

dr hab. inż. *Ireneusz Grubecki*, prof. uczelni

Bydgoszcz, 21 marca 2023 r.

OPINIA O PRACY DOKTORSKIEJ

mgr. inż. Karola ULATOWSKIEGO

pt. „*Otrzymywanie i właściwości nanodispersji gazów w cieczach*”

Praca wykonana w Zakładzie Biotechnologii i Inżynierii Bioprosesowej
Wydziału Inżynierii Chemicznej i Procesowej
Politechniki Warszawskiej
pod kierunkiem dra hab. inż. *Pawła Sobieszuka*, prof. uczelni

Podstawą opracowania niniejszej opinii jest pismo Pana prof. dra hab. inż. Tomasza Sosnowskiego, przewodniczącego Rady Naukowej Dyscypliny *Inżynieria Chemiczna* Politechniki Warszawskiej, z dnia 13 lutego 2023 r. z prośbą o opracowanie opinii wspomnianej powyżej rozprawy doktorskiej zgodnie z uchwałą Rady Dyscypliny *Inżynieria Chemiczna* Politechniki Warszawskiej z dnia 7 lutego 2023 r.

1. Podstawowe informacje o ocenianej rozprawie doktorskiej. Mgr inż. Karol Ulatowski przedstawił rozprawę doktorską zatytułowaną „*Otrzymywanie i właściwości nanodispersji gazów w cieczach*” w oparciu o cykl 10 artykułów naukowych opublikowanych w czasopiśmie recenzowanych, w tym jednej publikacji przeglądowej (**Publikacja 6**), wymienionych poniżej:

Publikacja 1. Ulatowski Karol, Sobieszuk Paweł, *Influence of liquid flowrate on size of nanobubbles generated by porous-membrane modules*, *Chemical and Process Engineering*, 2018, 39, 335-345.

Publikacja 2. Ulatowski Karol, Maciejewska Anna, Mróz Andrzej, Sobieszuk Paweł, *Badanie właściwości fizykochemicznych dyspersji mikro- i nanopęcherzyków azotu w cieczach*, *Inżynieria i Aparatura Chemiczna*, 2018, 57, 84-85.

Publikacja 3. Ulatowski Karol, Sobieszuk Paweł, Kuźmińska Aleksandra, Ciach Tomasz, *Badanie cytotoxyczności dyspersji nanopęcherzyków tlenu w wodzie*, *Acta Scientiarum Polonorum –Biotechnologia*, 2018, 17, 51-58.

Publikacja 4. Ulatowski Karol, Sobieszuk Paweł, Mróz Andrzej, Ciach Tomasz, *Stability of nanobubbles generated in water using porous membrane system*, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2019, 136, 62-71.

Publikacja 5. Ulatowski Karol, Fiuk Julia, Sobieszuk Paweł, *Sterilisation of nanobubble dispersions*, *Chemical and Process Engineering*, 2020, 41 (1), 69-76.

Publikacja 6. Ulatowski Karol, Sobieszuk Paweł, *Gas nanobubble dispersions as the important agent in environment processes – generation methods review*, *Water and Environment Journal*, 2020, 34, 772-790.

Publikacja 7. Ulatowski Karol, Jeżak Radosław, Sobieszuk Paweł, *Impact of process parameters on the diameter of nanobubbles generated by electrolysis on platinum-coated titanium electrodes using Box- Behnken experimental design*, *Energies*, 2021, 14, 2542.

Publikacja 8. Sobieszuk Paweł, Strzyżewska Alicja, Ulatowski Karol, *Investigation of the possibility of culturing aerobic yeast with oxygen nanobubble addition and evaluation of the results of batch and semi-batch cultures of *Saccharomyces cerevisiae**, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2021, 159, 108247.

Publikacja 9. Ulatowski Karol, Wierzchowski Kamil, Fiuk Julia, Sobieszuk Paweł, *Effect of nanobubble presence on murine fibroblasts and human leukemia cell cultures*, *Langmuir*, 2022, 38, 8575-8584.

Publikacja 10. Odziomek Marcin, Ulatowski Karol, Dobrowolska Katarzyna Ewa, Górnica Izabela, Sobieszuk Paweł, Sosnowski Tomasz Robert, *Aqueous dispersions of oxygen nanobubbles for potential application in inhalation therapy*, *Scientific Reports*, 2022, 12, 12455.

Należy nadmienić, że na ogólny dorobek Doktoranta składa się:

- 9 publikacji z listy Journal Citation Report (JCR),
- 3 publikacje w pozostałych spoza listy JCR,
- 3 rozdziały w monografiach,
- 9 abstraktów konferencyjnych,
- 10 referatów wygłoszonych na międzynarodowych i krajowych konferencjach naukowych,
- 10 wystąpień w sesjach posterowych międzynarodowych i krajowych konferencji naukowych

co w moim przekonaniu można uznać za ponadprzeciętne osiągnięcie.

Opis treści merytorycznych zawartych w wymienionych powyżej artykułach poprzedza *Streszczenie* w języku polskim oraz w języku angielskim, po czy Doktorant przeszedł do sformułowania głównego celu badawczego (Rozdział 1), w ramach którego zostały wyróżnione cztery, pomniejsze cele, składające się na ogólną koncepcję pracy.

W oparciu o nie Doktorant sformułował dwie tezy badawcze, weryfikacja których dała logiczny i systematyczny pogląd na podjęty w rozprawie problem naukowy.

Po przedstawieniu celu badań Doktorant zamieścił *Wprowadzenie* (Rozdział 2), w którym podał definicje nanopęcherzyków, przedstawił teorie ich stabilności w układach ciekłych, po czym dokonał przeglądu metod generacji nanopęcherzyków, a następnie wskazał na obszary zastosowań nanodispersji gazowych.

Po usystematyzowanym wprowadzeniu do tematyki nanodispersji gazów Doktorant przeszedł do opisu badań oraz omówieniu wyników uzyskanych w efekcie ich realizacji (Rozdział 3). We wspomnianym opisie Doktorant omówił: 1) badania dotyczące generacji i stabilności dyspersji nanopęcherzyków, 2) ich wpływ na właściwości fizykochemiczne cieczy oraz – najważniejszy

z punktu widzenia inżynierii bioprocessowej i biomedycznej – 3) wpływ nanopęcherzyków na materię żywą i zastosowanie ich jako 4) nośników leków oddechowych.

Po przeprowadzonej charakterystyce badań Doktorant dokonał *Podsumowania* oraz przedstawił wypływające z nich *Wnioski* (Rozdział 4). W kolejnych rozdziałach 5-8 Doktorant zamieścił odpowiednio *Bibliografię* zawierającą 158 pozycji literaturowych, *Spis rysunków*, *Spis tabel* oraz *Pełne teksty cyklu artykułów naukowych*, będących podstawą opracowania niniejszej rozprawy, wraz ze wskazaniem Jego wkładu podczas opracowywania każdej z publikacji. Należy nadmienić, że jedynie w **Publikacjach 1 i 4** Doktorant jest autorem korespondencyjnym, jednak Jego wkład w każdej z nich oceniam jako kluczowy z punktu widzenia zawartych w nich treści.

Podsumowując, w mojej opinii, przedstawiona rozprawa doktorska jest kompletna i logiczna, a jej układ oceniam jako prawidłowy.

2. Ocena merytoryczna rozprawy doktorskiej. Powszechnie wiadomo, że główne zastosowanie nanodispersji gazowych sprowadza się do: 1) oczyszczania cieczy i ciał stałych w procesach flotacji i remediacji, 2) dostarczania gazów niezbędnych mikroorganizmom w hodowlach, jak również – w ostatnich dwóch dekadach – 3) wykorzystania ich do zastosowania w medycynie, jako kontrast ultrasonograficzny oraz nośniki leków. We wszystkich obszarach zastosowań podstawowym problemem jest wytworzenie nanopęcherzyków o optymalnej w zastosowaniach średnicy, utrzymanie jej przeciętnej wartości, czy też pożądanego rozkładu gęstości średnic pęcherzy w próbce, jak również przewidywanie wpływu na środowisko, do którego zostały wprowadzone. Pomimo, że zarówno wiedza jak i spektrum badań dotyczących nanopęcherzyków ulegają zgłębieniu z roku na rok, wiele jest do odkrycia i wyjaśnienia przy zastosowaniu dostępnych teorii lub ich weryfikacji.

Zatem, w mojej opinii, wybór przedmiotu rozprawy doktorskiej mgr. inż. Karola Ulatowskiego uważam za właściwy i w pełni uzasadniony, a podjęty problem naukowy został postawiony poprawnie i zdefiniowany w sformułowanych tezach dysertacji.

Mgr inż. Karola Ulatowskiego, w oparciu o sformułowany cel pracy, poddał weryfikacji eksperymentalnej **dwie tezy badawcze**, a mianowicie:

Teza 1. Zmiana parametrów procesowych i/lub właściwości fizykochemicznych cieczy mają decydujący wpływ na wielkość generowanych nanopęcherzyków;

Teza 2. Obecność nanopęcherzyków wywiera znaczący wpływ na materię żywą.

Spośród wielu metod generacji nanodispersji gazu w cieczach Doktorant wskazuje na cztery, mianowicie na metody: (1) ultradźwiękowe, (2) przez mieszanie cieczy o różnym potencjale rozpuszczania gazu, (3) elektrochemiczne oraz, najbardziej rozpowszechnione, (4) metody hydrodynamiczne. Aby dokonać weryfikacji pierwszej z postawionych tez Doktorant skupił się na dwóch ostatnich metodach generacji nanopęcherzy. W odniesieniu do metod hydrodynamicznych, które zostały poddane analizie jako pierwsze, Doktorant przeanalizował cztery Układy z porowatymi modułami membranowymi. Układy te różniły się między sobą budową, natężeniem gazu przepływającego przez membranę oraz natężeniem cieczy jako źródła naprężenia ścinającego, strukturą kanałów (jedno- i wielokanałowe), jak również rodzajem materiału, z którego została wykonana membrana.

Przeprowadzone badania (**Publikacja 1**) pokazały, że dla wyższych przepływów cieczy w każdym Układzie obserwuje się zarówno mniejsze średnice wygenerowanych nanopęcherzy jak również mniejszy ich rozrzut. Ponadto, uzyskane wyniki wskazują, że nie tylko naprężenia ścinające mają wpływ na wielkość nanopęcherzy. Przyczynę zaobserwowanego zachowania Doktorant upatruje w różnicy wielkości sił adhezji wody do membrany, co może skutkować rozszerzeniem zakresu stosowanych naprężeń ścinających dających w efekcie zbliżone rozkłady dyspersji nanopęcherzyków.

Zachowanie zaobserwowane podczas badań przedstawionych w **Publikacji 1** stały się przyczynkiem do ich rozszerzenia, co traktuje **Publikacja 4**. Badania prezentowane w tej pracy pokazały, że bezpośredni kontakt a atmosferą nie wpływa na stabilność uzyskanych dyspersji gazu. Ponadto, co ważniejsze w mojej opinii, Doktorant podjął w niej również problem oceny stabilności otrzymanych dyspersji w oparciu o teorię Lorda Rayleigh. Okazało się, że otrzymane pęcherze mogą być stabilizowane ładunkami pochodzącymi jedynie z autodysocjacji wody. Uzyskany wynik rozszerza grupę modeli stabilności pęcherzy, co stanowi istotny wkład w rozwój problematyki podjętej w niniejszej pracy.

Dodatkowo, Autor niniejszej rozprawy podjął również prace nad generowaniem nanopęcherzy w nieco odmiennym układzie, mianowicie w układzie z trzema membranami cylindrycznymi ramach jednej, polimerowej obudowy, otrzymując w efekcie średnice Sautera dla tlenu i azotu o podobnym wymiarze (**Publikacja 2, 3, 5, 8**).

Drugą z analizowanych metod hydrodynamicznych generacji nanopęcherzy było zastosowanie układu, w którym źródłem naprężenia ścinającego było mieszadło mechaniczne o zmiennej liczbie obrotów umieszczone nad membraną, co umożliwiała regulację naprężeń ścinających. W układzie tym wytwarzane były pęcherzyki azotu i dwutlenku węgla różniące się rozpuszczalnością w cieczy, którą stanowiły woda i etanol. Zamiarem Doktoranta było opracowanie korelacji pozwalającej przewidywać wartość średnicy nanopęcherzy w zależności od liczb kryterialnych: liczby Reynoldsa (Re), liczby kapilarnej (Ca), liczby Webera (We). W efekcie została zaproponowana zależność potęgowa opracowana na podstawie dość licznych pomiarów eksperymentalnych i umożliwiająca oszacowanie średnicy Sautera powstających pęcherzy.

Oprócz metod hydrodynamicznych – jak już zaznaczono, najczęściej stosowanych – uwaga mgr. inż. Karola Ulatowskiego została skierowana ku elektrolitycznym układom generacji nanopęcherzy (**Publikacja 7**). Badania były prowadzone w układzie o powiększonej skali, nowatorskim względem raportowanych badań, a jako gazy zastosowano tlen i wodór. W efekcie tych prac badawczych Doktorant zaproponował model potęgowy uwzględniający wpływ parametrów charakterystycznych dla metody elektrolitycznej na wielkość generowanych nanopęcherzy. Zostało wykazane, że spośród trzech analizowanych parametrów, a mianowicie gęstości powierzchniowej prądu, stężenia początkowego soli oraz czasu elektrolizy, jedynie początkowe stężenie soli znacząco wpływa na średnicę zarówno pęcherzy tlenu jak i wodoru, przy czym wpływ ten jest bardziej znaczący w przypadku pęcherzy tlenu. Dodatkowo, czas trwania elektrolizy jest istotnym parametrem decydującym o wielkości jedynie nanopęcherzy wodoru.

Wyniki badań związane z opracowaniem ilościowego podejścia do zagadnienia prognozowania średnicy nanopęcherzy w zależności od liczb kryterialnych, w przypadku metody

hydrodynamicznej wykorzystującej element mieszający jako źródło naprężenia ścinającego, oraz w zależności od parametrów charakterystycznych dla elektrolizy, w przypadku metody elektrolitycznej, stanowi w mojej opinii istotny wkład w ilościowe ujęcie problemu podjętego w poddanej recenzji dysertacji doktorskiej, pomimo, że wyniki badań dające w efekcie wspomnianą korelację, nie zostały dotychczas opublikowane, jak donosi w pracy Doktorant.

Dokonując charakterystyki badań z punktu widzenia wygenerowanych nanodyspersji gazu i ich stabilności, Doktorant w uporządkowany i logiczny sposób przechodzi do kolejnego etapu badań mającego na celu ocenę właściwości fizykochemicznych (lepkość, napięcie powierzchniowe i kąt zwilżania) dyspersji pęcherzyków gazu, w szczególności azotu, w cieczach (**Publikacja 2**). Badania zostały przeprowadzone w roztworach etanolu o stężeniach nieprzekraczających 33% mas. Doktorant pokazał, że w badanym zakresie stężeń obecność nanodyspersji nie wpływa na lepkość roztworu, podnosi jego napięcie powierzchniowe dla stężeń etanolu poniżej 20% (w/w) oraz zwiększa kąty zwilżania na szkle w badanym zakresie stężeń.

Kolejnym etapem badań było ocena wpływu nanopęcherzyków na materię żywą, poprzedzone dobozem odpowiedniej metody sterylizacji dyspersji (**Publikacji 5**). Magister Ulatowski przeanalizował cztery metody sterylizacji, a mianowicie (1) klasyczną sterylizację termiczną przy zastosowaniu autoklawu, (2) sterylizację mechaniczną przez filtrację, oraz (3) sterylizację ultradźwiękową realizowaną w pierwszym przypadku sonotrodą, natomiast w drugim za pomocą płuczki utradźwiękowej. Zostało pokazane, że jedynie sterylizacja mechaniczna przy zastosowaniu filtracji, w przeciwieństwie do pozostałych metod, pozwala na otrzymanie sterylnej dyspersji bez straty pęcherzyków w cieczy.

Po wskazaniu najbardziej korzystnej z punktu widzenia prowadzonych badań metody sterylizacji, Doktorant kontynuował prace nad wpływem obecności nanopęcherzy na materię ożywioną. W pierwszym, wstępnym etapie tych prac prowadzone badania miały na celu nie tylko odpowiedź na pytanie, czy obecność nanopęcherzy tlenu wpływa na wzrost mikroorganizmów, lecz również określenie wariantu dostarczenia tlenu. Napowietrzanie analizowano w trzech możliwych wariantach: (1) okresowym, z nanopęcherzami podawanymi jednorazowo do początkowej objętości pożywki, (2) sekwencyjnym okresowym, z periodyczną sedymentacją biomasy i wymianą części pożywki na świeżą nasyconą pęcherzami tlenu oraz (3) półciągłym, gdzie świeża dyspersja nanopęcherzyków była dodawana w sposób ciągły. Szybkość wzrostu określano poprzez maksymalną, właściwą szybkość wzrostu, która w każdym wariantcie rosła wraz ze zwiększaniem ilości nanodyspersji osiągając największy przyrost przy półciągłym (półokresowym) sposobie prowadzenia hodowli. Jednocześnie można spodziewać się, że generowanie nanopęcherzy bezpośrednio w naczyniu hodowlanym prowadzi do wyraźniejszego wzrostu biomasy nie tylko komórek drożdży *Saccharomyces cerevisiae*, lecz również innych mikroorganizmów.

Po tych wstępnych badaniach, dla uzyskania kompletności poglądu, Doktorant rozszerzył prowadzone prace o wpływ obecności nanopęcherzy na wzrost i aktywność metaboliczną komórek zwierzęcych będących fibroblastami mysimi hodowanymi w formie zadherowanej na powierzchni naczynia hodowlanego (linia L929) oraz komórek będących linią komórek nieadherentnych białaczki ludzkiej (HL60) (**Publikacja 3, Publikacja 9**).

Uzyskane przez Doktoranta rezultaty wstępne uzyskane po upływie nieco krótszego czasu kontaktu wynoszącego 24h wskazują na wyraźną różnicę nie tylko w gęstościach komórek porastających dno naczynia hodowlanego, lecz również nastąpił wyraźny wzrost aktywności metabolicznej. Słuszną konsekwencją było rozszerzenie badań o przypadek długotrwałego kontaktu komórek z nanodyspersją, z uwzględnieniem generacji pęcherzy bezpośrednio w medium hodowlanym (**Publikacja 9**). Hodowle prowadzono przez 8 dni dla obu linii komórek. Właściwościami, które obserwowano były: (1) gęstość komórek, (2) iloraz komórek żywych do całkowitej ich liczby (żywołność komórek), (3) aktywność dehydrogenazy mleczanowej oraz (4) stężenie glukozy w komórce.

Zostało pokazane, że obecność pęcherzy tlenu i azotu w istotny sposób wpływa na proliferację komórek w czasie hodowli, na ich aktywność metaboliczną oraz na szybkość konsumpcji substratu. Dodatkowo, obecność nanopęcherzyków azotu intensyfikuje proliferację komórek linii L929, przeciwnie do komórek linii HL60. Dokładnie przeciwny efekt zaobserwowany został w odniesieniu do komórek linii HL60, co sugeruje konieczność kontynuacji badań, w celu poznania mechanizmów wewnątrzkomórkowych w sposób bardziej dokładny.

Kolejnym i zarazem ostatnim problemem podjętym przez Doktoranta w ramach rozprawy doktorskiej poddanej recenzji jest wpływ nanodyspersji gazu na sposób rozpraszania do postaci aerozolu, czyli nebulizacji, co Doktorant podejmuje w **Publikacji 10**. Badania w niej przedstawione wykorzystują nanodyspersje gazu wygenerowane w układzie zaprojektowanym we współpracy z firmą Fine Bubble Technologies (Polska), którego głównym elementem była jednokanałowa membrana cylindryczna (Układ 4). W tej części badań Doktorant dokonał analizy wpływu konstrukcji nebulizatora na gęstość rozkładu nanopęcherzy tlenu w dyspersji ulegającej atomizacji oraz jak sama obecność nanodyspersji tlenu wpływa na parametry aerozolu tworzącego się po nebulizacji.

Przeanalizowano przy tym następujące konstrukcje nebulizatora: (1) nebulizator z wibrującą siateczką metalową oraz (2) polimerową, (3) nebulizator ultradźwiękowy oraz (4) nebulizator ciśnieniowy. Biorąc pod uwagę porównywane parametry jedynie nebulizator z wibrującą siateczką polimerową spełnia oczekiwania, generując większe frakcje drobnych kropeł, które z kolei mają znaczenie przy transporcie leków do dolnych partii układu oddechowego. Ponadto pokazano, że w efekcie nebulizacji wygenerowany aerozol zawiera wyższe stężenie tlenu, co świadczy o ogromnym potencjale stosowania nanopęcherzyków w wybranych obszarach medycyny i inżynierii biomedycznej.

We wszystkich przeprowadzonych pracach eksperymentalnych jakość wytworzonych dyspersji gazu była oceniana przy pomocy metody dynamicznego rozproszenia światła (DLS) stosowanej również w odniesieniu do czystych cieczy, jako środowisk referencyjnych.

3. Ocena formalna pracy. Rozprawa poddana ocenie stanowi istotny wkład w zagadnienie związane z generowaniem nanodyspersji gazu w cieczach, ich właściwościami oraz potencjalnymi, bardzo zróżnicowanymi obszarami ich zastosowań.

Autor dysertacji zrealizował wszystkie cele obszernego programu badań, a za zasadnicze Jego dokonania uważam:

- 1) Ustalenie wpływu parametrów operacyjnych generowania dyspersji o pożądanej gęstości rozkładu średnic nanopęcherzyków gazu w układach hydrodynamicznych ze ścinaniem nanopęcherzyków z powierzchni membran oraz układów stosujących elektrolizę soli.
- 2) Zastosowanie równania Lorda Rayleigh w celu opracowania teorii stabilności nanodyspersji gazu za pomocą ładunków pochodzących jedynie z autodysocjacji wody, co wzbogaca dostępne w literaturze modele.
- 3) Opracowanie równań korelacyjnych w formie modelu potęgowego opisujących średnicę Sautera nanopęcherzy w dwóch wariantach: (A) jako funkcję liczb kryterialnych charakterystycznych dla układu hydrodynamicznego z mieszadłem mechanicznym indukującym ścinanie oraz (B) jako funkcję stężenia początkowego soli, gęstości powierzchniowej prądu i czasu elektrolizy w układzie elektrolitycznym generujących pęcherzyki tlenu i wodoru. Po identyfikacji parametrów równanie wykazuje dobrą zgodność z przebiegiem danych eksperymentalnych.
- 4) Zaproponowanie właściwej metody sterylizacji nanodyspersji, tj. filtracji, zapewniającej utrzymanie sterylnej dyspersji bez straty pęcherzyków gazu w cieczy.
- 5) Sprecyzowanie wpływu obecności nanodyspersji tlenu poprzez intensyfikację procesów zachodzących w układach materii żywej, jak również wskazanie na odmienną oddziaływanie nanodyspersji tlenu na adherentne i nieadherentne komórki zwierzęce, co z kolei rodzi konieczność kontynuacji badań we wskazanym obszarze.
- 6) Dobór właściwej struktury nebulizatora, tj. nebulizatora z siateczką metalową o wysokiej hydrofilowości, w celu utrzymania rozkładu wielkości pęcherzyków w pożądanym zakresie,

Ogólnie można stwierdzić, że praca przedstawiona do recenzji jest bardzo dobrze przygotowana pod względem formalnym. Język zarówno w cyklu publikacji, jak i w opisie będącym wprowadzeniem do tego cyklu charakteryzuje się zwięzłością i wysokim poziomem naukowym. Prowadzony przez Doktoranta wywód jest uporządkowany, logiczny, poparty faktami eksperymentalnymi i skłaniającymi Doktoranta do wyciągnięcia niedwuznacznych wniosków. Dobór źródeł literaturowych – na który (jak już wspomniano) składa się 158 pozycji literaturowych, w większości opublikowanych w ciągu ostatnich 10 lat – w mojej opinii jest trafny i odpowiada aktualnemu stanowi wiedzy z problematyki podjętej przez Doktoranta w niniejszej pracy.

Lektura rozprawy nasunęła jednak kilka drobnych uwag i wątpliwości, które przedstawiam poniżej:

- 1) Na stronie 48 Doktorant dyskutuje równ. (6) będące korelacją eksperymentalną pozwalającą przewidywać średnicę Sautera pęcherzy jako funkcję liczby Reynoldsa (Re) i liczby kapilarnej (Ca). Dodatkowo Doktorant wprowadza liczbę Webera opisującą stosunek sił bezwładności do sił napięcia powierzchniowego. We wszystkich liczbach kryterialnych występuje średnica oznaczona przez Doktoranta tym samym symbolem d , chociaż wiadomo, że w przypadku liczby Re dla mieszania oznacza ona średnicę mieszadła, natomiast w przypadku liczby We i liczby kapilarnej Ca jest związana ze średnicą pęcherza lub średnicą otworu dystrybutora. Zatem, jak Doktorant rozumie pojęcie średnicy kryjące się pod wprowadzonym oznaczeniem oraz

dlatego zaproponowana korelacja nie uwzględnia liczby Webera? Jakie jest źródło zależności (2) na stronie 47 pozwalającej obliczyć wartość naprężenia ścinającego τ .

- 2) Zgodność korelacji (6) oraz (7) i (8) z danymi eksperymentalnym omawianych odpowiednio na stronach str. 48 i 50 była potwierdzona jedynie na podstawie współczynnika determinacji, chociaż dla dwóch ostatnich korelacji odniesionych do średnic Sautera pęcherzy generowanych metodą elektrolityczną nawet wartość tej oceny nie została wspomniana przez Doktoranta. W celu stwierdzenia dokładności dopasowania zazwyczaj oblicza się, oprócz współczynnika determinacji, wartość błędu średniokwadratowego (*ang.* Root Mean Squared Error (RMSE)) oraz wartość wskaźnika jakości będącego w tym przypadku sumą kwadratów odchyłeń wartości eksperymentalnych od wartości odpowiadających (*ang.* Sum of Squares of Errors (SSE)). Warto również mieć wiedzę na temat odchyłeń standardowych estymowanych parametrów. Czy Doktorant szacował wartości tych ocen statystycznych? Jeżeli tak, to jak się one kształtują?
- 3) Artykuły wchodzące w skład cyklu zawierają wszystkie niezbędne rysunki i wykresy. Jednak, w moim odczuciu, nie wyklucza to możliwości ponownego ich zamieszczenia w tekście rozprawy w celu poprawy przejrzystości omawianych w niej zagadnień, w szczególności tych dyskutujących właściwości fizykochemiczne dyspersji. Z kolei, niektóre z nich zamieszczone w rozprawie powinny odznaczać się nieco większą czytelnością (np. str. 30, rys. 1).

Chciałbym jednak podkreślić, że powyższe uwagi, poczynione z obowiązku recenzenta, w najmniejszym stopniu nie kwestionują wysokiej wartości poznawczej i naukowej przedstawionej do zaopiniowania rozprawy doktorskiej i kwalifikują się do wyjaśnienia podczas obrony.

Muszę także dodać, że pomimo poprawnego opisu stosowanych metod oraz sposobu przeprowadzonej dyskusji Autor nie ustrzegł się pewnych niedokładności o charakterze redakcyjnym. W mojej opinii należy zwrócić uwagę na dwa następujące lapsusy:

- **strona 28:** Doktorant pisze „*W metodach wykorzystujących strumienice gaz jest zasysany przez cylindryczny przepływ cieczy dookoła wlotu gazu, zaś w metodach wykorzystujących zwięźki Venturiego gaz zasysany jest prostopadle do przepływu gazu*” – powinno być: „*...zasysany jest prostopadle do przepływu cieczy*”;
- **strona 30:** Doktorant pisze: „*Powoduje to, że zazwyczaj średnica pęcherzyka jest minimum kilkukrotnie większa od średnicy poru lub otworu, od którego się oderwał*” – powinno być: „*przynajmniej kilkukrotnie większa...*”.

Popelnione zostały również drobne błędy gramatyczne, stylistyczne i typograficzne, których nie będę wyszczególniać.

4. Wniosek końcowy. Realizacja sformułowanych przez Doktoranta celów ujawniła niepoznane dotąd aspekty związane z generowaniem nanopęcherzyków gazu, utrzymaniem nanodyspersji w warunkach trwałej stabilności, jak również te związane z predykcją właściwości samych nanodyspersji, jak i środowisk wymagających ich obecności, wzbogacając jednocześnie wiedzę z zakresu intensyfikacji procesów zachodzących w środowiskach materii żywej oraz tych, które mogą mieć znaczący wpływ na doskonalenie metod stosowanych w medycynie w celu poprawy zdrowia.

Jednocześnie, Doktorant wykazał wysokie umiejętności w prowadzeniu badań eksperymentalnych rozwiązując złożone zagadnienie z pogranicza mechaniki płynów, inżynierii bioprocessowej

oraz inżynierii biomedycznej, co wskazuje na Jego pełne przygotowanie do dalszej, samodzielnej pracy badawczej.

W związku z powyższym stwierdzam, że przedstawiona mi do zaopiniowania rozprawa doktorska spełnia wymogi określone w *Ustawie o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki* z dnia 14 marca 2003 (Dz.U. z 2003 r. Nr 65, poz. 595 wraz z późniejszymi zmianami). Zatem, zwracam się do Wysokiej Rady Naukowej dyscypliny *Inżynieria chemiczna* Politechniki Warszawskiej z wnioskiem o przyjęcie pracy i dopuszczenie mgr. inż. **Karola Ulatowskiego** do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie, biorąc pod uwagę bardzo wysoką jakość przeprowadzonych badań, ich interdyscyplinarny charakter oraz ogromny potencjał aplikacyjny podjętej tematyki badawczej z pełnym przekonaniem wnioskuję o wyróżnienie przedstawionej mi do recenzji rozprawy doktorskiej.

