

Prof. dr hab. Stanisława Sanak - Rydlewska
Katedra Inżynierii Środowiska i Przeróbki Surowców
Wydział Górnictwa i Geoinżynierii
Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie

RECENZJA

Pracy doktorskiej Pani mgr **Diany Mańko** nt. „**Właściwości powierzchniowe, agregacyjne i zwilżające wodnych roztworów wybranych surfaktantów i ich mieszanin, ze szczególnym uwzględnieniem ramnolipidu**”.

Rozprawa doktorska autorki mgr Diany Mańko pt. „Właściwości powierzchniowe, agregacyjne i zwilżające wodnych roztworów wybranych surfaktantów i ich mieszanin, ze szczególnym uwzględnieniem ramnolipidu” została wykonana w Zakładzie Zjawisk Międzyfazowych w Katedrze Chemii Fizycznej Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie pod naukowym kierunkiem prof. dr hab. Anny Zdziennickiej.

Praca doktorska jest opracowaniem zawierającym 88 stron maszynopisu, w którym podano:

- spis prac wchodzących w skład rozprawy doktorskiej,
- krótki komentarz omawiający zasadnicze tezy tematu, cel i zakres pracy, stosowane materiały i metody badawcze. Omówiono także najważniejsze równania zastosowane do obliczeń i interpretacji wyników doświadczeń oraz podano najistotniejsze wnioski wynikające z badań. Dysertacja zawiera spis 147 pozycji literaturowych. Do pracy dołączony jest Spis najważniejszych skrótów i symboli.

W skład pracy wchodzi 11 tekstów artykułów opublikowanych w latach 2014 do 2017 roku. Tematyka publikacji obejmuje ściśle zakres tematyki przedłożonej pracy.

1. **D. Mańko**, A. Zdziennicka, B. Jańczuk: **2014**. Thermodynamic Properties of Adsorption and Micellization of N-Oktyl- β -D-Glucopiranoside. Colloids and Surfaces B; Biointerfaces 114, 170 - 178
2. **D. Mańko**, A. Zdziennicka, B. Jańczuk: **2014**. Thermodynamic Properties of Ramnolipid Micellization and Adsorption. Colloids and Surfaces B; Biointerfaces 119, 22 - 29

3. **D. Mańko**, A. Zdziennicka, K. Szymczyk, B. Jańczuk: **2014**. Influence of the Propanol on the Behaviour of Binary Mixture of Nonionic Surfactants at the Water – Air Interface. *Journal of Molecular Liquides* 119, 196 - 201
4. **D. Mańko**, A. Zdziennicka, K. Szymczyk, B. Jańczuk: **2014**. Mutual Influence of Two Nonionic Surfactants Mixture and Propanol on their Volumetric Properties in Aqueous Solution. *Journal of Molecular Liquides* 200, 305 – 310
5. **D. Mańko**, A. Zdziennicka, K. Szymczyk, B. Jańczuk: **2015**. Wettability of Polytetrafluoroethylene and Polymethyl Methacrylate by Aqueous Solution of TX-100 and TX-165 Mixture with Propanol. *Journal of Adhesion Science and Technology*. Vol. 29, No 11, 1081 - 1095
6. **D. Mańko**, A. Zdziennicka, J. Krawczyk, B. Jańczuk: **2015**. Wetting and Adsorption Properties of N-Oktyl- β -D-Glucopiranoside and Monorhamnolipid in the System Polytetrafluoroethylene - Solution - Air. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 486, 114 – 123
7. **D. Mańko**, A. Zdziennicka, B. Jańczuk: **2016**. Surface and Volumetric Properties of N-Oktyl- β -D-Glucopiranoside and Ramnolipid Mixture. *Journal of Molecular Liquides* 219, 801 – 809
8. **D. Mańko**, A. Zdziennicka, J. Krawczyk, B. Jańczuk: **2016**. Wettability Prediction of such Polymers as Polyethylene and Polytetrafluoroethylene by Aqueous Solution of Classical Surfactants and Biosurfactants. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 506, 409 – 415
9. **D. Mańko**, A. Zdziennicka, B. Jańczuk: **2017**. Surface Tension of Polytetrafluoroethylene and its Wetting by Aqueous Solution of some Surfactants and their Mixtures. *Applied Surface Science*. 392, 117- 125
10. **D. Mańko**, A. Zdziennicka, B. Jańczuk: **2017**. Adsorption and Aggregation Activity of Sodium Dodecyl Sulfate and Ramnolipid. Mixtures. *J. Surfact.Deterg.* 20, 411- 423
11. **D. Mańko**, A. Zdziennicka, B. Jańczuk: **2017**. Composition of Surface Layer at Water – Air Interface and Micelle of Triton X – 100 and Ramnolipid Mixture - manuskrypt *Journal of Solution Chemistry*

Zjawisko sorpcji na granicach międzyfazowych decyduje o przebiegu wielu ważnych procesów w przyrodzie. Jest to problematyka znana już od dawna, tym niemniej wciąż wzbudza dyskusje na temat mechanizmu rządzącego tymi procesami. Dlatego też podejmowane są aktualnie prace badawcze z tego zakresu.

Surfaktanty należą do związków chemicznych, dla których można określić bardzo ważne parametry świadczące o zachowaniu się ich na granicy faz. Są to m.in.:

- napięcie powierzchniowe, minimalne stężenie surfaktanta w fazie objętościowej przy którym powstaje monowarstwa adsorpcyjna;
- maksymalne nadmiarowe stężenie powierzchniowe Gibbsa na granicy faz roztwór - powietrze;

Na podstawie izoterm napięć powierzchniowych wodnych roztworów można określić wielkości adsorpcji na granicy faz roztwór – powietrze pojedynczych surfaktantów jak i ich mieszanin.

Nowością w tej pracy jest podjęcie badań dotyczących właściwości fizykochemicznych biosurfaktantów i ich zastosowania. W praktyce coraz częściej stosuje się mieszaniny surfaktantów syntetycznych z biosurfaktantami. Powodem takiego stanu rzeczy jest m.in. to, że biosurfaktanty wykazują szereg cech korzystniejszych niż ich syntetyczne odpowiedniki, takie jak: małe obciążenie dla środowiska, wysoka biodegradowalność, niskie CMC i dobra skuteczność solubilizacji.

Biorąc powyższe pod uwagę jest zasadnym stosowanie niewielkich ilości biosurfaktantów jako dodatków do sprawdzonych i (powszechnie) stosowanych już syntetycznych substancji powierzchniowo-czynnych.

Przedmiotem badań w pracy mgr Diany Mańko były badania dla pojedynczych surfaktantów: syntetycznego dodecylosiarczanu sodu (SDS) o charakterze anionowym, biosurfaktantu anionowego – ramnolipidu (RL) mono-(L-ramnozylo-β-hydroksydekanoilo-β-hydroksydekarianu), semisyntetycznego surfaktantu niejonowego (OGP) – n-oktyl-β - D glukopiranozyd oraz niejonowego tritonu (TX-100) – pochodnej polioksyetylenowej, która jest produktem polietoksyłowania alkilofenoli. Doktorantka wykonała także badania dla mieszanin w/w związków oraz dla ich mieszanin z propanolem. Dodatek alkoholi alifatycznych wywiera korzystny wpływ na właściwości adsorpcyjne i objętościowe mieszanin.

Właściwości zwilżające surfaktantów oraz ich mieszanin badano na powierzchni takich apolarnych (hydrofobowych) ciał stałych jak politetrafluoroetylen (PTFE) i polietylen (PE) jak również na powierzchni monopolarnego (PMMA)

Badane w recenzowanej pracy biosurfaktanty wykazują szereg zalet. Są nietoksyczne, charakteryzują się dużą skutecznością wartości adsorpcji na granicy faz roztwór wodny-powietrze. Świadczą o tym wartości standardowej energii adsorpcji Gibbsa (ΔG^0_{ads}), które odpowiednio wynoszą dla: RL - 44 kJ/mol; OGP - 29 kJ/mol; TX-100 - 41 kJ/mol; SDS – 26 kJ/mol. Z porównania wartości tego parametru widać, że dodatek RL w mieszaninie z pozostałymi surfaktantami będzie powodował wystąpienie synergizmu, a więc będzie poprawiał właściwości adsorpcyjne surfaktantów. Wartości Γ^{max} dla surfaktantów zostały obliczone przy założeniu, że RL jest całkowicie zdysocjowany zarówno w fazie

objętościowej, jak i powierzchniowej. Doktorantka obliczyła dla stosowanych surfaktantów minimalną powierzchnię, jaką zajmują ich cząsteczki w warstwie powierzchniowej na granicy faz roztwór wodny-gaz. Cząsteczka RL posiada prawie dwukrotnie większą powierzchnię niż OGP, TX-100 czy SDS. Wynika stąd, że tą samą powierzchnią graniczną zajmuje prawie dwa razy mniej cząsteczek RL w porównaniu z pozostałymi surfaktantami. Informację tą potwierdzają obliczone wartości maksymalnego nadmiarowego stężenia powierzchniowego Gibbsa (Γ^{\max}), które wynoszą dla RL ok. $2,01 \cdot 10^{-6}$ mol/m², dla OGP ok. $3,64 \cdot 10^{-6}$ mol/m².

Badanie mieszanin OGP, TX-100 i SDS z RL wykazało, że gdy w mieszaninie dwuskładnikowej oba składniki są w przedziale stężeń od 0 do stężenia odpowiadającego tworzeniu się indywidualnych nasyconych monowarstw na granicy faz roztwór-gaz, to obserwuje się niezależną adsorpcję składników mieszaniny. W tym przypadku zmiany napięcia powierzchniowego mogą być opisane równaniem dla idealnej mieszaniny surfaktantów lub dla roztworów monoskładnikowych. Tą niezależną adsorpcję składników mieszaniny potwierdzają zmiany nadmiarowego stężenia powierzchniowego każdego składnika w funkcji jego stężenia w fazie objętościowej (przy stałym stężeniu drugiego składnika). Sumaryczne nadmiarowe stężenie rośnie do momentu, gdy stężenia obu składników w mieszaninie odpowiadają wartości minimalnej $C_{\text{sat}}^{\text{min}}$, przy której tworzą się indywidualne nasycone monowarstwy adsorpcyjne na granicy faz. W przedziale stężeń od $C_{\text{sat}}^{\text{min}}$ do CMC składników mieszaniny, cząsteczki RL z uwagi na swoją wielkość wypierają drugi składnik mieszaniny.

Doktorantka na podstawie pomiarów własnych i równań Hua, Rosena i Rubingha obliczyła skład mieszanych warstw adsorpcyjnych na granicy faz roztwór wodny – powietrze posługując się parametrami oddziaływań międzycząsteczkowych. Na ich podstawie potwierdziła występowanie efektu synergetycznego dla badanych mieszanin surfaktantów. Potwierdzeniem jego istnienia są także obliczone wartości standardowej swobodnej energii adsorpcji mieszanin surfaktantów (ΔG_{ads}^0). Dla pojedynczych surfaktantów wartości te co do bezwzględnej wartości maleją w kolejności RL, TX-100, SDS, OGP. Widać więc, że ΔG_{ads}^0 poszczególnych surfaktantów jest różna, ale brak jest liniowej zależności między ΔG_{ads}^0 mieszaniny a sumą iloczynów ΔG_{ads}^0 poszczególnych składników mieszaniny i ułamków molowych w warstwie adsorpcyjnej. Dlatego można jedynie przewidywać zmiany ΔG_{ads}^0 mieszaniny na podstawie jej składu.

Na adsorpcję niejonowych surfaktantów duży wpływ mają krótko łańcuchowe alkohole alifatyczne. Alkohol przy niskich stężeniach pełni funkcję kosurfaktanta, natomiast powyżej CAC pełni funkcję ko rozpuszczalnika i może ulegać agregacji.

Na podstawie wartości ΔG_{mic}^0 wyznaczonej dla pojedynczych surfaktantów Doktorantka określiła, że bardzo niska wartość tego parametru dla RL świadczy o jego agregacji.

Równocześnie w mieszaninie z pozostałymi surfaktantami (OGP, TX-100, SDS) RL odgrywa istotną rolę, przy czym najwyraźniej ten efekt widać dla mieszaniny RL + OGP. Udział RL w efekcie synergetycznym potwierdzają także ujemne wartości obliczonych parametrów oddziaływań międzycząsteczkowych w micelach mieszanych. Potwierdzeniem zjawiska synergizmu są także gwałtowne zmiany w pobliżu CMC takich parametrów jak pozornej (Φ_V) i parcjalnej objętości molowej (V_M). Z badaniem propanolem powstają mieszane micelle z TX-100 i TX-165 do wartości CAC alkoholu.

Z punktu widzenia praktycznego, bardzo istotne jest poznanie korelacji między wpływem składników mieszaniny surfaktantów na proces zwilżania ciał stałych o charakterze hydrofobowym i hydrofilowym. Ten problem w dotychczas opublikowanych pracach wciąż jest aktualny i w szeregu przypadkach nie ma jednoznacznego wyjaśnienia.

Zwilżalność apolarnych powierzchni mgr Diana Mańko badała na przykładzie powierzchni PTFE oraz PE dla RL i OGP. Wykonała także pomiary kątów zwilżania powierzchni PTFE z udziałem mieszanin RL i OGP, TX-100 i SDS. Dla mieszanin TX-100 i TX-165 z propanolem zmierzyła kąty zwilżania na powierzchniach PTFE i PMMA. Stwierdziła ścisłą zależność kątów zwilżania określoną równaniem Younga od wartości napięć powierzchniowych w układzie ciało stałe-ciecz. Dla ciał hydrofobowych ciał stałych zmiany napięcia międzyfazowego są podobne do zmian napięcia powierzchniowego wody w zależności od stężenia pojedynczych surfaktantów lub ich mieszanin. Dla takiego przypadku otrzymuje się liniową zależność kąta zwilżania od sumy logarytmów z napięć powierzchniowych surfaktantu i napięcia międzyfazowego dla granicy faz ciało stałe-roztwór. Jednak przy braku zmian napięcia powierzchniowego polimeru od stężenia roztworu, z równania Gibbsa określa się nadmiarowe stężenie powierzchniowe surfaktantu na granicy polimer-woda na podstawie zmian napięcia adhezyjnego od stężenia roztworu. Na podstawie liniowej zależności napięcia adhezyjnego od napięcia powierzchniowego oraz równania adsorpcji Gibbsa Doktorantka wykazała, że dla RL i OGP na granicy faz PTFE-H₂O i PE-H₂O izotermy adsorpcji są typu Langmuira. W pracy z 2015 r opublikowanej w *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 486, 114 – 123, mgr D. Mańko podała wartość ΔG_{ads}^0 dla RL na PTFE równą -94,1 kJ/mol, zaś dla OGP na PTFE równą -29,6 kJ/mol. Kształt izotermy adsorpcji RL na PTFE – woda jest podobny do izotermy TX-100 na tej powierzchni, zaś kształt OGP na PTFE – woda jest podobny do izotermy SDS na tym polimerze, co obrazują wyniki zamieszczone w pracy z 2016 r. opublikowanej w czasopiśmie *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 506, 409 – 415. Natomiast na granicy polimer PE-woda adsorpcja SDS i TX-100 jest porównywalna do tej na granicy woda-powietrze [*Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2015. 486, 114 – 123]. Dla RL i OGP zbliżona wartość adsorpcji występuje na tych

granicach w zakresie stężeń surfaktantu w fazie objętościowej odpowiadającej \neq jego nienasyconą monowarstwą na granicy faz woda – powietrze [Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2016. 506, 409 – 415]. Nadmiarowe stężenie powierzchniowe Gibbsa dla mieszanin RL z OGP, SDS, i z TX-100 na granicy PTFE-woda są porównywalne z tymi na granicy woda-powietrze, ale różny jest skład mieszanych monowarstw na tych granicach faz [Applied Surface Science. 2017. 392, 117- 125].

Doktorantka na podstawie zbioru takich parametrów jak: napięcie powierzchniowe wody (γ_w), standardowa swobodna energia micelizacji (ΔG^0_{mic}), napięcie powierzchniowe roztworu przy CMC, wielkość kąta zwilżania wody (Θ_w) i roztworu (Θ_s) obliczyła standardową energię adsorpcji surfaktantów Gibbsa (ΔG^0_{ads}). Wartości (ΔG^0_{ads}) obliczone przez Doktorantkę są zbliżone do wartości otrzymanych z równań Gu, Zhu, Szyszkowskiego i Langmuira. Dla polimeru apolarnego PTFE wartość ΔG^0_{ads} jest największa dla RL i to jest powodem tego, że ten surfaktant w mieszaninie z OGP, TX-100 i TX-165 decyduje znacząco o zwilżaniu jego powierzchni. Na podstawie wartości kątów zwilżania mgr Mańko wykazała, że SDS posiada najmniejsze właściwości zwilżające powierzchnię PTFE [J. Surfact. Deterg. 2017. 20. 411- 423]. Wobec tego na powierzchni hydrofobowej nie jest możliwe całkowite rozplątanie się wodnych roztworów surfaktantów węglowodorowych oraz ich mieszanin. Całkowicie rozpląta się ciecz na powierzchni ciała stałego, gdy praca adhezji roztworu jest większa lub równa pracy kohezji. Z badań Doktorantki wynika, że wyznaczona wartość (γ_c) - krytycznego napięcia powierzchniowego zwilżania PTFE nie zależy od rodzaju badanych surfaktantów ani od ich mieszaniny. Doktorantka przeprowadziła rozważania w jakim stopniu praca adhezji zależy od rodzaju surfaktanta i jego stężenia oraz dlaczego wartość tej pracy dla PTFE nie jest zgodna z wartością wyznaczoną przez van Ossa, jeśli przyjmie się w obliczeniach składową oddziaływań międzycząsteczkowych (γ_w^{LW}) równą 21,8 mN/m. Na podstawie pomiarów kątów zwilżania wody na PTFE i przyjmując napięcie powierzchniowe określone z badań kątów zwilżania n-alkanów równe 20,24 mN/m, mgr D. Mańko wyznaczyła nową wartość γ_w^{LW} równą 26,85 mN/m, co zamieściła w pracy opublikowanej w 2017 roku w czasopiśmie Applied Surface Science. 392, 117- 125]. Cząsteczki surfaktanta adsorbują się grupą hydrofobową w kierunku powierzchni apolarnej. Wobec tego można przyjąć, że udział składowej Lifshitz w napięciu powierzchniowym jest praktycznie stały. Natomiast składowa kwasowo-zasadowa maleje w zależności od stężenia surfaktanta. Na podstawie napięcia powierzchniowego dla polimerów PTFE i PE Doktorantka obliczyła pracę adhezji dla badanych surfaktantów oraz ich mieszanin dla przyjętej wartości składowej γ_w^{LW} równej ok. 26,85 mN/m. Tak obliczone wartości pracy adhezji są zgodne z wartościami zmierzonymi podanymi w pracach - Colloids and Surfaces A: Physicochemical and

Engineering Aspects. 2017. 486, 114 – 123 oraz Applied Surface Science. 2015. 392, 117-125 .

Podobnie dla mieszanin z propanolem na powierzchni PTFE istnieje dobra zgodność pomiędzy porównywalnymi wielkościami lecz tylko dla stężeń alkoholu, dla których występuje prostoliniowa zależność między napięciem adhezyjnym a napięciem powierzchniowym o nachyleniu równym -1. Nie ma zgodności między wartościami kątów zwilżania zmierzonymi a obliczonymi dla wyższych stężeń alkoholi, co wynika z niższej wartości stałej składowej Lifshitzta dla alkoholu w porównaniu z tym parametrem dla wody. Dla powierzchni hydrofobowych można przewidzieć ich zwilżalności za pomocą surfaktantów i ich mieszanin oraz mieszanin surfaktantów z alkoholami krótko łańcuchowymi pod warunkiem, że ich napięcie powierzchniowe wynika jedynie z oddziaływań międzycząsteczkowych Lifshitzta van der Waalsa.

Praca jest wykonana bardzo starannie. Wynika z niej, że Doktorantka dobrze opanowała warsztat badawczy i dokładnie zapoznała się z problemami teoretycznymi zagadnienia. Posiada umiejętność krytycznej analizy danych literaturowych i badań własnych. Wskazuje także na konieczność dalszej kontynuacji podjętej problematyki, z uwagi na nie zawsze dostateczne wyjaśnienie wątpliwości interpretacji danych pomiarowych. Doktorantka jest dobrze przygotowana do kontynuowania badań naukowych i samodzielnego ich wykonywania.


W pracy Doktorantka nie popełniła merytorycznych pomyłek. Edytorska strona pracy jest wykonana bardzo poprawnie.

Biorąc pod uwagę dane dotyczące oceny formalnej, metodycznej i merytorycznej rozprawy doktorskiej Pani mgr Diany Mańko pt. „Właściwości powierzchniowe, agregacyjne i zwilżające wodnych roztworów wybranych surfaktantów i ich mieszanin, ze szczególnym uwzględnieniem ramnolipidu”, stwierdzam że, praca odpowiada wymaganiom stawianym rozprawom doktorskim w myśl ustawy w sprawie szczegółowego trybu i warunków przeprowadzania czynności w przewodzie doktorskim, postępowaniu habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora z dnia 3 października 2014 roku (Dz. U z dnia 14 października 2014 r., poz. 1383).

Pani mgr Diana Mańko jest współautorką **21** artykułów w większości wydanych w języku polskim, które nie wchodzi w skład pracy doktorskiej. W latach 2013 do 2016 brała udział i wygłosiła **24** referaty na konferencjach krajowych oraz na **7** konferencjach o zasięgu międzynarodowym. Przedstawiła także prezentacje posterowe w liczbie **15** na konferencjach w Polsce oraz **13** posterów na konferencjach o zasięgu międzynarodowym. Jej aktywność i zaangażowanie zostało dostrzeżone i nagrodzone **4** wyróżnieniami.

Biorąc pod uwagę znaczenie naukowe tematu, Jej zaangażowanie w wyjaśnienie trudnych i dotąd dyskusyjnych zjawisk międzyfazowych oceniam wartość pracy bardzo dobrze. Wyniki badań zostały opublikowane w renomowanych czasopismach naukowych. Impact Factor publikacji wchodzących w skład rozprawy wynosi 27,410, a liczba punktów MNiSW 300. Wg Web of Science indeks Hirscha wynosi 2, liczba cytowań 24, w tym 9 autocytowań.

W związku z powyższym uprzejmie proszę Radę Wydziału Chemii Uniwersytetu Marii Skłodowskiej-Curie w Lublinie o dopuszczenie mgr Diany Mańko do publicznej obrony rozprawy doktorskiej. Stawiam także wniosek Wysokiej Radzie Wydziału Chemii Uniwersytetu Marii Skłodowskiej-Curie w Lublinie o wyróżnienie rozprawy doktorskiej Pani mgr Diany Mańko.


prof. dr hab. Stanisława Sanak-Rydlewska