opisujące ewolucję zwykłych pian ciekłych (bez cząstek) nie mogą być bezpośrednio stosowane do pian stabilizowanych cząstkami. Skrót przedstawionych w w/w pracy wiadomości został zaprezentowany we wstępie do tego opracowania w rozdziale 4.3.1.4 Stabilizacja pian za pomocą mikro- i nano-cząstek.

4.3.3.9 Wpływ wielkości nanocząstek na procesy adsorpcji i wypieniania oraz stabilność pian

W pracy [H8] wprowadziłem do badań syntetyczny biosurfaktant, arginian etylowo-lauroilowy (Ethyl Lauroyl Arginate, LAE), [42,63,98,281], chitozan oraz modelowe nanocząstki amorficznej krzemionki.

Krzemionka koloidalna (Levasil®) to wodny, bezrozpuszczalnikowy roztwór koloidalny amorficznego dwutlenku krzemu o średniej wielkości cząstek: Levasil® 100/45%—30 nm, Levasil® 300/30% — 9 nm, Levasil® 500/15% — 6 nm. Nanocząsteczki krzemionki są ujemnie naładowane oraz posiadają hydrofilową powierzchnię [41].

LAE jest kationowym surfaktantem wykazującym działanie przeciwdrobnoustrojowe [282–284]. W opracowanym przeze mnie układzie LAE pełni podwójną funkcję środka spieniającego (surfaktanta) oraz hydrofobizującego dla ujemnie naładowanych, hydrofilowych cząstek krzemionki.

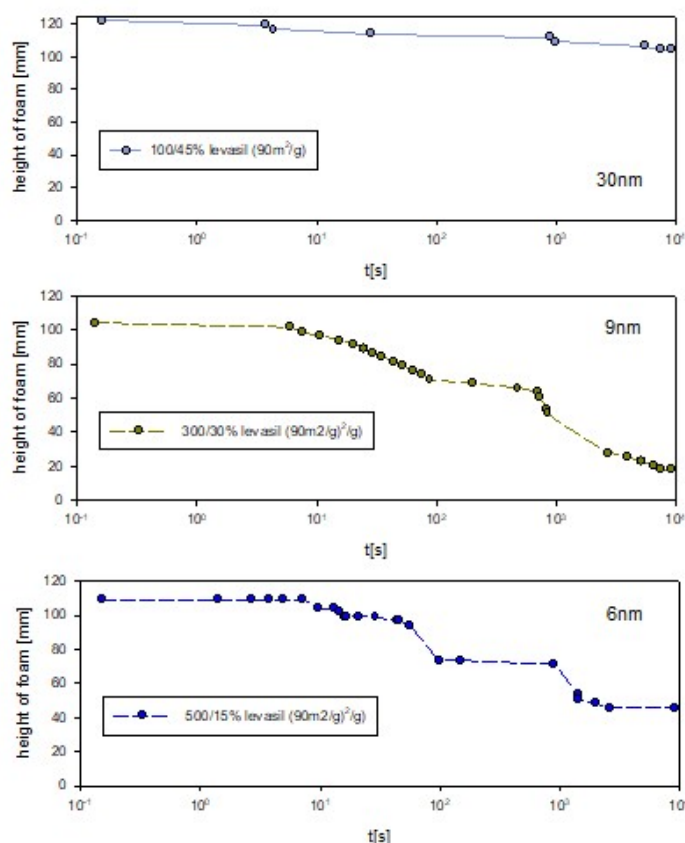
LAE zawiera w swoim składzie substancje pochodzenia naturalnego (L-arginina, kwas laurynowy). W przypadku spożycia środek ten hydrolizuje w warunkach kwaśnych na swoje składowe komponenty, które nie są niebezpieczne dla zdrowia [285]. W 2005 roku LAE został zakwalifikowany jako substancja bezpieczna do stosowania w żywności przez Amerykańską Agencję ds. Żywności i Leków (FDA) [282]. Ze względu na aktywne działanie mikrobiologiczne, biodegradowalność połączoną z niską toksycznością względem organizmów wodnych, brakiem działania drażniącego na oczy i skórę przy rekomendowanym stężeniu został zaakceptowany przez Unię Europejską jako środek konserwujący, zgodnie z dyrektywą 76/768/EEC [282,286]. Dodatkowo LAE został zaliczony jako składnik możliwy do zastosowania w szamponach przeciwłupieżowych, mydłach przeciwbakteryjnych i dezodorantach (z wyłączeniem aerozolu) [287].

W przypadku syntetycznych biosurfaktantów, takich jak wspomniany j (LAE), procesy adsorpcyjne i pianotwórcze zachodzą podobnie jak w przypadku innych syntetycznych surfaktantów o podobnej długości łańcucha węglowego [281]. Jedyną różnicą, w przypadku LAE, jest wpływ procesu hydrolizy związku w czasie eksperymentu na procesy adsorpcji [281]. W trakcie moich prac określiliśmy za pomocą obliczeń kwantowo-mechanicznych DFT preferowaną ścieżkę hydrolizy LAE i omówiliśmy możliwości tworzenia wysoce powierzchniowo czynnych heterodimerów, anionu LAE-dodekanianowego lub LAE-LAS [281]. Wykorzystując symulację DFT ustaliliśmy stabilność dimerów połączonych oddziaływaniami elektrostatycznymi i wiązaniami wodorowymi. Udowodniliśmy eksperymentalnie (badanie w podczerwieni IR) i teoretycznie (DFT), że w wyniku zasadowej

hydrolizy LAE tworzy się $N\alpha$ -lauroyl-L-arginine (LAS), obojniczy (zwitteronic) związek powierzchniowo czynny. Tłumaczy to dlaczego wodne roztwory LAE wykazują większą aktywność powierzchniową w porównaniu do innych syntetycznych jonowych surfaktantów o identycznej długości łańcucha węglowodorowego (np. n-dodecyl trimethyl ammonium bromide C12TAB) [281].

Chitozan z punktu widzenia chemii jest biopolimerem i polikationem [207–209]. W naszym układzie jego zadaniem było zniwelowanie ujemnego ładunku powierzchniowego amorficznych nanocząstek krzemionki.

W przeprowadzonych badaniach [H8] określiłem wpływ rozmiaru hydrofilowych nanocząstek na procesy adsorpcji surfaktanta LAE oraz stabilność tworzonych pian ciekłych [41]. Zgodnie z teoretycznym podejściem ujemnie naładowane hydrofilowe nanocząstki w ogóle nie powinny brać udziału w procesie spieniania. Jest to związane z niemożliwością przyłączenia ich do powierzchni międzyfazowej. Jednakże, jak zostało wspomniane we wstępie do tej dezyderacji, cząstki takie w roztworze lub mieszaninie zawierającym odpowiednie środki powierzchniowo aktywne mogą ulec częściowej hydrofobizacji, co może umożliwić w odpowiednich warunkach ich przyłączenie do warstwy powierzchniowej.

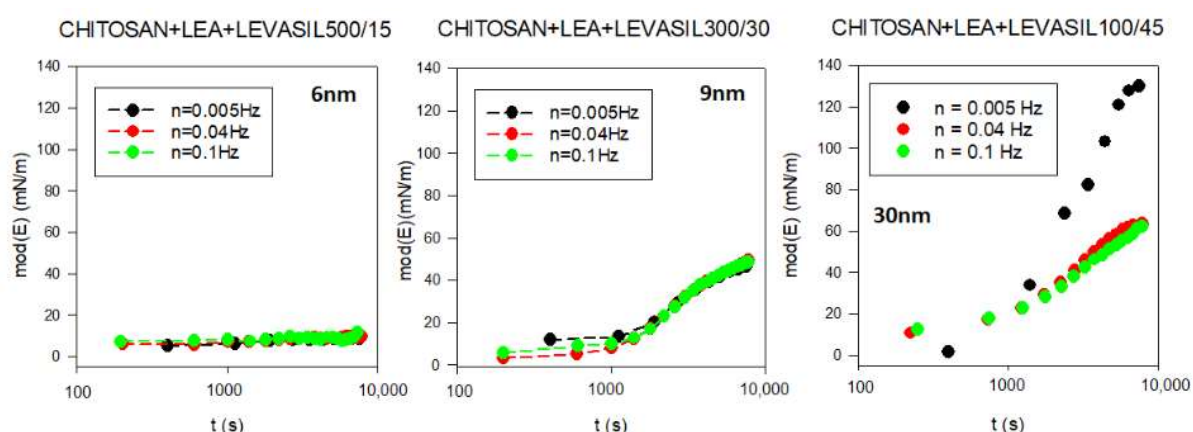


Rys. 30. Starzenie się piany w mieszaninach chitozan — LAE — Levasil® (w zależności od rodzaju użytego Levasilu) [41].

Na rysunku 30 przedstawiono wpływ trzech rodzajów nanocząstek Levasil® na właściwości pienia i stabilność piany wytworzonej z mieszaniny zawierającej 100 ppm

chitozanu z kwasem octowym 1%wt. i 100 ppm kationowego środka powierzchniowo czynnego LAE. W przypadku mniejszych cząstek (Levasil® 500/15% i 300/30% – odpowiednio ok. 6 i 9 nm) obserwowano również stabilne piany (co najmniej połowa początkowej wysokości piany utrzymywała się jeszcze po 15 min eksperymentu). Jednak po tym okresie starzenia piany zaczęła zanikać do mniej niż 20% początkowej wysokości kolumny piany odpowiednio dla cząstek 6 nm i 40% dla cząstek 9 nm. W przypadku Levasil® 100/45% (wielkość cząstek ok. 30 nm) otrzymana piana była bardzo stabilna i utrzymywała się na prawie początkowym poziomie (t_0) nawet po 3 godzinach. Pewne ślady frakcji pianowej nadal obserwowano nawet po trzech dniach. Pamiętając, że w każdym przypadku liczba dodanych nanocząstek odpowiada tej samej powierzchni (90 m^2), można ocenić, że stabilność pianek zmieniała się proporcjonalnie do wielkości cząstek.

Aby ocenić wpływ nanocząstek na właściwości warstwy międzyfazowej, wykonano pomiary powierzchniowych właściwości reologicznych w badanych roztworach. Ponieważ wyniki sprężystości dylatacyjnej powierzchni miały być bezpośrednio porównywane z żywotnością pianek powstałych na podstawie badanych rozwiązań, zastosowaliśmy niestandardową metodę pomiarową. Pomiaru reologicznego opisującego elastyczność filmu adsorpcyjnego dokonuje się standardowo po osiągnięciu równowagowego pokrycia adsorpcyjnego.

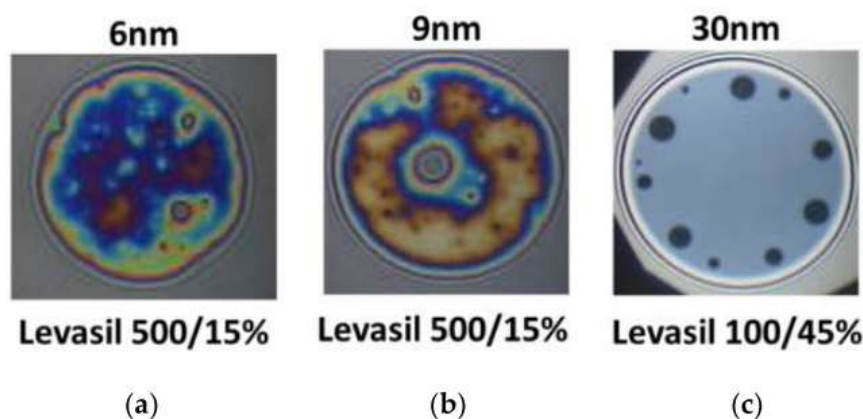


Rys. 31. Ewolucja powierzchniowego modułu sprężystości dylatacyjnej mieszanin chitozan-LAE-Levasil® (w zależności od rodzaju użytego Levasil®) [41].

W naszym przypadku chcieliśmy zbadać zmiany parametrów modułu sprężystości wraz z czasem adsorpcji. Dlatego przeprowadziliśmy pomiar ciągły, w którym badano parametry reologiczne warstwy adsorpcyjnej kilka razy na minutę przez maksymalnie 3 h trwania eksperymentu (rys. 31). Jak wykazano, w przypadku modułów sprężystości powierzchni dylatacyjnej istnieje również zależność od wielkości cząstek. Najmniejsze cząsteczki rzędu 6 nm (Levasil® 500/15%) praktycznie nie wpływają na elastyczność powierzchni. Z drugiej strony cząstki o większym rozmiarze 9 i 30 nm znacznie zwiększają moduł sprężystości warstwy. Najbardziej znaczący efekt zaobserwowano dla cząstek o wielkości 30 nm (Levasil® 100/45%). Wyniki te są zgodne z obserwowaną stabilnością pian.

W rzeczywistości wzrost stabilności pian i wartości modułu sprężystości wraz z rozmiarem nanocząstek są spójne z dobrze znanym wyrażeniem opisującym energię

przenoszenia kulistej cząstki z objętości roztworu do powierzchni międzyfazowej, stosowanym w wielu pracach eksperymentalnych na ten temat [288,289]. Ustalono, że energia ta zależy od potęgi kwadratowej promienia cząstki, $\Delta E \sim R^2$, co oznacza, że przywieranie jest energetycznie uprzywilejowane dla cząstek większych oraz, że cząstki większe łatwiej przyłączają się nieodwracalnie na granicy faz.



Rys. 32. Zdjęcia cienkich ciekłych filmów pianowych wytworzonych z mieszanin chitozanu 100 ppm, kwasu octowego 1% wag., arginianu lauroiloetylu LAE 100 ppm różne dodatki Levasil®. (a) 6 nm; (b) 9 nm; (c) 30 nm. Zdjęcia uzyskano za pomocą celki Scheludko-Exerowej w oprzyrządowaniu do cienkich warstw cieczy [41].

Rys. 32 przedstawia zdjęcia mikroskopijnych filmów pianowych otrzymanych z mieszanin chitozanu 100 ppm, LAE 100 ppm kationowego środka powierzchniowo czynnego i kwasu octowego 1% wag. z różnymi rodzajami Levasil®. Nanocząstki o wielkości 6 i 9 nm prowadzą do tworzenia bardzo stabilnych reologicznie, grubych i niejednorodnych filmów, w których praktycznie nie było odprowadzania cieczy (rys. 32 a, b).

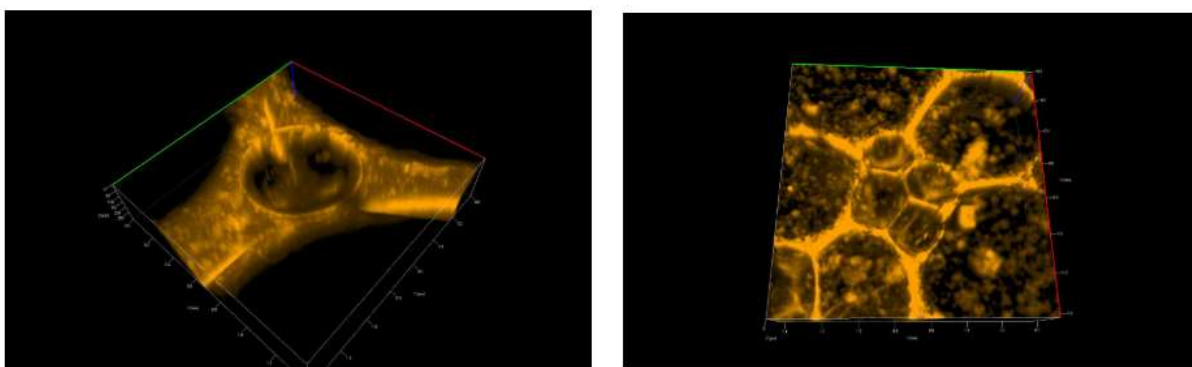
Z drugiej strony, w przypadku największych cząstek o wielkości 30 nm otrzymano tylko metastabilne szare filmy, które zostały przerwane przez utworzenie czarnego filmu pianowego (patrz rysunek 32c). Wyniki tych obserwacji kontrastują z wynikami badań stabilności piany i powierzchniowej elastyczności dylatacyjnej. Wynik ten jest jednak związany z właściwościami fizykochemicznymi roztworu zawierającego frakcje dużych cząstek Levasil® o wielkości 30 nm.

Dodatkowe badania nad zmianami wielkości nanocząstek i ich agregatów przeprowadzono z wykorzystaniem metody Dynamic Light Scattering DLS. Udowodniono, że każda z badanych nanocząstek krzemionki po zmieszaniu z chitozanem ulega agregacji. Agregaty miały rozmiary od kilkudziesięciu do setek nanometrów. W przypadku cząstek o wielkości 30 nm (Levasil® 100/45%) rozmiary obserwowanych agregatów przekraczały tysiąc nanometrów. Agregaty o tak dużych rozmiarach (>1000nm) mogą szybko wytrącać się i sedymentować. W rezultacie można zaobserwować czysty roztwór bez cząstek i grubą warstwę wytrąconych cząstek. Rezultatem tego jest w warunkach równowagowych wytworzenie filmów pianowych praktycznie pozbawionych nanocząstek o rozmiarach rzędu 30nm.

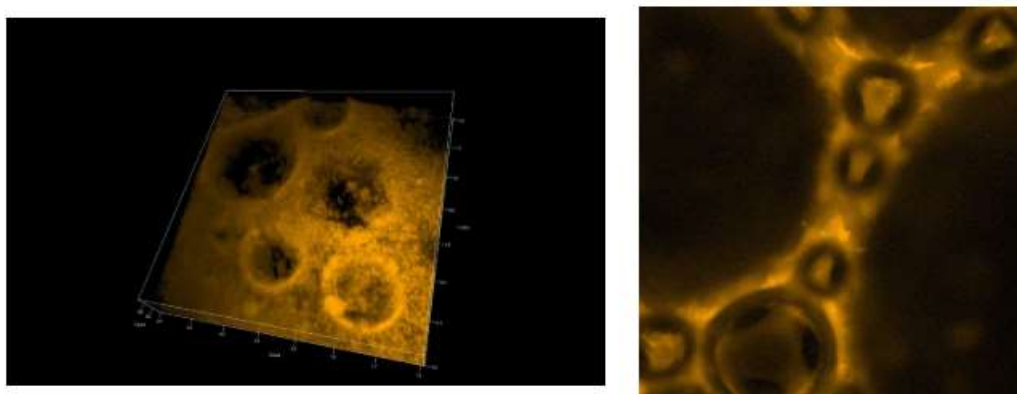
Hipotezę tę potwierdzają również wyniki dynamicznych pomiarów lepkości objętościowej roztworów, które dowodzą, że mieszanina z nanocząstką 30 nm ma o ponad 5% niższą wartość lepkości niż mieszaniny zawierające inne mniejsze nanocząstki (6 lub 9 nm).

Wysiedymetowane cząstki biorą jednak udział w procesie spieniania i w procesie flotacji przechodzą do frakcji pianowej. W rezultacie obecność cząstek (i agregatów cząstek) poprawiła stabilność piany. Jak wykazałem na rys. 30, najstabilniejsze piany wytwarzano z frakcją cząstek o rozmiarach 30nm.

Rys 33 i 34 przedstawiają obrazy 3D wykonane za pomocą mikroskopu konfokalnego różnych frakcji piany otrzymanych w szklanej kolumnie podczas eksperymentu z pianą. Świeżo przygotowaną frakcję piany ze szczytu kolumny ostrożnie zebrano i umieszczono w komorze mikroskopu konfokalnego. Na rys. 33 przedstawiono obrazy 3D pianek wytworzonych na bazie roztworów zawierających cząsteczki krzemionki o średnicy 6 nm i 9 nm (rys. 33 (lewy) – 6 nm; rys. 33 (prawy) – 9 nm). Natomiast rys. 34 przedstawia piany wytworzone w mieszaninach zawierających frakcje cząstek 30 nm (rysunek 34 (lewy) — obraz 3D, rysunek 34 (prawy) — 2D). W pracy [H7] [41], jako *supplementary materials*, są załączone filmy opisujące procesy starzenia się pian związane ze zdjęciami zaprezentowanymi na poniższych rysunkach 33 i 34.



Rys. 33. Zdjęcie z mikroskopii konfokalnej pian 3D wytworzonych z mieszanin chitozanu — LAE — Levasil®: Levasil®500/15% 6 nm (lewa strona) i Levasil®300/30% 9 nm (prawa strona) [41].



Rys. 34. Zdjęcie z mikroskopii konfokalnej piany wytworzonej z mieszaniny chitozanu — LAE — Levasil® 100/45% (30 nm) — struktura 3D (lewa strona) i zdjęcie 2D (prawa strona) [41].

Wykazano, że małe cząstki praktycznie nie wpływają bezpośrednio na szybkość odpływu cieczy z frakcji pianotwórczej. Mogą jednak pośrednio wpływać na odpływ cieczy za pomocą mikropęcherzyków, których powierzchnie międzyfazowe mogą być w całości pokryte drobnymi nanocząstkami. W tym przypadku te mikropęcherzyki zachowują się jak makrocząstki stałe, a ich obecność blokuje odpływ cieczy z filmów lamelowych i Plateau borders. Z drugiej strony, jeśli w pianie nie ma takich mikropęcherzyków, płyn odpływa z filmu pianowego, który cienieje, a następnie pęka. Dodatkowo małe nanocząsteczki osadzające się w przestrzeniach lamelarnych hamują dyfuzję gazową i koalescencję, wydłużając tym samym żywotność frakcji pianowej. W rezultacie może dojść do żelowania frakcji ciekłej i piana może zostać praktycznie trwale ustabilizowana.

Z kolei w przypadku dużych nanocząstek 30 nm agregacja cząstek prowadzi do powstania dużych mikrocząstek, które praktycznie wypełniają całą przestrzeń lamelarną w cienkich filmach pianowych. Mikrocząsteczki i mikropęcherzyki ostatecznie skutecznie blokują wyciekanie cieczy.

Moje badania wykazały, że możliwe jest uzyskanie odpowiedniej hydrofobizacji i agregacji amorficznych cząstek koloidalnych hydrofilowej krzemionki przy użyciu śladowych stężeń związków biodegradowalnych, takich jak biopolimer, polikation chitozan i kationowy surfaktant arginian etylowo-lauroilowy.

Kationowy surfaktant arginian etylowo-lauroilowy LAE działa hydrofobizująco, a chitozan neutralizuje ujemny potencjał powierzchniowy cząstek i ułatwia ich agregację. W rezultacie nanocząstki mogą przyczepiać się do granicy faz gaz/roztwór lub agregować w większe układy ulegające spontanicznemu wytrącaniu (średnica powyżej 1000 nm). Spontaniczna agregacja cząstek pod wpływem chitozanu zmniejsza również ich powierzchnię właściwą, co sprawia, że surfaktant LAE jest bardziej skuteczny w hydrofobizacji cząstek. Wyniki reologii dylatacyjnej również potwierdzają tę hipotezę. Zwiększenie rozmiaru cząstek przy danym stężeniu LAE sprzyjało tworzeniu się warstwy lepko-sprężystej na granicy faz woda-gaz.

Obecność drobnych cząstek (6–10 nm) w roztworze wpływa na jego lepkość, spowalnia odpływ cieczy z cienkich lamelarnych filmów pianowych oraz blokuje koalescencję i dyfuzję gazów. Zhydrofobizowane małe nanocząstki (6–10 nm) mogą również adsorbować na powierzchniach mikropęcherzyków powstających podczas procesu spieniania. Pęcherzyki takie, których powierzchnia międzyfazowa jest praktycznie w całości pokryta nanocząstkami, nie podlegają procesom koalescencji i dyfuzji gazów, pozostając w tym samym kształcie i wielkości praktycznie niezależnie od czasu życia piany. W rezultacie, wytworzone stabilne nano- i mikropęcherzyki są dla frakcji pianowej odpowiednikiem nano i mikrocząstek, hamujących wyciekanie cieczy w cienkiego filmu lamelarnego.

Podczas procesu spieniania do warstwy piany w procesie flotacji piany wprowadzane są duże cząstki mikrometryczne i agregaty (wcześniej wytrącone z roztworu w wyniku sedymentacji). Duże mikrometryczne pęcherzyki gazu pokryte mikrocząsteczkami krzemionki gromadzą się w lamelarniej warstwie filmu i na granicach Plateau, co prowadzi do praktycznie

całkowitego zahamowania odpływu cieczy wraz z jednoczesnym zahamowaniem koalescencji i dyfuzji gazowej.

Synergiczne oddziaływanie chitozanu i argininianu etylowo-lauroilowego z nanocząstkami krzemionki pozwala na uzyskanie stabilnej i odpornej mechanicznie piany przy stężeniach surfaktantu LAE wielokrotnie (kilkanaście razy) niższych od jego krytycznego stężenia micelnego (LAE CMC ok. 1 g/L [42,63,281]).

4.3.3.10 Wpływ obecności grup funkcyjnych (karboksylowych i siarczanowych) na powierzchni nanocząstek celulozy na procesy stabilność cienkich filmów pianowych i pian.

W pracy [H9] zbadałem wpływ właściwości powierzchniowych nanokryształów celulozy na stabilność pian wytwarzanych w roztworach argininianu etylowo-lauroilowego LAE [63]. Jako nanocząstek użyto hydrofilowych, ujemnie naładowanych nanokryształów celulozy, posiadających wbudowane kwasowe grupy powierzchniowe. Do badań przeznaczono nanocząstki z grupami karboksylowymi (cCNC) oraz siarczanowymi (sCNC) [42][63][72].

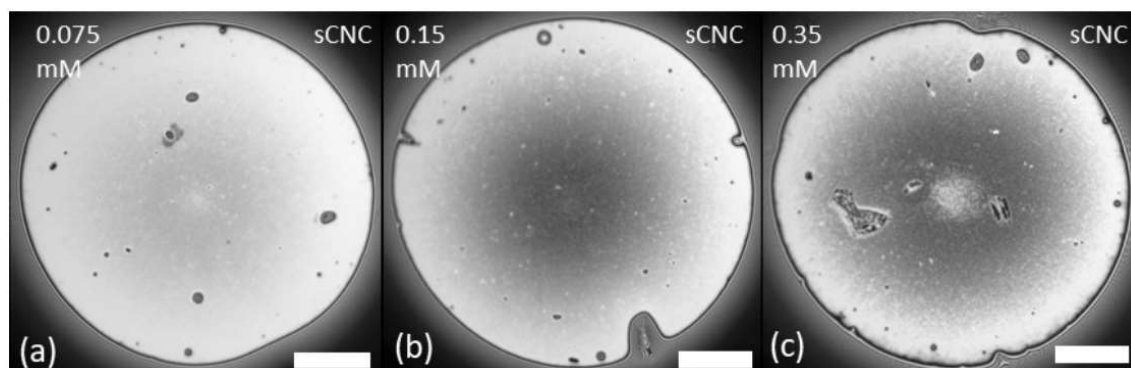
W tym układzie również konieczna jest ich hydrofobizacja, w celu umożliwienia im przyczepienia się do granicy faz powietrze/woda [290]. Częstki z grupami karboksylowymi posiadały w badanych zawiesinach LAE potencjał zeta rzędu minus 30mV (cCNC), podczas gdy te z grupami siarczanowymi minus 44-50mV (sCNC). Celem badań było określenie wpływu rodzaju grupy funkcyjnej na procesy adsorpcji oraz zdolności pianotwórcze i stabilność wytworzonych pian.

Rysunki 35 i 36 prezentują zdjęcia cienkich filmów pianowych wytworzonych na podstawie zawiesin LAE-CNC. Jak widać, struktura filmów silnie zależy zarówno od stężenia środka powierzchniowo czynnego LAE, jak i od rodzaju i zawartości nanokryształów CNC.

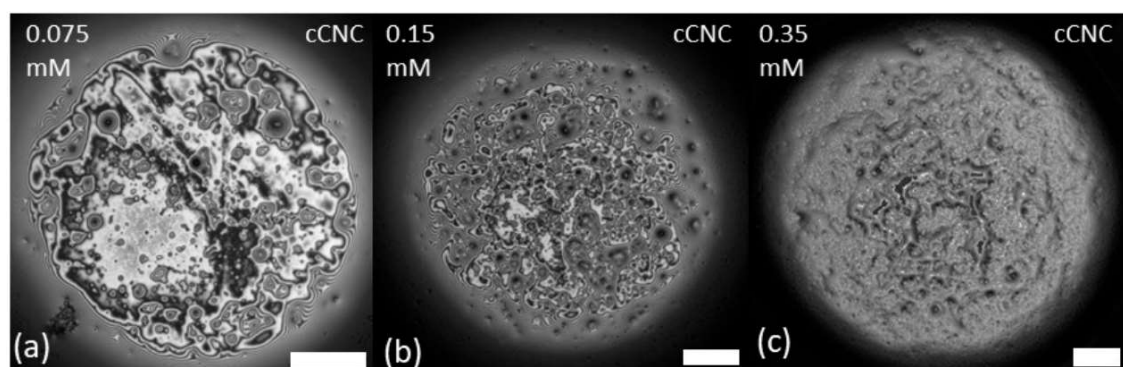
W przypadku nanokryształów sCNC wszystkie badane filmy pianowe (niezależnie od stężenia cząstek) były stabilne i względnie jednorodne (rys. 35). Na podstawie uzyskanych obrazów, można wnioskować, że większość nanokryształów znajduje się w objętości roztworu i tylko niektóre agregaty są widoczne na powierzchni międzyfazowej. Wyciekanie cieczy z filmu pianowego trwało aż do ciśnienia rozdzielającego w granicach 100Pa. Uzyskane wyniki dobrze korelowały z naszymi wcześniejszymi rezultatami otrzymanymi za pomocą metody badania cienkich filmów wytworzonych w roztworach sCNC za pomocą ruchomego pęcherzyka [42].

W przeciwieństwie do tego, jak pokazano na rys. 36, w filmach LAE-cCNC powierzchnia międzyfazowa cienkich filmów jest po prostu wypełniona w 100% agregatami nanocząstek dla wszystkich badanych stężeń środka powierzchniowo czynnego LAE. Wydaje się, że pokrycie powierzchni przez cCNC wzrasta wraz ze stężeniem środka powierzchniowo czynnego. Drenaż cieczy z filmu zachodził w obszarach, w których nie było agregatów, a pęknięcie cienkiego filmu poprzedzone było utworzeniem czarnego filmu Newtona (obszary o grubości około 10 nm), przy czym cienkie obszary wypierały zaadsorbowane cząstki. Taki efekt

sugeruje, że nadmiar środka powierzchniowo czynnego może konkurować o powierzchnię, destabilizując sieć wytworzoną przez nanocząstki cCNC.

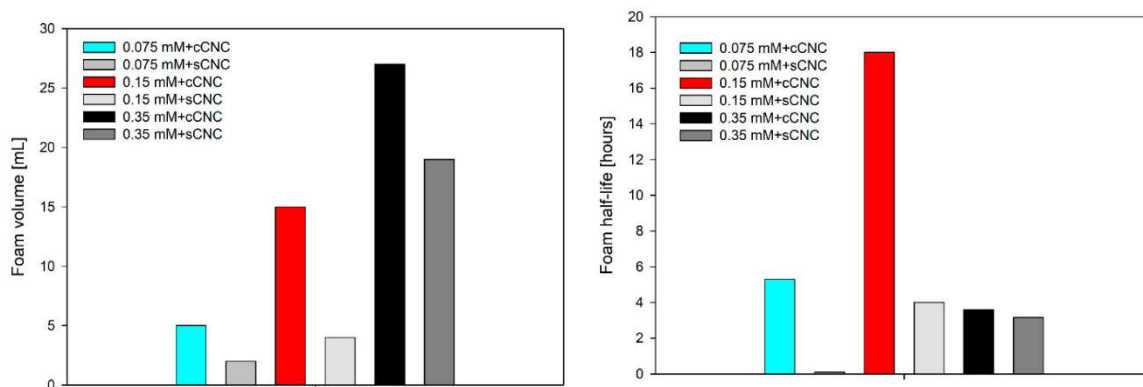


Rys. 35. Morfologia filmów LAE-sCNC po etapie ciśnienia 100 Pa na końcu drenażu. (a) sCNC-LAE 0.075 mM; (b) sCNC-LAE 0.15 mM; (c) sCNC-LAE 0.35 mM. Stężenie nanokryształów celulozy, 0.3% wag. Pasek skali wynosi 100 μm . [63].



Rys. 36. Morfologia filmów LAE-cCNC na końcu drenażu. (a) cCNC-LAE 0,075 mM; (b) cCNC-LAE 0.15 mM; (c) cCNC-LAE 0.35 mM. Stężenie nanokryształów celulozy, 0.3% wag. Pasek skali wynosi 100 μm . [63].

Rysunek 37 Przedstawia zdolność pianotwórczą badanych roztworów (po lewej) oraz stabilność wytworzonych pian (po prawej). Jak widać, spienialność zawiesin zawierających LAE i nanocząstki celulozowe jest zależna zarówno od stężenia surfaktanta, jak i od zawartości cząstek. Jednakże w przypadku cząstek z grupami karboksylowymi, wielkość wytworzonej piany jest prawie dwukrotnie większa, niż w układach z grupami siarczanowymi. Dla obu układów (sCNC i cCNC) wydaje się, że istnieje optymalne stężenie surfaktanta anionowego 0.15mM LAE, przy którym otrzymujemy najbardziej stabilne piany. Uzyskane wyniki różnią się od uzyskanych metodą cienkiego filmu pianowego (gdzie najstabilniejsze filmy obserwowano w najwyższym stężeniu 0.35mM LAE dla cząstek z grupami karboksylowymi cCNC, Wyjaśnienie tego zjawiska z jednej strony należy szukać w różnicach warunków eksperymentalnych. Pomiary parametrów cienkiego filmu pianowego prowadzi się w warunkach quasi-równowagowych, a proces wytwarzania pian metodą podwójnej strzykawki to warunki dynamiczne i quasi-technologiczne. W takich warunkach tylko najlepsza piana ma szansę na długi czas trwania.



Rys. 37. Początkowa objętość piany uzyskana z 15 mL LAE-cCNC lub sCNC rozproszonego za pomocą podwójnej strzykawki (po lewej). Okres półtrwania pian powstałych w zawiesinach CNC-LAE metodą podwójnej strzykawki (po prawej) [63].

Uzyskiwane wyniki były najprawdopodobniej związane z różną uzyskiwaną hydrofobowością cząstek pod wpływem działania surfaktanta kationowego LAE. Cząstki cCNC pod wpływem LAE uzyskiwały najprawdopodobniej większą hydrofobowość powierzchniową i dzięki temu łatwiej agregowały i jako duże agregaty lepiej stabilizowały cienki film pianowy i wytworzoną pianę.

W pracy wykazano, że układy zawierające związek powierzchniowo aktywny argininian etyloowo-lauroilowy (LAE) i nanokryształy celulozy (CNC) tworzą kompleksy o zwiększonej aktywności powierzchniowej w porównaniu z czystymi środkami powierzchniowo czynnymi. Mieszaniny LAE-CNC wykazują podwyższone właściwości pienienia. Zbadano łącznie trzy stężenia środka powierzchniowo czynnego i odpowiadające im mieszaniny LAE z siarczanowanymi (sCNC) i karboksylowanymi (cCNC) nanokryształami celulozy. Zawiesiny sCNC i cCNC z LAE tworzyły cienkie filmy o stabilności wzrastającej wraz ze stężeniem środka powierzchniowo czynnego i o złożonych właściwościach reologicznych.

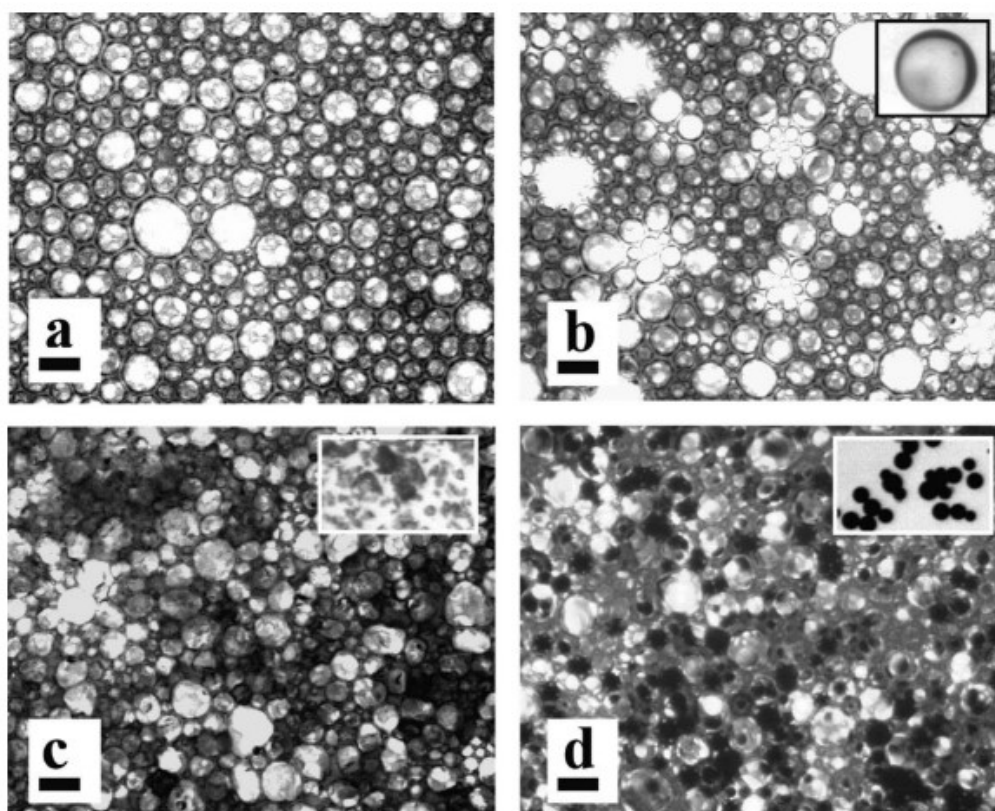
W obecności LAE obserwowano agregację CNC. Podczas gdy agregaty sCNC były preferencyjnie obecne w objętości filmu z niewielką frakcją na powierzchni, agregaty cCNC, ze względu na ich wyższą hydrofobowość, były preferencyjnie zlokalizowane na powierzchni międzyfazowej, tworząc zwarte warstwy.

Dodanie CNC do LAE miało kluczowe znaczenie dla tworzenia się piany, a stabilność piany była jakościowo zgodna z czasem życia cienkich warstw. Objętość piany zwiększała się wraz ze stężeniem LAE. Jednakże istniało optymalne stężenie środka powierzchniowo czynnego, aby uzyskać stabilną pianę. W szczególności bardzo odporną pianę uzyskano z zawiesin cCNC, które tworzyły powierzchnie międzyfazowe o złożonej strukturze. Z drugiej strony wykazano, że przy wysokich stężeniach LAE agregaty CNC mogą wykazywać właściwości przeciwpienne.

4.3.3.11 Wpływ wielkości cząstek na właściwości reologiczne pian

W pracy [H10] zbadalem wpływ dodatku mikrocząstek o rozmiarach od 20 do 133 μm na stabilność i elastyczność uzyskiwanej frakcji pianowej [73]. Do badania właściwości lepko-sprężystych pian wykorzystałem stabilną pianę (krem do golenia) oraz cząstki stałe o różnej średniej średnicy D i gęstości ρ : kulki szklane (D : 27, 41, 59, 76, 85, 120, 133 μm , $\rho=2.46$), kulki węglowe (D 18 μm , $\rho=1.95$) oraz cząstki (płytki) talku (średnia wielkość D 10 μm , $\rho=2.8$).

Krem Gillette dotowano w/w cząstkami, które do frakcji pianowej wprowadzano za pomocą mechanicznej homogenizacji. Obserwacje wideomikroskopowe dowodzą, że drenaż, koalescencja i dyfuzja gazowa są wstrzymane nawet na kilka godzin obecnością cząstek. Ponadto, jak widać na rys. 38, cząstki są równomiernie rozproszone w całej frakcji piany. Inspekcja przy większym powiększeniu ujawnia, że małe cząstki mają tendencję do gromadzenia się w obszarach, w których znajduje się większość cieczy: na połączeniach między warstwami – w cienkim filmie pianowym oraz w rejonach Plateau borders. Rzeczywiście, można spodziewać się, że będzie to najbardziej korzystna energetycznie konfiguracja, ponieważ minimalizuje niezbędną deformację powierzchni międzyfazowej konieczną do przyłączenia cząstki.

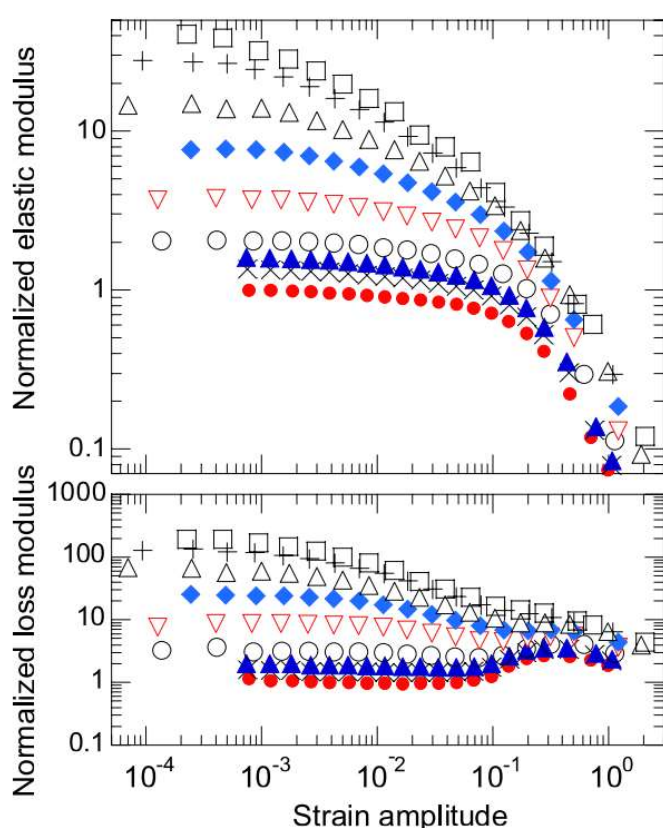


Rys. 38. Zdjęcia z mikroskopu optycznego powierzchni pian stabilizowanych mikrocząstkami 20 min po wytworzeniu: (a) bez cząstek i z cząstkami, (b) naładowanie 16:9%, kuliste cząstki szklane ($D=120\mu\text{m}$), (c) 6:7% talku i (d) 3:9% węgla. Każdy rodzaj cząstek stałych jest pokazany we wkładkach w takiej samej skali jak na głównych fotografiach. Pasek skali odpowiada 50 μm [73].

Rysunek 39 przedstawia moduł zmiany moduły sprężystości i modułu strat w funkcji amplitudy odkształcenia dla frakcji pianowych stabilizowanych szklanymi kulistymi mikrocząstkami o rozmiarach rzędu $41\mu\text{m}$. W zastosowanym systemie liniowym wyniki są niezależne od szerokości szczeliny i spójne dla geometrii stożek-płytki i płyta-płytki. Dane eksperymentalne (moduły elastyczności i strat) były normalizowane względem wyników uzyskiwanych dla badanego kremu Gillette bez dodatku cząstek.

W przypadku pian dotowanych mikrocząstkami w niskich amplitudach odkształcenia obserwujemy reżim liniowy i głównie zachowanie sprężyste. Wraz ze wzrostem stężenia cząstek obserwujemy gwałtowny wzrost modułu elastyczności. Rośnie również moduł strat. Identyczne zależności uzyskano dla wszystkich innych rozmiarów i rodzajów cząstek. Podobny wpływ zawartości cząstek na właściwości reologiczne układów zdyspergowanych zaobserwowano wcześniej w emulsjach [291,292], wypełnionych elastomerach [293,294], żelach polimerowych [295] lub lepkosprężystych matrycach asfaltenowych [295].

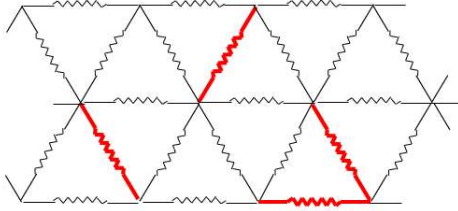
Wraz ze wzrostem amplitudy odkształcenia moduł sprężystości maleje i ostatecznie staje się mniejszy niż moduł strat. Punkt przecięcia krzywych opisujących zmiany sprężystości i strat jest progiem plastyczności dla danej frakcji pianowej, która przed osiągnięciem tego punktu zachowuje się jak ciało stałe, a po jego przekroczeniu jest już cieczą. Przy czym granica plastyczności również zmienia się (zwiększa się) wraz ze wzrostem stopnia naładowania piany cząstkami stałymi.



Rys. 39. Ewolucja znormalizowanego modułu sprężystości i strat przy zastosowanej amplitudzie odkształcenia dla pianek obciążonych kulkami szklanymi ($D \leq 41\mu\text{m}$) o rosnących ułamkach objętościowych zawartości frakcji cząstek stałych: 0%, 7.9%, 11.6%, 16.7%, 24.0%, 28.9%, 31.3%, 35.2% i 39.8%. Wszystkie pomiary wykonywane są w geometrii stożek-płytki [73].

Założyłem, że pianę w przybliżeniu można traktować jako sieć sprężyn o różnej sile [296], zależnej od tego, czy film pianowy jest oparty o nanocząstki, czy też jest nanocząstek pozbawiony (rys. 40). Modelowałem udział cząstek w pianie, dodając lub odejmując ilość

silnych oddziaływań sprężystych w układzie. Oparłem swoje rozważania na modelu oddziaływań sprężystych opracowanym przez Garboczi i Thorpe [297] dla ośrodków superelastycznych.



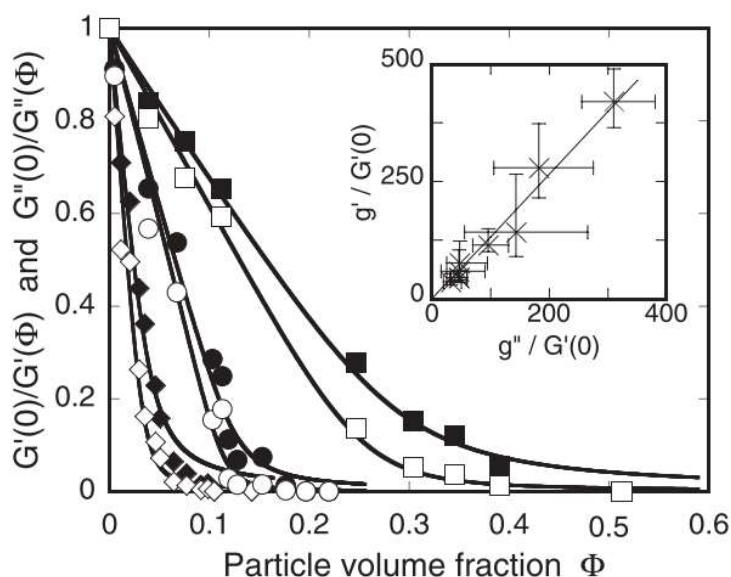
Rys. 40. Schemat „sprężystej” struktury pian stabilizowanej cząstkami. Silne oddziaływania sprężyste opisują mostki wodne (cienkie filmy pianowe) łączące bezpośrednio dwie cząstki stałe, słabe oddziaływania sprężyste to zwykłe cienkie filmy pianowe nie zakotwiczone o cząstki stałe.

Fraction Φ of **strong** bonds ————
 Fraction $1 - \Phi$ of weak bonds ————

Model pozwala na przewidywanie efektywnego modułu ścinania słabej sieci sprężystej zawierającej w sobie ułamek wiązań sztywnych. Zastosowałem ten model do oddziaływań w pianach, używając do rozważań moduł elastyczności uzyskany w wyniku badań eksperymentalnych. Założyłem, że moduł złożony elastyczności sieci sprężystej można opisać jako: $G^*(\Phi) \equiv G'(\Phi) + iG''(\Phi)$ (gdzie G^* to moduł złożony, Φ a G' i G'' to moduły sprężystości i strat). Równanie to można rozpisać, przy zastosowaniu znanych nam parametrów układu, do formy:

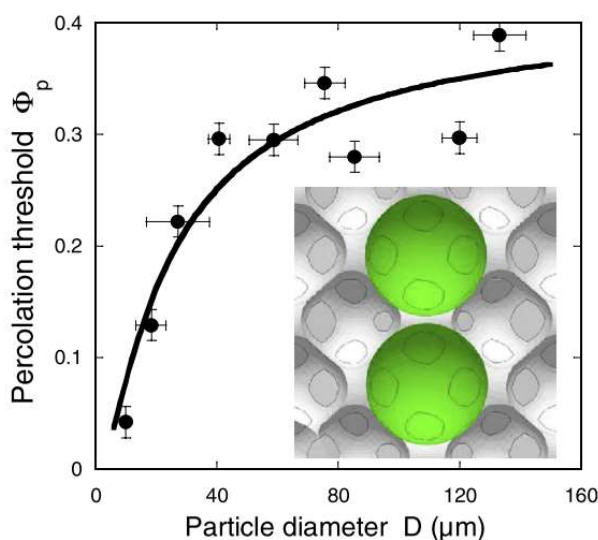
$$\frac{G^*(\Phi) - g^*}{G^*(\Phi)(1/\Phi_p - 1) + g^*} \Phi + \frac{G^*(\Phi) - G^*(0)}{G^*(\Phi)(1/\Phi_p - 1) + G^*(0)} (1 - \Phi) = 0 \quad (1)$$

gdzie: $g^* \equiv g' + ig''$ a, g^* to moduł złożony związany z silnymi oddziaływaniami sprężystymi, a g' ma wartość rzędu standardowej siły sprężystej w sieci podzielonej przez odległość między sąsiednimi komórkami sieci [298].



Rys. 41. Odwrotność znormalizowanych modułów liniowych sprężystości (wypełnione symbole) i strat (symbole puste) wykreślonych jako funkcja frakcji objętościowej cząstek, dla talku (romby), węgla (okręgi) i szkła z $D = 59 \mu\text{m}$ (kwadraty). Dla każdego rodzaju cząstek dwie ciągłe linie odpowiadają dopasowaniu do równania 1. Wstawka pokazuje g' jako funkcję g'' . Linia przedstawia regresję liniową [73].

Rozwiązaliśmy równanie numerycznie, przy założeniu, że dla każdego badanego rozmiaru badanych cząstek stałych istnieje jeden, charakterystyczny próg nasycenia sieci przez silne oddziaływania sprężyste. Przy założeniu, że $G^*_{(0)}$ dla sieci pozbawionej silnych oddziaływań jest dane eksperymentalne, a $G^*_{(\Phi)}$ można przewidzieć jako funkcję opisywaną przez udział cząstek w pianie Φ oraz ich wpływ na moduły elastyczności (g') i strat (g'') układu. Dla każdego rodzaju i wielkości cząstek dopasowano rozwiązanie równania do zbioru zmierzonych $G^*_{(\Phi)}$ i osiągnięto poziom ufności dopasowania 99%. Rysunek 41 przedstawia porównanie wyników oraz dopasowani teoretycznych dla cząstek talku, węgla i szkła. Jak widać, dla każdego rodzaju i rozmiaru cząstek można wyznaczyć maksymalne możliwe naładowanie frakcji pianowej mikrocząstkami.



Rys. 42. Próg perkolacji sztywności w funkcji średnicy cząstek dla wszystkich badanych cząstek. Linia ciągła przedstawia dopasowanie do danych. Wstawka przedstawia symulowany mostek kapilarny (w środku zdjęcia) pomiędzy dwiema kulistymi cząstkami w mokrej pianie o udziale objętościowym 90% gazu [73].

Rysunek 42 przedstawia zmiany stopnia nasycenia frakcji piany cząstkami w zależności od badanych rozmiarów cząstek. Jak widać, próg perkolacji wydedukowany na bazie teorii

ośrodka sprężystego oraz wyników eksperymentalnych rośnie wraz z rozmiarem cząstek. Symulacja, wykonana za pomocą pakietu Surface Evolver, pokazuje jak dwie cząstki stałe umieszczone wewnątrz frakcji ciekłej piany oddziałują ze sobą za pomocą mostków kapilarnych dzięki czemu właściwości piany zaczynają przypominać supersprężyste mokre materiały ziarniste [299] (cząstki są zakotwiczone w Plateau borders sieci pianowej, a ciśnienie cieczy jest ustalane przez otaczające je mikrostruktury piany).

W pracy zbadałem lepko-sprężyste zachowanie ciekłej piany (Gillette) stabilizowanej stałymi cząstkami niekoloidalnymi. Wykazałem, że dodanie niewielkiej ilości mikrocząstek zwiększa moduły sprężystości i strat o więcej niż 1 rząd wielkości, niezależnie od rodzaju cząstek (szkło, węgiel czy talk). Wykazałem również, piany stabilizowane cząstkami posiadają próg plastyczności, czyli pod wpływem odpowiedniego naprężenia przestają zachowywać się jak ciała stałe, a zaczynają płynąć jak ciecze..

Wykazano, że zmiany lepko-sprężyste piany naładowanej cząstkami można opisać za pomocą modelu matematycznego opisującego układ sprężysty oparty o słabe i silne oddziaływania sprężyste. Słabymi w matrycy pianowej są zwykle cienkie lamelarne filmy pianowe, a silnymi kapilarne mostki wodne pomiędzy sąsiadującymi cząstkami stałymi. Udowodniono, że można wyliczyć teoretycznie (lub wyznaczyć praktycznie) granicę naładowania piany danym rodzajem cząstek (cząstkami o tym samym kształcie i o tej samej średnicy). Wyniki teoretyczne (modelowe) w pełni pokryły się z uzyskanymi danymi eksperymentalnymi. Wykazano, że maksymalne wartości stężeń zależą od wielkości cząstek (zwiększają się wraz z wielkością cząstek). Stwierdzono również, że piana z zapełnioną cząstkami zachowuje się jak materiał supersprężysty, o dużo większej stabilności niż analogiczna piana pozbawiona cząstek.

4.3.4 Podsumowanie

Zastosowanie szeregu komplementarnych technik badawczych, umożliwiających badanie procesów zachodzących zarówno w skali nano (procesy adsorpcji, tworzenie Dynamicznej Warstwy Adsorpcyjnej, zmiany napięcia powierzchniowego i dylatacyjnej elastyczności powierzchniowej), jak i makro (właściwości mechaniczne, reologiczne i fizykochemiczne cienkiego filmu pianowego oraz piany) pozwoliło na uzyskanie wyników, stanowiących nowy i oryginalny wkład do naukowego opisu procesów zachodzących w czasie wypieniania oraz starzenia się pian generowanych na bazie mieszanin wieloskładnikowych, zawierających biosurfaktanty, biopolimery i nano- i mikro-cząstki stałe.

4.3.4.1. Główne osiągnięcia

Głównymi osiągnięciami będącymi efektem zaprezentowanych prac było:

- *opisanie różnic w procesach pianotwórczych pomiędzy klasycznymi surfaktantami, a biosurfaktantami na przykładzie BSA. Udowodnienie, że procesy wytwarzania i starzenia się piany przebiegają skrajnie różnie i prowadzą do układów pianowych o różnych właściwościach. Wykazanie, że w układzie na bazie biosurfaktanta tworzone są o wiele grubsze filmy pianowe niż w pianach na bazie surfaktantów syntetycznych. Ponadto w filmie pianowych wytworzonym w pianach biosurfaktantowych może dochodzić do*

praktycznie pełnego zahamowania procesów wyciekania cieczy i koalescencji, co prowadzi do wytworzenia stabilnych, ale mało elastycznych układów pianowych.

- *udowodnienie, że saponina zachowuje się w roztworach jak anionowy związek powierzchniowo czynny, gdzie aktywność powierzchniowa i właściwości pianotwórcze zależą wprost od stężenia roztworu.*
- *wykazanie, że możliwe jest modulowanie właściwości biosurfaktantu saponiny za pomocą polisacharydowych dodatków, jakich jak chitozan i pektyna. Prowadziło to do otrzymania mieszanin o większej lepkości, co wpływało na zmniejszenie wytwarzanych komórek pianowych oraz spowalniało tempo wyciekania cieczy. Dzięki temu możliwe było otrzymywanie stabilnych filmów pianowych dla stężeń saponiny wielokrotnie niższych od jej krytycznego stężenia micelizacji saponiny. Przeprowadzono to wykorzystując związki biologicznie aktywne, co jednocześnie pozwoliło uzyskać piany o właściwościach leczniczych.*
- *bezsprzecznym wykazaniu za pomocą badań z wykorzystaniem spektroskopii nieliniowej SFG, że chitozan, związek naturalnie pozbawiony jakiegokolwiek aktywności powierzchniowej, jest wiązany w trwale i powierzchniowo aktywne układy z saponiną, czego dowodem jest obecność chitozanu w warstwie adsorpcyjnej.*
- *wykazanie, że możliwe jest uzyskanie pian interaktywnych, oddziałujących na zmiany pH i oświetlenia, na bazie związków spiropiranu. Dzięki temu można będzie w przyszłości wpływać nie tylko na pianotwórczość roztworu oraz stabilność pian, ale również na czas jej życia.*
- *udowodnienie na przykładzie hydrofilowych i ujemnie naładowanych powierzchniowo nanocząstek krzemionki i celulozy, że możliwe jest w roztworze doprowadzenie do neutralizacji ich ładunku i hydrofobizacji pod wpływem odpowiednio dobranych odczynników (surfaktanta LAE i polikationu chitozanu). Dzięki temu możliwe jest wprowadzenie takich cząstek po hydrofobizacji do filmu pianowego i do piany.*
- *wykazanie, że właściwości reologiczne pian stabilizowanych mikrocząstkami (moduły elastyczności i strat oraz próg plastyczności) zależą bezpośrednio od wielkości cząstek oraz od ich stężenia we frakcji pianowej. Wykazanie, że w/w piany posiadają próg plastyczności, czego konsekwencją jest to, że przy małych naprężeniach zachowują się jak ciała stałe, a przy dużych płyną jak ciecze. Dzięki temu jest możliwe zastosowanie takich układów w niedalekiej przyszłości np. jako mediów czyszczących w skomplikowanych i brudnych instalacjach przemysłowych.*

Bibliografia

1. Exerowa D., Kruglyakov P.M. *Foam and Foam Films*; Elsevier: Amsterdam, 1998;
2. Weaire, D.; Cox, S.J.; Brakke, K. *Liquid Foams*; Colombo, P., Scheffler, M., Eds.; Cellular Ceramics Wiley: Weinheim, 2005; ISBN 3527313206.
3. Weaire D., H.S. *The Physics of Foams*; Clarendon Press: Oxford, 1999;
4. *Foam Films and Foams: Fundamentals and Applications*; Dotchi Exerowa, Gerogi Gochev, Dimo Platikanov, Libero Ligierri, R.M., Ed.; CRC Press, 2018; ISBN 9781466587724.
5. Levich, V.G. *Physicochemical Hydrodynamics*; Prentice-Hall, 1962;
6. Roland Clift, John R. Grace, M.E.W. *Bubbles, Drops and Particles*; Dover Publications, Inc.: Mineolta, New York, 1978;

7. Ulaganathan, V.; Krzan, M.; Lotfi, M.; Dukhin, S.S.S.; Kovalchuk, V.I.I.; Javadi, A.; Gunes, D.Z.Z.; Gehin-Delval, C.; Malysa, K.; Miller, R. Influence of β -Lactoglobulin and Its Surfactant Mixtures on Velocity of the Rising Bubbles. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2014**, *460*, 361–368, doi:10.1016/j.colsurfa.2014.04.041.
8. Dukhin, S.S.; Miller, R.; Loglio, G. Physico-Chemical Hydrodynamics of Rising Bubble. *Stud. Interface Sci.* **1998**, *6*, 367–432, doi:10.1016/S1383-7303(98)80025-2.
9. Dukhin, S.S.; Kovalchuk, V.I.; Gochev, G.G.; Lotfi, M.; Krzan, M.; Malysa, K.; Miller, R. Dynamics of Rear Stagnant Cap Formation at the Surface of Spherical Bubbles Rising in Surfactant Solutions at Large Reynolds Numbers under Conditions of Small Marangoni Number and Slow Sorption Kinetics. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2015**, *222*, 260–274, doi:10.1016/j.cis.2014.10.002.
10. Robards, A.W. *Foams: Physics, Chemistry and Structure*; 1989; ISBN 9781447138099.
11. Krzan, M.; Chattopadhyay, P.; Orvalho, S.; Zednikova, M. Effects of N-Alkanol Adsorption on Bubble Acceleration and Local Velocities in Solutions of the Homologous Series from Ethanol to N-Decanol. **2023**, *16*, 2125, doi:https://doi.org/10.3390/ma16052125.
12. Dabestani, M.; Yeganehzad, S.; Krzan, M.; Miller, R. Characterisation of Egg White Adsorption Layers under Equilibrium and Dynamic Conditions. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2019**, *568*, 29–35, doi:10.1016/j.colsurfa.2019.01.066.
13. Krzan, M.; Małysa, K. Influence of Solution PH and Electrolyte Presence on Bubble Velocity in Anionic Surfactant Solutions. *Physicochem. Probl. Miner. Process.* **2009**, *43*, 43–58.
14. Jarek, E.; Warszynski, P.; Krzan, M. Influence of Different Electrolytes on Bubble Motion in Ionic Surfactants Solutions. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2016**, *505*, 171–178, doi:10.1016/j.colsurfa.2016.03.071.
15. Strelenny, L.S.; Gulyaeva, N.L. Rheology of Foams. *Colloid J. USSR* **1988**, *50*, 150–153, doi:10.1016/b978-0-12-803581-8.03045-9.
16. Cohen-Addad, S.; Höhler, R. Rheology of Foams and Highly Concentrated Emulsions. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2014**, *19*, 536–548, doi:10.1016/j.cocis.2014.11.003.
17. Weaire, D. The Rheology of Foam. **2008**, *13*, 171–176, doi:10.1016/j.cocis.2007.11.004.
18. Krzan, M. Rheology of the Wet Surfactant Foams and Biofoams - a Review. *Trans. Tech. Tech. Czas.* **2013**, *2013*, 10–27, doi:10.4467/2353737XCT.14.035.2618.
19. Drenckhan, W.; Hutzler, S.; Weaire, D. Foam Physics: The Simplest Example of Soft Condensed Matter. *AIP Conf. Proc.* **2005**, *748*, 22–28, doi:10.1063/1.1896472.
20. Hilgenfeldt, S.; Arif, S.; Tsai, J.C. Foam: A Multiphase System with Many Facets. *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **2008**, *366*, 2145–2159, doi:10.1098/rsta.2008.0004.
21. Lamolinairie, J.; Dollet, B.; Bridot, J.; Bauduin, P.; Diat, O.; Chiappisi, L. Foam Aging under Free Drainage Analysed Using Associated Operando Techniques. **2022**.
22. Pugh, R.J. *Bubble and Foam Chemistry*; 2016; ISBN 9781107090576.
23. Briceño-Ahumada, Z.; Drenckhan, W.; Langevin, D. Coalescence in Draining Foams Made of Very Small Bubbles. *Phys. Rev. Lett.* **2016**, *116*, 1–5, doi:10.1103/PhysRevLett.116.128302.
24. Monin, D.; Espert, A.; Colin, A. New Analysis of Foam Coalescence: From Isolated Films to Three-Dimensional Foams. *Langmuir* **2000**, *16*, 3873–3883, doi:10.1021/la981733o.
25. Langevin, D. Coalescence in Foams and Emulsions: Similarities and Differences. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2019**, *44*, 23–31, doi:10.1016/j.cocis.2019.09.001.

26. Maestro, A.; Rio, E.; Drenckhan, W.; Langevin, D.; Salonen, A. Foams Stabilised by Mixtures of Nanoparticles and Oppositely Charged Surfactants: Relationship between Bubble Shrinkage and Foam Coarsening. *Soft Matter* **2014**, *10*, 6975–6983, doi:10.1039/C4SM00047A.
27. Golemanov, K.; Denkov, N.D.; Tcholakova, N.D.; Vethamuthu, M.; Lips, A. Surfactant Mixtures for Control of Bubble Surface Mobility in Foam Studies. *Langmuir* **2008**, *24*, 9956–9961, doi:10.1021/la8015386.
28. Saint-Jalmes, A.; Trégouët, C. Foam Coarsening under a Steady Shear: Interplay between Bubble Rearrangement and Film Thinning Dynamics. *Soft Matter* **2023**, doi:10.1039/d2sm01618d.
29. Braunschweig, B., WWU Munster, G. unpublished data / personal communication *Figure - Foams*;
30. Stevenson, P. *Foam Engineering: Fundamentals and Applications*; 2012; ISBN 9780470660805.
31. Rybak, O. Some Aspects of the Formation of Emulsions and Foams in Food Industry. *Food Technol. Ukr. J. Food Sci.* **2013**, *1*, 41–49.
32. Chen, Y.X.; Klima, K.M.; Brouwers, H.J.H.; Yu, Q. Effect of Silica Aerogel on Thermal Insulation and Acoustic Absorption of Geopolymer Foam Composites: The Role of Aerogel Particle Size. *Compos. Part B Eng.* **2022**, *242*, 110048, doi:10.1016/j.compositesb.2022.110048.
33. Arzhavitina, A.; Steckel, H. Foams for Pharmaceutical and Cosmetic Application. *Int. J. Pharm.* **2010**, *394*, 1–17, doi:10.1016/j.ijpharm.2010.04.028.
34. Parsa, M.; Trybala, A.; Malik, D.J.; Starov, V. Foam in Pharmaceutical and Medical Applications. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2019**, *44*, 153–167, doi:10.1016/j.cocis.2019.10.007.
35. Schilling, K.; Zessner, M. Foam in the Aquatic Environment. *Water Res.* **2011**, *45*, 4355–4366, doi:10.1016/j.watres.2011.06.004.
36. Rujirawanich, V.; Chavadej, S.; O'Haver, J.H.; Rujiravanit, R. Removal of Trace Cd²⁺ Using Continuous Multistage Ion Foam Fractionation: Part I—The Effect of Feed SDS/Cd Molar Ratio. *J. Hazard. Mater.* **2010**, *182*, 812–819, doi:10.1016/j.jhazmat.2010.06.111.
37. Zhang, L.; Somasundaran, P.; Ososkov, V.; Chou, C.C. Flotation of Hydrophobic Contaminants from Soil. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2001**, *177*, 235–246, doi:10.1016/S0927-7757(00)00681-6.
38. Ralston, J.; Fornasiero, D.; Hayes, R. Bubble-Particle Attachment and Detachment in Flotation. *Int. J. Miner. Process.* **1999**, *56*, 133–164, doi:10.1016/S0301-7516(98)00046-5.
39. Hu, Y.; Jiang, H.; Wang, D. Electrokinetic Behavior and Flotation of Kaolinite in CTAB Solution. *Miner. Eng.* **2003**, *16*, 1221–1223, doi:10.1016/j.mineng.2003.07.012.
40. Pugh, R.J. Foaming, Foam Films, Antifoaming and Defoaming. *Adv. Colloid Interface Sci.* **1996**, *64*, 67–142, doi:10.1016/0001-8686(95)00280-4.
41. Krzan, M.; Jarek, E.; Petkova, H.; Santini, E.; Szyk-Warszynska, L.; Ravera, F.; Liggieri, L.; Mileva, E.; Warszynski, P. Hydrophobisation of Silica Nanoparticles Using Lauroyl Ethyl Arginate and Chitosan Mixtures to Induce the Foaming Process. *Polymers (Basel)*. **2022**, *14*, 4076, doi:10.3390/polym14194076.
42. Czakaj, A.; Kannan, A.; Wisniewska, A.; Grzes, G.; Krzan, M.; Warszynski, P.; Fuller, G.G. Viscoelastic Interfaces Comprising of Cellulose Nanocrystals and Lauroyl Ethyl Arginate for Enhanced Foam Stability. *Soft Matter* **2020**, *16*, 3981–3990, doi:10.1039/c9sm02392e.
43. Schnurbus, M.; Kabat, M.; Jarek, E.; Krzan, M.; Warszynski, P.; Braunschweig, B.

- Spiropyran Sulfonates for Photo- and PH-Responsive Air–Water Interfaces and Aqueous Foam. *Langmuir* **2020**, *36*, 6871–6879, doi:10.1021/acs.langmuir.9b03387.
44. Cooper, A.; Kennedy, M.W. Biofoams and Natural Protein Surfactants. *Biophys. Chem.* **2010**, *151*, 96–104, doi:10.1016/j.bpc.2010.06.006.
 45. Cooper, A.; Kennedy, M.W.; Fleming, R.I.; Wilson, E.H.; Videler, H.; Wokosin, D.L.; Su, T.J.; Green, R.J.; Lu, J.R. Adsorption of Frog Foam Nest Proteins at the Air–Water Interface. *Biophys. J.* **2005**, *88*, 2114–2125, doi:10.1529/biophysj.104.046268.
 46. Mackenzie, C.D.; Smith, B.O.; Meister, A.; Blume, A.; Zhao, X.; Lu, J.R.; Kennedy, M.W.; Cooper, A. Ranaspumin-2: Structure and Function of a Surfactant Protein from the Foam Nests of a Tropical Frog. *Biophys. J.* **2009**, *96*, 4984–4992, doi:10.1016/j.bpj.2009.03.044.
 47. Cooper, A.; Vance, S.J.; Smith, B.O.; Kennedy, M.W. Frog Foams and Natural Protein Surfactants. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2017**, *534*, 120–129, doi:10.1016/j.colsurfa.2017.01.049.
 48. Murray, B.S.; Durga, K.; Yusoff, A.; Stoyanov, S.D. Stabilization of Foams and Emulsions by Mixtures of Surface Active Food-Grade Particles and Proteins. *Food Hydrocoll.* **2011**, *25*, 627–638, doi:10.1016/j.foodhyd.2010.07.025.
 49. Liszka-Skoczylas, M.; Ptaszek, A.; Zmudziński, D. The Effect of Hydrocolloids on Producing Stable Foams Based on the Whey Protein Concentrate (WPC). *J. Food Eng.* **2014**, *129*, 1–11, doi:10.1016/j.jfoodeng.2014.01.002.
 50. Krzan, M.; Caps, H.; Vandewalle, N. High Stability of the Bovine Serum Albumine Foams Evidenced in Hele-Shaw Cell. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2013**, *438*, 112–118, doi:10.1016/j.colsurfa.2013.01.012.
 51. Wierenga, P.A.; Gruppen, H. New Views on Foams from Protein Solutions. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2010**, *15*, 365–373, doi:10.1016/j.cocis.2010.05.017.
 52. Zou, Y.; Wan, Z.; Guo, J.; Wang, J.; Yin, S.; Yang, X. Modulation of the Surface Properties of Protein Particles by a Surfactant for Stabilizing Foams. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 66018–66026, doi:10.1039/C6RA12569G.
 53. Martínez, K.D.; Pilosof, A.M.R. Rheology and Thermal Transitions of Enzymatically Modified Soy Protein and Polysaccharides Mixtures, of Potential Use as Foaming Agent Determined by Response Surface Methodology. *Food Biosci.* **2013**, *3*, 19–28, doi:10.1016/j.fbio.2013.04.008.
 54. Rodríguez Patino, J.M.; Dolores Naranjo Delgado, M.; Linares Fernández, J. Stability and Mechanical Strength of Aqueous Foams Containing Food Proteins. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **1995**, *99*, 65–78, doi:10.1016/0927-7757(95)03129-2.
 55. McClements, D.J.; Gumus, C.E. Natural Emulsifiers — Biosurfactants, Phospholipids, Biopolymers, and Colloidal Particles: Molecular and Physicochemical Basis of Functional Performance. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2016**, *234*, 3–26, doi:10.1016/j.cis.2016.03.002.
 56. Rahman, K.S.M.; Gakpe, E. Production, Characterization and Applications of Biosurfactants-Review. *Biotechnology* **2008**, *7*, 360–370.
 57. Mouafi, F.E.; Abo Elsoud, M.M.; Moharam, M.E. Optimization of Biosurfactant Production by *Bacillus Brevis* Using Response Surface Methodology. *Biotechnol. Reports* **2016**, *9*, 31–37, doi:10.1016/j.btre.2015.12.003.
 58. Khan, M.B.; Sasmal, C. A Detailed and Systematic Study on Rheological and Physicochemical Properties of Rhamnolipid Biosurfactant Solutions. *JCIS Open* **2022**, *8*, 100067, doi:10.1016/j.jciso.2022.100067.
 59. Guez, J.S.; Vassaux, A.; Larroche, C.; Jacques, P.; Coutte, F. New Continuous Process for the Production of Lipopeptide Biosurfactants in Foam Overflowing Bioreactor.

- Front. Bioeng. Biotechnol.* **2021**, *9*, doi:10.3389/fbioe.2021.678469.
60. Luna, J.M.; Rufino, R.D.; Jara, A.M.A.T.; Brasileiro, P.P.F.; Sarubbo, L.A. Environmental Applications of the Biosurfactant Produced by *Candida Sphaerica* Cultivated in Low-Cost Substrates. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2015**, *480*, 413–418, doi:10.1016/j.colsurfa.2014.12.014.
 61. Varvaresou, A.; Iakovou, K. Biosurfactants in Cosmetics and Biopharmaceuticals. *Lett. Appl. Microbiol.* **2015**, *61*, 214–223, doi:10.1111/lam.12440.
 62. Cauvain S P *Breadmaking: Improving Quality*; Elsevier, 2012;
 63. Czakaj, A.; Chatzigiannakis, E.; Vermant, J.; Krzan, M.; Warszyński, P. The Influence of the Surface Chemistry of Cellulose Nanocrystals on Ethyl Lauroyl Arginate Foam Stability Agnieszka. *Polymenrs* **2022**, *14*, 5402, doi:https://doi.org/10.3390/polym14245402.
 64. A.V. Nguyen, H.J.S. *Colloidal Science of Flotation*; CRC Press: Boca Raton, 2003; ISBN 9780429175930.
 65. Binks, B.P. Particles as Surfactant - Similarities and Differences. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2002**, *7*, 21–41.
 66. Fameau, A.L.; Salonen, A. Effect of Particles and Aggregated Structures on the Foam Stability and Aging. *Comptes Rendus Phys.* **2014**, *15*, 748–760, doi:10.1016/j.crhy.2014.09.009.
 67. Zhu, J.; Yang, Z.; Li, X.; Hou, L.; Xie, S. Experimental Study on the Microscopic Characteristics of Foams Stabilized by Viscoelastic Surfactant and Nanoparticles. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2019**, doi:10.1016/j.colsurfa.2019.03.087.
 68. Shrestha, L.K.; Saito, E.; Shrestha, R.G.; Kato, H.; Takase, Y.; Aramaki, K. Foam Stabilized by Dispersed Surfactant Solid and Lamellar Liquid Crystal in Aqueous Systems of Diglycerol Fatty Acid Esters. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2007**, *293*, 262–271, doi:10.1016/j.colsurfa.2006.07.054.
 69. Fletcher, P.D.I.; Holt, B.L. Controlled Silanization of Silica Nanoparticles to Stabilize Foams, Climbing Films, and Liquid Marbles. *Langmuir* **2011**, *27*, 12869–12876, doi:10.1021/la2028725.
 70. Zhang, S.; Lan, Q.; Liu, Q.; Xu, J.; Sun, D. Aqueous Foams Stabilized by Laponite and CTAB. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2008**, *317*, 406–413, doi:10.1016/j.colsurfa.2007.11.010.
 71. Yusoff, A.; Murray, B.S. Modified Starch Granules as Particle-Stabilizers of Oil-in-Water Emulsions. *Food Hydrocoll.* **2011**, *25*, 42–55, doi:10.1016/j.foodhyd.2010.05.004.
 72. Czakaj, A.; Krzan, M.; Warszynski, P. Applied Sciences The Effect of Electrolytes and Urea on the Ethyl Lauroyl Arginate and Cellulose Nanocrystals Foam Stability. *Appl. Sci.* **2022**, *12*, 2797, doi:https://doi.org/ 10.3390/app12062797.
 73. Cohen-Addad, S.; Krzan, M.; Höhler, R.; Herzhaft, B. Rigidity Percolation in Particle-Laden Foams. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99*, doi:10.1103/PhysRevLett.99.168001.
 74. Schnurbus, M.; Kabat, M.; Jarek, E.; Krzan, M.; Warszynski, P.; Braunschweig, B. Spiropyran Sulfonates for Photo- And PH-Responsive Air-Water Interfaces and Aqueous Foam. *Langmuir* **2020**, *36*, 6871–6879, doi:10.1021/acs.langmuir.9b03387.
 75. Blanco, E.; Lam, S.; Smoukov, S.K.; Velikov, K.P.; Khan, S.A.; Velev, O.D. Stability and Viscoelasticity of Magneto-Pickering Foams. *Langmuir* **2013**, *29*, 10019–10027, doi:10.1021/la4014224.
 76. Lam, S.; Blanco, E.; Smoukov, S.K.; Velikov, K.P.; Velev, O.D. Magnetically Responsive Pickering Foams. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13856–13859, doi:10.1021/ja205065w.
 77. Zhu, Y.; Pei, X.; Jiang, J.; Cui, Z.; Binks, B.P. Responsive Aqueous Foams Stabilized

- by Silica Nanoparticles Hydrophobized in Situ with a Conventional Surfactant. *Langmuir* **2015**, *31*, 12937–12943, doi:10.1021/acs.langmuir.5b03681.
78. Mamane, A.; Chevallier, E.; Olanier, L.; Lequeux, F.; Monteux, C. Optical Control of Surface Forces and Instabilities in Foam Films Using Photosurfactants. *Soft Matter* **2017**, *13*, 1299–1305, doi:10.1039/C6SM01846G.
 79. Fameau, A.L.; Carl, A.; Saint-Jalmes, A.; Von Klitzing, R. Responsive Aqueous Foams. *ChemPhysChem* **2015**, *16*, 66–75, doi:10.1002/cphc.201402580.
 80. Drenckhan, W.; Elias, F.; Hutzler, S.; Weaire, D.; Janiaud, E.; Bacri, J.C. Bubble Size Control and Measurement in the Generation of Ferrofluid Foams. *J. Appl. Phys.* **2003**, *93*, 10078–10083, doi:10.1063/1.1579891.
 81. Salonen, A.; Langevin, D.; Perrin, P. Light and Temperature Bi-Responsive Emulsion Foams. *Soft Matter* **2010**, *6*, 5308–5311, doi:10.1039/c0sm00705f.
 82. Fameau, A.L.; Saint-Jalmes, A.; Cousin, F.; Houinsou Houssou, B.; Novales, B.; Navailles, L.; Nallet, F.; Gaillard, C.; Boué, F.; Douliez, J.P. Smart Foams: Switching Reversibly between Ultrastable and Unstable Foams. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2011**, *50*, 8264–8269, doi:10.1002/anie.201102115.
 83. Sun, Y.Q.; Gao, T. The Optimum Wetting Angle for the Stabilization of Liquid-Metal Foams by Ceramic Particles: Experimental Simulations. *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* **2002**, *33*, 3285–3292, doi:10.1007/s11661-002-0315-y.
 84. Du, Z.; Bilbao-Montoya, M.P.; Binks, B.P.; Dickinson, E.; Ettelaie, R.; Murray, B.S. Outstanding Stability of Particle-Stabilized Bubbles. *Langmuir* **2003**, *19*, 3106–3108, doi:10.1021/la034042n.
 85. Dickinson, E.; Ettelaie, R.; Kostakis, T.; Murray, B.S. Factors Controlling the Formation and Stability of Air Bubbles Stabilized by Partially Hydrophobic Silica Nanoparticles. *Langmuir* **2004**, *20*, 8517–8525, doi:10.1021/la048913k.
 86. Alargova, R.G.; Warhadpande, D.S.; Paunov, V.N.; Veleev, O.D. Foam Superstabilization by Polymer Microrods. *Langmuir* **2004**, *20*, 10371–10374, doi:10.1021/la048647a.
 87. Binks, B.P.; Horozov, T.S. Aqueous Foams Stabilized Solely by Silica Nanoparticles. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2005**, *44*, 3722–3725, doi:10.1002/anie.200462470.
 88. Gonzenbach, U.T.; Studart, A.R.; Tervoort, E.; Gauckler, L.J. Ultrastable Particle-Stabilized Foams. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2006**, *45*, 3526–3530, doi:10.1002/anie.200503676.
 89. Gonzenbach, U.T.; Studart, A.R.; Tervoort, E.; Gauckler, L.J. Tailoring the Microstructure of Particle-Stabilized Wet Foams. *Langmuir* **2007**, *23*, 1025–1032, doi:10.1021/la0624844.
 90. Gonzenbach, U.T.; Studart, A.R.; Tervoort, E.; Gauckler, L.J. Stabilization of Foams with Inorganic Colloidal Particles. *Langmuir* **2006**, *22*, 10983–10988, doi:10.1021/la061825a.
 91. Stocco, A.; Drenckhan, W.; Rio, E.; Langevin, D.; Binks, B.P. Particle-Stabilised Foams: An Interfacial Study. *Soft Matter* **2009**, *5*, 2215, doi:10.1039/b901180c.
 92. Liu, Q.; Luan, L.; Sun, D.; Xu, J. Aqueous Foam Stabilized by Plate-like Particles in the Presence of Sodium Butyrate. *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, *343*, 87–93, doi:10.1016/j.jcis.2009.10.081.
 93. Sethumadhavan, G.; Nikolov, A.; Wasan, D. Stability of Films with Nanoparticles. *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, *272*, 167–171, doi:10.1016/j.jcis.2003.11.024.
 94. Faure, S.; Volland, S.; Crouzet, Q.; Boutevin, G.; Loubat, C. Synthesis of New Fluorinated Foaming Particles. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2011**, *382*, 139–144, doi:10.1016/j.colsurfa.2011.01.014.
 95. Carn, F.; Colin, A.; Pitois, O.; Vignes-Adler, M.; Backov, R. Foam Drainage in the

- Presence of Nanoparticle-Surfactant Mixtures. *Langmuir* **2009**, *25*, 7847–7856, doi:10.1021/la900414q.
96. Kruglyakov, P.M.; Elaneva, S.I.; Vilkova, N.G. About Mechanism of Foam Stabilization by Solid Particles. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2011**, *165*, 108–116, doi:10.1016/j.cis.2011.02.003.
 97. Kostakis, T.; Ettelaie, R.; Murray, B.S. Effect of High Salt Concentrations on the Stabilization of Bubbles by Silica Particles. *Langmuir* **2006**, *22*, 1273–1280, doi:10.1021/la052193f.
 98. Krzan, M.; Jarek, E.; Petkova, H.; Santini, E.; Szyk-warszynska, L.; Ravera, F.; Liggieri, L.; Mileva, E.; Warszynski, P. Hydrophobisation of Silica Nanoparticles Using Lauroyl Ethyl Arginate and Chitosan Mixtures to Induce the Foaming Process. **2022**, *1*, 1–19.
 99. Krzan, M.; Kulawik-Pióro, A.; Tyliczszak, B. Foams Stabilised by Particles. In *Foam Films and Foams: Fundamentals and Application*; D. Exerowa, G. Gochev, D. Platikanov, L.L. and R.M., Ed.; CRC Press, 2018; pp. 279–294 ISBN 9781466587724.
 100. Guillermic, R.M.; Salonen, A.; Emile, J.; Saint-Jalmes, A. Surfactant Foams Doped with Laponite: Unusual Behaviors Induced by Aging and Confinement. *Soft Matter* **2009**, *5*, 4975, doi:10.1039/b914923f.
 101. Alargova, R.G.; Warhadpande, D.S.; Paunov, V.N.; Veleev, O.D. Foam Superstabilization by Polymer Microrods. *Langmuir* **2004**, *20*, 10371–10374, doi:10.1021/la048647a.
 102. Lucassen, J. Capillary Forces between Solid Particles in Fluid Interfaces. *Colloids and Surfaces* **1992**, *65*, 131–137, doi:10.1016/0166-6622(92)80268-7.
 103. Kralchevsky, P.A.; Denkov, N.D.; Danov, K.D. Particles with an Undulated Contact Line at a Fluid Interface: Interaction between Capillary Quadrupoles and Rheology of Particulate Monolayers. *Langmuir* **2001**, *17*, 7694–7705, doi:10.1021/la0109359.
 104. Hunter, T.N.; Pugh, R.J.; Franks, G. V.; Jameson, G.J. The Role of Particles in Stabilising Foams and Emulsions. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2008**, *137*, 57–81, doi:10.1016/j.cis.2007.07.007.
 105. Brown, A.B.D.; Smith, C.G.; Rennie, A.R. Fabricating Colloidal Particles with Photolithography and Their Interactions at an Air-Water Interface. *Phys. Rev. E - Stat. Physics, Plasmas, Fluids, Relat. Interdiscip. Top.* **2000**, *62*, 951–960, doi:10.1103/PhysRevE.62.951.
 106. Alargova, R.G.; Paunov, V.N.; Veleev, O.D. Formation of Polymer Microrods in Shear Flow by Emulsification - Solvent Attrition Mechanism. *Langmuir* **2006**, *22*, 765–774, doi:10.1021/la051825v.
 107. Khlebtsov, B.N.; Khanadeev, V.A.; Khlebtsov, N.G. Spectroturbidimetric Determination of the Size, Concentration, and Refractive Index of Silica Nanoparticles. *Opt. Spectrosc. (English Transl. Opt. i Spektrosk.* **2008**, *105*, 732–738, doi:10.1134/S0030400X08110143.
 108. Jin, H.; Zhou, W.; Cao, J.; Stoyanov, S.D.; Blijdenstein, T.B.J.; de Groot, P.W.N.; Arnaudov, L.N.; Pelan, E.G. Super Stable Foams Stabilized by Colloidal Ethyl Cellulose Particles. *Soft Matter* **2012**, *8*, 2194–2205, doi:10.1039/C1SM06518A.
 109. Stamou, D.; Duschl, C.; Johannsmann, D. Long-Range Attraction between Colloidal Spheres at the Air-Water Interface: The Consequence of an Irregular Meniscus. *Phys. Rev. E - Stat. Physics, Plasmas, Fluids, Relat. Interdiscip. Top.* **2000**, *62*, 5263–5272, doi:10.1103/PhysRevE.62.5263.
 110. Sham, A.Y.W.; Notley, S.M. Foam Stabilisation Using Surfactant Exfoliated Graphene. *J. Colloid Interface Sci.* **2016**, *469*, 196–204, doi:10.1016/j.jcis.2016.02.015.

111. Wege, H.A.; Kim, S.; Paunov, V.N.; Zhong, Q.; Velev, O.D. Long-Term Stabilization of Foams and Emulsions with in-Situ Formed Microparticles from Hydrophobic Cellulose. *Langmuir* **2008**, *24*, 9245–9253, doi:10.1021/la801634j.
112. Murray, B.S.; Durga, K.; Yusoff, A.; Stoyanov, S.D. Stabilization of Foams and Emulsions by Mixtures of Surface Active Food-Grade Particles and Proteins. *Food Hydrocoll.* **2011**, *25*, 627–638, doi:10.1016/j.foodhyd.2010.07.025.
113. Dickinson, E. Food Emulsions and Foams: Stabilization by Particles. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2010**, *15*, 40–49, doi:10.1016/j.cocis.2009.11.001.
114. Schmitt, C.; Aberkane, L.; Sanchez, C. Protein-Polysaccharide Complexes and Coacervates. *Handb. Hydrocoll. Second Ed.* **2009**, *167*, 420–476, doi:10.1533/9781845695873.420.
115. Schmitt, C.; Turgeon, S.L. Protein/Polysaccharide Complexes and Coacervates in Food Systems. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2011**, *167*, 63–70, doi:10.1016/j.cis.2010.10.001.
116. Moschakis, T.; Murray, B.S.; Biliaderis, C.G. Modifications in Stability and Structure of Whey Protein-Coated o/w Emulsions by Interacting Chitosan and Gum Arabic Mixed Dispersions. *Food Hydrocoll.* **2010**, *24*, 8–17, doi:10.1016/j.foodhyd.2009.07.001.
117. Dai, L.; Yang, S.; Wei, Y.; Sun, C.; McClements, D.J.; Mao, L.; Gao, Y. Development of Stable High Internal Phase Emulsions by Pickering Stabilization: Utilization of Zein-Propylene Glycol Alginate-Rhamnolipid Complex Particles as Colloidal Emulsifiers. *Food Chem.* **2019**, *275*, 246–254, doi:10.1016/j.foodchem.2018.09.122.
118. Paunov, V.N.; Cayre, O.J.; Noble, P.F.; Stoyanov, S.D.; Velikov, K.P.; Golding, M. Emulsions Stabilised by Food Colloid Particles: Role of Particle Adsorption and Wettability at the Liquid Interface. *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, *312*, 381–389, doi:10.1016/j.jcis.2007.03.031.
119. Campbell, A.L.; Stoyanov, S.D.; Paunov, V.N. Fabrication of Functional Anisotropic Food-Grade Micro-Rods with Micro-Particle Inclusions with Potential Application for Enhanced Stability of Food Foams. *Soft Matter* **2009**, *5*, 1019–1023, doi:10.1039/b812706a.
120. Campbell A.L., S.S.S.P.V.N. Novel Multifunctional Micro-Ampoules for Structuring and Encapsulation. *Chem Phys Chem* **2009**, *10*, 2599–2602.
121. Mathapa, B.G.; Paunov, V.N. Cyclodextrin Stabilised Emulsions and Cyclodextrinosomes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 17903–17914, doi:10.1039/c3cp52116h.
122. Fameau, A.L.; Houinsou-Houssou, B.; Novales, B.; Navailles, L.; Nallet, F.; Douliez, J.P. 12-Hydroxystearic Acid Lipid Tubes under Various Experimental Conditions. *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, *341*, 38–47, doi:10.1016/j.jcis.2009.09.034.
123. Fameau, A.-L.; Lam, S.; Velev, O.D. Multi-Stimuli Responsive Foams Combining Particles and Self-Assembling Fatty Acids. *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 3874, doi:10.1039/c3sc51774h.
124. Savchenko, V.; Lomadze, N.; Santer, S.; Guskova, O. Spiropyran/Merocyanine Amphiphile in Various Solvents: A Joint Experimental–Theoretical Approach to Photophysical Properties and Self-Assembly. *Int. J. Mol. Sci.* **2022**, *23*, 11535, doi:10.3390/ijms231911535.
125. Honnigfort, C.; Topp, L.; García Rey, N.; Heuer, A.; Braunschweig, B. Dynamic Wetting of Photoresponsive Arylazopyrazole Monolayers Is Controlled by the Molecular Kinetics of the Monolayer. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 4026–4038, doi:10.1021/jacs.1c12832.
126. Chevallier, E.; Monteux, C.; Lequeux, F.; Tribet, C. Photofoams: Remote Control of Foam Destabilization by Exposure to Light Using an Azobenzene Surfactant. *Langmuir*

- 2012**, 28, 2308–2312, doi:10.1021/la204200z.
127. Rouyer, F.; Cohen-Addad, S.; Höhler, R. Is the Yield Stress of Aqueous Foam a Well-Defined Quantity? *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2005**, 263, 111–116, doi:10.1016/j.colsurfa.2005.01.025.
 128. Völz, A.R.; Seitz, J.; Willenbacher, N. Structure and Rheology of Foams Stabilized by Lupin Protein Isolate of *Lupinus Angustifolius*. *Food Hydrocoll.* **2021**, 120, doi:10.1016/j.foodhyd.2021.106919.
 129. Marze, S.P.L.; Saint-Jalmes, A.; Langevin, D. Protein and Surfactant Foams: Linear Rheology and Dilatancy Effect. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2005**, 263, 121–128, doi:10.1016/j.colsurfa.2005.01.014.
 130. Cho, S.; Kruger, J.; van Rooyen, A.; van Zijl, G. Rheology and Application of Buoyant Foam Concrete for Digital Fabrication. *Compos. Part B Eng.* **2021**, 215, 108800, doi:10.1016/j.compositesb.2021.108800.
 131. Pitois, O.; Rouyer, F. Rheology of Particulate Rafts, Films, and Foams. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2019**, 43, 125–137, doi:10.1016/j.cocis.2019.05.004.
 132. Engelhardt, K.; Lexis, M.; Gochev, G.; Konnerth, C.; Miller, R.; Willenbacher, N.; Peukert, W.; Braunschweig, B. PH Effects on the Molecular Structure of β -Lactoglobulin Modified Air-Water Interfaces and Its Impact on Foam Rheology. *Langmuir* **2013**, 29, 11646–11655, doi:10.1021/la402729g.
 133. Khan, S.A. Foam Rheology: Relation between Extensional and Shear Deformations in High Gas Fraction Foams. *Rheol. Acta* **1987**, 26, 78–84, doi:10.1007/BF01332686.
 134. Höhler, R.; Cohen-Addad, S. Rheology of Liquid Foam. *J. Phys. Condens. Matter* **2005**, 17, 1–38, doi:10.1088/0953-8984/17/41/R01.
 135. Cox, S.; Weaire, D.; Glazier, J.A. The Rheology of Two-Dimensional Foams. *Rheol. Acta* **2004**, 43, 442–448, doi:10.1007/s00397-004-0378-3.
 136. Ahmed, R.M.; Takach, N.E.; Khan, U.M.; Taoutaou, S.; James, S.; Saasen, A.; Godøy, R. Rheology of Foamed Cement. *Cem. Concr. Res.* **2009**, 39, 353–361, doi:10.1016/j.cemconres.2008.12.004.
 137. Khan, S.A.; Schnepfer, C.A.; Armstrong, R.C. Foam Rheology: III. Measurement of Shear Flow Properties. *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)* **1988**, 32, 69–92, doi:10.1122/1.549964.
 138. Kraynik, a; Reinelt, D. Foam Microrheology: From Honeycombs to Random Foams. *15th Annu. Meet. Polym. Process. ...* **1999**, 1–20.
 139. Kraynik, A.M.; Reinelt, D. Foam Microrheology. *15th Annu. Meet. Polym. Process. Society* **1999**, 97–104.
 140. Heller, J.P.; Kuntamukkula, M.S. Critical Review of the Foam Rheology Literature. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1987**, 26, 318–325, doi:10.1021/ie00062a023.
 141. Besson, S.; Debrégeas, G.; Cohen-Addad, S.; Höhler, R. Dissipation in a Sheared Foam: From Bubble Adhesion to Foam Rheology. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, 101, 1–4, doi:10.1103/PhysRevLett.101.214504.
 142. Weaire, D.; Hutzler, S.; Drenckhan, W.; Saugey, A.; Cox, S.J. The Rheology of Foams. *Prog. Colloid Polym. Sci.* **2006**, 133, 100–105, doi:10.1007/2882_070.
 143. Drenckhan, W.; Cox, S.J.; Delaney, G.; Holste, H.; Weaire, D.; Kern, N. Rheology of Ordered Foams - On the Way to Discrete Microfluidics. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2005**, 263, 52–64, doi:10.1016/j.colsurfa.2005.01.005.
 144. Khan, S.A.; Armstrong, R.C. Rheology of Foams: I. Theory for Dry Foams. *J. Nonnewton. Fluid Mech.* **1986**, 22, 1–22, doi:10.1016/0377-0257(86)80001-5.
 145. Herzhaft, B. Rheology of Aqueous Foams: A Literature Review of Some Experimental Works. *Rev. l'Institut Fr. du Pet.* **2000**, 54, 587–596.
 146. Csm, T.; Puisto, A. Rheology of Particulate Suspensions and Foams Multiscale Modeling of Crack Propagation Complex Dynamics of Material Deformation :

- Experiments. **2016**, 1–3.
147. Strelenny, L.S.; Gulyaeva, N.L. Rheology of Foams. *Colloid J. USSR* **1988**, *50*, 150–153, doi:10.1016/b978-0-12-803581-8.03045-9.
 148. Saint-jalmes, A.; Marze, S.; Langevin, D.; Physique, L. De; Paris-sud, U. SURFACTANT AND PROTEIN FOAMS : DIFFERENCES IN DRAINAGE AND RHEOLOGY. **2004**, 2004.
 149. Borwankar, R.P.; Case, S.E. Rheology of Emulsions, Foams and Gels. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **1997**, *2*, 584–589, doi:10.1016/s1359-0294(97)80049-0.
 150. Stoyanov, S.; Dushkin, C.; Langevin, D.; Weaire, D.; Verbist, G. Effect of the Rheology on Foam Drainage. *Langmuir* **1998**, *14*, 4663–4665, doi:10.1021/la9713356.
 151. Map, R.; Contract, A.O.; Sh, N.L.; Vandewalle, P.N.; Hutzler, S. Hydrodynamics of Wet Foams. *Eur. Sp. Agency, (Special Publ. ESA SP* **2005**, 136–149.
 152. Janiaud, E.; Weaire, D.; Hutzler, S. Two-Dimensional Foam Rheology with Viscous Drag. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97*, 1–4, doi:10.1103/PhysRevLett.97.038302.
 153. Drenckhan, W.; Hutzler, S.; Weaire, D. Foam Physics: The Simplest Example of Soft Condensed Matter. *AIP Conf. Proc.* **2005**, *748*, 22–28, doi:10.1063/1.1896472.
 154. Cohen-Addad, S.; Höhler, R.; Khidas, Y. Origin of the Slow Linear Viscoelastic Response of Aqueous Foams. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 1–4, doi:10.1103/PhysRevLett.93.028302.
 155. Saint-Jalmes, A. Physical Chemistry in Foam Drainage and Coarsening. *Soft Matter* **2006**, *2*, 836–849, doi:10.1039/b606780h.
 156. Erasov, V.S.; Pletnev, M.Y.; Pokidko, B. V. Stability and Rheology of Foams Containing Microbial Polysaccharide and Particles of Silica and Bentonite Clay. *Colloid J.* **2015**, *77*, 614–621, doi:10.1134/S1061933X15050075.
 157. Zhang, Y.; Chang, Z.; Luo, W.; Gu, S.; Li, W.; An, J. Effect of Starch Particles on Foam Stability and Dilational Viscoelasticity of Aqueous-Foam. *Chinese J. Chem. Eng.* **2015**, *23*, 276–280, doi:10.1016/j.cjche.2014.10.015.
 158. Alahverdijeva, V.S.; Khristov, K.; Exerowa, D.; Miller, R. Correlation between Adsorption Isotherms, Thin Liquid Films and Foam Properties of Protein/Surfactant Mixtures: Lysozyme/C10DMPO and Lysozyme/SDS. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2008**, *323*, 132–138, doi:10.1016/j.colsurfa.2007.09.026.
 159. Engelhardt, K.; Peukert, W.; Braunschweig, B. Vibrational Sum-Frequency Generation at Protein Modified Air-Water Interfaces: Effects of Molecular Structure and Surface Charging. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2014**, *19*, 207–215, doi:10.1016/j.cocis.2014.03.008.
 160. Sun, M.L.; Tilton, R.D. Adsorption of Protein / Surfactant Complexes at the Air / Aqueous Interface. *Colloids and Surfaces* **2001**, *20*, 281–293.
 161. Noskov, B.A. Protein Conformational Transitions at the Liquid-Gas Interface as Studied by Dilational Surface Rheology. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2014**, *206*, 222–238, doi:10.1016/j.cis.2013.10.024.
 162. Fainerman, V.B.; Lucassen-Reynders, E.H.; Miller, R. Adsorption of Surfactants and Proteins at Fluid Interfaces. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **1998**, *143*, 141–165, doi:10.1016/S0927-7757(98)00585-8.
 163. Bailly, C. The Traditional and Modern Uses of Selaginella Tamariscina (P.Beauv.) Spring, in Medicine and Cosmetic: Applications and Bioactive Ingredients: Medicinal and Cosmetic Uses of Selaginella Tamariscina. *J. Ethnopharmacol.* **2021**, *280*, 114444, doi:10.1016/j.jep.2021.114444.
 164. Secchi, G. Role of Protein in Cosmetics. *Clin. Dermatol.* **2008**, *26*, 321–325, doi:10.1016/j.clindermatol.2008.04.004.
 165. Cunha, S.A.; Pintado, M.E. Bioactive Peptides Derived from Marine Sources:

- Biological and Functional Properties. *Trends Food Sci. Technol.* **2022**, *119*, 348–370, doi:10.1016/j.tifs.2021.08.017.
166. Zappelli, C.; Barbulova, A.; Apone, F.; Colucci, G. Effective Active Ingredients Obtained through Biotechnology. *Cosmetics* **2016**, *3*, 1–7, doi:10.3390/cosmetics3040039.
 167. Kovalchuk, V.; Aksenenko, E.; Trukhin, D.; Makievski, A.; Fainerman, V.; Miller, R. Effect of Amplitude on the Surface Dilational Visco-Elasticity of Protein Solutions. *Colloids and Interfaces* **2018**, *2*, 57, doi:10.3390/colloids2040057.
 168. Makievski, A. V.; Loglio, G.; Krägel, J.; Miller, R.; Fainerman, V.B.; Neumann, A.W. Adsorption of Protein Layers at the Water/Air Interface As Studied by Axisymmetric Drop and Bubble Shape Analysis. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 9557–9561, doi:10.1021/jp990775y.
 169. Miller, R.; Fainerman, V.B.; Makievski, A. V Dynamics of Protein and Mixed Protein/surfactant Adsorption Layers at the Water/liquid Interface. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2000**, 39–82.
 170. Noskov, B.A.; Akentiev, A. V.; Bykov, A.G.; Loglio, G.; Miller, R.; Milyaeva, O.Y. Spread and Adsorbed Layers of Protein Fibrils at Water–Air Interface. *Colloids Surfaces B Biointerfaces* **2022**, *220*, 112942, doi:10.1016/j.colsurfb.2022.112942.
 171. Ravera, F.; Loglio, G.; Kovalchuk, V.I. Interfacial Dilational Rheology by Oscillating Bubble/Drop Methods. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2010**, *15*, 217–228, doi:10.1016/j.cocis.2010.04.001.
 172. Yampolskaya, G.; Platikanov, D. Proteins at Fluid Interfaces: Adsorption Layers and Thin Liquid Films. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2006**, *128–130*, 159–183, doi:10.1016/j.cis.2006.11.018.
 173. Murray, B.S.; Ettelaie, R. Foam Stability: Proteins and Nanoparticles. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2004**, *9*, 314–320, doi:10.1016/j.cocis.2004.09.004.
 174. Pezennec, S.; Gauthier, F.; Alonso, C.; Graner, F.; Croguennec, T.; Brulé, G.; Renault, A. The Protein Net Electric Charge Determines the Surface Rheological Properties of Ovalbumin Adsorbed at the Air-Water Interface. *Food Hydrocoll.* **2000**, *14*, 463–472, doi:10.1016/S0268-005X(00)00026-6.
 175. Rosario Rodríguez Niño, M.; Sánchez, C.C.; Fernández, M.C.; Rodríguez Patino, J.M. Protein and Lipid Films at Equilibrium at Air-Water Interface. *JAOCs, J. Am. Oil Chem. Soc.* **2001**, *78*, 873–879, doi:10.1007/s11746-001-0358-0.
 176. Foegeding, E.A.; Luck, P.J.; Davis, J.P. Factors Determining the Physical Properties of Protein Foams. *Food Hydrocoll.* **2006**, *20*, 284–292, doi:10.1016/j.foodhyd.2005.03.014.
 177. Dickinson, E. Mixed Proteinaceous Emulsifiers: Review of Competitive Protein Adsorption and the Relationship to Food Colloid Stabilization. *Top. Catal.* **1986**, *1*, 3–23, doi:10.1016/S0268-005X(86)80003-0.
 178. Jin, H.; Pan, J.; Zeng, Q.; Li, Z.; Jin, Y.; Sheng, L. Competitive Adsorption of Binary Negatively Charged Proteins in Egg White during Foam Evolution: From Bulk Solution to Air-Water Interface. *Food Hydrocoll.* **2023**, *140*, 108680, doi:10.1016/j.foodhyd.2023.108680.
 179. Berthold, A.; Schubert, H.; Brandes, N.; Kroh, L.; Miller, R. Behaviour of BSA and of BSA-Derivatives at the Air/Water Interface. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2007**, *301*, 16–22, doi:10.1016/j.colsurfa.2006.11.054.
 180. Mileva, E. Impact of Adsorption Layers on Thin Liquid Films. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2010**, *15*, 315–323, doi:10.1016/j.cocis.2010.05.013.
 181. Oliva, R.; Banerjee, S.; Cinar, H.; Ehrt, C.; Winter, R. Alteration of Protein Binding Affinities by Aqueous Two-Phase Systems Revealed by Pressure Perturbation. *Sci.*

- Rep.* **2020**, *10*, 1–13, doi:10.1038/s41598-020-65053-6.
182. P. Lecomte du Nuoy A New Apparatus for Measuring Surface Tension. *J. Gen. Physiol.* **1919**, 521–524, doi:10.1085/jgp.1.5.521.
 183. Franses, E.I.; Basaran, O.A.; Chang, C.-H. Techniques to Measure Dynamic Surface Tension. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **1996**, *1*, 296–303, doi:10.1016/s1359-0294(96)80018-5.
 184. Richter, L.; Vollhardt, D. Force Measuring Methods for Determination of Surface Tension of Liquids: A Comparison. *Tenside, Surfactants, Deterg.* **2006**, *43*, 256–261, doi:10.3139/113.100314.
 185. Drelich, J. Measurement of Interfacial Tension in Fluid-Fluid Systems. *Encycl. Surf. Colloid Sci.* **2002**, 3152–3166.
 186. Caps, H.; Vandewalle, N.; Broze, G. Foaming Dynamics in Hele-Shaw Cells. *Phys. Rev. E - Stat. Nonlinear, Soft Matter Phys.* **2006**, *73*, 065301–1, doi:10.1103/PhysRevE.73.065301.
 187. Caps, H.; Vandewalle, N.; Broze, G.; Zocchi, G. Foamability and Structure Analysis of Foams in Hele-Shaw Cell. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 23–25, doi:10.1063/1.2740592.
 188. Santini, E.; Jarek, E.; Ravera, F.; Liggieri, L.; Warszynski, P.; Krzan, M. Surface Properties and Foamability of Saponin and Saponin-Chitosan Systems. *Colloids Surfaces B Biointerfaces* **2019**, *181*, 198–206, doi:10.1016/j.colsurfb.2019.05.035.
 189. Smuseva, S.O.; Mironenko, N. V.; Brezhneva, T.A.; Selemenov, V.F.; Grechkina, M. V. Sorption of Quillaja Saponaria Molina Saponin with Chitosan under Equilibrium Conditions. *Russ. J. Gen. Chem.* **2017**, *87*, 1775–1781, doi:10.1134/S1070363217080230.
 190. V.Porchezhiyan and P.S.E.Noorjahan Eco-Friendly Food Preservation: Studies on the Synergistic Preservative Effect of Chitosan and Soap Nut Solution. *J. Adv. Appl. Sci. Res.* **2017**, *1*.
 191. Kurniawati, H.A.; Ismadji, S.; Liu, J.C. Microalgae Harvesting by Flotation Using Natural Saponin and Chitosan. *Bioresour. Technol.* **2014**, *166*, 429–434, doi:10.1016/j.biortech.2014.05.079.
 192. Rejinold, N.S.; Muthunarayanan, M.; Muthuchelian, K.; Chennazhi, K.P.; Nair, S. V.; Jayakumar, R. Saponin-Loaded Chitosan Nanoparticles and Their Cytotoxicity to Cancer Cell Lines in Vitro. *Carbohydr. Polym.* **2011**, *84*, 407–416, doi:10.1016/j.carbpol.2010.11.056.
 193. Wojciechowski, K. Surface Activity of Saponin from Quillaja Bark at the Air/Water and Oil/Water Interfaces. *Colloids Surfaces B Biointerfaces* **2013**, *108*, 95–102, doi:10.1016/j.colsurfb.2013.02.008.
 194. Karthik, S.; Raghavan, C.V.; Marslin, G.; Rahman, H.; Selvaraj, D.; Balakumar, K.; Franklin, G. Quillaja Saponin: A Prospective Emulsifier for the Preparation of Solid Lipid Nanoparticles. *Colloids Surfaces B Biointerfaces* **2016**, *147*, 274–280, doi:10.1016/j.colsurfb.2016.07.065.
 195. Góral, I.; Wojciechowski, K. Surface Activity and Foaming Properties of Saponin-Rich Plants Extracts. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2020**, 279.
 196. Schreiner, T.B.; Colucci, G.; Santamaria-Echart, A.; Fernandes, I.P.; Dias, M.M.; Pinho, S.P.; Barreiro, M.F. Evaluation of Saponin-Rich Extracts as Natural Alternative Emulsifiers: A Comparative Study with Pure Quillaja Bark Saponin. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2021**, 623, doi:10.1016/j.colsurfa.2021.126748.
 197. Tamura, Y.; Miyakoshi, M.; Yamamoto, M. Application of Saponin-Containing Plants in Foods and Cosmetics. *Altern. Med.* **2012**, doi:10.5772/53333.
 198. Guclu-Ustundag, Ö.; Mazza, G. Saponins: Properties, Applications and Processing. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **2007**, *47*, 231–258, doi:10.1080/10408390600698197.

199. Jarek, E.; Jasiński, T.; Barzyk, W.; Warszyński, P. The PH Regulated Surface Activity of Alkanoic Acids. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2010**, *354*, 188–196, doi:10.1016/j.colsurfa.2009.09.041.
200. Mazurek, P.; Kuliński, S.; Gosk, J. Możliwości Wykorzystania Chityny i Chitozanu w Leczeniu Ran. *Polim. Med.* **2013**, *43*, 297–302.
201. Kozen, B.G.; Kircher, S.J.; Henao, J.; Godinez, F.S.; Johnson, A.S. An Alternative Hemostatic Dressing: Comparison of CELOX, HemCon, and QuikClot. *Acad. Emerg. Med.* **2008**, *15*, 74–81, doi:10.1111/j.1553-2712.2007.00009.x.
202. Millner, R.W.J.; Lockhart, A.S.; Bird, H.; Alexiou, C. A New Hemostatic Agent: Initial Life-Saving Experience With Celox (Chitosan) in Cardiothoracic Surgery. *Ann. Thorac. Surg.* **2009**, *87*, e13–e14, doi:10.1016/j.athoracsur.2008.09.046.
203. Raafat, D.; Sahl, H.G. Chitosan and Its Antimicrobial Potential - A Critical Literature Survey. *Microb. Biotechnol.* **2009**, *2*, 186–201, doi:10.1111/j.1751-7915.2008.00080.x.
204. Okamoto, Y.; Kawakami, K.; Miyatake, K.; Morimoto, M.; Shigemasa, Y.; Minami, S. Analgesic Effects of Chitin and Chitosan. *Carbohydr. Polym.* **2002**, *49*, 249–252, doi:10.1016/S0144-8617(01)00316-2.
205. Goy, R.C.; Britto, D. de; Assis, O.B.G. A Review of the Antimicrobial Activity of Chitosan. *Polímeros* **2009**, *19*, 241–247, doi:10.1590/S0104-14282009000300013.
206. Wedmore, I.; McManus, J.G.; Pusateri, A.E.; Holcomb, J.B. A Special Report on the Chitosan-Based Hemostatic Dressing: Experience in Current Combat Operations. *J. Trauma - Inj. Infect. Crit. Care* **2006**, *60*, 655–658, doi:10.1097/01.ta.0000199392.91772.44.
207. Aranaz, I.; Alcántara, A.R.; Civera, M.C.; Arias, C.; Elorza, B.; Caballero, A.H.; Acosta, N. Chitosan: An Overview of Its Properties and Applications. *Polymers (Basel)*. **2021**, *13*, doi:10.3390/polym13193256.
208. Kurita, K. Chemistry and Application of Chitin and Chitosan. *Polym. Degrad. Stab.* **1998**, *59*, 117–120, doi:10.1016/S0141-3910(97)00160-2.
209. Rinaudo, M. Chitin and Chitosan: Properties and Applications. *Prog. Polym. Sci.* **2006**, *31*, 603–632, doi:10.1016/j.progpolymsci.2006.06.001.
210. Ye, R.; Liu, S.; Zhu, W.; Li, Y.; Huang, L.; Zhang, G. Synthesis, Characterization, Properties, and Biomedical Application of Chitosan-Based Hydrogels. **2023**, 1–25.
211. Muntaha, S.T.; Khan, M.N. Effect of Water Hardness on the Interaction of Cationic Dye with Anionic Surfactants. *Phys. Chem. Liq.* **2020**, *58*, 8–17, doi:10.1080/00319104.2018.1528594.
212. Randriamamonjy, T.H.; Ontiveros, J.F.; Andrianjafy, M.T.; Samiez, P.; Berlioz-Barbier, A.; Nardello-Rataj, V.; Aubry, J.M.; Ramanandraibe, V.; Lemaire, M. Comparative Study on the Amphiphilicity, Emulsifying and Foaming Properties of Saponins Extracted from *Furcraea Foetida*. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2022**, *653*, doi:10.1016/j.colsurfa.2022.129923.
213. Yekeen, N.; Malik, A.A.; Idris, A.K.; Reepei, N.I.; Ganie, K. Foaming Properties, Wettability Alteration and Interfacial Tension Reduction by Saponin Extracted from Soapnut (*Sapindus Mukorossi*) at Room and Reservoir Conditions. *J. Pet. Sci. Eng.* **2020**, *195*, doi:10.1016/j.petrol.2020.107591.
214. Para, G.; Jarek, E.; Warszyński, P.; Adamczyk, Z. Effect of Electrolytes on Surface Tension of Ionic Surfactant Solutions. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2003**, *222*, 213–222, doi:10.1016/S0927-7757(03)00226-7.
215. Krzan, M.; Rey, N.G.; Jarek, E.; Czakaj, A.; Santini, E.; Ravera, F.; Liggieri, L.; Warszyński, P.; Braunschweig, B. Surface Properties of Saponin — Chitosan Mixtures. **2022**, *27*, 7505, doi:https://doi.org/10.3390/molecules27217505.
216. Ravera, F.; Ferrari, M.; Santini, E.; Liggieri, L. Influence of Surface Processes on the

- Dilational Visco-Elasticity of Surfactant Solutions. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2005**, *117*, 75–100, doi:10.1016/j.cis.2005.06.002.
217. Ravera, F.; Liggieri, L.; Miller, R. Molecular Orientation as a Controlling Process in Adsorption Dynamics. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2000**, *175*, 51–60, doi:10.1016/S0927-7757(00)00504-5.
 218. Golemanov, K.; Tcholakova, S.; Denkov, N.D.; Ananthapadmanabhan, K.P.; Lips, A. Breakup of Bubbles and Drops in Steadily Sheared Foams and Concentrated Emulsions. *Phys. Rev. E - Stat. Nonlinear, Soft Matter Phys.* **2008**, *78*, 26–33, doi:10.1103/PhysRevE.78.051405.
 219. Politova, N.; Tcholakova, S.; Valkova, Z.; Golemanov, K.; Denkov, N.D. Self-Regulation of Foam Volume and Bubble Size during Foaming via Shear Mixing. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2018**, *539*, 18–28, doi:10.1016/j.colsurfa.2017.12.006.
 220. Wasan, D.; Nikolov, A. Thin Liquid Films Containing Micelles or Nanoparticles. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2008**, *13*, 128–133, doi:10.1016/j.cocis.2007.11.011.
 221. Mileva, E.; Exerowa, D. Amphiphilic Nanostructures in Foam Films. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2008**, *13*, 120–127, doi:10.1016/j.cocis.2007.11.002.
 222. Rouyer, F.; Haffner, B.; Louvet, N.; Khidas, Y.; Pitois, O. Foam Clogging. *Soft Matter* **2014**, *10*, 6990–6998, doi:10.1039/c4sm00496e.
 223. Schulze-Zachau, F.; Braunschweig, B. Structure of Polystyrenesulfonate/Surfactant Mixtures at Air-Water Interfaces and Their Role as Building Blocks for Macroscopic Foam. *Langmuir* **2017**, *33*, 3499–3508, doi:10.1021/acs.langmuir.7b00400.
 224. Richert, M.E.; García Rey, N.; Braunschweig, B. Charge-Controlled Surface Properties of Native and Fluorophore-Labeled Bovine Serum Albumin at the Air-Water Interface. *J. Phys. Chem. B* **2018**, *122*, 10377–10383, doi:10.1021/acs.jpcc.8b06481.
 225. Engelhardt, K.; Weichsel, U.; Kraft, E.; Segets, D.; Peukert, W.; Braunschweig, B. Mixed Layers of β -Lactoglobulin and SDS at Air-Water Interfaces with Tunable Intermolecular Interactions. *J. Phys. Chem. B* **2014**, *118*, 4098–4105, doi:10.1021/jp501541q.
 226. Tyrode, E.; Hedberg, J. A Comparative Study of the CD and CH Stretching Spectral Regions of Typical Surfactants Systems Using VSFS: Orientation Analysis of the Terminal CH 3 and CD 3 Groups. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 1080–1091, doi:10.1021/jp210013g.
 227. Lu, R.; Gan, W.; Wu, B.H.; Chen, H.; Wang, H.F. Vibrational Polarization Spectroscopy of CH Stretching Modes of the Methylene Group at the Vapor/Liquid Interfaces with Sum Frequency Generation. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 7297–7306, doi:10.1021/jp036674o.
 228. Lu, R.; Gan, W.; Wu, B.H.; Zhang, Z.; Guo, Y.; Wang, H.F. C-H Stretching Vibrations of Methyl, Methylene and Methine Groups at the Vapor/Alcohol ($n = 1-8$) Interfaces. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 14118–14129, doi:10.1021/jp051565q.
 229. Moghimipour, E.; Handali, S. Saponin: Properties, Methods of Evaluation and Applications. *Annu. Res. Rev. Biol.* **2015**, *5*, 207–220, doi:10.9734/arrb/2015/11674.
 230. Scatena, L.F.; Brown, M.G.; Richmond, G.L. Water at Hydrophobic Surfaces: Weak Hydrogen Bonding and Strong Orientation Effects. *Science (80-.)*. **2001**, *292*, 908–912, doi:10.1126/science.1059514.
 231. Gonella, G.; Lütgebaucks, C.; De Beer, A.G.F.; Roke, S. Second Harmonic and Sum-Frequency Generation from Aqueous Interfaces Is Modulated by Interference. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 9165–9173, doi:10.1021/acs.jpcc.5b12453.
 232. Guckeisen, T.; Hosseinpour, S.; Peukert, W. Isoelectric Points of Proteins at the Air/Liquid Interface and in Solution. *Langmuir* **2019**, *35*, 5004–5012,

- doi:10.1021/acs.langmuir.9b00311.
233. Richmond, G.L. Molecular Bonding and Interactions at Aqueous Surfaces as Probed by Vibrational Sum Frequency Spectroscopy. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2693–2724, doi:10.1021/cr0006876.
 234. Glikman, D.; García Rey, N.; Richert, M.; Meister, K.; Braunschweig, B. PH Effects on the Molecular Structure and Charging State of β -Escin Biosurfactants at the Air-Water Interface. *J. Colloid Interface Sci.* **2022**, *607*, 1754–1761, doi:10.1016/j.jcis.2021.09.086.
 235. Duffey, K.C.; Shih, O.; Wong, N.L.; Drisdell, W.S.; Saykally, R.J.; Cohen, R.C. Evaporation Kinetics of Aqueous Acetic Acid Droplets: Effects of Soluble Organic Aerosol Components on the Mechanism of Water Evaporation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 11634–11639, doi:10.1039/c3cp51148k.
 236. Schaefer, J.; Backus, E.H.G.; Nagata, Y.; Bonn, M. Both Inter- and Intramolecular Coupling of O-H Groups Determine the Vibrational Response of the Water/Air Interface. *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7*, 4591–4595, doi:10.1021/acs.jpcclett.6b02513.
 237. Das, S.; Imoto, S.; Sun, S.; Nagata, Y.; Backus, E.H.G.; Bonn, M. Nature of Excess Hydrated Proton at the Water-Air Interface. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 945–952, doi:10.1021/jacs.9b10807.
 238. Schnurbus, M.; Hardt, M.; Steinforth, P.; Carrascosa-Tejedor, J.; Winnall, S.; Gutfreund, P.; Schönhoff, M.; Campbell, R.A.; Braunschweig, B. Responsive Material and Interfacial Properties through Remote Control of Polyelectrolyte–Surfactant Mixtures. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, *14*, 4656–4667, doi:10.1021/acsami.1c18934.
 239. Schulze-Zachau, F.; Braunschweig, B. C n TAB/Polystyrene Sulfonate Mixtures at Air-Water Interfaces: Effects of Alkyl Chain Length on Surface Activity and Charging State. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21*, 7847–7856, doi:10.1039/c9cp01107b.
 240. Varga, I.; Campbell, R.A. General Physical Description of the Behavior of Oppositely Charged Polyelectrolyte/Surfactant Mixtures at the Air/Water Interface. *Langmuir* **2017**, *33*, 5915–5924, doi:10.1021/acs.langmuir.7b01288.
 241. Guzmán, E.; Llamas, S.; Maestro, A.; Fernández-Peña, L.; Akanno, A.; Miller, R.; Ortega, F.; Rubio, R.G. Polymer-Surfactant Systems in Bulk and at Fluid Interfaces. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2016**, *233*, 38–64, doi:10.1016/j.cis.2015.11.001.
 242. Richert, M.E.; Gochev, G.G.; Braunschweig, B. Specific Ion Effects of Trivalent Cations on the Structure and Charging State of β -Lactoglobulin Adsorption Layers. *Langmuir* **2019**, *35*, 11299–11307, doi:10.1021/acs.langmuir.9b01803.
 243. Sthoer, A.; Tyrode, E. Interactions of Na⁺ Cations with a Highly Charged Fatty Acid Langmuir Monolayer: Molecular Description of the Phase Transition. *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 23037–23048, doi:10.1021/acs.jpcc.9b06435.
 244. Hosseinpour, S.; Roeters, S.J.; Bonn, M.; Peukert, W.; Woutersen, S.; Weidner, T. Structure and Dynamics of Interfacial Peptides and Proteins from Vibrational Sum-Frequency Generation Spectroscopy. *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 3420–3465, doi:10.1021/acs.chemrev.9b00410.
 245. Zouambia, Y.; Moulai-Mostefa, N.; Krea, M. Structural Characterization and Surface Activity of Hydrophobically Functionalized Extracted Pectins. *Carbohydr. Polym.* **2009**, *78*, 841–846, doi:10.1016/j.carbpol.2009.07.007.
 246. Kaishev, A.S.; Kaisheva, N.S.; Gyulbyakova, H.N.; Maslovskaya, E.A.; Karpenko, V.A. Research of Surface-Active Properties and Sizes of Pectin Molecules after Post-Alcohol Grain Distillery Dreg. *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.* **2021**, *640*, 3–9, doi:10.1088/1755-1315/640/5/052014.
 247. Daoud, Z.; Sura, M.; Abdel-Massih, R.M. Pectin Shows Antibacterial Activity against

- <I>Helicobacter Pylori</I> *Adv. Biosci. Biotechnol.* **2013**, *04*, 273–277, doi:10.4236/abb.2013.42a037.
248. Ciriminna, R.; Fidalgo, A.; Meneguzzo, F.; Presentato, A.; Scurria, A.; Nuzzo, D.; Alduina, R.; Ilharco, L.M.; Pagliaro, M. Pectin: A Long-Neglected Broad-Spectrum Antibacterial. *ChemMedChem* **2020**, *15*, 2228–2235, doi:10.1002/cmdc.202000518.
 249. Mishra, R.K.; Majeed, A.B.A.; Banthia, A.K. Development and Characterization of Pectin/Gelatin Hydrogel Membranes for Wound Dressing. *Int. J. Plast. Technol.* **2011**, *15*, 82–95, doi:10.1007/s12588-011-9016-y.
 250. Munarin, F.; Tanzi, M.C.; Petrini, P. Advances in Biomedical Applications of Pectin Gels. *Int. J. Biol. Macromol.* **2012**, *51*, 681–689, doi:10.1016/j.ijbiomac.2012.07.002.
 251. Roula M Abdel-Massih; Venicia Hawac; Ziad Daoud Antibacterial and Anti-Proliferative Activity of Different Forms of Citrus Pectin. *J Nutr Food Sci* **2015**, *5*, 48, doi:http://dx.doi.org/10.4172/2155-9600.S1.017.
 252. Li, J.; Yang, Z. lei; Ding, T.; Song, Y.J.; Li, H.C.; Li, D. qiang; Chen, S.; Xu, F. The Role of Surface Functional Groups of Pectin and Pectin-Based Materials on the Adsorption of Heavy Metal Ions and Dyes. *Carbohydr. Polym.* **2022**, *276*, 118789, doi:10.1016/j.carbpol.2021.118789.
 253. Gupta, B.; Tummalapalli, M.; Deopura, B.L.; Alam, M.S. Preparation and Characterization of In-Situ Crosslinked Pectin-Gelatin Hydrogels. *Carbohydr. Polym.* **2014**, *106*, 312–318, doi:10.1016/j.carbpol.2014.02.019.
 254. Cui, S.; Yao, B.; Gao, M.; Sun, X.; Gou, D.; Hu, J.; Zhou, Y.; Liu, Y. Effects of Pectin Structure and Crosslinking Method on the Properties of Crosslinked Pectin Nanofibers. *Carbohydr. Polym.* **2017**, *157*, 766–774, doi:10.1016/j.carbpol.2016.10.052.
 255. Markov, P.A.; Krachkovsky, N.S.; Durnev, E.A.; Martinson, E.A.; Litvinets, S.G.; Popov, S. V. Mechanical Properties, Structure, Bioadhesion, and Biocompatibility of Pectin Hydrogels. *J. Biomed. Mater. Res. - Part A* **2017**, *105*, 2572–2581, doi:10.1002/jbm.a.36116.
 256. Penhasi, A.; Meidan, V.M. Preparation and Characterization of in Situ Ionic Cross-Linked Pectin Films: Unique Biodegradable Polymers. *Carbohydr. Polym.* **2014**, *102*, 254–260, doi:10.1016/j.carbpol.2013.11.042.
 257. Kokkonen, H.; Verhoef, R.; Kauppinen, K.; Muhonen, V.; Jørgensen, B.; Damager, I.; Schols, H.A.; Morra, M.; Ulvskov, P.; Tuukkanen, J. Affecting Osteoblastic Responses with in Vivo Engineered Potato Pectin Fragments. *J. Biomed. Mater. Res. - Part A* **2012**, *100 A*, 111–119, doi:10.1002/jbm.a.33240.
 258. Amirian, J.; Linh, N.T.B.; Min, Y.K.; Lee, B.T. Bone Formation of a Porous Gelatin-Pectin-Biphasic Calcium Phosphate Composite in Presence of BMP-2 and VEGF. *Int. J. Biol. Macromol.* **2015**, *76*, 10–24, doi:10.1016/j.ijbiomac.2015.02.021.
 259. Liang, Y.; Qiao, L.; Qiao, B.; Guo, B. Conductive Hydrogels for Tissue Repair. *Chem. Sci.* **2023**, doi:10.1039/d3sc00145h.
 260. Jahromi, S.H.; Grover, L.M.; Paxton, J.Z.; Smith, A.M. Degradation of Polysaccharide Hydrogels Seeded with Bone Marrow Stromal Cells. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* **2011**, *4*, 1157–1166, doi:10.1016/j.jmbbm.2011.03.025.
 261. Leclere, L.; Cutsem, P. Van; Michiels, C. Anti-Cancer Activities of PH- or Heat-Modified Pectin. *Front. Pharmacol.* **2013**, *4 OCT*, 1–8, doi:10.3389/fphar.2013.00128.
 262. Petkova, H.; Jarek, E.; Doychinov, M.; Krzan, M.; Mileva, E. Synergy in Aqueous Systems Containing Bioactive Ingredients of Natural Origin: Saponin/Pectin Mixtures. *Polymers (Basel)*. **2022**, *14*, 1–16, doi:10.3390/polym14204362.
 263. Stanimirova, R.; Marinova, K.; Tcholakova, S.; Denkov, N.D.; Stoyanov, S.; Pelan, E. Surface Rheology of Saponin Adsorption Layers. *Langmuir* **2011**, *27*, 12486–12498, doi:10.1021/la202860u.

264. Khristov, K.; Exerowa, D.; Minkov, G. Critical Capillary Pressure for Destruction of Single Foam Films and Foam: Effect of Foam Film Size. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2002**, *210*, 159–166, doi:10.1016/S0927-7757(02)00377-1.
265. Klajn, R. Spiropyran-Based Dynamic Materials. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 148–184, doi:10.1039/c3cs60181a.
266. Shi, Z.; Peng, P.; Strohecker, D.; Liao, Y. Long-Lived Photoacid Based upon a Photochromic Reaction. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14699–14703, doi:10.1021/ja203851c.
267. Halbritter, T.; Kaiser, C.; Wachtveitl, J.; Heckel, A. Pyridine-Spiropyran Derivative as a Persistent, Reversible Photoacid in Water. *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 8040–8047, doi:10.1021/acs.joc.7b01268.
268. Fissi, A.; Pieroni, O.; Angelini, N.; Lenci, F. Photoresponsive Polypeptides. Photochromic and Conformational Behavior of Spiropyran-Containing Poly(L-Glutamate)s under Acid Conditions. *Macromolecules* **1999**, *32*, 7116–7121, doi:10.1021/ma990796q.
269. Smit, W.J.; Versluis, J.; Backus, E.H.G.; Bonn, M.; Bakker, H.J. Reduced Near-Resonant Vibrational Coupling at the Surfaces of Liquid Water and Ice. *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9*, 1290–1294, doi:10.1021/acs.jpcclett.7b03359.
270. Du, Q.; Superfine, R.; Freysz, E.; Shen, Y.R. Vibrational Spectroscopy of Water at the Vapor/Water Interface. *Phys. Rev. Lett.* **1993**, *70*, 2313–2316, doi:10.1103/PhysRevLett.70.2313.
271. Garcíá Rey, N.; Weißenborn, E.; Schulze-Zachau, F.; Gochev, G.; Braunschweig, B. Quantifying Double-Layer Potentials at Liquid-Gas Interfaces from Vibrational Sum-Frequency Generation. *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 1279–1286, doi:10.1021/acs.jpcc.8b10097.
272. Ohno, P.E.; Wang, H.F.; Geiger, F.M. Second-Order Spectral Lineshapes from Charged Interfaces. *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 1–9, doi:10.1038/s41467-017-01088-0.
273. Streubel, S.; Schulze-zachau, F. Ion Pairing and Adsorption of Azo Dye/C 16 TAB Surfactants at the Air – Water Interface. **2017**, doi:10.1021/acs.jpcc.7b08924.
274. Krzan, M.; Jarek, E.; Warszyński, P.; Rogalska, E. Effect of Products of PLA2 Catalyzed Hydrolysis of DLPC on Motion of Rising Bubbles. *Colloids Surfaces B Biointerfaces* **2015**, *128*, doi:10.1016/j.colsurfb.2015.01.046.
275. Krzan, M.; Malysa, K. Profiles of Local Velocities of Bubbles in N-Butanol, n-Hexanol and n-Nonanol Solutions. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2002**, *207*, doi:10.1016/S0927-7757(02)00163-2.
276. Krzan, M.; Lunkenheimer, K.; Malysa, K. On the Influence of the Surfactant's Polar Group on the Local and Terminal Velocities of Bubbles. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2004**, *250*, 431–441, doi:10.1016/j.colsurfa.2004.05.022.
277. Krzan, M.; Malysa, K. Influence of Electrolyte Presence on Bubble Motion in Solutions of Sodium N-Alkyl Sulfates (C8, C10, C12). *Physicochem. Probl. Miner. Process.* **2012**, *48*.
278. Para, G.; Jarek, E.; Warszynski, P. The Surface Tension of Aqueous Solutions of Cetyltrimethylammonium Cationic Surfactants in Presence of Bromide and Chloride Counterions. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2005**, *261*, 65–73, doi:10.1016/j.colsurfa.2004.11.044.
279. Jarvis, N.L.; Scheiman, M.A. Surface Potentials of Aqueous Electrolyte Solutions. *J. Phys. Chem.* **1968**, *72*, 74–78, doi:10.1021/j100847a014.
280. Alexandre P. dos Santos & Yan Levin Surface and Interfacial Tensions of Hofmeister Electrolytes. *Faraday Discuss.* **2013**, *160*, 75–87, doi:10.1039/c000000x.
281. Czakaj, A.; Jarek, E.; Krzan, M.; Warszyński, P. Ethyl Lauroyl Arginate, an Inherently

- Multicomponent Surfactant System. *Molecules* **2021**, *26*, doi:10.3390/molecules26195894.
282. Nerin, C.; Becerril, R.; Manso, S.; Silva, F. *Ethyl Lauroyl Arginate (LAE): Antimicrobial Activity and Applications in Food Systems*; Elsevier Inc., 2016; ISBN 9780128007235.
 283. Muriel-Galet, V.; Carballo, G.L.; Hernández-Muñoz, P.; Gavara, R. *Ethyl Lauroyl Arginate (LAE): Usage and Potential in Antimicrobial Packaging*; Elsevier Inc., 2016; ISBN 9780128007235.
 284. Ma, Q.; Davidson, P.M.; Critzer, F.; Zhong, Q. Antimicrobial Activities of Lauric Arginate and Cinnamon Oil Combination against Foodborne Pathogens: Improvement by Ethylenediaminetetraacetate and Possible Mechanisms. *LWT - Food Sci. Technol.* **2016**, *72*, 9–18, doi:10.1016/j.lwt.2016.04.021.
 285. Younes, M.; Aquilina, G.; Engel, K.H.; Fowler, P.; Frutos Fernandez, M.J.; Fürst, P.; Gürtler, R.; Gundert-Remy, U.; Husøy, T.; Mennes, W.; et al. Safety of Ethyl Lauroyl Arginate (E 243) as a Food Additive in the Light of the New Information Provided and the Proposed Extension of Use. *EFSA J.* **2019**, *17*, doi:10.2903/j.efsa.2019.5621.
 286. Villa, C. *Green Cosmetic Ingredients and Processes*; Second Edi.; Elsevier B.V., 2018; ISBN 9780444635082.
 287. Lores, M.; Llompарт, M.; Alvarez-rivera, G.; Guerra, E.; Vila, M.; Celeiro, M.; Lamas, J.P.; Garcia-jares, C. Analytica Chimica Acta Positive Lists of Cosmetic Ingredients : Analytical Methodology for Regulatory and Safety Controls e A Review. *Anal. Chim. Acta* **2016**, *915*, 1–26, doi:10.1016/j.aca.2016.02.033.
 288. Levine, S.; Bowen, B.D.; Partridge, S.J. Stabilization of Emulsions by Fine Particles I. Partitioning of Particles between Continuous Phase and Oil/Water Interface. *Colloids and Surfaces* **1989**, *38*, 325–343, doi:10.1016/0166-6622(89)80271-9.
 289. Llamas, S.; Ponce Torres, A.; Liggieri, L.; Santini, E.; Ravera, F. Surface Properties of Binary TiO₂ - SiO₂ Nanoparticle Dispersions Relevant for Foams Stabilization. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2019**, *575*, 299–309, doi:10.1016/j.colsurfa.2019.05.023.
 290. Bertsch, P.; Fischer, P. Adsorption and Interfacial Structure of Nanocelluloses at Fluid Interfaces. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2020**, *276*, 102089, doi:10.1016/j.cis.2019.102089.
 291. Binks, B.P.; Clint, J.H.; Whitby, C.P. Rheological Behavior of Water-in-Oil Emulsions Stabilized by Hydrophobic Bentonite Particles. *Langmuir* **2005**, *21*, 5307–5316, doi:10.1021/la050255w.
 292. Arditty, S.; Schmitt, V.; Giermanska-Kahn, J.; Leal-Calderon, F. Materials Based on Solid-Stabilized Emulsions. *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, *275*, 659–664, doi:10.1016/j.jcis.2004.03.001.
 293. Payne, A.R. The Dynamic Properties of Carbon Black Loaded Natural Rubber Vulcanizates. Part I. *J. Appl. Polym. Sci.* **1962**, *6*, 57–63, doi:10.1002/app.1962.070062115.
 294. Britain, G. The Dynamic Properties of Carbon Black Loaded Natural Rubber Vulcanizates. Part II. *J. Appl. Polym. Sci.* **1962**, *VI*, 368–372.
 295. Benguigui, L.; Ron, P. Experimental Realization of Superelasticity near the Percolation Threshold. *Phys. Rev. Lett.* **1993**, *70*, 2423–2426, doi:10.1103/PhysRevLett.70.2423.
 296. Durian, D.J. Foam Mechanics at the Bubble Scale. *Phys. Rev. Lett.* **1995**, *75*, 4780–4783, doi:10.1103/PhysRevLett.75.4780.
 297. E.J. Garboczi & M.F. Thorpe Effective-Medium Theory Ofpercolation on Central-Force Elastic Networks. III The Superelastic Problem. *Phys. Review B* **1986**, *33*, 3289–3294.

298. R. Feynman & R. Leighton & M. Sands *Lectures on Physics*; Addison-Wesley: London, 1964;
299. Fournier, Z.; Geromichalos, D.; Herminghaus, S.; Kohonen, M.M.; Mugele, F.; Scheel, M.; Schulz, M.; Schulz, B.; Schier, C.; Seemann, R.; et al. Mechanical Properties of Wet Granular Materials. *J. Phys. Condens. Matter* **2005**, *17*, doi:10.1088/0953-8984/17/9/013.

5. Informacja o wykazywaniu się istotną aktywnością naukową albo artystyczną realizowaną w więcej niż jednej uczelni, instytucji naukowej lub instytucji kultury, w szczególności zagranicznej.

5.1. Omówienie osiągnięć niewchodzących w skład rozprawy habilitacyjnej

Studia licencjackie na kierunku Ochrona Środowiska na Uniwersytecie Jagiellońskim ukończyłem w roku 1995, obroną pracy licencjackiej opisującej procesy katalitycznego ukleniania etanolu zachodzące na martycy polimerowej Nafion¹17. Następnie kontynuowałem studia magisterskie na tym samym kierunku Ochrona Środowiska na Uniwersytecie Jagiellońskim ze specjalizacją chemia środowiska. W trakcie studiów magisterskich odbyłem 6 miesięczny staż naukowo-badawczy na Uniwersytecie Leiden (Holandia), w czasie którego pracowałem nad utlenianiem chlorobenzenu na różnych katalizatorach. Wynikiem tych prac była moja pierwsza publikacja ISI/JCR.

Po obronie pracy magisterskiej rozpocząłem studia doktoranckie w Instytucie Katalizy i Fizykochemii Powierzchni Polskiej Akademii Nauk zmieniając jednocześnie profil moich badań. Celem mojej pracy doktorskiej było opisanie procesów zachodzących na powierzchni wynoszonego pęcherzyka w roztworach surfaktantów. W trakcie doktoratu odbyłem roczny staż badawczy w Max Planck Institute of Colloids and Interface w Golm pod Poczdamem w Niemczech. Pracę doktorską pt. "Prędkości lokalne, kształt i wielkość pęcherzyków w roztworach substancji powierzchniowo czynnych" obroniłem w grudniu 2003 r., a stopień doktor chemii otrzymałem w 2004 r. Opisałem wpływ aktywności powierzchniowej i stężenia różnych środków powierzchniowo czynnych na pęcherzyk ruch i wytworzona dynamiczna warstwa adsorpcyjna. Zbadałem również wpływ różnego rodzaju „głowy” surfaktanta na obserwowane zjawiska oraz procesy zachodzące w czasie pierwszego kontaktu wynoszonego pęcherzyka z powierzchnią międzyfazową oraz udowodniłem eksperymentalnie, że dochodzi wtedy do odbijania pęcherzyka od powierzchni, spowodowanego zbyt dużą energią kinetyczną ruchu pęcherzyka. Udowodniłem, że było to związane ze zbyt szybką dla procesów wycieknięcia cieczy i przerywania filmu powierzchniowego dynamiką oscylacji pęcherzka gazowego. Wynikiem prac w kraju i za granicą do czasu obrony doktoratu był cykl 6 publikacji ISI/JCR, wzbogacony o publikacji anglojęzycznych pokonferencyjnych oraz 26 prezentacji (w tym 15 ustnych) na konferencjach międzynarodowych

Po uzyskaniu tytułu doktora rozpocząłem pracę jako chemik w Instytucie Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera PAN w Krakowie. Kontynuowałem prace związane z opisem Dynamicznej Warstwy Adsorpcyjnej wynoszonych pęcherzyków, jednocześnie rozszerzając swoje zainteresowania badawcze na procesy pienienia, stabilność pian oraz jej właściwości reologiczne.

W końcu 2004 roku rozpocząłem swój pierwszy staż podoktorski na Uniwersytecie Marne-la-Vallee w Paryżu, który trwał aż do końca 2006 roku. Staż był finansowany z uzyskanego przeze mnie stypendium francuskiej fundacji Egide, ze środków CNRS (Centre national de la

recherche scientifique) oraz z funduszy grantu Europejskiej Agencji Kosmicznej ESA (MAP No. AO99-108) zatytułowanego „Hydrodynamics of wet foams”. W czasie stażu pracowałem nad właściwościami reologicznymi pian stabilizowanych mikrocząstkami talku, szkła i węgla.

W 2007 roku odbyłem kolejny staż podoktorski na Uniwersytecie Liege w Belgii (ponownie w ramach grantu Europejskiej Agencji Kosmicznej ESA MAP No. AO99-108), gdzie rozwijałem prace związane z układami pianowymi stabilizowanymi biosurfaktantami (białkami).

Po powrocie ze staży podoktorskich w dalszym ciągu pracowałem w Instytucie Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera PAN, od 2008 roku jako asystent naukowy, a od 2016 roku jako adiunkt. W tym czasie całkowicie przesunąłem główny nacisk swojej pracy naukowej z procesów związanych z wytwarzaniem i obserwacją Dynamicznej Warstwy Adsorpcyjnej w roztworach surfaktantów na procesy wytwarzania cienkich filmów pianowych, pian, emulsji i układów hydrożelowych.

W toku tych prac nawiązałem szereg współprac międzyinstytutowych i międzynarodowych, które zaowocowały szeregiem wspólnych publikacji, projektów bilateralnych, krótszych i dłuższych staży w zagranicznych jednostkach naukowych oraz wykładów na zaproszenie w w/w jednostkach. Ogółem w okresie od 2008 roku do chwili obecnej odbyłem jeden staż badaczy 3-miesięczny w Max-Planck Institute of Colloids and Interfaces, Golm, Germany; 30 tygodniowych/kilkutygodniowych staży badawczych (w 12 różnych zagranicznych grupach naukowych) z funduszy programów europejskich COST, Erasmus lub ze swoich środków projektowych oraz staż naukowy we Francji w ramach programu Polskiego Ministerstwa Nauki i Edukacji "Training and internships in the field of nuclear energy technology (in cooperation with French Atomic Energy and Alternative Energies Commission (CEA) & French National Institute for Nuclear Science and Technology INSTN). Ponadto odbyłem dwa półroczne staże badawczo-wdrożeniowe w dwóch różnych firmach technologicznych PexPoll sp. z o.o. oraz Afisen sp. z o.o.

W czasie w/w badań opracowałem m.in. metodykę wytwarzania pian na bazie biosurfaktantów i cząstek stałych (patrz: cykl habilitacyjny) oraz zastosowałem biosurfaktanty do udanej stabilizacji emulsji. Wspólnie z naukowcami z Uniwersytetu Rolniczego im. H. Kołłątaja w Krakowie oraz z Politechniki Krakowskiej opracowałem warstwy hydrożelowe, oparte o biokompatybilne i biodegradowalne polimery (skrobię, chitozan, alginian sodowy, hyaluronian, etc.), dotowane nanocząstkami (m.in. srebra, złota, grafenu, chitozanu, albuminy, węgla, etc.), które mogą mieć zastosowanie w medycynie (leczenie trudno gojących się ran), kosmetyce lub produkcji i przechowywaniu żywności. Ponadto uczestniczyłem w pracach nad opracowaniem nowoczesnych cieczy wysoko eutektycznych (DES) oraz w badaniach katalitycznych, elektrochemicznych i pokrewnych (badania powierzchni ciał stałych), gdzie m.in. służyłem wiedzą i doświadczeniem eksperymentalnym na temat zmian energii powierzchniowej swobodnej ciał stałych, potencjałów zeta cząstek stałych, metod hydrofobizacji cząstek i innych pokrewnych zagadnień.

Ogółem po doktoracie opublikowałem 2 rozdziały w książkach naukowych, 51 publikacji w czasopiśmie ISI/JCR (oraz 1 poza listą ISI/JCR), byłem autorem/współautorem 92 międzynarodowych doniesień konferencyjnych (w tym 60 ustnych, z czego 27 wygłosiłem osobiście). Ponadto wygłosiłem 16 wykładów na zaproszenie w zagranicznych jednostkach naukowych, uzyskałem 3 razy granty Opus Narodowego Centrum Nauki oraz 4 razy bilateralne

projekty międzynarodowe w ramach programów Polskiej Akademii Nauk i Narodowej Agencji Wymiany Akademickiej (dwa z grupą badawczą włoskiego instytutu CNR z Genui, jeden z grupą badawczą z instytutu BAS z Bułgarii oraz jeden z niemiecką grupą badawczą z Uniwersytetu Munster). W sumie, w czasie swojej kariery naukowej, w ramach różnych projektów badawczych, indywidualnych stypendiów, staży badawczych, wyjazdów naukowych i innych subwencji otrzymałem na prowadzenie swoich badań od różnych fundatorów (Polskich i zagranicznych) kwotę ponad 3.5 miliona złotych.

W roku 2020 międzynarodowe grono naukowe związane z badaniami w dziedzinie pian (Advisory Board) wybrało mnie na głównego organizatora konferencji EuFoam 2022, która odbyła się od 4 do 7 lipca 2022 roku w Instytucie Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera PAN w Krakowie.

Przedstawione w ramach pracy habilitacyjnej prace, publikacje i osiągnięcia opisują moje dotychczasowe zaangażowanie w problem zrozumienia i wykorzystania procesów zachodzących w trakcie wytwarzania pian w układach wieloskładnikowych. W chwili obecnej prowadzę dalsze prace w tej tematyce, wykorzystując otrzymany w 2022 roku w ramach konkursu Opus 23 projekt badawczy nr 2022/45/B/ST8/02058, zatytułowany „Biodegradowalne, biokompatybilne i interaktywne surfaktanty - jako ekologicznie bezpieczna alternatywa dla syntetycznych związków w procesach wytwarzania pian i emulsji do zastosowań kosmetycznych, medycznych i przemysłowych”. W ramach tego projektu chcę opracować receptury „inteligentnych”, bioaktywnych, powierzchniowo czynnych i biodegradowalnych emulsji i pian. Otrzymane układy rozproszone będą oparte na mieszaninach biosurfaktantów z biopolimerami (lub nanocząstkami). Dodatki będą miały właściwości bioaktywne, terapeutyczne lub inne wymagane przez ostateczne zastosowanie generowanych układów rozproszonych. Aby zapewnić interaktywność opracowanych układów rozproszonych, planuję wprowadzić surfaktanty, które zmieniają swoją aktywność powierzchniową pod wpływem pH, siły jonowej, temperatury czy bodźców świetlnych. Chcę też zapewnić, że surfaktanty będą oddziaływać z innymi biopolimerami i cząstkami stałymi pochodzenia naturalnego, kompleksując je i wprowadzając do warstwy adsorpcyjnej. W rezultacie związki pozbawione aktywności powierzchniowej mogą znajdować się w warstwie adsorpcyjnej w znacznym nadmiarze i poprawiać właściwości cienkiej międzyfazowej warstwy lamelarnej. W ten sam sposób związki lub cząstki nie wykazujące właściwości powierzchniowo czynnych będą mogły być usunięte przykładowo z osadów ściekowych.

W swoich pracach projektowych chcę również wyjaśnić wpływ struktury molekularnej i efektów dynamiki adsorpcji „inteligentnych” biosurfaktantów na różnych poziomach hierarchii wodnych sfunkcjonalizowanych pian i emulsji od skali nano aż do procesów makroskopowych. W swoich pracach wykorzystam jako związki modelowe rozpuszczalne i powierzchniowo aktywne ciecze wysoko eutektyczne (Deep Eutectic Solvents DES). Dzięki temu będę mógł kontrolować liczbę wiązań wodorowych w opracowanych mieszaninach i skorelować ją bezpośrednio ze spienialnością (właściwościami emulgującymi) roztworu oraz stabilnością generowanego układu dyspersyjnego. Ponadto planuję wprowadzić do układów interaktywne surfaktanty, gdzie za pomocą czynników wewnętrznych (pH) lub zewnętrznych (np. oświetlenie) będę mógł sterować aktywnością powierzchniową oraz strukturą związku. Dzięki zastosowaniu DES oraz interaktywnych biosurfaktantów będę mógł kontrolować procesy adsorpcji na poziomie molekularnym.

Ponadto, poza pracami projektowymi związanymi z opisem właściwości pian i emulsji będę kontynuował prace związane z opracowywaniem nowych materiałów hydrożelowych, o właściwościach bakteriostatycznych i leczniczych. Tu pragnę opracować nowe nano i mikrocząstki organiczne oparte o chitozanu, pektynę i celulozę. Cząstki e z jednej strony będą posiadały potencjał bakteriostatyczny, z drugiej strony będą służyły jako podstawa zwiększająca wytrzymałość i elastyczność matrycy hydrożelowej. Opracowane cząstki planuje również wprowadzać jako dodatkowy bioaktywny czynnik stabilizujący do opracowywanych pian i emulsji.

6. Informacja o osiągnięciach dydaktycznych, organizacyjnych oraz naukę lub sztukę.

6.1. Osiągnięcia dydaktyczne

W latach 2008-2023 wielokrotnie byłem opiekunem stażystów i studentów z i) Institute of Condensed Matter Chemistry and Technologies for Energy CNR, Genoa, Włochy, ii) Westfälische Wilhelms-Universität Münster, Germany, iii) Max-Planck Institute for Colloids and Surface Chemistry MPI CSC, Golm/Potsdam, Germany, iv) Uniwersytety Jagiellońskiego, v) Politechniki Krakowskiej, vi) Akademii Górniczo-Hutniczej oraz vii) Wydziału Technologii Żywności Uniwersytetu Rolniczego w Krakowie.

Ponadto w latach 2018-2023 byłem opiekunem pomocniczym doktorantki, która pracowała a moim projekcie badawczym Opus NCN 2016/21/B/ST8/02107 tytuł pracy doktorskiej „Liquid foams stabilized by cellulose nanocrystals” (obrona doktoratu odbyła się 27 lipca 2023r.). W ramach współpracy międzynarodowej byłem również promotorem pomocniczym doktoranta w Research Institute of Food Science and Technology (RIFST), Iran, Mashad. Tytuł pracy doktorskiej: “Influence of Some Additives on The Stability and Volume Changes of Egg White Powder Protein Foam”.

W lutym 2020 roku byłem członkiem Komisji Doktorskiej („Opponent”) na Technical University of Denmark PhD (Mauro Torli).

6.2. Popularyzacja nauki

W latach 2008-2020 wielokrotnie brałem udział w „Dniach Otwartych” organizowanych przez Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera PAN. W roku 2016 wygłosiłem wykład w czasie w/w „Dni Otwartych” zatytułowany „Zrozumieć pianę – piana inspiracją w nauce, sztuce i architekturze”.

W 2014 roku w ramach „Bałtyckich Dni Nauki” oraz „XII Letnich Spotkań z Nauką” w Ośrodku Pracy Twórczej PAN w Czarlinie-Skoczkwie wygłosiłem wykład „Pienienie – na serio i dla zabawy – o wpływie detergentów na cywilizację XXI wieku”.

6.3. Osiągnięcia organizacyjne

Byłem głównym organizatorem konferencji naukowej EuFoam 2022. Która odbyła się w Instytucie Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera w Krakowie. Organizowana przez mnie konferencja uzyskała dofinansowanie z funduszy Miasta Krakowa oraz Ministerstwa Nauki i Edukacji w ramach programu „Doskonała nauka”.

Jestem członkiem Komitetu naukowego konferencji EuFoam 2024 w Dreźnie.

Ponadto, brałem również udział w pracach komitetów organizacyjnych następujących konferencji naukowych:

- VXi International conference of Polish Chemical Society, Cracow 17-21 September 2018;

- 5th International Workshop Bubble and Drop Interfaces B&D 2012, Kraków, 20-24.05.2012;
- XLIV Polish Catalytic Conference – “Catalysis in the environmental protection” Kraków, 2012,
- XLIII Polish Catalytic Conference – “Catalysis in the environmental protection Kraków, 2011,
- XLII Polish Catalytic Conference – “Catalysis in the environmental protection Kraków, 2010,
- XLI Polish Catalytic Conference – “Catalysis in the environmental protection Kraków, April 2009,
- XL Polish Catalytic Conference – “Catalysis in the environmental protection Kraków, 2008,

7. Inne istotne informacje

7.1. Otrzymane nagrody naukowe

- i) Nagroda Naukowa Instytutu Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera PAN, za rok 2022
- ii) Nagroda Naukowa Instytutu Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera PAN, za rok 2021
- iii) Nagroda Naukowa Instytutu Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera PAN, za rok 2020
- iv) Nagroda Naukowa Instytutu Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera PAN, za rok 2019
- v) Nagroda Naukowa Instytutu Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera PAN, za rok 2018
- vi) Nagroda naukowa Instytutu Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera PAN, za najlepszą publikację, za rok 2019;
- vii) Nagroda naukowa Instytutu Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera PAN, za najlepszą publikację, za rok 2005;
- viii) nagroda za najlepszy poster na Konferencji SURUZ – „Surfactants and Dispersed Systems in Theory and Practice” 2003.

7.2. Współpraca międzynarodowa i międzyinstytutowa:

Poniżej wymienię naukowców (i reprezentowane przez nich jednostki naukowe), którzy są moimi najważniejszymi współautorami lub współkierownikami wspólnych projektów bilateralnych.

7.2.1. Wspólne projekty bilateralne:

- dr. F. Ravera from Institute of Condensed Matter Chemistry and Technologies for Energy CNR (dwa projekty, 4 wspólne publikacje ISI/JCR).
- prof. dr. B. Braunschweig from Westfälische Wilhelms-Universität Münster, grant NAWA no. PPN/BIL/2018/1/00093 (2 wspólne publikacje ISI/JCR).
- prof. E. Mileva from Institute of Physical Chemistry, Bulgarian Academy of Sciences (2 wspólne publikacje ISI/JCR).

7.2.2. Współpraca z grupami badawczymi (potwierdzona przynajmniej jedną wspólną publikacją naukową ISI/JCR):

- prof. Gerald G. Fuller, Department of Chemical Engineering, Stanford University, Stanford, USA,

- prof. Sylvia Cohen-Addad, Laboratoire de Physique des Matériaux Divisés et des Interfaces (LPDMI), Université de Marne-la-Vallée, France,
- prof. Nicolas Vandewalle, GRASP laboratory (Group for Research and Applications in Statistical Physics), Department of Physics, University of Liege, Belgium,
- prof. S.S. Dukhin, Department of Civil and Environment Engineering, New Jersey Institute of Technology, University Heights, Newark, NJ 07102, USA,
- prof. V.I. Kovalchuk, Institute of Biocolloid Chemistry, 42 Vernadsky Avenue, 03680 Kiev, Ukraine,
- prof. Jan Vermant, Department of Materials, ETH Zürich, Vladimir-Prelog-Weg 5, 8093 Zürich, Switzerland,
- dr. habil. Reinhard Miller, Max-Planck Institute of Colloids and Interfaces, Golm, Germany,
- dr. Emmanouil Chatzigiannakis, Polymer Technology Group, Department of Mechanical Engineering, Eindhoven University of Technology, P.O. Box 513, 5600 MB Eindhoven, The Netherlands,
- dr. P. Chattopadhyay, Department of Chemical Engineering, Birla Institute of Technology and Science (BITS), Pilani Campus, Vidya, Vihar, Pilani 333031, Rajasthan, India,
- prof. Karen Khatacharyan, Wydział Technologii Żywności, Uniwersytet Rolniczy im. Hugona Kołłątaja w Krakowie,
- dr hab. B. Tyliczszak, prof. PK, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki,
- dr P. Latko-Durałek, Wydział Inżynierii Materiałowej, Politechnika Warszawska,
- dr. P. Drzewicz, The Polish Geological Institute-National Research Institute, Warsaw, Poland,
- prof. S. Yeganehzad, Research Institute of Food Science and Technology (RIFST), Mashhad, Iran,
- dr. R.W. van den Brink, Leiden Institute of Chemistry, Gorlaeus Laboratories, Leiden University, Leiden, The Netherlands



Signed by /
Podpisano przez:

Marcel Tomasz
Krzan

Date / Data:
2023-09-19 16:33

.....

(podpis wnioskodawcy)

Wykaz osiągnięć naukowych albo artystycznych, stanowiących znaczny wkład w rozwój określonej dyscypliny

Dr Marcel Krzan

I. WYKAZ OSIĄGNIĘĆ NAUKOWYCH ALBO ARTYSTYCZNYCH, O KTÓRYCH MOWA W ART. 219 UST. 1. PKT 2 USTAWY

1. Monografia naukowa, zgodnie z art. 219 ust. 1. pkt 2a ustawy; lub
2. Cykl powiązanych tematycznie artykułów naukowych, zgodnie z art. 219 ust. 1. pkt 2b ustawy; lub
3. Wykaz zrealizowanych oryginalnych osiągnięć projektowych, konstrukcyjnych, technologicznych lub artystycznych, zgodnie z art. 219 ust. 1. pkt 2c ustawy.

Publikacje naukowe będące podstawą wniosku o wszczęcie postępowania habilitacyjnego:

[H1] **M. Krzan**✉, H. Caps, N. Vandewalle, "High stability of Bovine Serum Albumine foams in Hele-Shaw cell", Colloid & Surfaces A:, 438 (2013) 112-118, doi: 10.1016/j.colsurfa.2013.01.012; IF₂₀₁₃ = **2.108**, 5-letni IF₂₀₁₃ = **2.333**, **70 punktów MEiN₂₀₂₁**, praca cytowana 15 razy wg Web of Knowledge WOK (bez autocytowań), 22 razy wg Google Scholar GS (bez autocytowań).

Jestem współautorem pomysłu i koncepcji badań. Zaplanowałam i wykonałam wszystkie prace badawcze przedstawione w publikacji (pomiar kinetyki adsorpcji oraz właściwości pianotwórczych roztworów). Wykonałam pełną analizę i interpretację danych. Dokonałam przeglądu literaturowego niezbędnego do ich analizy. Skorelowałam właściwości adsorpcyjne z pianotwórczymi, opisałam podobieństwa i różnice pomiędzy pianami proteinowymi, a wytworzonymi na bazie surfaktantów syntetycznych. Opracowałam materiał graficzny oraz byłem współautorem pierwszej wersji manuskryptu. Po recenzji brałem udział w przygotowaniu odpowiedzi dla recenzentów oraz w przygotowaniu korekty manuskryptu zgodnie z ich zaleceniami. Jestem pierwszym i korespondencyjnym autorem publikacji.

Badania oraz publikację wykonano w ramach prac w prowadzonym przeze mnie projekcie badawczym NCN Opus 2011/01/B/ST8/03717, zatytułowanym „Opracowanie technologii wytwarzania stabilnej i łatwo biodegradowalnej piany ciekłej - do zastosowań przemysłowych i biomedycznych”.

[H2] E. Santini, E. Jarek, F. Ravera✉, L. Ligierrri, P. Warszynski, **M. Krzan**, „Surface properties and foamability of saponin and saponin-chitosan systems”, Coll. Surf. B, 181 (2019) 198-206, doi: 10.1016/j.colsurfb.2019.05.035; IF₂₀₁₉ = **4.65**, 5-letni IF₂₀₁₉ = **4.629**, **100 punktów MEiN₂₀₂₁**, praca cytowana 25 razy wg WOK (bez autocytowań), 33 razy wg GS (bez autocytowań).

Jestem współautorem pomysłu i koncepcji badań. Wraz z dr. F. Ravera w ramach prowadzonego przez nas wspólnie projektu bilateralnego zaplanowaliśmy wszystkie prace badawcze przedstawione w publikacji.

Wykonałem samodzielnie pomiary pianotwórcze w kolumnie pianowej. Brałem udział w pomiarach właściwości pianotwórczych za pomocą układu podwójnej strzykawki oraz w pomiarach kinetyki adsorpcji i dylatacyjnej elastyczności powierzchniowej. Brałem udział w przygotowaniu przeglądu literaturowego, analizie, dyskusji oraz opracowaniu danych eksperymentalnych. Współuczestniczyłem w przygotowaniu oryginału manuskryptu, w opracowaniu odpowiedzi na uwagi recenzentów oraz w przygotowaniu korekty publikacji zgodnie z ich zaleceniami.

Badania oraz publikację wykonano w ramach prac w prowadzonym przeze mnie (polski PI) oraz dr F. Ravera (włoski PI) projekcie bilateralnym pomiędzy PAN i CNR, zatytułowanym „Biokompatybilne emulsje i piany stabilizowane cząstkami stałymi jako nośniki leków”.

[H3] M. Krzan , N.G. Rey, E. Jarek, A. Czakaj, E. Santini, F. Ravera, L. Liggieri, P. Warszynski, Björn Braunschweig, „Surface Properties of Saponin – Chitosan Mixtures”, *Molecules*, 2022, 27, 7505, <https://doi.org/10.3390/molecules27217505>; **IF₂₀₂₂ = 4.148, 5-letni IF₂₀₂₂ = 4.189, 140 punktów MEiN₂₀₂₂**, praca jeszcze nie była cytowana (WoK i GS).

Jestem autorem pomysłu i koncepcji badań. Zaplanowałam wszystkie prace badawcze przedstawione w publikacji. Brałem udział w pomiarach właściwości powierzchniowych za pomocą spektroskopii nieliniowej SFG IR. Wykonałem samodzielnie pomiary kinetyki adsorpcji i dylatacyjnej elastyczności powierzchniowej. Brałem udział we wszystkich badaniach, analizie, opracowaniu danych eksperymentalnych oraz dyskusji wyników. Dokonałem przeglądu literaturowego niezbędnego do ich analizy. Wspólnie w drugim autorem publikacji przygotowaliśmy oryginał manuskryptu. Współuczestniczyłem w odpowiedziach na uwagi recenzentów oraz w przygotowaniu korekty manuskryptu zgodnie z ich zaleceniami. Jestem pierwszym i korespondencyjnym autorem publikacji.

Badania oraz publikację wykonano w ramach prac w prowadzonych przeze mnie projektach badawczych: NCN Opus 2016/21/B/ST8/02107, zatytułowanym „Opracowanie nowoczesnej technologii wytwarzania stabilnych biologicznych filmów powierzchniowych o właściwościach drobnoustrojóbójczych i leczniczych” oraz polsko-włoskim projekcie bilateralnym pomiędzy PAN i CNR, zatytułowanym „Biokompatybilne emulsje i piany stabilizowane cząstkami stałymi jako nośniki leków” (dr M. Krzan polski PI oraz dr F. Ravera włoski PI).

[H4] H. Petkova, E. Jarek, M. Doychinov, M. Krzan, E. Mileva, „Synergy in aqueous systems containing bioactive ingredients of natural origin: saponins/pectins mixtures”, *Polymers*, 2022, 14, 4362, <https://doi.org/10.3390/polym14204362>; **IF₂₀₂₂ = 4.207, 5-letni IF₂₀₂₂ = 4.284, 100 punktów MEiN₂₀₂₂**, praca jeszcze nie była cytowana (WoK i GS).

Jestem współautorem pomysłu i koncepcji badań. Współuczestniczyłem w planowaniu prac badawczych przedstawionych w publikacji. Brałem udział w analizie, dyskusji oraz opracowaniu danych eksperymentalnych.

Badania oraz publikację wykonano w ramach prac w prowadzonym przeze mnie (polski PI) oraz prof. Elena Mileva (bułgarski PI) projekcie bilateralnym pomiędzy PAN i BAS,

zatytułowanym „Biokompatybilne emulsje i piany stabilizowane cząstkami stałymi do zastosowań biomedycznych”.

[H5] M. Schnurbus, M. Kabat, E. Jarek, **M. Krzan**, P. Warszynski, and B. Braunschweig, „Spiropyran Sulfonates for Photo and pH Responsive Air-Water Interfaces and Aqueous Foam”, *Langmuir* 2020, 36, 25, 6871–6879, doi: 10.1021/acs.langmuir.9b03387; **IF₂₀₂₀ = 3.77, 5-letni IF₂₀₂₀ = 3.812, 100 punktów MEiN₂₀₂₁**, praca cytowana 29 razy wg WOK (bez autocytowań), 32 razy wg GS (bez autocytowań).

Jestem współautorem pomysłu i koncepcji badań. Wraz z prof. B. Braunschweig (drugim, niemieckim PI projektu bilateralnego) wspólnie zaplanowaliśmy wszystkie prace badawcze przedstawione w publikacji.

Wykonałem samodzielnie pomiary pianotwórcze w kolumnie pianowej oraz pomiary prędkości lokalnych pęcherzyków gazowych niezbędnych do oceny tempa wytwarzania Dynamicznej Warstwy Adsorpcyjnej w roztworach badanego interaktywnego surfaktanta. Brałem udział w pomiarach kinetyki adsorpcji i dylatacyjnej elastyczności powierzchniowej, w analizach adsorpcji za pomocą spektroskopii SFG IR oraz w analizie, dyskusji oraz opracowaniu danych eksperymentalnych. Współuczestniczyłem w przygotowaniu oryginału manuskryptu, w odpowiedziach na uwagi recenzentów oraz w przygotowaniu korekty manuskryptu zgodnie z ich zaleceniami.

Badania oraz publikację wykonano w ramach prac w prowadzonym przeze mnie (polski PI) oraz prof. B. Braunschweig (niemiecki PI) projekcie bilateralnym finansowanych z funduszy NAWA i DAAD, zatytułowanym „Inteligentne warstwy powierzchniowe ciecz-gaz wytworzone na bazie foto-aktywowanych surfaktantów” (projekt NAWA PPN/BIL/2018/1/00093).

[H6] E. Jarek, P. Warszynski, **M. Krzan** ✉, “Influence of various electrolytes on bubble motion in ionic surfactant solutions”, *Colloid Surf. A*; 505 (2016) 171-176, doi: 10.1016/j.colsurfa.2016.03.071; **IF₂₀₁₆ = 2.95, 5-letni IF₂₀₁₆ = 3.134, 70 punktów MEiN₂₀₂₁**, praca cytowana 6 razy wg WOK (bez autocytowań), 10 razy wg GS (bez autocytowań).

Jestem autorem pomysłu i koncepcji badań. Zaplanowałam i przeprowadziłam większość prac badawczych przedstawionych w publikacji (z wyjątkiem części pomiarów aktywności powierzchniowej). Dokonałem przeglądu literaturowego niezbędnego do ich analizy. Wykonałem analizę oraz opracowaniu danych eksperymentalnych. Brałem udział w dyskusji wyników. Przygotowałem oryginał manuskryptu i współuczestniczyłem w przygotowaniu odpowiedzi na uwagi recenzentów oraz w przygotowaniu korekty manuskryptu zgodnie z ich zaleceniami. Jestem ostatnim i korespondencyjnym autorem publikacji.

Badania oraz publikację wykonano w ramach prac w prowadzonym przeze mnie projekcie badawczym NCN Opus 2011/01/B/ST8/03717, zatytułowanym „Opracowanie technologii wytwarzania stabilnej i łatwo biodegradowalnej piany ciekłej - do zastosowań przemysłowych i biomedycznych”.

[H7] **M. Krzan** ✉, A. Kulawik-Pióro, B. Tyliczszak „Foams stabilised by particles” chapter 15 in book “Foam Films and Foams: Fundamentals and Application” (D. Exerowa, G. Gochev, D. Platikanov, L. Liggieri and R. Miller (Eds.)), book in series of “Progress in colloids and Interfacial Science” 2018, ISBN 9781466587724, pp. 279-294.

Jestem autorem pomysłu i koncepcji przygotowania tej pracy przeglądowej. Dokonałem przeglądu literaturowego niezbędnego do jej przygotowania. Opracowałem znaczącą

większość analizowanego materiału. Przygotowałem oryginał manuskryptu i odpowiedzi na uwagi recenzentów oraz przygotowałem korekty manuskryptu zgodnie z ich zaleceniami. Jestem pierwszym i korespondencyjnym autorem publikacji.

Publikację przeglądową przygotowano w ramach prac w prowadzonym przeze mnie projekcie badawczym NCN Opus 2016/21/B/ST8/02107, zatytułowanym „Opracowanie nowoczesnej technologii wytwarzania stabilnych biologicznych filmów powierzchniowych o właściwościach drobnoustrojóbójczych i leczniczych”.

[H8] M. Krzan✉, E. Jarek, H. Petkova, E. Santini, L. Szyk-Warszynska, F. Ravera, L. Ligierrri, E. Mileva, P. Warszynski, Hydrophobisation of silica nanoparticles using lauroyl ethyl arginate and chitosan mixtures to induce foaming process, *Polymers*, **2022**, *14*, 4076, <https://doi.org/10.3390/polym14194076>, **IF₂₀₂₂ = 4.207**, **5-letni IF₂₀₂₂ = 4.284**, **100 punktów MEiN₂₀₂₁**, praca cytowana 1 razy wg WOK (bez autocytowań), 1 raz wg GS (bez autocytowań).

Jestem autorem pomysłu i koncepcji badań. Zaplanowałam wszystkie prace badawcze przedstawione w publikacji. Wykonałam samodzielnie testy pianotwórcze w kolumnie pianowej oraz wstępne test aktywności powierzchniowej roztworów. Brałam udział w pomiarach kinetyki adsorpcji i dylatacyjnej elastyczności powierzchniowej. Dokonałam przeglądu literaturowego niezbędnego do ich analizy. Wykonałam analizę i opracowanie danych eksperymentalnych oraz brałam udział w ich dyskusji. Przygotowałem oryginał manuskryptu i odpowiedzi na uwagi recenzentów oraz przeprowadziłem korekty manuskryptu zgodnie z ich zaleceniami. Jestem pierwszym i korespondencyjnym autorem publikacji.

Badania oraz publikację wykonano w ramach prac w prowadzonym przeze mnie projekcie NCN Opus 2016/21/B/ST8/02107, zatytułowanym „Opracowanie nowoczesnej technologii wytwarzania stabilnych biologicznych filmów powierzchniowych o właściwościach drobnoustrojóbójczych i leczniczych”.

[H9] A. Czakaj, E. Chatzigiannakis, J. Vermant, M. Krzan, P. Warszynski, „The influence of surface chemistry of cellulose nanocrystals on ethyl lauroyl arginate foam stability”, *Polymers* **2022**, *14*(24), 5402, [doi: 10.3390/polym14245402](https://doi.org/10.3390/polym14245402); **IF₂₀₂₂ = 4.207**, **5-letni IF₂₀₂₂ = 4.284**, **100 punktów MEiN₂₀₂₂**, praca nie była cytowana wg WOK, 1 raz wg GS (bez autocytowań).

Jestem współautorem pomysłu i koncepcji badań oraz współnadzorowałem ich wykonanie. Brałam udział w analizie otrzymanych danych, współuczestniczyłem w dyskusji wyników i w wyprowadzaniu wniosków, przeprowadziłem krytyczną edycję manuskryptu.

Badania oraz publikację wykonano w ramach prac w prowadzonym przeze mnie projekcie NCN Opus 2016/21/B/ST8/02107, zatytułowanym „Opracowanie nowoczesnej technologii wytwarzania stabilnych biologicznych filmów powierzchniowych o właściwościach drobnoustrojóbójczych i leczniczych”.

[H10] S. Cohen-Addad, M. Krzan, R. Höhler, B. Herzhaft, „Rigidity Percolation in Particle-Laden Foams”, *Physical Review Letter*, **99**, 2007, 168001-1, [doi: 10.1103/PhysRevLett.99.168001](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.99.168001); **IF₂₀₀₇ = 6.7**, **5-letni IF₂₀₀₇ = 7.135**, **200 punktów MEiN₂₀₂₁**, praca cytowana 24 razy wg WOK (bez autocytowań), 35 razy wg GS (bez autocytowań).

Uczestniczyłem w sformułowaniu celów badawczych oraz zaplanowaniu ich realizacji.

Wykonałam samodzielnie wszystkie pomiary zaprezentowane w publikacji, tzn. pomiary właściwości reologicznych pian oraz ich stabilności (w tym analizy morfologii frakcji pianowej). Dokonałam przeglądu literaturowego niezbędnego do ich analizy. Wykonałam pełną

analizę i opracowanie wyników eksperymentalnych. Brałem udział w ich dyskusji. Współuczestniczyłem w przygotowaniu odpowiedzi na uwagi recenzentów oraz w przygotowaniu korekty manuskryptu zgodnie z ich zaleceniami.

Badania oraz publikację współfinansowano z wielu źródeł. Mój staż postdoc był m.in. współfinansowany z uzyskanych przeze mnie: i) stypendium francuskiej fundacji Egide oraz ii) stypendium „visiting researcher” Centre National de la Recherche Scientifique CNRS.

Podsumowanie cyklu publikacji wchodzących w skład rozprawy habilitacyjnej:

Liczba publikacji: 10

Sumaryczny IF zgodnie z datą opublikowania: 37.74

Sumaryczny 5-letni IF zgodnie z datą opublikowania: 38.084

Sumaryczna punktacja MEiN (2021-2023): 980 punktów

Liczba cytowań bez autocytowań (z dn. 09.08.2023): 100 WoK; 134 GS

Pliki PDF z kopiami publikacji oraz oświadczenia wszystkich współautorów o ich wkładzie w poszczególne publikacje zostały zebrane w Załącznikach 4 (oświadczenia) i 5 (publikacje) do Wniosku habilitacyjnego.

II. WYKAZ AKTYWNOŚCI NAUKOWEJ ALBO ARTYSTYCZNEJ

1. Wykaz opublikowanych monografii naukowych (z zaznaczeniem pozycji niewymienionych w pkt I.1).

Nie dotyczy

2. Wykaz opublikowanych rozdziałów w monografiach naukowych (z wyłączeniem pozycji wymienionych w pkt I.2).

A1. K. Małyś, J. Zawala, M. Krzan, M. Krasowska, „Bubble rising in solutions, local and terminal velocities, shape variations and collisions with free surface”, chapter 11 in book "Bubble and Drops Interfaces" ISBN 9789004174955, book in series of "Progress in Colloids and Interfacial Science" published 2011, pp. 243-292.

3. Wykaz członkostwa w redakcjach naukowych monografii.

Nie dotyczy

4. Wykaz opublikowanych artykułów w czasopismach naukowych (z wyłączeniem pozycji wymienionych w pkt I.2).

Publikacje z listy ISI/JCR opublikowane przed zakończeniem doktoratu (2004r.):

A2. M. Krzan, K. Lunkenheimer, K. Małyś, „On the influence of the surfactant’s polar group on the local and terminal velocities of bubbles”, Colloid & Surfaces A:, 250 (2004) 431-441, IF₂₀₀₄ 1.62.

A3. M. Krzan, K. Lunkenheimer, K. Małyś, „Pulsation and bouncing of a bubble prior to rupture and/or foam film formation”, Langmuir, 19 (2003) 6586-6589, IF₂₀₀₃ 3.141.

A4. M. Krasowska, M. Krzan, K. Małyś, „Bubble collisions with hydrophobic and hydrophilic surfaces in α -terpineol solutions”, Physicochemical Problems of Mineral Processing“, 37 (2003) 37-50.

A5. M. Krzan, K. Małyś, „Profiles of local velocities of bubbles in n-butanol, n-hexanol and n-nonanol solutions”, Colloids & Surfaces A:, 207 (2002) 279-291, IF₂₀₀₂ 1.411.

A6. M. Krzan, K. Małyś, „Influence of frother concentration on bubble dimension and rising velocities”, Physicochemical Problem of Mineral Processing, 36 (2002) 65-76.

- A7. R.W. van den Brink, **M. Krzan**, M.M.R. Feijen-Jeurissen, R. Louw, P. Mülder, „The role of the support and dispersion in the catalytic combustion of chlorobenzene on noble metal based catalysts”, *Applied Catalysis B-Environmental* 24 (2000) 255-261, IF₂₀₀₀ 3.251.

Publikacje spoza listy ISI/JCR opublikowane do zakończenia doktoratu (2004r.):

- A8. M. Krasowska, **M. Krzan**, K. Małysa, „Bubble bouncing and shape pulsation in α -terpineol and n-pentanol solutions at liquid/solid interfaces”, *Annales of the Polish Chemical Society*, 2 (2003):1109.
- A9. J. Zawala, **M. Krzan**, M. Krasowska, K. Małysa “Inducement of the dynamic structures at liquid/gas interface, acceleration and velocity of the detaching bubble” – *Surfactants and Dispersed Systems in Theory and Practice*, editor: K.A. Wilk, ISBN 83-920032-3-3 (2005) 115-118, DOI: 10.13140/RG.2.1.3774.2806.
- A10. M. Krasowska, **M. Krzan**, K. Małysa, „Frother Inducement of the Bubble Attachment to Hydrophobic Solid Surface”, *Proceedings of the 5th UBC-McGill Bi-Annual International Symposium of Fundamentals of Mineral Processing*, August 22-25, 2004, Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum paper, pages 121-135, DOI: 10.13140/RG.2.1.2856.7766.
- A11. M. Krasowska, **M. Krzan**, K. Lunkenheimer, K. Małysa, ”Influence of n-pentanol concentration on the bubble pulsation and bouncing” in “*Surfactants and Dispersed Systems in Theory and Practice*”, conference proceedings: SURUZ, Polanica Zdrój 2003, pp. 241-245, DOI: 10.13140/RG.2.1.2463.5601.
- A12. **M. Krzan**, K. Małysa, ”Effect of n-alkanol adsorption on profiles of bubble local velocities”, in “*Surfactants and Dispersed System(s in Theory and Practice*”, conference proceedings: SURUZ, Polanica Zdrój 2003, pp. 227-231, DOI: 10.13140/RG.2.1.1414.9846
- A13. A. Pietraszek, **M. Krzan**, M. Najbar, “Preliminary result concerning NO reduction by methane over Pt(2%Rh)/Al₂O₃ catalyst”, *Proceedings of the Polish-French Meeting - Jumelage - Matériaux Carbonés et Catalytiques pour L’Environnement*, 2002, p. 233.

Publikacje z listy ISI/JCR opublikowane po zakończenia doktoratu (2004r.):

- B1. **M. Krzan**, P. Chattopadhyay, S. Orvalho, M. Zednikova, “Effects of n-alcohols adsorption on bubble acceleration and local velocities in solutions of the homologous series from ethanol to n-decanol”, *Materials* 16(5) (2023) 2125; doi: 10.3390/ma16052125, IF₂₀₂₁ 3.748.
- B2. G. Khachatryan, K. Khachatryan, M. Krystyjan, L. Krzemińska-Fiedorowicz, A. Lenart-Boroń, A. Białecka, M. Krupka, **M. Krzan**, K. Blaszyńska, M. Hanula, L. Juszcak, „Synthesis and Investigation of Physicochemical and Biological Properties of Films Containing Encapsulated Propolis in Hyaluronic Matrix”, *Polymers*, 15(5) (2023) 1271; doi: 10.3390/polym15051271, IF₂₀₂₂ 4.967.
- B3. G. Khachatryan, K. Khachatryan, J. Szczepankowska, **M. Krzan**, M. Krystyjan, Design of carbon nanocomposites based on sodium alginate / chitosan reinforced with graphene oxide and carbon nanotubes, *Polymers*, 15 (2023) 925, doi: 10.3390/polym15040925, IF₂₀₂₂ 4.967.
- B4. N. Stanisławska, G. Khachatryan, K. Khachatryan, M. Krystyjan, M. Makarewicz and **M. Krzan**, Formation and Investigation of Physicochemical and Microbiological Properties of Biocomposite Films Containing Turmeric Extract Nano/Microcapsules, *Polymers*, 15 (2023) 919 ; doi: 10.3390/polym15040919, IF₂₀₂₂ 4.967.
- B5. G. Khachatryan, L. Khachatryan, M. Krystyjan, A. Lenart-Boroń, **M. Krzan**, K. Kulik, A. Białecka, M. Grabacka, N. Nowak, K. Khachatryan, Preparation of nano/microcapsules of ozonated olive oil in hyaluronan matrix and analysis of physicochemical and microbiological (biological) properties of the obtained biocomposite, *International Journal of Molecular Sciences*, 23 (2022) 14005; doi: 10.3390/ijms232214005, IF₂₀₂₁ 6.208.
- B6. N. Nowak; W. Grzebieniarsz; G. Khachatryan; A. Konieczna-Molenda; **M. Krzan**, K. Khachatryan, Preparation of nano/microcapsules of ozonated olive oil in chitosan matrix and analysis of physicochemical and microbiological properties of the obtained films, *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 82 (2022) 103181, doi: 10.1016/j.ifset.2022.103181, IF₂₀₂₁ 7.104.
- B7. A. Pacuła; A. Drelinkiewicz; M. Ruggiero-Mikołajczyk; R.P. Socha; E. Bielańska; D. Duraczyńska; M. Zimowska; **M. Krzan**; M. Nattich-Rak; P. Pietrzyk, N-doped carbon materials produced by CVD

- with the compounds derived from LDHs, *Journal of Materials Science*, 57 (2022) 18298 – 18322, doi: 10.1007/s10853-022-07760-1, IF₂₀₂₁ 4.682.
- B8.** P. Latko-Durałek,; M. Misiak; M. Staniszevska; K. Rosłonec; M. Grodzik; R.P. Socha; **M. Krzan**; B. Bażanów; A. Pogorzelska; A. Boczkowska, The Composites of Polyamide 12 and Metal Oxides with High Antimicrobial Activity. *Polymers* 14 (2022) 3025, doi: 10.3390/polym14153025, IF₂₀₂₂ 4.967.
- B9.** M. Krystyjan; G. Khachatryan; K. Khachatryan; **M. Krzan**; W. Ciesielski; S. Żarska; J. Szczepankowska, Polysaccharides Composite Materials as Carbon Nanoparticles Carrier. *Polymers* 2022, 14, 948, doi: 10.3390/polym14050948, IF₂₀₂₂ 4.967.
- B10.** M. Mosiałek; M. Zimowska; D. Kharytonau; A. Komenda; M. Górski; **M. Krzan**, Improvement of La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃– δ Cathode Material for Solid Oxide Fuel Cells by Addition of YFe_{0.5}Co_{0.5}O₃. *Materials* 15 (2022) 642, doi: 10.3390/ma15020642, IF₂₀₂₁ 3.748.
- B11.** A. Czakaj, **M. Krzan**, P. Warszyński, The Effect of Electrolytes and Urea on the Ethyl Lauroyl Arginate and Cellulose Nanocrystals Foam Stability. *Appl. Sci.* 12 (2022) 2797, doi: 10.3390/app12062797, IF₂₀₂₁ 2.838.
- B12.** S. Kudłacik-Kramarczyk, M. Głab, A. Drabczyk, A. Kordyka, M. Godzierz, P.S. Wróbel, **M. Krzan**, M. Uthayakumar, M. Kędzierska, B. Tyliczszak, « Physicochemical characteristics of chitosan-based hydrogels containing albumin particles and Aloe vera juice as transdermal systems functionalised for cytostatics delivery », *Materials*, 14(19) (2021) 5832, doi: 10.3390/ma14195832, IF₂₀₂₁ 3.748.
- B13.** W. Grzebieniarz, N. Nowak, G. Khachatryan, **M. Krzan**, M. Krystyjan; J. Kosinski, K. Khachatryan, The Preparation and Characterisation of Quantum Dots in Polysaccharide Carriers (Starch/Chitosan) as Elements of Smart Packaging and Their Impact on the Growth of Microorganisms in Food”, *Materials* 14 (2021) 7732, doi: 10.3390/ma14247732, IF₂₀₂₁ 3.748.
- B14.** M. Głab, A. Drabczyk, S. Kudłacik-Kramarczyk, **M. Krzan**, B. Tyliczszak, „Physicochemical Characteristics of Chitosan-Based Hydrogels Modified with Equisetum arvense L. (Horsetail) Extract in View of Their Usefulness as Innovative Dressing Materials”, *Materials* 14 (2021) 7533, doi: 10.3390/ma14247533, IF₂₀₂₁ 3.748.
- B15.** K. Khachatryan, L. Khachatryan, **M. Krzan**, M. Krystyjan, L. Krzemińska-Fiedorowicz, A. Lenart-Boroń, A. Koronowicz, M. Drozdowska and G. Khachatryan, “Formation and investigation of physicochemical, biological and bacteriostatic properties of nanocomposite foils containing silver nanoparticles and graphene oxide in hyaluronic acid matrix”, *Materials* 2021, 14(12), 3377; doi: 10.3390/ma14123377 , IF₂₀₂₁ 3.748.
- B16.** M. Krystyjan, G. Khachatryan, M. Grabacka, **M. Krzan**, M. Witczak, J. Grzyb and L. Woszczak, “Physico-chemical, bacteriostatic and biological properties of starch/chitosan polymer composites modified by graphene oxide, designed as new bionanomaterials”, *Polymers* 13(14) (2021) 2327; doi: 10.3390/polym13142327, IF₂₀₂₁ 4.432
- B17.** A. Czakaj, E. Jarek, **M. Krzan**, P. Warszyński, « Ethyl Lauroyl Arginate, an Inherently Multicomponent Surfactant System », *Molecules* 26(19) (2021) 5894; doi: 10.3390/molecules26195894, IF₂₀₂₁ 4.927.
- B18.** N. Nowak, W. Grzebieniarz, G. Khachatryan, K. Khachatryan, A. Konieczna-Molenda, **M. Krzan**, J. Grzyb, « Synthesis of Silver and Gold Nanoparticles in Sodium Alginate Matrix Enriched with Graphene Oxide and Investigation of Properties of the Obtained Thin Films », *Appl. Sci.* 11 (2021) 3857, doi: 10.3390/app11093857, IF₂₀₂₁ 2.838.
- B19.** K. Dziza, E. Santini, L. Liggieri, E. Jarek, **M. Krzan**, F. Ravera, „Interfacial properties and emulsification of biocompatible liquid-liquid systems”, *Coating*, 10 (2020) 397; doi:10.3390/coatings10040397, IF₂₀₂₀ 0.484.
- B20.** A. Czakaj, A. Kannan, A. Wiśniewska, G. Grześ, **M. Krzan**, P. Warszyński, G.G. Fuller Viscoelastic interfaces comprising of cellulose nanocrystals and lauroyl ethyl arginate for enhanced foam stability, *Soft Matter*, 16 (2020) 3981-3990. IF₂₀₂₀ 3.698.
- B21.** L. Archer, B. Jachimska, **M. Krzan**, M. Szaleniec, M. Guzik, „Physical properties of biomass-derived novel natural deep eutectic solvents based on choline chloride and (R)-3-hydroxyacids, *Journal of Molecular Liquids*, 315 (2020) 113680, IF₂₀₂₀ 6.165.

- B22.** M. Mosialek, M. Zimowska, D. Kharitonov, M. Górski, **M. Krzan**, A. Komenda, Dual pore composite cathode materials for solid oxide fuel cells, *Arch. Metall. Mater.* 65 (2020) 1217-1221, IF₂₀₂₀ 0.767.
- B23.** K. Khachatryan; M. Krystyjan; **M. Krzan**; L. Khachatryan, G. Khachatryan, Functional properties of composites containing silver nanoparticles embedded in hyaluronan and hyaluronan-lecithin matrix, *International Journal of Biological Macromolecules*, 149 (2020) 417-423, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2020.01.260 IF₂₀₂₀ 6.953.
- B24.** K. Harazny, K. Walas, P. Urbańska, T. Witko, W. Snoch, A. Siemek, B. Jachimska, **M. Krzan**, B. Napruszewska, M. Witko, S. Bednarz, M. Guzik, "Polyhydroxyalkanoate derived hydrogen bond donors for synthesis of new Deep Eutectic Solvents", *Green Chem.*, 21 (2019) 3116-3126, doi: 10.1039/C9GC00387H, IF₂₀₁₉ 8.586
- B25.** P. Chattopadhyay, M. Chauhan, **M. Krzan**, A. Karthick, "Surfactant Foam stabilised by Ethylene Glycol and Allyl Alcohol for the remediation of diesel contaminated soil", *Environmental Technology and Innovation*, 14 (2019) 100363, IF₂₀₁₉ 3.917.
- B26.** P. Drzewicz, G. Nałęcz-Jawecki, A. Smoliński, **M. Krzan**, A. Starzycka, "Evaluation of thermal treatment of oil containing drilling waste from shale gas exploration in Poland", *Ecological Chemistry and Engineering S*, 26 (2019) 45-57, IF₂₀₁₉ 1.535.
- B27.** M. Dabestani, **M. Krzan**, S. Yeganehzad, R. Miller, Characterisation of Egg White adsorption layers under equilibrium and dynamic conditions, *Coll. Surf. A*, 568 (2019) 29-35, IF₂₀₁₉ 4.176.
- B28.** J.E. Olszówka, R. Karcz, A. Michalik-Zym, B.D. Napruszewska, E. Bielańska, J. Kryściak-Czerwenka, R.P. Socha, M. Nattich-Rak, **M. Krzan**, A. Klimek, K. Bahranowski, E.M. Serwicka, « Effect of grinding on the physico-chemical properties of Mg-Al hydrotalcite and its performance as a catalyst for Baeyer-Villiger oxidation of cyclohexanone », *Catalysis Today*, 333 (2019) 147-153, doi: 10.1016/j.cattod.2018.05.035, IF₂₀₁₉ 5.521.
- B29.** B. Tyliszczak, S. Kudlacik, A. Drabczyk, **M. Krzan**, « Porównanie matryc hydrożelowych na bazie polisacharydów - Comparison of hydrogel matrixes on the basis of polysaccharides », *Przemysł Chemiczny*, 96/12 (2017), pp. 2540-2543, IF₂₀₁₇ 0.399.
- B30.** M. Mosialek, A. Kędra, **M. Krzan**, E. Bielańska, M. Tatko, „Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-d}-La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-d} composite cathode for solid oxide fuel cell”, *Arch. Metal. Mater.* 61 (2016) 1137-1142, IF₂₀₁₆ 0.571.
- B31.** J. Olszówka, R. Karcz, B. Napruszewska, E. Bielańska, R. Dula, **M. Krzan**, M. Nattich-Rak, R.P. Socha, A. Klimek, K. Bahranowska, E.M. Serwicka, „Magnesium and/or calcium-containing natural minerals as ecologically friendly catalysts for the Baeyer–Villiger oxidation of cyclohexanone with hydrogen peroxide” *Applied Catalysis A: General* 509 (2016) 52-65, IF₂₀₁₆ 4.339.
- B32.** **M. Krzan**, E. Jarek, P. Warszynski, E. Rogalska, "Effect of products of PLA2 catalysed hydrolysis of DLPC on motion of rising bubbles ", *Colloid Surf. B - Biointerfaces*, 128 (2015) 261-267, IF₂₀₁₅ 4.411.
- B33.** S.S. Dukhin; V.I. Kovalchuk, M. Lotfi; G.G. Gochev, **M. Krzan**; K. Malysa; R. Miller, "Dynamics of Rear Stagnant Cap Formation at the Surface of spherical Bubbles in Surfactant Solutions under conditions of Small Marangoni Number and Slow Sorption Kinetics", *Advances in Colloid and Interface Science*, 222 (2015) 260-274, IF₂₀₁₅ 8.37.
- B34.** V. Ulaganathan, **M. Krzan**, M. Lotfi, S.S. Dukhin, V.I. Kovalchuk, A. Javadi., D.Z. Gunes, C.Gehin-Delval, K. Malysa and R. Miller, "Influence of β -lactoglobulin and its surfactant mixtures on the velocity of rising bubbles", *Colloid Surf. A*; 460 (2014) 361-368, IF₂₀₁₄ 2.97.
- B35.** J. Zawala, E. Małysa, **M. Krzan**, K. Małysa, "Monitoring of contamination of environmental and industrial waters using the bubble velocity measurements – advantages and limitations", *Phys. Problem Mineral Process.*, 50 (2014) 143-157. IF₂₀₁₄ 1.148.
- B36.** **M. Krzan**, K. Malysa, Influence of electrolyte presence on bubble motion in solutions of sodium n-alkyl sulfates (C8, C10, C12)", *Physicochemical Problems of Mineral Processing* 48 (2012) 49-62, IF₂₀₁₂ 0.648.
- B37.** **M. Krzan**, K. Malysa, "Influence of solution pH and electrolyte presence on bubble velocity in anionic surfactant solutions", *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 43 (2009) 43-58, IF₂₀₀₉ 0.375.

- B38. M. Krzan**, J. Zawala, K. Malysa, „Development of steady state adsorption distribution over interface of a bubble rising in solutions of n-alkanols (C5, C8) and n-alcyltrimethylammonium bromides (C8, C12, C16)”, *Colloid & Surfaces A*: 298 (2007) 42-51, IF₂₀₀₇ 1.698.
- B39.** Malysa K., Krasowska M., Krzan M., „Influence of surface active substances on bubble motion and collision with various interfaces”, *Advances in Colloid and Interface Science*, 114-115C (2005) 205-225, IF₂₀₀₅ 4.386.

Publikacje spoza listy ISI/JCR opublikowane po zakonczeniu doktoratu (2004r.):

- B40.** A. Kędra, M. Mosialek, **M. Krzan**, M. Tatko, M. Zimowska, E. Bielańska, E. Czerlunczakiewicz, "Supporting effect of silver on BSCF cathodes for SOFC", *Materiały Ceramiczne / Ceramic Materials*, 68 (2016) 70-75.
- B41.** M. Mosialek, **M. Krzan**, M. Tatko, E. Bielańska, A. Kędra, A. Michna, E. Czerlunczakiewicz, "Composite cathode materials for solid oxide fuel cells", *Materiały Ceramiczne / Ceramic Materials*, 67 (2015) 220-221.
- B42. M. Krzan**, "Rheology of the wet surfactant foams and biofoams – a review", *Technical Transactions Chemistry 1-Ch/2013*, pp. 9-27.
- B43. M. Krzan**, J. Zawala, K. Malysa, "Dynamic structure of adsorption layer over interface of bubble rising in protein solutions", 2007, International Scientific Conference SURUZ "Surfactants and Dispersed Systems in Theory and Practice", Książę k/Wałbrzycha, May 22-25, 2007, ISBN 83-7076-125-9, p. 91-95, doi: 10.13140/RG.2.1.2725.7040.
- B44. M. Krzan**, J. Zawala, M. Krasowska, K. Malysa "Bubble motion as a method of detection of organic contaminations in water" – OILS&ENVIROINMET (2005) editors: J. Hupka, R. Aranowski, ISBN 83-914495-1-3 (2005) 170-177, doi: 10.13140/RG.2.1.4298.5685.

5. Wykaz osiągnięć projektowych, konstrukcyjnych, technologicznych (z zaznaczeniem pozycji niewymienionych w pkt I.3).

Nie dotyczy

6. Wykaz publicznych realizacji dzieł artystycznych (z zaznaczeniem pozycji niewymienionych w pkt I.3).

Nie dotyczy

7. Wykaz wystąpień na krajowych lub międzynarodowych konferencjach naukowych lub artystycznych, z wyszczególnieniem przedstawionych wykładów na zaproszenie i wykładów plenarnych.

Wystąpienia konferencyjne do zakonczenia doktoratu:

- **M. Krzan**, K. Lunkenheimer, K. Malysa, "Effect of surfactant's polar group on the local and terminal velocities of bubbles", Eurofoam 2004, 5rd Euroconference on Foams, Emulsions and Applications, June 2004, Paris, French (oral).
- **M. Krzan**, K. Lunkenheimer, K. Malysa, "Effect of surfactant adsorption on the profiles of local velocities of bubbles detaching from capillary", B&D2004, International Workshop Bubble and Drop Interfaces, April 2004, Genova, Italy; Book of Abstracts D03 (oral).
- M. Krasowska, **M. Krzan**, K. Lunkenheimer, K. Malysa, „Bubble collisions with various interfaces in water and α -terpineol solutions", B&D2004, International Workshop Bubble and Drop Interfaces, April 2004, Genova, Italy; Book of Abstracts D09 (oral).
- M. Krasowska, **M. Krzan**, K. Malysa, „Time-scale of formation of Three-Phase Contact: Gas-Liquid-Solid", Non-Equilibrium Colloidal Phenomena 2004, An International Symposium on Non-equilibrium Processes in Colloid and Bioparticle Systems, Cracow Research Centre of Molecular Catalysis and Soft Matter Chemistry at the Institute of Catalysis and Surface Chemistry, Polish

Academy of Sciences and the Hungarian Academy of Sciences, Cracow, Poland, May 18-22, 2004, Book of Abstracts, p. 28 (oral).

- M. Krasowska, **M. Krzan**, K. Małysa, „Frother Inducement of the Bubble Attachment to Hydrophobic Solid Surface”, COM 2004 – Materials: The Future of Manufacturing in a Sustainable Environment, August 22-25, 2004, Hamilton, Ontario, Canada, paper 22.3, p. 122 (oral).
- M. Krasowska, **M. Krzan**, K. Małysa, „Influence of n-pentanol and alpha-terpineol adsorption on bubble rising velocity and collisions with interfaces”, CHISA 2004 – 16th International Congress of Chemical and Process Engineering, 22-26 August 2004, Prague, Czech Republic (oral).
- **M. Krzan**, K. Lunkenheimer, K. Małysa, „Wpływ stopnia pokrycia adsorpcyjnego na profile prędkości lokalnych baniek”, XLVII Zjazd PTChem. i SITPChem., Wrocław 12-17.IX. 2004, Materiały Zjazdowe, Tom III, p. 1304 (K002) (oral).
- M. Krasowska, **M. Krzan**, K. Małysa, „Odbicia i deformacje kształtu bańki w trakcie jej kolizji z powierzchniami międzyfazowymi ciecz/gaz i ciecz/ciało stałe”, XLVII Zjazd PTChem. i SITPChem., Wrocław 12-17.IX. 2004, Materiały Zjazdowe, Tom III, p. 1306 (K003) (oral).
- K. Małysa K., **M. Krzan**, K. Lunkenheimer, “Bubble Arrival at Solution Surface – Rapid Shape Pulsation and Bouncing”, 11th International Conference on Surface and Colloid Science, September 15-19, 2003, Foz do Iguaçu, Brasil, Book of Abstracts, p. 148, (oral).
- M. Krasowska, **M. Krzan**, K. Małysa, „Bubble bouncing and shape pulsation in n-pentanol and α -terpineol at liquid/solid interfaces”, XLVI Zjazd PTChem i SITPChem, Lublin, 15-18 września 2003, Materiały Zjazdowe, vol. II, p. 715, (oral).
- **M. Krzan**, K. Małysa, “Effect of n-alkanol adsorption on profiles of bubble local velocities” conference „Surfaktanty i Układy Zdyspersowane” SURUZ 2003, Polanica Zdrój, May 2003, Poland (poster).
- M. Krasowska, **M. Krzan**, K. Lunkenheimer, K. Małysa, “Influence of n-pentanol concentration on the bubble pulsation and bouncing” conference „Surfaktanty i Układy Zdyspersowane” SURUZ 2003, Polanica Zdrój 2003, May 20-23, Poland, (oral).
- K. Małysa, **M. Krzan**, K. Lunkenheimer, “Influence of Surfactant on Bubble Shape Pulsation and Bouncing from Liquid/gas Interface Prior to Foam Film Formation”, XVI European Chemistry at Interfaces Conference (ECIC), May 14-18, 2003, Vladimir, Russia, Book of Abstracts, p. 31, (oral).
- A. Pietraszek, **M. Krzan**, M. Najbar, „NO reduction over oxidised Ni – Cr steel and Pt(Rh)/Al₂O₃”, Jumelage - Matériaux Carbonés et Catalytiques pour L’Environnement, Zakopane, August 2002, Poland, (oral).
- A. Pietraszek, **M. Krzan**, M. Najbar, „NO reduction by methane over oxidised Ni-Cr steel and Pt(Rh)/Al₂O₃”, 7th Seminar on Catalytic DENOX, Zakopane, 13-15.IX.2002, (oral).
- **M. Krzan**, K. Małysa, “Influence of Surface Active Substance on Acceleration and Velocity of the Rising Bubbles”, XLV Zjazd PTChem i SITPChem, Kraków, September 2002, Poland; Materiały Zjazdowe, vol. 1, p. 389 (poster).
- **M. Krzan**, K. Małysa, „Effect of α -terpineol and n-pentanol adsorption on the bubble rising velocity, pulsation and bouncing”, Int. Symposium on Electrokinetic Phenomena ELKIN'02, Kraków, August 2002, Poland; Book of Abstracts, p. 117 (poster).
- **M. Krzan**, K. Małysa, „Dynamics of Foam Formation – Bubble Pulsation prior to the Formation”, Eurofoam 2002, The Fourth European Conference on Foams, Emulsions and Applications, Manchester, 7-10 July 2002, England., Book of Abstracts, P23 (poster).
- **M. Krzan**, K. Małysa, „Determination of minimum adsorption coverage’s immobilising interface of bubbles rising in n-alkanol solutions”, Eurofoam 2002, The Fourth European Conference on Foams, Emulsions and Applications, Manchester, July 2002, England; Book of Abstracts, P01 (poster).
- **M. Krzan**, K. Małysa, K. Lunkenheimer, „Rapid pulsation and bouncing of a bubble arriving at the solution surface”, XIIth International Conference on Surface Forces, June 29-July 5, 2002, Moscow, Russia, (oral).
- **M. Krzan**, K. Małysa, „Effect of surfactant adsorption on local and terminal velocities of bubbles” 14th SIS Surfactant in solutions symposium, Barcelona, June 2002, Spain; Book of Abstracts, p. 122 (oral).

- **M. Krzan**, K. Małysa, (2001) „Profile prędkości lokalnych baniek w roztworach alkoholi alifatycznych (C4, C6, C9)”, XLIV Zjazd PTChem i SITPChem, Katowice, September 2001, Poland; Book of Abstracts S7-K3 (oral).
- **M. Krzan**, K. Małysa, (2001) „Influence of n-butanol and n-nonanol concentration on profiles of the local velocities of bubbles”, Theoretical and experimental studies of interfacial phenomena and their technological applications”, SCSEIO, September 2001, Odessa, Ukraine; Book of Abstracts, p. 117 (poster).
- **M. Krzan**, K. Małysa, „Prędkości lokalne oraz rozmiar i kształt baniek w roztworach heksanolu-1 i nonanolu-1”, „Surfaktanty i układy zdyspergowane w teorii i praktyce” -Krajowa konferencja naukowa połączona z jubileuszem 45-lecia pracy naukowej i 70-lecia urodzin Pana Profesora Bogdana Burczyka, Wrocław, Poland, October 2000, (poster).
- **M. Krzan**, K. Małysa, „Variations of local velocities, dimensions and shape in hexanol-1 solutions”, Eurofoam 2000, 3rd Euroconference on Foams, Emulsions and Applications, June 2000, Delft, The Netherlands; Book of Abstracts, p. 33 (poster).
- B. Jachimska, P. Warszynski, **M. Krzan**, K. Małysa, (1998) „Influence of kinetic effects on lifetime of single bubbles at n-butanol and n-hexanol solution surface”, 1st Nordic-Baltic Meeting of Surface and Colloid Science, Vilnius, 1998, August 21-25, Lithuania, Book of Abstracts, (poster).

Wystąpienia konferencyjne po zakończenia doktoratu:

- **M. Krzan**, N.G. Rey, E. Jarek, A. Czakaj, E. Santini, F. Ravera, L. Liggieri, P. Warszynski, B. Braunschweig, “Surface properties of Saponin-Chitosan mixtures”, EuFoam 2022 international conference, Krakow, Poland 3rd-6th July 2022, (oral), Book of abstracts p. 18.
- A. Czakaj, **M. Krzan**, P. Warszyński, “Coalescence in ethyl lauroyl arginate -cellulose nanocrystals mixtures; dynamic thin film balance experiments”, EuFoam 2022 international conference, Krakow, Poland 3rd-6th July 2022, (oral), Book of abstracts p. 25.
- M. Dabestani, S. Yeganehzad, **M. Krzan**, R. Miller, “Mixtures of egg white and saponin – the difference between equilibrium and non-equilibrium adsorption layers”, EuFoam 2022 international conference, Krakow, Poland 3rd-6th July 2022, (oral), Book of abstracts p. 26.
- H. Petkova, M. Doychinov, E. Jarek, **M. Krzan**, E. Mileva, “Synergy of aqueous systems of bio-surfactants: Saponin/Pectin mixtures”, EuFoam 2022 international conference, Krakow, Poland 3rd-6th July 2022, (oral), Book of abstracts p. 78.
- F. Ravera, E. Santini, K. Dziza, L. Liggieri, E. Jarek, **M. Krzan**, L. Szyk-Warszyńska, P. Warszynski, F.G. Huang, T. Fischer, Interfacial Properties, “Emulsification and Emulsion Stability of Biocompatible Liquid-Liquid Systems”, ECIS 2021, Athens Greece, 5-10 September 2021, (oral OP 10.7), Book of Abstract p. 232.
- A. Czakaj, P. Warszynski, **M. Krzan**, E. Chatzigiannakis, J. Vermant, “Synergistic foaming properties of lauroyl ethyl arginate and cellulose nanocrystals”, EuFoam conference (oral, online) 2020, Aberystwyth, 6-9July 2020.
- **M. Krzan**, E. Jarek, A. Czakaj, E. Santini, F. Ravera, L. Liggieri, P. Warszynski, B. Braunschweig, “Analysis of saponin-chitosan mixtures at the air-water interface with vibrational sum-frequency, generation and their role in foam properties”, EuFoam conference (oral, online) 2020, Aberystwyth, 6-9July 2020.
- A. Czakaj, A. Kannan, G.G. Fuller, **M. Krzan**, P. Warszyński, “Dynamic fluid film interferometry for coalescence study in lauroyl ethyl – arginate – cellulose nanocrystals mixtures”, ECIS European Colloids and Surfactant conference, Leuven, Belgium 8-13 September 2019 (poster) Book of abstract for posters page 48.
- E. Jarek, **M. Krzan**, P. Warszynski, E. Santini, L. Liggieri, F. Ravera, “Properties of binary saponin – chitosan solutions: adsorption and stability of foams and emulsions”, ECIS European Colloids and Surfactant conference, Leuven, Belgium 8-13 September 2019 (poster) Book of abstract for posters page 112.
- M. Kabat, P. Warszyński, **M. Krzan**, E. Jarek, “Preparation and physicochemical characterisation of emulsions produced using selected biosurfactants and proteins”, European Student Colloid conference 2019, Varna 18-22 June 2019, (poster), Book of abstract page 71.

- **M. Krzan**, G. Gochev, Ch. Honnigfort, M. Schnurbus, P. Warszynski, B. Braunschweig, „Bubble rising velocities as a surface-activity indicator in photo-switchable surfactant solutions”, Bubble and Drops conference, Sofia 24-28 June 2019, (poster), Book of abstract page 150.
- M. Schnurbus, M. Kabat, **M. Krzan**, B. Braunschweig, “Using light and pH for changing interfacial properties, changing state and foam stability”, Bubble and Drops conference, Sofia 24-28 June 2019, (poster), Book of abstract page 173.
- E. Santini, E. Jarek, L. Liggieri, F. Ravera P. Warszynski, **M. Krzan**, „Surface properties and foamability of saponin and saponin-chitosan systems”, Bubble and Drops conference, Sofia 24-28 June 2019, (oral), Book of abstract page 108.
- A. Czakaj, **M. Krzan**, P. Warszynski, “Linear viscoelastic properties of cellulose nanocrystals – lauroyl ethyl arginate”, Annual European Rheology Conference AERC 2019, Prohors, Slovenia, 8-11 April 2019 (oral), poster BE13, page 26 in Book of Abstract.
- M. Kabat, P. Warszyński, **M. Krzan**, E. Jarek, M. Nattich-Rak, “Preparation and physicochemical characterisation of emulsions produced using selected biosurfactants and proteins”, ECIS European Colloids and Surfactant conference, Leuven, Belgium 8-13 September 2019 (poster) Book of abstract for posters page 118.
- M. Kabat, E. Jarek, P. Warszynski, **M. Krzan**, „Otrzymywanie oraz charakterystyka fizykochemiczna emulsji wytworzonych przy użyciu biosurfaktantów i białka, konferencja „Fizykochemia bez granic” Uniwersytet Marii Curie Skłodowskiej, Lublin maj 13-17, 2019rok, (oral), Book of abstract page 24.
- M. Mosiałek, **M. Krzan**, M. Zimowska, D. Kharitonov, Composite yttrium iron cobaltite–lanthanum strontium manganese oxide cathode material for solid oxide fuel cells, Composites and ceramic materials – technology, application and testing, Białowieża 4-7.07.2019, Książka abstraktów str. 54. ISBN978-83-65955-34-0, oral.
- F. Ravera, E. Santini, L. Liggieri, **M. Krzan**, E. Jarek, P. Warszyński, "Surface properties and foamability of Saponine and Chitosan solutions", 32nd conference of The European Colloid and Interface Society" Ljubljana, Slovenia, ISBN 978-961-6756-90-7, 2nd-7th September 2018, ebook of abstract p.176, poster.
- E. Jarek, E. Santini, A. Czakaj, M. Kabat, F. Ravera, L. Liggieri, P. Warszyński, **M. Krzan**, “Surface properties of Saponin and Chitosan solutions in relation to their foamability”, 61st Polish Chemical Society conference, 17-21 September 2018, Cracow, Poland (oral)
- A. Czakaj, M. Kabat, E. Jarek, **M. Krzan**, P. Warszyński, “Foaming and emulsifying properties of cellulose nanofibers – lauroyl ethyl arginate”, 61st Polish Chemical Society conference, 17-21 September 2018, Cracow, Poland (oral)
- K. Harażna, T. Witko, D. Solarz, M. Witko, **M. Krzan**, A. Bojarski, M. Guzik „Biophysical studies on biocompatible polymers for medical applications - polyhydroxyoctanoate (PHO)” 4th International Conference on Biomedical Polymers & Polymeric Biomaterials 15-18 July 2018 (poster).
- **M. Krzan**, G. Khachatryan, K. Khachatryan, M. Krystijan, Formation and properties Starch-graphene oxide bionanocomposite films” Eufoam 2018, Liege, Belgium, 10-12 July 2018 (poster).
- **M. Krzan**, M. Dabestani, S. Yeganehzad, R. Miller “Influence of pH variations on surface properties in saponin / egg white proteins / Persian gum solutions and their mixtures”, Eufoam 2018, Liege, Belgium, 10-12 July 2018 (oral).
- E. Santini, F. Ravera, **M. Krzan**, E. Jarek, P. Warszynski, L. Liggieri, „Saponin and chitosan: Surface properties and foamability”, Eufoam 2018, Liege, Belgium, 10-12 July 2018 (oral).
- E. Santini, F. Ravera, **M. Krzan**, E. Jarek, P. Warszynski, L. Liggieri, „Saponin and chitosan: Surface properties and foamability”, 16th International IACIS conference (International Association of Colloid and Interface Scientist), 21-25 May 2018, Rotterdam, The Netherlands, (poster).
- **M. Krzan**, E. Santini, E. Jarek, F. Ravera, P. Warszynski, L. Liggieri, “Surface properties and foamabilities of saponin / chitosan solutions and their mixtures”, International Conference on Catalysis and Surface Chemistry, Jerzy Haber Institute of Catalysis and Surface Chemistry, Polish Academy of Sciences, 18-23 March 2018, Krakow, book of abstract p. 225, oral.
- **M. Krzan**, M. Dabestani, S. Yeganehzad, R. Miller, “Influence of pH variation on bubble motion in saponin / egg white proteins solutions and mixtures”, International Conference on Catalysis and

- Surface Chemistry, Jerzy Haber Institute of Catalysis and Surface Chemistry, Polish Academy of Sciences, 18-23 March 2018, Krakow, book of abstract p. 397, poster.
- **M. Krzan**, E. Santini, E. Jarek H. Petkova, L. Szyk- Warszynska F. Ravera, R. Todorov E. Mileva, P. Warszynski, L. Liggieri, "Surface properties and foamability of lauroyl ethyl arginate / chitosan mixtures containing colloidal silica particles, International Conference on Catalysis and Surface Chemistry, Jerzy Haber Institute of Catalysis and Surface Chemistry, Polish Academy of Sciences, 18-23 March 2018, Krakow, book of abstract p. 399, poster.
 - J. Piotrowska, R. Karcz, E. Bielańska, A. Michalik – Zym, B. Napruszewska, M. Nattich-Rak, M. Krzan, E. M. Serwicka, „Synthetic and post-synthetic modifications of Mg/Al hydrotalcite-like materials used as catalyst for Baeyer-Villiger oxidation of cyclohexanone with H₂O₂”, 8th World Congress on Oxidation Catalysis 3-8 września 2017, w Krakowie, p. 135 in Book of abstract, (oral).
 - **M. Krzan**, "Influence of wake presence on bubble accelerations and local velocities", 7th Bubble and Drops international workshop, Lyon 26-30 June 2017, (poster A15).
 - **M. Krzan**, H. Petkova, E. Santini, E. Jarek, S. Kudłacik – Kramarczyk, A. Drabczyk, B. Tyliczszak, L. Szyk- Warszynska, E. Mileva, P. Warszynski, R. Todorov, F. Ravera, L. Liggieri, D. Exerowa, "Stable and easy biodegradable particle stabilised foams", 7th Bubble and Drops international workshop, Lyon 26-30 June 2017, (oral).
 - **M. Krzan**, S. Kudlacik-Kramarczyk, A. Drabczyk, E. Jarek, B. Tyliczszak, P. Basarova, R. Miller „Influence of n-alkanol chain length on acceleration, local and terminal velocities of bubbles”, 7th Bubble and Drops international workshop, Lyon 26-30 June 2017 (poster B15).
 - **M. Krzan**, E. Rio, W. Drenckhan-Andreatta, D. Langvein, "Stability of whey protein foams generated in double-syringe device", 7th Bubble and Drops international workshop, Lyon 26-30 June 2017, (poster A16).
 - **M. Krzan**, S. Kudlacik-Kramarczyk, A. Drabczyk, B. Tyliczszak, „Studies of hydrogel matrices based on polysaccharides”, 7th Bubble and Drops international workshop, Lyon 26-30 June 2017, (poster B16).
 - J. Piotrowska, R. Karcz, A. Michalik-Zym, B. Napruszewska, D. Mucha, E. Bielańska, **M. Krzan**, M. Nattich-Rak, E. M. Serwicka, „Catalytic oxidation of cyclohexanone to ε-caprolactone with hydrogen peroxide over hydrotalcite-like materials subjected to grinding” III International Scientific Conference Oxygenalia 2016, Cracow, 18-19 November 2016, Book of abstract p. 100, poster, no. P-C 022.
 - B. Tyliczszak, E. Jarek, H. Petkova, E. Santini, S. Kudłacik, K. Bialik-Wąs, A. Drabczyk, V. Ungalantha, M. Lofti, A. Javadi, E. Mileva, P. Warszynski, R. Todorov, F. Ravera, L. Liggieri, R. Miller, D. Exerowa, **M. Krzan**, „Biodegradable aqueous foams containing various polysaccharides - biofoams for industrial and biomedical applications”, 7th Workshop on Green Chemistry and Nanotechnologies in Polymer Chemistry (IV National Nanotechnology and Polymer Congress), 21-23 September 2016, San Jose, Costa Rica, Book of Abstract, p. 36, (poster).
 - R. Kosydar, S. Scire, A. Drelinkiewicz, R. Fiorenza, E. Bielańska, **M. Krzan**, J. Gurgul, M. Ruggiero-Mikołajczyk, « Hydrolysis of sodium borohydride and ammonia borane on carbon supported Ru, Pt and Ru-Pt catalysts”, French conference on Catalysis, Frejus, 23-27.05.2016, Book of Abstract PCM-7 (poster).
 - **M. Krzan**, E. Jarek, H. Petkova, E. Santini, S. Kudłacik, K. Bialik-Wąs, A. Drabczyk, V. Ungalantha, M. Lofti, A. Javadi, B. Tyliczszak, E. Mileva, P. Warszynski, R. Todorov, F. Ravera, L. Liggieri, R. Miller, D. Exerowa, „Piany ciekłe wytworzone na bazie mieszanin polisacharydów do zastosowań kosmetycznych i biomedycznych”, konferencja „Nowoczesna Kosmetologia – od Nauki od Biznesu”, Kraków, 28 maja 2016, Book of Abstract p. 14 (oral)
 - K. Luther, **M. Krzan**, "Luga – Centrum Kosmetyczne S.C. – innowacyjna firma kosmetyczna", konferencja „Nowoczesna Kosmetologia – od Nauki od Biznesu”, Kraków, 28 maja 2016, Book of Abstract p. 53 (poster P25)
 - **M. Krzan**, "Influence of bubble wake, its size and shape on the bubble local and terminal velocities", EuFoam international conference 2016, Dublin, Ireland, 4-7.07.2016, Book of Abstract p. 78 (oral)
 - **M. Krzan**, E. Jarek, H. Petkova, E. Santini, V. Ungalantha, M. Lofti, A. Javadi, E. Mileva, P. Warszynski, R. Todorov, F. Ravera, L. Liggieri, R. Miller, D. Exerowa., "Stable and biodegradable

- aqueous foams for industrial or biomedical applications“, EuFoam 2016, Dublin, Ireland, , 4-7.07.2016, Book of Abstract p. 98 (poster P20).
- **M. Krzan**, “Influence of bubble wake development on bubble motion in surfactant solutions“, SGI-FunC Syposium as a part of COST Smart and Green Interfaces program, 4th-6th May 2016, Athens, Greece, Book of Abstract p. 38 (oral).
 - **M. Krzan**, E. Jarek, H. Petkova, E. Santini, V. Ungalantha, M. Lofti, A. Javadi, E. Mileva, P. Warszynski, R. Todorov, F. Ravera, L. Liggieri, R. Miller, D. Exerowa., “Biodegradable aqueous foams based on xanthan and gellan gums“, SGI-FunC Syposium as a part of COST Smart and Green Interfaces program, 4th-6th May 2016, Athens, Greece, Book of Abstract p. 103 (poster).
 - **Krzan M.**, “Influence of n-alcanol chain length on local and terminal velocities of rising bubbles“, SGI-FunC Syposium as a part of COST Smart and Green Interfaces program, 4th-6th May 2016, Athens, Greece, Book of Abstract p. 104 (poster).
 - J. Olszówka, R. Karcz, , E. Bielańska, R. Dula, B. Napruszewska, **M. Krzan**, M. Nattich-Rak, A. Klimek, K. Bahranowska, E.M. Serwicka, „Magnezyt i dolomit jako katalizatory utleniania cykloheksanu do e-kaprolaktonu przy użyciu nadtlenu wodoru – wpływ aktywacji mechanochemicznej, Kollokwium katalityczne 2016, Kraków, 16-18 marzec 2016, Book of abstract P-36, str. 148, (poster).
 - **M. Krzan**, E. Jarek, E. Santini, H. Petkova, V. Ulaganatha, L. Marzi, A. Javadi, F. Ravera , R. Todorov, P. Warszynski, E. Mileva, R. Miller, D. Exerowa, L. Liggieri, “Stable and biocompatible particle laden foams – the influence of interfacial properties of the mixed adsorption layer on foam film stability and elasticity“, SGI-FunD Syposium as a part of COST Smart and Green Interfaces program, 29th-31th October 2015, Sofia, Bulgaria (oral).
 - **M. Krzan**, H. Petkova, E. Santini, E. Jarek, E. Mileva, P. Warszynski, R. Todorov, F. Ravera L. Liggieri, D. Exerowa, “Stable and biocompatible particle laden foams and interfacial properties of the mixed adsorption layer“, 5th International Conference on Biofoams, 13-16 October 2015 (poster).
 - V. Ulaganathan, G. Gochev, **M. Krzan**, S.S. Dukhin, C. Gehin-Delval and R. Miller, “Effect of pH and salt concentration on velocity of rising bubbles in Beta-Lactoglobulin solution“, Bubble and Drops interfaces conference, Golm-Potsdam, Niemcy, 6-10 July 2015, (oral).
 - **M. Krzan**, H. Petkova, E. Santini, E. Jarek, E. Mileva, P. Warszynski, R. Todorov, F. Ravera L. Liggieri, D. Exerowa, “The influence of colloidal particles on the foam film stability and elasticity“, Bubble and Drops interfaces conference, Golm-Potsdam, Niemcy, 6-10 July 2015, (poster).
 - **M. Krzan**, E. Jarek, P. Warszynski, “Influence of inorganic electrolytes on bubble motion in CTAB and SHS solutions“, Bubble and Drops interfaces conference, Golm-Potsdam, Niemcy 6-10 July 2015, (oral).
 - V. Ulaganathan, G. Gochev, **M. Krzan**, S.S. Dukhin, C. Gehin-Delval and R. Miller, “Effect of pH and salt concentration on velocity of rising bubbles in Beta-Lactoglobulin solution“, 15th European Student Colloid Conference, June 8-11, 2015, Krakow, Poland (oral).
 - M. Mosiolek, **M. Krzan**, M. Tatko, E. Bielanska, A. Kedra, A. Michna, E. Czerlunczakiewicz, “Composite cathode materials for solid oxide fuel cells“, 14th Conference under auspices of E-MRS “Composite and ceramic materials – technology, application and testing”, Białowieża 1-3.06.2015, Poland (oral).
 - **M. Krzan**, H. Petkova, E. Santini, E. Jarek, E. Mileva, P. Warszynski, R. Todorov, F. Ravera, L. Liggieri., D. Exerowa, “Stable and biodegradable aqueous foams for industrial or biomedical applications“, Smart and Green Interfaces conference SGIC 2015, March 30- April 1, 2015, Belgrade Serbia, (oral) p.36.
 - **M. Krzan**, E. Jarek, P. Warszynski, “Bubble motion in ionic surfactants solutions – influence of various inorganic electrolytes“, Smart and Green Interfaces conference SGIC 2015, March 30- April 1, 2015, Belgrade Serbia, (poster) p.36.
 - **M. Krzan**, E. Jarek, P. Warszynski, V. Ulaganatha, M. Lotfi, A. Javadi and R. Miller, "Stable and biodegradable foams for industrial, medical or cosmetic applications", 28th European Colloid and Interface Society conference, 7-12 September 2014, Limassol, Cyprus (poster).
 - **Krzan M.**, "Pienimy się - na poważnie i na wesoło... czyli o wpływie detergentów na cywilizację XXI wieku", XII Letnie Spotkania z Nauką w ramach Bałtyckiego Festiwalu Nauki 2014, Ośrodek

Pracy Twórczej Instytutu Budownictwa Wodnego PAN nad jeziorem Wdzydze, Czarlina, 9 sierpnia 2014 (oral - 45 minut).

- **M. Krzan**, E. Jarek, P. Warszynski, E. Rogalska, "Fast method for detection of water soluble surface-active products of enzymatic reaction", 10th European Conference on Foams and Applications - Eufoam 2014, 7-10 July 2014, Aristotle University of Thessaloniki, Thessaloniki, Greece, (poster).
- **M. Krzan**, E. Jarek, P. Warszynski, "Influence of different electrolytes on bubble motion in ionic surfactants solutions", 10th European Conference on Foams and Applications - Eufoam 2014, 7-10 July 2014, Aristotle University of Thessaloniki, Thessaloniki Greece, (poster).
- **M. Krzan**, E. Jarek, P. Warszynski, V. Ulaganatha, M. Lotfi, A. Javadi and R. Miller, "Stable and biodegradable aqueous particle laden biofoams for medical, cosmetic or industrial applications", 10th European Conference on Foams and Applications - Eufoam 2014, 7-10 July 2014, Aristotle University of Thessaloniki, Thessaloniki, Greece, (oral).
- G. Gochev, J. Won, V. Ulaganatha, I. Retzlaff, J. Krägel, **M. Krzan**, K. Malysa, V.B. Fainerman, E.V. Aksenenko, D. Exerowa, R. Miller, "Dynamic surface properties and foam film behaviour of β -lactoglobulin (BLG) solutions", 10th European Conference on Foams and Applications - Eufoam 2014, 7-10 July 2014, Aristotle University of Thessaloniki, Thessaloniki, Greece, (poster).
- **M. Krzan**, K. Małysa, "Influence of n-alcohols chain length (C2-C10) on initial acceleration, local and terminal velocities of the rising bubbles", 20th International Symposium on Surfactants in Solution (SIS 2014), 23-27 June 2014, Universidade de Coimbra, Coimbra, Portugal, (poster).
- **M. Krzan**, E. Jarek, P. Warszynski, V. Ulaganatha, M. Lotfi, A. Javadi and R. Miller, "Stable and biodegradable aqueous foams for industrial and biomedical applications", 20th International Symposium on Surfactants in Solution (SIS 2014), 23-27 June 2014, Universidade de Coimbra, Coimbra, Portugal, (oral).
- J. Zawala, E. Małysa, **M. Krzan**, K. Małysa, "Monitoring of contamination of environmental and industrial waters using the bubble velocity measurements – advantages and limitations", Minera Engineering Conference MEC 2013, 16-19 September 2013, Świeradow Zdroj, Lower Silesia, Poland (oral).
- **M. Krzan**, E. Jarek, P. Warszynski, "New development in technology of stable and biodegradable foam generation -for industrial and biomedical application", 46th Biennial Meeting of the Colloid Society, September 23-25, 2013 at Paderborn University (poster).
- **V. Ulaganatha**, M. Krzan, M. Lotfi, S.S. Dukhin, K. Malysa and R. Miller, "Influence of β -lactoglobulin and its surfactant mixtures", 27th Conference of European Colloid and Interface Society ECIS, 1-6 September 2013, Sofia, Bulgaria (oral).
- **M. Krzan**, K. Malysa, "Influence of electrolyte on bubble motion in solutions of ionic and non-ionic surface active substances", COST CM1101 Workshop on Dynamic and Liquid Interfaces, Max-Planck Institute for Colloids and Interfaces, Golm/Potsdam, 8-10 July 2013 (oral).
- K. Malysa, J. Zawala, **M. Krzan**, E. Malysa, "Rising bubble velocity in monitoring contaminations of environmental and industrial waters", COST CM1101 Workshop on Dynamic and Liquid Interfaces, Max-Planck Institute for Colloids and Interfaces, Golm/Potsdam, 8-10 July 2013 (oral).
- **M. Krzan**, "Automatic and direct investigation of bubble motion in aqueous surfactant solutions by using digital image processing techniques" 3rd International Symposium on Surface Imaging/Spectroscopy at the Solid/Liquid Interface, May 27th – June 1st, 2012, Cracow, Poland (oral).
- **M. Krzan**, "Rheology of the wet surfactant foams and biofoams – a review", III Krakowskie Warsztaty Reologiczne, 19-20 April 2012, Cracow (oral).
- **M. Krzan**, E. Jarek, P. Warszynski, E. Rogalska, "Fast method for detection of water soluble surface-active products of enzymatic reaction by monitoring of the bubble velocity variations", XLIV Polish Annual Conference on Catalysis, 14-16 March 2012, Cracow, Poland (poster).
- **M. Krzan**, P. Zychowska, J. Zawala and K. Malysa, "Monitoring of waters contamination by measurements of the bubble velocity variations" Bubble and Drop Interfaces, 5th International Workshop, 20-24.05.2012 Cracow, Poland, (poster).
- **M. Krzan** and K. Malysa, "Effect of the surfactant polar group on the bubble rising velocity", Bubble and Drop Interfaces, 5th International Workshop, 20-24.05.2012 Cracow, Poland. (poster).

- E. Jarek, **M. Krzan**, L. Szyk-Warszyńska, M. Orlof, K. Czapla, B. Korchowiec, P. Warszyński, K. Malysa i E. Rogalska, Monitoring of enzymatic hydrolysis of phospholipases at solid/liquid and air/water interfaces by dynamic surface activity of its products, Bubble and Drop Interfaces, 5th International Workshop, 20-24.05.2012 Cracow, Poland. (oral)
- V. Ulaganathan, M. Lotfi, M. Karbaschi, **M. Krzan**, K. Malysa, G. Gotchev, A. Javadi and R. Miller, "Studies on the bubble rising in mixed protein/surfactant solutions", EUFOAM 2012 Conference, Lisbon, Portugal, 8 – 11 July, 2012, (poster).
- **M. Krzan**, H. Caps, N. Vandewalle, "High stability of the Bovine Serum Albumine foams evidenced in Hele-Shaw cell" EUFOAM 2012 Conference, Lisbon, Portugal, 8 – 11 July, 2012, (oral).
- **M. Krzan**, E. Jarek , P. Warszynski, E. Rogalska, "A fast method for detecting of water soluble surface-active products of enzymatic reaction by monitoring of bubble velocity variations " EUFOAM 2012 Conference, Lisbon, Portugal, 8 – 11 July, 2012, (poster).
- **M. Krzan**, P. Zychowska, J. Zawala and K. Malysa, "Monitoring of waters pollution by measurements the bubble velocity variations", 19th International Symposium on Surfactants in Solution, June 24-28, 2012, (oral)
- **M. Krzan**, E. Jarek, A. Chrzanowska, P. Warszynski, K. Malysa, "Fast method for detection of water soluble surface-active products of enzymatic reaction by monitoring of variations of bubble local velocity", XXI International Symposium on Bioelectrochemistry and Bioenergetics, 8 - 12 May 2011, Cracow, Poland, (poster).
- E. Jarek, **M. Krzan**, A. Pajor, M. Orlof, K. Czapla, L. Szyk-Warszynska, B. Korchowiec, P. Warszynski, "Enzymes as nanotools – analysis of the enzymatic reaction occurring in phospholipid layers at liquid/gas and liquid/solid interfaces", XLIII Polish Annual Conference on Catalysis, 16-18 March 2011, Cracow, Poland, poster.
- A. Olszewska, **M. Krzan**, E. Jarek, P. Warszynski, K. Malysa, "Influence of pH on adsorption and the bubble velocity parameters in n-alkanoic acid solutions", Bubble and Drop International Workshop 2009 in Thessaloniki, Greece, September 23-25, poster P21A.
- **M. Krzan**, K. Malysa, "Effect of cationic surfactants adsorption on local and terminal velocities of bubbles", SIS 2008 "Surfactant in solutions" international conference, Berlin, Germany, August 17-22, 2008, (poster).
- S. Cohen-Addad, R. Höhler, **M. Krzan**, "Giant viscoelasticity of particle laden foams", 7th Liquid Matter Conference, 27 June- 1 July 2008, Lund, Sweden, (oral).
- **M. Krzan**, J. Zawala, K. Malysa, "Dynamic structure of adsorption layer over interface of bubble rising in protein solutions", SURUZ, 2007, SURUZ "Surfactants and Dispersed Systems in Theory and Practice", Książę k/Wałbrzycha, May 22-25, 2007, (poster).
- **M. Krzan**, J. Zawala, K. Malysa, "Influence of proteins (BSA and Lysozyme) on local velocities of rising bubbles", COST D43 Workshop Functional Interfaces - Theory and Experiment and SURUZ Workshop Surfactants and Dispersed, Cracow, Poland, 19 - 21 March, 2007, (poster).
- S. Cohen-Addad, **M. Krzan**, R. Höhler, B. Herzhaft, „Rheology of particle laden foams”, , International Workshop Bubble and Drop Interfaces, 25th-28th March 2007, Granada, Spain, (oral).
- **M. Krzan**, J. Zawala, K. Malysa, "Interrelations between development of a dynamic structure of the adsorption layer and local velocities of the rising bubble", Eufoam 2006 - 6th European Conference on Foams, Emulsions and Applications, July 02-06, 2006, Potsdam, Germany, (oral).
- **M. Krzan**, S. Cohen-Addad, R. Höhler, "Viscoelastic behaviour and stability of particle laden foams", Eufoam 2006 - 6th European Conference on Foams, Emulsions and Applications, July 02-06, 2006, Potsdam, Germany, (poster).
- S. Cohen-Addad, **M. Krzan**, R. Höhler, M. Marinic, B. Herzhaft, "Rigidity percolation in foamy sands", 2006 APS March Meeting, American Physical Society, March 13–17, 2006, Baltimore, MD, USA, (oral).
- S. Cohen-Addad, R. Höhler, **M. Krzan**, M. Marinic, B. Herzhaft, "Rigidity percolation in particle laden foams", 58th Annual Meeting of the Division of Fluid Dynamics, American Physical Society, November 20–22, 2005, Chicago, IL, USA, (oral).

- J. Zawala, **M. Krzan**, K. Malysa, "Influence of Surfactant on Initial Accelerations, Shape and Velocity Variations of the Detaching Bubbles", Cluster A Meeting Sieci SURUZ Poznań 2005, Poland, (oral).
- **M. Krzan**, S. Cohen-Addad, R. Höhler, „Rheology and stability of particle laden foams”, XVIIth European Chemistry at Interfaces Conference, ECIC-XVII, 27 June - 1 July, 2005, Department of Chemical Engineering, Loughborough University, England, (oral).
- K. Malysa, **M. Krzan**, M. Krasowska, „Dynamic effects in formation of the dispersed systems”, XVIIth European Chemistry at Interfaces Conference, ECIC-XVII, 27 June-1 July, 2005, Department of Chemical Engineering, Loughborough University, England (oral).
- J. Zawala, **M. Krzan**, K. Malysa, „Influence of the molecular structure of surfactant on bubble local velocities”, XVIIth European Chemistry at Interfaces Conference, ECIC-XVII, 27 June-1 July, 2005, Department of Chemical Engineering, Loughborough University, England (poster).
- **M. Krzan**, J. Zawala, M. Krasowska, K. Malysa, „Bubble motion as method of detection of organic contaminations in water”, The Fourth International Conference „Oils and Environment” AUZO 2005, 20-23 June, University of Technology, Gdansk, Poland (oral).
- J. Zawala, **M. Krzan**, M. Krasowska, K. Malysa, „Inducement of dynamic adsorption structures at liquid/gas interface; acceleration and velocity of the detaching bubble”, konferencja naukowa „Surfaktanty i Układy Zdyspergowane”, Polanica Zdrój, 31 Mai – 4 June 2005 (poster).

Wykłady na zaproszenie w zagranicznych i krajowych jednostkach naukowych:

- Faculty of Chemistry and Pharmacology, Sofia University "St. Kliment Ohridski", Bulgaria, 03.04.2023
- Faculty of Food Technology, University of Agriculture in Krakow, Poland, 14.05.2021
- Fluid Interfaces and Soft Matter Materials research group, Muenster University, Germany, 11.02.2019
- Mathematical Modelling and Analysis” (MMA) research group at Technische Universität Darmstadt, Germany, 14.01.2019
- Institute Charles Sadron, CNRS, Strasbourg 31.05.2018,
- Institute of Surface Chemistry, Bulgarian Academy of Sciences, Sofia 13.05.2018
- Fluid Interfaces and Soft Matter Materials research group, Muenster University, Germany, 06.09.2017
- Multiphase Flows Institute, Technische Universität Hamburg-Harburg, Germany, 30.05.2017,
- Laboratoire de Physique des Solides, Université Paris Sud., France 20.02.2017
- Institute of Chemical Process Fundamentals, Czech Academy of Science, 07.12.2016
- University of Chemistry and Technology in Prague, Czech Republic, 28.11.2016
in the Department of Chemistry and Pharmaceutical Engineering of Sofia University, Sofia, Bulgaria, 10.10.2016
- Institute of Surface Chemistry, Bulgarian Academy of Sciences, Sofia 07.10.2016
- Max-Planck Institute for Colloids and Surface Chemistry, Golm/Potsdam, Germany, 20th July 2016
- Institute of Surface Chemistry, Bulgarian Academy of Sciences, Sofia 30.10.2014
- Department of Physics, University of Liege, Belgium, 19.01.2007
- Department of Physics, University of Liege, Belgium, 18.01.2007

8. Wykaz udziału w komitetach organizacyjnych i naukowych konferencji krajowych lub międzynarodowych, z podaniem pełnionej funkcji.
- i) Członek Komitetu Naukowego międzynarodowej konferencji EuFoam 2024, Drezno, Niemcy
 - ii) **Przewodniczący Komitetu Organizacyjnego** międzynarodowej konferencji EuFoam 2022, Kraków, Polska
 - iii) VXI Międzynarodowa konferencja Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Kraków 17-21 września 2018 r., członek komitetu organizacyjnego;
 - iv) V International Workshop Bubble and Drop Interfaces B&D 2012, Kraków, 2012, 20-24.05.2012, członek komitetu organizacyjnego;
 - v) XLIV Ogólnopolska Konferencja Katalityczna – „Kataliza w ochronie środowiska” Kraków, 2012, członek komitetu organizacyjnego;
 - vi) XLIII Ogólnopolska Konferencja Katalityczna – „Kataliza w ochronie środowiska” Kraków, 2011, członek komitetu organizacyjnego;
 - vii) XLII Ogólnopolska Konferencja Katalityczna – „Kataliza w ochronie środowiska” Kraków, 2010, członek komitetu organizacyjnego;
 - viii) XLI Ogólnopolska Konferencja Katalityczna – „Kataliza w ochronie środowiska” Kraków, kwiecień 2009, członek komitetu organizacyjnego;
 - ix) XL Ogólnopolska Konferencja Katalityczna – „Kataliza w ochronie środowiska” Kraków 2008, członek komitetu organizacyjnego.
9. Wykaz uczestnictwa w pracach zespołów badawczych realizujących projekty finansowane w drodze konkursów krajowych lub zagranicznych, z podziałem na projekty zrealizowane i będące w toku realizacji, oraz z uwzględnieniem informacji o pełnionej funkcji w ramach prac zespołów.

Kierownictwo (PI) projektów badawczych NCN Opus:

- 2022 – 2025 - Kierownik projektu (PI), projekt badawczy pt.: „Biodegradowalne, biokompatybilne i interaktywne środki powierzchniowo czynne – jako ekologicznie bezpieczna alternatywa dla związków syntetycznych w wytwarzaniu pian i emulsji do zastosowań kosmetycznych, medycznych i przemysłowych”, finansowany przez Narodowe Centrum Nauki, grant nr. 2022/45/B/ST8/02058, budżet ok. 340000 Euro.
- 2016 – 2022 - Kierownik Projektu (PI), projekt badawczy pn.: „Opracowanie nowoczesnej technologii wytwarzania stabilnej biologicznej warstwy powierzchniowej do różnych zastosowań biomedycznych (właściwości antybakteryjne lub regeneracyjne)”, finansowany przez Narodowe Centrum Nauki, grant nr. 2016/21/B/ST8/02107, budżet ok. 260000 Euro.
- 2011 - 2015 – Kierownik Projektu (PI), projekt badawczy pn.: „Nowe opracowanie technologii wytwarzania stabilnych i biodegradowalnych pian – do zastosowań przemysłowych i biomedycznych”, finansowany przez Narodowe Centrum Nauki, grant nr. 2011/01/B/ST8/03717, budżet ok. 120000 euro.

Kierownictwo (PI) projektów bilateralnych:

- 2019 – 2022 - Lider Projektu (PI), międzynarodowa współpraca bilateralna – Polsko-Włoski projekt Joint Research w ramach współpracy naukowej pomiędzy Polską Akademią Nauk a Narodową Radą Badań pt.: „Biokompatybilne pianki i emulsje stabilizowane naturalnymi środkami powierzchniowo czynnymi i cząstkami do bio - zastosowanie medyczne”. Włoski kierownik: dr. F. Ravera z Instytutu Chemii Materii Skondensowanej i Technologii Energii CNR, polski budżet ok. 5000 Euro.
- 2018 – 2021 - Lider projektu (PI), międzynarodowa współpraca bilateralna – Polsko-Niemiecki Wspólny Projekt Badawczy w ramach współpracy naukowej pomiędzy Narodową Agencją Wymiany Akademickiej a Niemiecką Agencją Wymiany Akademickiej pt.: „Smart liquid/gas interfaces with foto-switchable surfactants ”. Współkierownik niemiecki: prof. prof. dr Björn Braunschweig z Westfälische Wilhelms-Universität Münster, polski budżet ok. 5000 euro, projekt nr. PPN/BIL/2018/1/00093
- 2018 – 2021 - Kierownik Projektu (PI), międzynarodowa współpraca bilateralna – Polsko-Bułgarski projekt Joint Research w ramach współpracy naukowej pomiędzy Polską Akademią Nauk a Bułgarską Akademią Nauk pt.: „Biokompatybilne pianki i emulsje stabilizowane cząsteczkami do zastosowań biomedycznych” . Bułgarski kierownik: prof. E. Mileva z Instytutu Chemii Fizycznej Bułgarskiej Akademii Nauk, polski budżet ok. 5000 Euro.
- 2017 – 2019 - Lider Projektu (PI), międzynarodowa współpraca bilateralna – Polsko-Włoski wspólny projekt badawczy w ramach umowy o współpracy naukowej pomiędzy Polską Akademią Nauk a Narodową Radą Badań Naukowych pt.: „Biokompatybilne cząsteczkowo stabilizowane pianki i emulsje jako nośniki dla środka lecznicze”. Włoski kierownik: dr. F. Ravera z Instytutu Chemii Materii Skondensowanej i Technologii Energii CNR, polski budżet ok. 15000 Euro.

Wykonawca projektów:

- 2002 - 2004 – **Główny wykonawca**, własny doktorski projekt badawczy pt.: „Pęcherzyki lokalne, kształty i rozmiary w roztworach środków powierzchniowo czynnych” z Komitetu Badań Naukowych (MNiSW, projekt nr 4T09A05822, budżet ok. 12500 Euro).
- 2014-2016 „InlinePV In-line Processing of n+/p i p/p+ Junction System do produkcji tanich modułów fotowoltaicznych (core)” – polsko-norweski projekt badawczy.
- 2007-2010 „Enzymy jako nanonarzędzia. Opracowanie nowej, opartej na enzymach technologii inżynierii selektywnie przepuszczalnych, nanostrukturalnych membran. Application as sensing” Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego, GDRE 1206/GR/2007/03 – Europejski projekt specjalny, budżet ok. 500000 Euro,;
- 2008-2009 „Badanie mechanizmu działania kolektorów i modyfikatorów flotacji (Badanie działania kolektorów i modyfikatorów flotacji)”. PBZ-3/3/I-1.2b podzadanie badania projektu współpracującego przez Instytut Metali Nieżelaznych w Gliwicach - kierownik: Kazimierz Małysa.
- „Dynamiczna interakcja ruchomych mikroobiektów (cząstek, kropli i bąbelków) z interfejsami (COST-Spub PBS 45/N-COST/2007/0, budżet 250000Euro, 2007-2010; -
- 2004-2007 „Hydrodynamika mokrych pian” ESA MAP A099-108. Celem było wstrzyknięcie cieczy do piany w środowisku o zerowej grawitacji i zbadanie zmienności w czasie frakcji objętościowej cieczy, która według przewidywań będzie zupełnie inna ze względu na zanik procesu drenażu, budżet 283000 Euro (pracowałem w projekcie podczas obu postdoców).
- 2004-2007 „Dynamiczna struktura adsorpcji – wpływ substancji powierzchniowo czynnych na ruchliwość międzyfazową”, Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego, 3T09A16427, budżet ca. 125000 Euro.

- 2003-2005 „Wpływ różnych struktur molekularnych środka powierzchniowo czynnego na jego adsorpcję i samoorganizację na ciekłych warstwach międzyfazowych – Wpływ struktury molekularnej substancji powierzchniowo aktywnej na ich adsorpcję i samoorganizację na pośrednich przejściach międzyfazowych” KBN, projekt nr . 4 T09A 038 24.
- 2005-2007r Udział w polskiej sieci naukowej: SURUZ (Surfaktanty i układy zdyspergowane w teorii i praktyce).

10. Wykaz członkostwa w międzynarodowych lub krajowych organizacjach i towarzystwach naukowych wraz z informacją o pełnionych funkcjach.

- American Chemical Society (regular member no. 30391398)
- International Association of Colloid and Interface Scientists (member no.1495)
- European Colloid & Interface Society
- Bioelectrochemical Society
- Polish Chemical Society
- SIMS NCBR project participants society - The SIMS is the society linking the participants of the National Center of Research and Development program SIMS Science Infrastructure Management Supports
- DAAD Alumni – German Academic Exchange Service Alumni Association
- PolDoc Association – Polish scientific career development association.
- France Alumni - Pologne association

11. Wykaz staży w instytucjach naukowych lub artystycznych, w tym zagranicznych, z podaniem miejsca, terminu, czasu trwania stażu i jego charakteru.

Długoterminowe staże naukowe (zagraniczne):

- 2017 (lipiec – październik) – visiting researcher w Max-Planck Institute of Colloids and Interfaces, Golm, Niemcy (stypendium Niemieckiej Centrali Wymiany Akademickiej DAAD).
- 2015 (1 październik – 30 listopad) – staż w Centrum Badań Jądrowych Saclay we Francji - unikalny program szkoleniowy w energetyce jądrowej polskiego Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego oraz Francuskiej Komisji ds. Energii Atomowej i Energii Alternatywnych (CEA) i francuskiego Narodowego Instytutu Nauki i Technologii Jądrowej INSTN.
- 2007 (luty – grudzień) – postdoc w laboratorium GRASP (Group for Research and Applications in Statistical Physics), Department of Physics, University of Liege, Belgia.
- 2006 (lipiec-listopad) – visiting researcher CNRS w Laboratoire de Physique des Matériaux Divisés et des Interfaces (LPDMI), Université de Marne-la-Vallée, Francja.
- 2004 -2006 (listopad 2006 – czerwiec 2006) - postdoc w Laboratoire de Physique des Matériaux Divisés et des Interfaces, Université de Marne-la-Vallée, Francja.
- 2002-2003 (10 miesięcy) – staż doktorancki w Max-Planck Institute of Colloids and Interfaces, Golm, Niemcy (stypendium Niemieckiej Centrali Wymiany Akademickiej DAAD).
- 1996 – 1997 (6 miesięcy) - staż naukowy TEMPUS w Centre for Chemistry and the Environment, Gorlaeus Laboratories, Leiden University.

Długoterminowe staże naukowe (krajowe):

- 01.01.2015 – 30.06.2015 – staż w Afisen sp. z o.o. e ramach programu „Innowacje - szansą rozwoju małopolskich przedsiębiorstw”.
- 01.01.2014 – 30.06.2014 – staż w PexPoll sp. z o.o. w ramach programu Małopolskiej Agencji Rozwoju Regionalnego „Wiedza, praktyka, doświadczenie – kluczem do sukcesu w biznesie”.

Krótkoterminowe wyjazdy naukowe:

29 różnych wizyt badawczych w 11 różnych grupach naukowych w Bułgarii, Francji, Niemczech, Belgii, Włoszech i Czechach, o łącznym czasie trwania misji 45 tygodni (ok. 11 miesięcy) – w latach 2009-2023

- * Erasmus Plus, Staff Mobility for Training research visit in dr. Francesca Ravera and dr. Libero Ligierrri research group in Institute of Condensed Matter Chemistry and Technologies for Energy, National Research Council CNR (2023 October, 2 weeks)
- * Erasmus Plus, Staff Mobility for Training research visit in prof. Slavka Tchelakova research group in Sofia University (2023 February, 2 weeks)
- * Research visit in dr. Francesca Ravera and dr. Libero Ligierrri research group in Institute of Condensed Matter Chemistry and Technologies for Energy, National Research Council CNR (2022, 1 week, November, CNR-PAS bilateral project)
- * Research visit in dr. Francesca Ravera and dr. Libero Ligierrri research group in Institute of Condensed Matter Chemistry and Technologies for Energy, National Research Council CNR (2021, 1 week, November 21-27, CNR-PAS bilateral project)
- * Erasmus Plus, Staff Mobility for Training research visit in Dr. Sandra Orvalho research group in the University of Chemistry and Technology in Prague, Czech Republic. During the training I also visited the dr additionally. Jiri Veriazka research group in Institute of Chemical Process Fundamentals of Czech Academy of Sciences, Praque, Czech Rep. (2021, September, 1 week)
- * Erasmus Plus, Staff Mobility for Training research visit in dr. Francesca Ravera and dr. Libero Ligierrri research group in Institute of Condensed Matter Chemistry and Technologies for Energy, National Research Council CNR, Genoa, Italy (2021, September 18-26, 1 week)
- * Research visit in prof. Bjorn Braunschweig Fluid Interfaces and Soft Matter Materials research group, Muenster University, Germany (2019 November, 2 week, NAWA-DAAD bilateral project)
- * Research visit in dr. Francesca Ravera and dr. Libero Ligierrri research group in Institute of Condensed Matter Chemistry and Technologies for Energy, National Research Council CNR (2019 October, 2 weeks, CNR-PAS bilateral project)
- * Research visit in prof. Michael Schlüter research group in “Institute of Multiphase Flows” in Technische Universität Hamburg-Harburg, Hamburg, Germany (2019 May, 1 week, Erasmus Plus)
- * Research visit in prof. Bjorn Braunschweig Fluid Interfaces and Soft Matter Materials research group, Muenster University, Germany (2019 April, 1 week, Erasmus project)
- * Research visit in prof. Bjorn Braunschweig Fluid Interfaces and Soft Matter Materials research group, Muenster University, Germany (2019 February, 1 week, NAWA-DAAD bilateral project)
- * Research visit in Prof. Dr. Dieter Bothe “Mathematical Modelling and Analysis” (MMA) research group at Technische Universität Darmstadt, Germany (2019 January, 1 week, Erasmus Plus)
- * Research visit in prof. Elena Mileva research group in Interfaces and Colloids Institute of Physical Chemistry, Bulgarian Academy of Sciences BAS, Sofia, Bulgaria, (October 2018, 1 week, BAS-PAS bilateral project)
- * Research visit in dr. Francesca Ravera and dr. Libero Ligierrri research group in Institute of Condensed Matter Chemistry and Technologies for Energy, National Research Council CNR, (October 2018, 2 weeks, CNR-PAS bilateral project)
- * Research visit in dr. habil. Wiebke Drenckhan-Andreatta research group in Institute of Charles Sadron in Strasbourg, France in the framework of my National Science Center Opus project 2016/21/B/ST8/02107 (May 2018, 1 week)

- * Erasmus Plus, Staff Mobility for Training, visit in prof. Elena Mileva research group in Interfaces and Colloids Institute of Physical Chemistry, Bulgarian Academy of Sciences, Sofia, Bulgaria (May 2018, 2 weeks)
- * Erasmus Plus, Staff Mobility for Training, visit in prof. Dominique Langevin research group - Laboratoire de Physique des Solides, Université Paris Sud., France (April 2018, 1 week)
- * Research visit in dr. Jiri Veriazka research group in Institute of Chemical Process Fundamentals of Czech Academy of Sciences, Prague, Czech Rep, due to Polish – Czech Republic Joint Research Project (bilateral cooperation between both Academies of Sciences), (November 2017, 1 week).
- * Research visit in dr. F. Ravera and dr. L. Ligierrri research group in Institute of Condensed Matter Chemistry and Technologies for Energy, National Research Council CNR, founded by Polish – Italian Joint Research Project under the agreement of scientific bilateral cooperation between Polish Academy of Sciences and CNR, titled: “Biocompatible particle-stabilised foams and emulsions as carriers for healing agents”. (October 2017, 2 weeks)
- * Visit in Fluid Interfaces and Soft Matter Materials research group, Muenster University, Germany, 05-07.09.2017, the invitation from prof. Björn Braunschweig, short time scientific visit available thanks for the financial support from Muenster University, Germany. (September 2017, 1 week).
- * Erasmus Plus, Staff Mobility for Training, visit in prof. Michael Schlüter research group in “Institute of Multiphase Flows” in Technische Universität Hamburg-Harburg, Hamburg, Germany (May 2017, 1 week).
- * Erasmus Plus, Staff Mobility for Training, visit in prof. Dominique Langevin research group - Laboratoire de Physique des Solides, Université Paris Sud., France (February 2017, 1 week)
- * Erasmus Plus, Staff Mobility for Training, visit in dr. Pavlina Basarova research group in University of Chemistry and Technology in Prague, Czech Republic. During the training, I also visited the dr additionally. Jiri Veriazka research group in Institute of Chemical Process Fundamentals of Czech Academy of Sciences, Prague, Czech Rep. (December 2016, 2 weeks)
- * Erasmus Plus, Staff Mobility for Training, visit in prof. E. Mileva research group in Interfaces and Colloids Institute of Physical Chemistry, Bulgarian Academy of Sciences, Sofia, Bulgaria. During the training, I also visited the prof additionally. N. Denkov research group in Department of Chemistry and Pharmaceutical Engineering of Sofia University, Sofia, Bulgaria (October 2016, 2 weeks).
- * Max-Planck Institute for Colloids and Surface Chemistry MPI CSC, Golm/Potsdam, Germany, short time scientific visit for research in dr. habil. Reinhard Miller research group, available thanks for the financial support obtained from MPI CSC and from Polish SME Luga – Cosmetic Center (July 2016, 2 weeks).
- * Erasmus Plus, Staff Mobility for Training, visit in prof. Nicolas Vandewalle and prof. Herve Caps research group GRASP (Group for Research and Applications in Statistical Physics), University of Liege, Belgium (March 2015, 1 week).
- * COST “Smart and green interfaces MP1106” STSM Scientific Mission at the Istituto per l’ Energetica e le Interfasi, Consiglio Nazionale delle Ricerche, Genova, Italy, research group of dr. L. Ligierrri and dr. F. Ravera (Nov. 2014, 2 weeks).
- * Erasmus Plus, Staff Mobility for Training and Polish - Bulgarian Joint Research Project “Nanostructures at liquid/gas interfaces and stability of thin liquid films under static and dynamic conditions”, Interfaces and Colloids Institute of Physical Chemistry, Bulgarian Academy of Sciences, Sofia, Bulgaria (October 2014, 2 weeks).
- * COST “Colloidal Aspects of Nanoscience for Innovative Processes and Materials CM1101” STSM Short Time Scientific Mission in dr. habil. Reinhard Miller research group at Max-Planck Institute for Colloids and Surface Chemistry, Golm/Potsdam, Germany (January 2014, 3 weeks).
- * COST “Smart and green interfaces MP1106” STSM Short Time Scientific Mission in prof. Nicolas Vandewalle and prof. Herve Caps research group at the GRASP (Group for Research and Applications in Statistical Physics), University of Liege, Belgium (January 2013, 4 weeks).
- * COST “Physics of droplets” P-21 STSM Short Time Scientific Mission in prof. Nicolas Vandewalle and prof. Herve Caps research group at the GRASP (Group for Research and Applications in Statistical Physics), University of Liege, Belgium (November 2009, two weeks).

12. Wykaz członkostwa w komitetach redakcyjnych i radach naukowych czasopism wraz z informacją o pełnionych funkcjach (np. redaktora naczelnego, przewodniczącego rady naukowej, itp.).

- Członek Komitetu Redakcyjnego - Frontiers of Soft Matter (since 2022)
- Guest Editor:
 - Materials 2022 Special Issue « Advances in Soft Matter »
 - Materials 2023 Special Issue « Advances of Bio-Based Materials in Surface Chemistry»

13. Wykaz recenzowanych prac naukowych lub artystycznych, w szczególności publikowanych w czasopismach międzynarodowych.

Recenzent czasopism naukowych wydawanych przez Elsevier, ACS, RSC, Wiley, Springer, MDPI, Frontiers, etc. (szczegółowa lista 56 pozycji z ostatnich 4 lat poniżej).

Langmuir ACS (1x), Coll. Surf. A: (8x), Coll. Surf. B – Biointerfaces (3x); Journal of Colloids and Interfacial Science (1x), Experimental Thermal and Fluid Science (1x); Physicochemical Problems of Mineral Processing (2x), Journal of Molecular Liquids (10x), Food Hydrocolloids (3x), Applied Sciences MPDI (2x), Foods (3x), Materials (1x), Gels (3x), International Journal of Molecular Sciences (2x), Processes (1x), Lubricants (1x), Membranes (1x), Molecules (1x), Sustainability (1x), Crystals (1x), Petroleum Science and Technology (1x), Surfaces (1x), Colloid and Surface (1x), Frontiers in Soft Matter (2x). Antioxidants (1x), Cosmetics (1x), JAMME/AMSE International OCSCO World Press (1x), Future Pharmacology (1x), International Journal of Biological Macromolecules (1x)

14. Wykaz uczestnictwa w programach europejskich lub innych programach międzynarodowych.

International mobility programs:

- * EC COST CA15124 [2016-2020] NeuBIAS A new network of European Bioimage Analysts to advance life science imaging”
- * EC COST MP1106 [2012-2016] SGI Smart and green interfaces – from single bubbles and drops to industrial, environmental and biomedical applications.
- * EC COST CM1101 [2012-2016] Colloidal Aspects of Nanoscience for Innovative Processes and Materials
- * EC COST P-21 [2006-2010] Physics of droplets.

15. Wykaz udziału w zespołach badawczych, realizujących projekty inne niż określone w pkt. II.9.

Nie dotyczy

16. Wykaz uczestnictwa w zespołach oceniających wnioski o finansowanie badań, wnioski o przyznanie nagród naukowych, wnioski w innych konkursach mających charakter naukowy lub dydaktyczny.

Ekspert / recenzent projektów (uczestnik paneli eksperckich):

- Narodowe Centrum Badań i Rozwoju (konkursy: Szybka ścieżka 2018, 2020, 2021);
- Narodowe Centrum Badań i Rozwoju (konkursy: Szybka ścieżka – ocena merytoryczna zrealizowanych projektów 2022, 2023);
- Narodowe Centrum Nauki (konkursy: Preludium, Sonata, Opus; 2018, 2019);
- Narodowa Agencja Wymiany Akademickiej (konkursy: program Ulama 2019; Program Akademickie Partnerstwo Międzynarodowe 2019; program Partnerstwo Strategiczne 2022);
- BBSRC Biotechnology and Biological Sciences Research Council / UK Research and Innovations (program dotyczący bakteryjnych chorób roślin, faza 2, 2019);

III. WSPÓŁPRA Z OTOCZENIEM SPOŁECZNYM I GOSPODARCZYM

1. Wykaz dorobku technologicznego.

Nie dotyczy

2. Współpraca z sektorem gospodarczym.

Nie dotyczy

3. Wykaz uzyskanych praw własności przemysłowej, w tym uzyskanych patentów krajowych lub międzynarodowych.

Nie dotyczy

4. Wykaz wdrożonych technologii.

Nie dotyczy

5. Wykaz wykonanych ekspertyz lub innych opracowań wykonanych na zamówienie instytucji publicznych lub przedsiębiorców.

Recenzent pracy doktorskiej („Opponent”), członek komisji doktorskiej, PhD student Mauro Torli, Technical University of Denmark 18th Feb. 2020.

6. Wykaz udziału w zespołach eksperckich lub konkursowych.

Nie dotyczy

7. Wykaz projektów artystycznych realizowanych ze środowiskami pozaartystycznymi.

Nie dotyczy

IV. DANE NAUKOMETRYCZNE (na dzień 19 września 2023r.)

Profile autorskie w popularnych naukowych platformach internetowych:

- ORCID ID: 0000-0002-7469-3247
- Scopus autor no. 6602090688
- Web of Science/Publons researcher ID: H-4937-2016

- Polish scientist ID 126273
- https://www.researchgate.net/profile/Marcel_Krzan (>7400 odczytów)
- <https://www.linkedin.com/in/marcel-krzan-sp9xwd/> (>1400 obserwujących)

1. Impact Factor (w dziedzinach i dyscyplinach, w których parametr ten jest powszechnie używany jako wskaźnik naukometryczny)

Sumaryczny Impact Factor wg listy Journal Citation Report (JCR), zgodnie z rokiem opublikowania:

- całkowity (z całej kariery naukowej): 197.012
- przed doktoratem: 7.803
- cykl habilitacyjny: 37.74
- po doktoracie (prace inne niż w cyklu habilitacyjnym): 151.469

Ponadto opublikowałem 2 rozdziały w książkach naukowych oraz 11 prac w anglojęzycznych czasopiśmie, periodykach lub materiałach konferencyjnych nie punktowanych w ramach Impact Factor.

2. Liczba cytowań publikacji wnioskodawcy, z oddzielnym uwzględnieniem autocytowań:

959 wg Scopus (bez autocytowań) 1079 wszystkich cytowań;

889 cytowań wg WoK (bez autocytowań), 988 wszystkich cytowań wg WoK;

1357 wszystkich cytowań wg Google Scholar

3. Indeks Hirscha: *17 wg Scopus (bez autocytowań);*

17 wg Web of Knowledge;

20 wg Google Scholar

4. Informacja o liczbie punktów przyznanych przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

Do ukończenia doktoratu (2004r.): 580 punktów

Po doktoracie: 5460 punktów

(w tym 980 punktów publikacje stanowiące cykl habilitacyjny)

Razem: 6040 punktów



Signed by /
Podpisano przez:

Marcel Tomasz
Krzan

Date / Data:
2023-09-19 13:26

.....
(podpis wnioskodawcy)