

Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej

POLITECHNIKA WARSZAWSKA

Warszawa, 05.05.2023 r.

Prof. dr hab. inż. Tomasz Sosnowski
Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej
Politechniki Warszawskiej

Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr inż. Agaty Wiertel-Pochopień
pt. „Wpływ dynamicznej warstwy adsorpcyjnej na stabilność filmów zwilżających
w jedno- i dwuskładnikowych roztworach substancji powierzchniowo aktywnych”
(promotor: dr hab. Jan Zawała, prof. IKiFP PAN)

Zjawiska dynamiczne przebiegające w pobliżu powierzchni rozdziału faz, pomimo prowadzonych od wielu lat badań naukowych w tym zakresie, wciąż pozostają fascynującym obszarem badawczym o dużym znaczeniu praktycznym. Jednym z ważniejszych zastosowań podstawowej wiedzy na temat tworzenia się i ewolucji powierzchni międzyfazowych jest flotacja mineralna, o której przebiegu i efektywności decydują zjawiska powstawania kontaktu trójfazowego (TPC) w układzie gaz-ciecz-ciało stałe. Szybkość powstawania zespołów cząstki mineralne – pęcherzyki gazu oraz ich trwałość w roztworze są najistotniejszymi cechami procesu flotacji, na które staramy się odpowiednio wpływać m.in. poprzez stosowanie dodatków związków o charakterze powierzchniowo-czynnym, zmieniających właściwości tworzącej się piany, ale jednocześnie zmieniających zwilżalność ziarn i oddziaływania elektrostatyczne w dyspersjach.

Ze względu na dużą szybkość zjawisk powierzchniowych biegnących w rozważanych układach, ich analiza natrafia na duże problemy w związku z ograniczeniami eksperymentalnymi. W swojej pracy doktorskiej, p. mgr inż. Agaty Wiertel-Pochopień mierzy się z tymi wyzwaniami korzystając z unikatowych układów doświadczalnych opracowanych w IKiFP PAN, które także pomysłowo modyfikuje. Wybór tematu pracy doktorskiej uznaję więc nie tylko za w pełni uzasadniony, ale i za ambitny naukowo.

Charakterystyka i ocena merytoryczna pracy

Na pracę doktorską składa się zbiór pięciu współautorskich artykułów opublikowanych w języku angielskim w czasopismach z listy JCR, które opatrzone obszernym omówieniem w języku polskim, zawierającym m.in. podstawy teoretyczne kontaktu trójfazowego wraz z jego znaczeniem w procesie flotacji oraz charakterystyką DAL. Sformułowano w nim także cel (a w zasadzie kilka



Kierownik Katedry Inżynierii Układów Rozproszonych
Prof. dr hab. inż. Tomasz Sosnowski
ul. Waryńskiego 1, 00-645 Warszawa
tel.: 22 234 6278; e-mail: Tomasz.Sosnowski@pw.edu.pl
www.ichip.pw.edu.pl

celów) pracy doktorskiej, choć nie postawiono jednoznacznie tezy. Do dysertacji Doktorantka załączyła oświadczenia o własnym wkładzie w powstanie pięciu artykułów naukowych, potwierdzające, że faktycznie zostały one wykonane jako efekt jej własnych badań bezpośrednio dotyczących tematu doktoratu. We wszystkich pracach Doktorantka była odpowiedzialna za większość badań doświadczalnych, obróbkę wyników oraz brała istotny udział w ich interpretacji.

W pierwszym z artykułów (*Coll. Surf. A*, 2017 – praca nr [1]), dzięki pomiarom szybkości zaniku pęcherzyków powietrza zderzających się z powierzchnią kwarcu oraz wyznaczeniu zmiany kąta zwilżania, udało się potwierdzić, że za szybkość powstawania kontaktu trójfazowego gaz-ciecz-ciało stałe w wodzie w obecności surfaktantu kationowego $C_{16}TAB$ jest odpowiedzialna dynamiczna warstwa adsorpcyjna (DAL) utworzona na powierzchni pęcherzyka gazu, której właściwości ukształtowane podczas wznoszenia się pęcherzyka w warstwie cieczy powodują lub hamują destabilizację filmu ciekłego oddzielającego pęcherzyk od powierzchni ciała stałego. Jednocześnie, pomiary kąta zwilżania kwarcu roztworami $C_{16}TAB$ pozwoliły na potwierdzenie hydrofobizacji i zmiany znaku ładunku na powierzchni kwarcu przy odpowiednio wysokim stężeniu surfaktantu w roztworze. Oba efekty wpływały na możliwość oraz kinetykę utworzenia kontaktu. Stwierdzono także, że istnieją dwa mechanizmy destabilizacji filmu, wymagane do powstania kontaktu trójfazowego: (i) elektrostatyczny (przy niskim stężeniu surfaktantu i braku w pełni uformowanej DAL), gdy powierzchnia kwarcu ma ładunek ujemny a powierzchnia pęcherzyka dodatni lub (ii) nukleacyjny, gdy powierzchnia kwarcu, staje się hydrofobowa i naładowana dodatnio po adsorpcji kationowego surfaktantu. Wyznaczono także krytyczną wartość stężenia CTAB w roztworze ($c_{gran} = 2 \cdot 10^{-6}$ M), powyżej którego następuje zmiana mechanizmu powstawania TPC. Badania kontynuowano dla mieszanin surfaktantu kationowego z niejonowym (n-oktanol), wykazując wpływ tego drugiego na skrócenie czasu osiągnięcia kontaktu, t_{TPC} , w wyniku adsorpcji surfaktantów na powierzchni ciecz-gaz skutkującym spowolnieniem ruchu pęcherzyka zderzającego się z powierzchnią kwarcu. Praktyczne znaczenie uzyskanych wyników wykazano w laboratoryjnych testach flotacji, w których potwierdzono istnienie dodatniej korelacji między skróceniem czasu powstawania kontaktu trójfazowego a uzyskiem flotacyjnym. Można zauważyć, że już ta pierwsza publikacja nakreśla całokształt pracy doktorskiej, obejmując badania w pełni wpisujące się w tytuł pracy. Kolejne artykuły znacząco jednak pogłębiają wiedzę z analizowanej tematyki dzięki zastosowaniu oryginalnych metod badawczych i nowych sposobów analizy wyników.

W publikacji nr [2] (*Phys. Probl. Min. Proces.*, 2018) Doktorantka kontynuowała badania nad wpływem DAL na czas tworzenia się kontaktu trójfazowego w roztworze CTAB/n-oktanol, stosując nowatorską technikę kontroli pokrycia pęcherzyka powietrza molekułami surfaktantów przy zastosowaniu tzw. pułapki pęcherzyka ("bubble trap"). Metoda została opracowana w zespole Promotora (po raz pierwszy opisano ją w publikacji Zawady i Niecikowskiej w 2017) i w ocenianym doktoracie znalazła one swoje wartościowe zastosowanie. Dzięki tej technice można ustalać początkowe pokrycie adsorpcyjne pęcherzyka w chwili rozpoczęcia jego wznoszenia się, w sposób niezależny od pokrycia wynikającego z szybkości wcześniejszego powstawania pęcherzyka na ujściu kapilary. W badaniach zastosowano zawsze pokrycie względne 0,17% jako stan odpowiadający pokryciu pęcherzyka wytwarzanego na kapilarze w roztworze surfaktantu o stężeniu $5 \cdot 10^{-7}$ M. Następnie analizowano tworzenie się kontaktu TPC na powierzchni kwarcu i miki, ponownie potwierdzając wpływ DAL na czas

osiągania tego kontaktu. Wpływ ładunku powierzchni pęcherzyka przy słabo uformowanej DAL lub przy niskim stężeniu surfaktantu celnie zilustrowano schematem oddziaływań elektrostatycznych (rys. 5 w pracy [2] oraz rys. 12 w polskim opisie). Zastosowanie pułapki pozwoliło na potwierdzenie, że czas t_{TPC} w mieszaninie CTAB-oktanol zależy od osiągniętego pokrycia adsorpcyjnego pęcherzyka, a nie od zastosowanego stężenia roztworu (pokrycie może być jednakowe w roztworach o różnych proporcjach obu surfaktantów, co wykazano stosując właśnie pułapkę „bubble trap”).

Kolejne trzy artykuły (nr [3]: *Chem. Eng. Technol.*, 2019; nr [4]: *Minerals Eng.*, 2021 i nr [5]: *J. Phys. Chem. B*, 2021), w których Doktorantka jest pierwszą autorką, dotyczyły:

- szybkości wyciekania filmu cieczy pomiędzy powierzchnią pęcherzyka gazu i ciała stałego;
- wpływu struktury DAL na szybkość wzrostu długości linii kontaktu trójfazowego (ang. *three-phase contact line, TPCL*), określanej przez Doktorantkę jako „perymetr” kontaktu trójfazowego;
- analizy synergii surfaktantów: kationowego i niejonowego w procesach generacji piany oraz flotacji, wraz z zaproponowaniem prostego kryterium doboru surfaktantów i ich stężeń do efektywnego prowadzenia flotacji ziarn ciała stałego.

Interesującym efektem zaobserwowanym w doświadczeniach pokazanych w pracy [3] jest silny spadek nie tylko całkowitego czasu tworzenia kontaktu t_{TPC} (co już wykazywano wcześniej), ale także czasu wyciekania filmu wraz ze wzrostem stężenia CTAB w roztworze dla pęcherzyków pokonujących dłuższą drogę wznoszenia (150 mm), co jest bezpośrednim dowodem znaczenia DAL. Zastosowanie równania Scheludki do oszacowania prędkości wyciekania filmu ciekłego pomiędzy powierzchnią ciała stałego i powierzchnią ciecz-gaz, pozwoliły na ocenę ruchliwości powierzchni dla różnych pokryć pęcherzyka wynikających z różnej historii jego przebywania w roztworze. Dzięki temu udało się zinterpretować uzyskane dane czasu wyciekania filmu i zaproponować mechanizmy prowadzące do utworzenia TPC (rys. 8 w publikacji [3] i rys. 20 w opisie polskojęzycznym), w których istotną rolę odgrywa DAL i efekty Marangoniego spowalniające wypływ filmu. W pracy [3] wyliczano pokrycie powierzchni - podobnie jak wcześniej - z równania dynamiki adsorpcji w reżimie dyfuzyjnym stosując równie Warda-Tordai'a oraz izotermę Frumkina w celu powiązania napięcia powierzchniowego z nadmiarem powierzchniowym (równanie stanu).

Publikację [4] poświęcono analizie szybkości przyrostu długości linii (tj. obwodu wobec kołowego przekroju pęcherzyka) kontaktu trójfazowego TPCL. Potwierdzono, że szybkość wzrostu długości obwodu kontaktu zależy od obecności DAL i jej stanu, ale również od stężenia surfaktantu kationowego w roztworze, który może powodować hydrofobizację powierzchni kwarcu lub - przy jeszcze wyższym stężeniu surfaktantu ($c > 10^{-5}$ M) - ponownie ją hydrofilizować w wyniku adsorpcji dwuwarstwowej. Wyniki dla kwarcu porównano z wynikami uzyskanymi dla PTFE, potwierdzając rolę adsorpcji surfaktantu na powierzchni ciała stałego, zmieniającej wartość cofającego się kąta zwilżania (analizowano taki kąt, gdyż podczas wzrostu obwodu TPCL mamy do czynienia z procesem odwrotnym do zwilżania: ang. *dewetting*). Wyniki porównania wskazały jednak, że nadal dominującą rolę odgrywa DAL. Konkluzja ta jest ważna dla praktycznej realizacji procesu flotacji, gdzie mamy do czynienia ze zjawiskami hydrodynamicznymi, silnie wpływającymi na analizowane efekty powierzchniowe.

W ostatniej publikacji [5] skoncentrowano się na synergicznych właściwościach powierzchniowo-czynnych mieszanin homologicznych bromków alkylotrimetyloamoniowych (CnTAB, n=8-16 - jako surfaktantów kationowych) i n-oktanolu (surfaktantu niejonowego) w kontekście ich pianotwórczości oraz zdolności flotacyjnej. W oparciu o wyniki badań powstawania piany, wyliczono wartość parametru CSC (krytyczne stężenie synergistyczne) dla związków CTAB o różnej długości łańcucha wodorowęglowego. Właściwości synergiczne surfaktantów określano porównując przebiegi wyznaczone na podstawie pomiaru dynamicznego napięcia powierzchniowego DST(t). W zakresie stężeń odpowiadających synergii w obniżaniu dynamicznego napięcia powierzchniowego udało się potwierdzić wzrost uzysku flotacyjnego dla cząstek kwarcu. Na przykładzie mieszaniny n-oktanol-C₁₆TAB wykazano, że istnieje ścisły związek między DST, ilością powstającej piany, czasem tworzenia TPC oraz uzyskiem flotacyjnym. Poprawę wszystkich parametrów zawdzięcza się adsorpcji oktanolu na powierzchni ciecz-gaz, wpływającej zarówno na spadek wartości DST, jak i na prędkość ruchu pęcherzyków powietrza oraz dynamikę ich oddziaływań z powierzchnią kwarcu. W omawianej publikacji [5], efekty związane z współadsorpcją obu surfaktantów (kationowego i niejonowego) zademonstrowano w formie wyników modelowania molekularnego. Umożliwiło to wykazać różnice w mechanizmach synergii badanych surfaktantów na powierzchni gaz-ciecz (pęcherzyk) oraz ciecz-ciało stałe (ziarno), m.in. udowodnić, że CTAB stanowi warstwę kotwiczącą dla oktanolu na powierzchni kwarcu. Badania zaprezentowane w publikacji [5] pokazały, że parametr CSC, jako graniczne stężenie obu surfaktantów, może służyć do łatwej oceny zakresu ich stosowania w procesie flotacji. Można jedynie nadmienić, że parametr CSC został zaproponowany we wcześniejszych pracach zespołu z udziałem Doktorantki (m.in. *Minerals*, 2020; *Ind. & Eng. Chem. Res.*, 2020), które nie zostały zaliczone do zestawu publikacji składających się na pracę doktorską.

Wyniki uzyskane w ramach realizacji pracy doktorskiej oceniam bardzo wysoko i stwierdzam, że Doktorantka wypełniła postawione przed sobą ambitne zadania badawcze. Warto zwrócić uwagę na fakt, że dwa artykuły wchodzące w skład zestawu [4] i [5] zostały zrealizowane w ramach grantu NCN Preludium kierowanego przez Doktorantkę. Wkład Doktorantki w powstanie wszystkich publikacji [1]-[5], pomimo że są one współautorskie, jest dominujący i polegał na opracowaniu, ewentualnie adaptacji technik eksperymentalnych, pozwalających uzyskać unikatowe metody badawcze, wykonaniu wielu skomplikowanych pomiarów, opracowaniu ich wyników oraz sformułowaniu interpretacji (w tym także ilościowych) w oparciu o dogłębną wiedzę z obszaru tematyki rozprawy. Tym samym mgr inż. Agata Wiertel-Pochopień spełniła wymogi ustawowe stawiane osobom ubiegającym się o stopień doktora. Zakres pracy lokuje się w obszarze fizykochemii powierzchni, mieszcząc się w dyscyplinie nauki chemiczne. Dla mnie, jako reprezentanta nauk inżynieryjno-technicznych (dyscyplina: inżynieria chemiczna) dodatkowo cenne jest to, że wyniki zaprezentowanych badań o charakterze podstawowym mogą mieć także istotny walor aplikacyjny.

W trakcie czytania pracy zainteresowały mnie pewne zagadnienia, o których wyjaśnienie chciałbym poprosić Doktorantkę podczas publicznej obrony:

1. Czy można wskazać jakieś teoretyczne uzasadnienie zależności (7) z publikacji [5], tj. wyjaśnić, dlaczego wartości d_{50} przyjmują zależność liniową względem $\log t$ (lub $\ln t$)?

2. Czy po udowodnieniu, że taka zależność obowiązuje w całym zakresie czasów adsorpcji, wystarczy znać jedynie wartości równowagowe σ_{eq} (tj. $d\sigma_{eq} = \sigma_w - \sigma_{eq}$), bez konieczności wyznaczania przebiegów DST (t) w celu stwierdzenia synergii?
3. Proszę o szerszy komentarz nt. statystyki wyników doświadczalnych. W niektórych przypadkach obliczano rozrzut wyników (co pokazano na wykresach w postaci słupków błędów). Czy są to odchylenia standardowe? Na podstawie ilu powtórzeń wyliczano wartości średnie i rozrzut? Takie dane mogłyby się pojawić w podpisach pod rysunkami (także w artykułach). Często słupki błędów widocznie nachodzą na siebie - czy możemy tu mówić o różnicach istotnych statystycznie?
4. Spadek kąta zwilżania kwarcu np. przez roztwór $C_{16}TAB$ stwierdzono na podstawie danych zmierzonych dla jednego stężenia powyżej $5 \cdot 10^{-5}$ M. Czy jest potwierdzenie tego trendu (tj. spadku kąta zwilżania) dla innych stężeń z tego zakresu? Czy wiemy dokładnie, dla jakiego stężenia surfaktantu wypada maksimum kąta zwilżania?

Mam też kilka uwag dotyczących merytorycznej oraz edycyjnej zawartości rozprawy:

1. W spisie symboli brakuje jednostek.
2. W opisie polskojęzycznym nie ma wystarczająco szczegółowych informacji na temat układów i przyrządów badawczych (brak niektórych danych np. dotyczących ważnych wymiarów - zob. str. 29, bądź wyjaśnienia zasady działania i producenta np. XFLB na str. 30), co utrudnia odbiór pracy bez poszukiwania tych danych w artykułach. Można zwrócić uwagę, że część polskojęzyczna dawała szansę na nawet szersze (w porównaniu z zawartością artykułów) omówienie interesujących, często unikatowych metod badawczych stosowanych przez Doktorantkę.
3. Str. 34: dlaczego tak duża była niedokładność temperatury pomiaru (28 ± 6 °C)?
4. Jest pewna nieścisłość w omówieniu równania Frumkina: skoro ω jest wyrażana w $[m^2/mol]$, to nie oznacza powierzchni przypadającej na cząsteczkę tylko na mol cząsteczek. Można było uniknąć tej nieścisłości wprowadzając liczbę Avogadro do zależności na θ i odpowiedniego przeliczenia jednostek, gdyby ω miała miano $[Å^2/cząsteczkę]$.
5. Str. 32: skoro obliczenia wykonano dla powierzchni płaskiej (nie: sferycznej), to sformułowanie: "warstwa cieczy otaczającej granicę gaz-ciecz" jest w tym miejscu nieuzasadnione (o warstwie otaczającej możemy mówić jedynie w przypadku pęcherzyka).
6. Zauważyłem błąd w publikacji w *Chem. Eng. Techn.* [3], przeoczony zarówno przez Autorów jak i recenzentów tego artykułu. Na str. 1373 jest napisane: "*flat gas-liquid interface (the radius of curvature is equal to zero)*". To krzywizna powierzchni płaskiej jest równa zero, ale promień krzywizny ma wartość nieskończoną.
7. Str. 42, rys. 13: porównywanie różnicy czasów tworzenia kontaktu trójfazowego przy niskich stężeniach n-oktanolu (poniżej 10 %) nie do końca jest uzasadnione, biorąc pod uwagę bardzo duży rozrzut wyników w tym zakresie stężeń (co pokazują słupki błędów).
8. Str. 64: sformułowanie "dokładnie taki sam trend" nie jest zgodne z prawdą, gdyż uzysk flotacyjny dla $C_{16}TAB$ i $C_{18}TAB$ jest taki sam, choć CSC dalej spada liniowo ze wzrostem liczby atomów węgla w łańcuchu.

9. Str. 67: niepoprawne stylistycznie (przez co mało zrozumiałe merytorycznie) zdanie: „dodatek niejonowego surfaktantu do roztworu (...) powodował o wiele większy wzrost stężenia powierzchniowego cząsteczkami kationowego surfaktantu (...)”. I dalej na tej stronie kolejna wątpliwość merytoryczna: „Efekt ten związany jest głównie z wolniejszą dyfuzją cząsteczek kationowego surfaktantu (...) do objętości roztworu w obecności cząsteczek niejonowego surfaktantu, czyli przesunięciem stałej równowagi w kierunku wyższych stężeń bromku alkilotrimetyloamoniowego na granicy faz”. Wynikałoby stąd, że szybkość dyfuzji (tj. kinetyka transportu masy) wpływa na stałą równowagi, co jest sprzeczne z koncepcją stałej równowagi jako parametru termodynamicznego.

Znalazłem także kilka błędów językowych, których obecność tłumaczę swoistym żargonem i skrótami myślowymi, utartymi w trakcie wielokrotnego omawiania w zespole metod i wyników pomiarowych, np.:

- przyczepienie się pęcherzyka do powierzchni ciała stałego (chyba lepiej brzmi: przyłączenie się) - np. na str. 22, 24, 26, 37, 52;
- negatywnie naładowana powierzchnia (lepiej: ujemnie) - np. str. 17, 39;
- szybkość przepływu cieczy, szybkość wyciekania filmu (raczej: prędkość) - str. 19-20, 22;
- wyindukowanie się dynamicznej warstwy adsorpcyjnej (lepiej: pełne wytworzenie się DAL) - str. 21, 22, 53;
- równanie Ward-Tordai (poprawnie: Warda-Tordai'a) i równanie Scheludko (raczej: Scheludki);
- prawy i lewy kąt zwilżania - str. 52;
- pomiar „na aparacie” - np. str. 26, 28;
- wyniki uzyskane „na odległości”;
- „kinetyka rozchodzenia się perymetru kontaktu trójfazowego” (może lepiej: „szybkość wzrostu obwodu kontaktu trójfazowego”, „prędkość wydłużania się linii kontaktu”) - str. 53;
- str. 32: „dla pokryć równowagowych, $t = \infty$ ” - chyba logiczniej byłoby napisać na odwrót;
- str. 60: „dopasowano regresję liniową” (lepiej: dopasowano linię/funkcję metodą regresji liniowej), a następnie: „nachylenie krzywej” (powinno być: prostej).
- str. 61: „korelacja między t_{TPC} a procesem flotacji” (korelacja – jako zależność liczbowa – zachodzi między wartościami wielkości fizycznych);
- str. 62: termin „elastyczność” jest użyty tutaj mało precyzyjnie (lepiej byłoby: „sprężystość powierzchniowa”);
- W Podsumowaniu: „kontakt trójfazowy tworzy się na dystansie 3 mm” (chodzi o kontakt tworzący się w sytuacji, gdy pęcherzyk pokonuje dystans 3 mm);

oraz literówki:

- str. 29: kapilarny (zamiast: kapilary);
- str. 43: dopierając czas (zamiast: dobierając czas).

Większość powyższych uwagi ma charakter porządkujący i nie obniża mojej wysoce pozytywnej merytorycznej oceny pracy doktorskiej i uzyskanej w niej wyników.

Wniosek końcowy

Stwierdzam, że oceniana praca doktorska mgr inż. Agaty Wiertel-Pochopień pt. „Wpływ dynamicznej warstwy adsorpcyjnej na stabilność filmów zwilżających w jedno- i dwuskładnikowych roztworach substancji powierzchniowo-aktywnych” stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, zaś jej Autorka wykazała się wiedzą teoretyczną oraz umiejętnością samodzielnego prowadzenia pracy naukowej, wobec czego zostały spełnione wymagania stawiane przez obowiązujące przepisy osobom ubiegającym się o stopień naukowy doktora. Wnoszę zatem o dopuszczenie pani mgr inż. Agaty Wiertel-Pochopień do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Biorąc pod uwagę wysoką jakość naukową osiągnięć Doktorantki i całokształt jej osiągnięć badawczych bezpośrednio związanych z realizacją doktoratu (m.in. kierowanie grantem naukowym, badania wykonane w trakcie staży zagranicznych), wnioskuję o wyróżnienie rozprawy.