Politechnika Wrocławska

DZIEDZINA: INŻYNIERYJNO-TECHNICZNA

DYSCYPLINA: INŻYNIERIA CHEMICZNA

ROZPRAWA DOKTORSKA

Wytwarzanie, właściwości powierzchniowe i użytkowe ekologicznych nanodetergentów do usuwania graffiti z powierzchni wrażliwych na czyszczenie mechaniczne

Mgr inż. Marcin Janusz Bartman

Promotor
prof. dr hab. Inż. Kazimiera A. Wilk

Słowa kluczowe: nanoemulsja woda-w-oleju, nanodetergenty, właściwości powierzchni, zwilżalność, ekologiczny zmywacz graffiti, alkilopoliglukozydy, surfaktanty aminokwasowe

WROCŁAW 2024

PODZIĘKOWANIA

„*Im szersze zrozumienie ludzkiego doświadczenia,*
tym lepszy projekt będziemy mieli"

Steve Jobs

Pani Promotor Prof. dr hab. inż. Kazimierze A. Wilk
za wszechstronną pomoc, naukową inspirację, wyrozumiałość, cierpliwość, wsparcie, motywację do pracy, bezcenne rady oraz poświęcony czas

Pani Prof. dr hab. Lucynie Hołysz
za owocną współpracę, życzliwość, cenne wskazówki, poświęcony czas.

Pracownikom Laboratorium Technologii Organicznej i Farmaceutycznej
za życzliwość, wszelką pomoc oraz ciepłą atmosferę pracy.

Panu Grzegorzowi Kapałce
za wsparcie, cierpliwość, wyrozumiałość i motywację do pracy.

Pracownikom Kappy Group Sp. z o.o. oraz Grupie Impel S.A.
za owocną współpracę i inspirację do pracy.

Mojej najbliższej rodzinie, za wsparcie, motywację oraz pomoc, na którą zawsze mogłem liczyć.

WROCŁAW, 2024

STRESZCZENIE

Niniejsza praca doktorska dotyczy procesu otrzymywania, charakterystyki oraz oceny użytkowej nanostrukturalnych płynów typu nanoemulsji woda-w-oleju (w/o), stabilizowanych wybranymi surfaktantami otrzymywanymi z odnawialnej bazy surowcowej. Nanoemulsje są przeznaczone jako przyjazne dla środowiska alternatywne zmywacze do usuwania różnych powłok graffiti z powierzchni wrażliwych na czyszczenie mechaniczne. Nanotechnologiczne detergenty wytworzono poprzez emulgowanie pod wysokim ciśnieniem (ang. *high pressure homogenization*, HPH). Dzięki starannemu planowaniu eksperymentu i dobraniu odpowiednich parametrów procesowych, udało się otrzymać nanodetergenty o określonych cechach użytkowych i funkcjonalnościach. Są to między innymi: pożądany rozmiar, niska polidyspersyjność, wysoka stabilność kinetyczna, wysokie właściwości zwilżające, wszechstronność w usuwaniu wielu rodzajów powłok graffiti oraz neutralność wobec czyszczonych powierzchni. Uzyskane formulacje nanoemulsji w/o stanowią stabilne układy detergencyjne, które są przeznaczone do mycia powierzchni wrażliwych na czyszczenie mechaniczne z różnych powłok graffiti.

Na każdym etapie realizowanych prac badawczych przeprowadzono planowanie eksperymentu. Pozwoliło to na wyselekcjonowanie najkorzystniejszych parametrów procesu otrzymywania biorozpuszczalników oraz nanoemulsji w/o. Dodatkowo dobrano odpowiednie surfaktanty stabilizujące układ koloidalny, aby otrzymać nanoemulsje spełniające zarówno kryteria fizykochemiczne, jak i użytkowe. Są to wymagania stawiane nowoczesnym, ekologicznym detergentom. Do syntezy biorozpuszczalników typu Oil-PEG-8 ester użyto różnych rodzajów olejów roślinnych (rzepakowy, słonecznikowy, posmażalniczy). Ponadto, zastosowano zielone rozpuszczalniki, takie jak: mleczan etylu, D-limonen, 3-methoxy-3-methyl-1-butanol, które są składnikami fazy olejowej. Do stabilizacji układów koloidalnych nanoemulsji w/o zastosowano ekologiczne surfaktanty typu alkilopoliglukozydów lub aminokwasowego, otrzymywane na bazie naturalnych surowców. Uzyskane w ten sposób nanoemulsje w/o stanowią nowoczesne formulacje łącząc w sobie kilka funkcji. Dzięki temu mogą być wykorzystywane w technologii czyszczenia typu: „nałóż i zetrzyj” (ang. brush on, wipe off).

Charakterystyka otrzymanych nanoemulsji w/o obejmowała określenie rozmiarów kropel, indeksów polidyspersyjności oraz stabilności kinetycznej. Nanoemulsje zostały scharakteryzowane za pomocą technik takich jak mikroskopia optyczna, dynamiczne rozpraszanie światła (ang. *Dynamic Light Scattering*, DLS) oraz stabilność termokinetyczna,

poprzez wyznaczenie indeksu stabilności turbiscanu (ang. *Turbiscan Stability Index*, TSI). Przeprowadzone badania pozwoliły na wyselekcjonowanie nanoemulsji w/o o najkorzystniejszych parametrach fizykochemicznych. Otrzymane nanoemulsje, w zależności od użytego do stabilizacji typu surfaktantu, miały rozmiary w zakresie 100-500 nm i charakteryzowały się współczynnikiem polidyspersyjności PdI <0,1 oraz TSI < 5 (zmiana parametru nie większa niż o 5 jednostek w ciągu 90 dni). Charakterystykę właściwości powierzchniowych powłok graffiti oraz materiałów, takich jak kamień naturalny, szkło, marmur, aluminium, dokonano przy pomocy mikroskopii optycznej, profilometrii optycznej oraz spektroskopii w podczerwieni z transformatą Fouriera z osłabionym całkowitym odbiciem (ang. *Attenuated Total Reflection Fourier Transform Infrared spectroscopy*, ATR-FTIR). Ocenę właściwości zwilżających wykonano poprzez pomiary kąta wstępującego (θ_a) i cofającego się (θ_r) (ang. *receding contact angle*) wody oraz wyznaczano swobodną energię powierzchniową (ang. surface free energy) (γ_S) na podstawie modelu opartego na histerezie kąta zwilżania (ang. *Contact Angle Hysteresis*, CAH) opracowanego przez Chibowskiego. Na podstawie otrzymanych wyników opracowano innowacyjną technologię czyszczenia opartą na założeniu „nałóż, zetrzyj" (ang. *brush on, wipe off*) i przetestowano jej skuteczność w warunkach laboratoryjnych oraz na rzeczywistych powierzchniach, takich jak szkło, metal, aluminium, kamień naturalny, szkło akrylowe, marmur. Efektywność i skuteczność technologii oceniono za pomocą oceny właściwości zwilżających: pomiar wstępującego kąta zwilżania (θ_a) nanoemulsji detergentu (ang. *advancing contact angle*) i wyznaczenie pracy rozpływania (W_s) (ang. *work of spreading*), określeniu kinetyki degradacji powłoki graffiti oraz skuteczności usunięcia powłoki graffiti za pomocą optycznej mikroskopii, profilometrii optycznej i spektroskopii w podczerwieni z transformatą Fouriera z osłabionym całkowitym odbiciem.

Przeprowadzone badania dowodzą, że otrzymane nanoemulsji w/o, stabilizowane surfaktantami na bazie odnawialnych źródeł surowcowych, będącymi nanotechnologicznymi detergentami, mogą stanowić innowacyjną alternatywę dla tradycyjnych rozpuszczalnikowych zmywaczy graffiti. Wyniki przedłożonej pracy dowodzą, iż nanoemulsje w/o mogą być wykorzystane w skutecznym usuwaniu graffiti z przestrzeni publicznej z różnorodnych powierzchni i mają ogromny potencjał do wdrożenia na rynek komercyjny.

ABSTRACT

This doctoral thesis focuses on the development, analysis, and evaluation of nanostructured water-in-oil nanoemulsion fluids stabilized with specific surfactants derived from renewable raw materials. These fluids are designed as environmentally-friendly alternatives to traditional removers for removing different types of graffiti coatings from delicate surfaces that cannot withstand mechanical cleaning. High-pressure emulsification (HPH) was used to fabricate detergents with nanotechnological properties. The nanodetergents were successfully obtained through meticulous experimental planning and precise process parameters. These nanodetergents possess specific utility features and functionality, including the desired size, low polydispersity, high kinetic stability, excellent wetting properties, versatility in removing various types of graffiti coatings, and resistance to cleaned surfaces. The resulting formulations without nanoemulsion were stable detergent systems designed for effectively cleaning surfaces that are sensitive to mechanical cleaning, such as those covered in different types of graffiti coatings.

Experimental planning was conducted at each stage of the research work to determine the optimal parameters for obtaining biosolvents and w/o nanoemulsions. Suitable surfactants were also selected to stabilize the colloidal system and meet the physicochemical and functional criteria necessary for modern, eco-friendly detergents. Oil-PEG-8 ester biosolvents were synthesized using different vegetable oils such as rapeseed, sunflower, and cooking oil. In addition, environmentally friendly solvents, including ethyl lactate, D-limonene, and 3-methoxy-3-methyl-1-butanol, were utilized as constituents of the oil phase. Colloidal systems of water-in-oil nanoemulsions were stabilized using ecological alkylpolyglucoside or amino acid surfactants derived from natural raw materials. The nanoemulsions produced with this method are contemporary formulations that integrate many functionalities, making them suitable for the "brush on, wipe off" cleaning technique.

The characterization of the w/o nanoemulsions involved measuring the droplet sizes, polydispersity indices, and kinetic stability. The nanoemulsions were analyzed utilizing techniques such as optical microscopy, dynamic light scattering (DLS), and thermokinetic stability by measuring the Turbiscan Stability Index (TSI). The research done enabled the identification of w/o nanoemulsions with the most advantageous physicochemical characteristics. The nanoemulsions obtained varied in size from 100 to 500 nm, depending on the type of surfactant used for stabilization. These nanoemulsions had a polydispersity

index (PdI) of less than 0.1 and a TSI (parameter change) of less than 5 units within a 90-day period.

The surface qualities of graffiti coatings and materials such as natural stone, glass, marble, and aluminum were analyzed using optical microscopy, optical profilometry, and infrared spectroscopy with attenuated total reflection. Fourier transform. Attenuated Total Reflection (ATR) ATR-FTIR stands for Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared Spectroscopy. The evaluation of the wetting characteristics (wettability) was conducted by measuring the angle at which water recedes (θ_a) and the angle at which it recedes completely (θ_r). The surface free energy (γ_S) was computed using a model based on contact angle hysteresis (CAH) established by Chibowski.

Using the collected data, a novel cleaning system was created, relying on the "brush on, wipe off" principle. Its efficacy was then evaluated in controlled laboratory settings as well as on various real surfaces, including glass, metal, aluminum, natural stone, acrylic glass, and marble. The technology's efficiency and effectiveness were evaluated through the assessment of wetting properties, specifically by measuring the advancing contact angle (θ_a) of the detergent nanoemulsion and determining the work of spreading (W_s). Additionally, the degradation kinetics of the graffiti coating were examined, and its effectiveness was assessed. Elimination of graffiti residue with the application of optical microscopy, optical profilometry, and attenuated total reflection. Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) is a technique used to analyze the infrared spectrum of a sample by converting it into a frequency domain representation.

The research demonstrates that the nanoemulsions created without the use of renewable raw materials-based surfactants, which are nanotechnological detergents, can serve as a novel substitute for conventional solvent-based graffiti removers. The findings of the presented research demonstrate that w/o nanoemulsions has the capability to efficiently eliminate graffiti from public areas across different surfaces, hence exhibiting significant prospects for commercial utilization.

DOROBEK NAUKOWY

PUBLIKACJE NAUKOWE

1. Bartman, M., Balicki, S., Wilk[*], K.A., Formulation of environmentally safe graffiti remover containing esterified plant oils and sugar surfactant. *Molecules,* **2021***,* 26:4706. https://doi.org/10.3390/molecules26154706
2. Bartman, M., Balicki, S., Hołysz, L., Wilk[*], K.A., Graffiti coating eco-remover developed for sensitive surfaces by using an optimized high-pressure homogenization process. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2023**, 659:130792. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.130792
3. Bartman, M., Balicki, S., Hołysz, L., Wilk[*], K.A., Surface properties of graffiti coatings on sensitive surfaces concerning their removal with formulations based on the amino-acid type surfactants. *Molecules*, **2023**, 26:4706. https://doi.org/10.3390/molecules28041986
4. Bartman, M., Balicki, S., Hołysz, L., Wilk[*], K.A., Benefits of using nonionic saccharide surfactant-based detergents for nanostructured fluids as stubborn graffiti paint remover. *Journal of Surfactants and Detergents,* **2024**, 27, 79-92. https://doi.org/10.1002/jsde.12677
5. Bartman[*], M., Hołysz, L., Balicki, S., Szczęsna-Górniak, W., Wilk[*], K.A., Wettability of Graffiti Coatings by Green Nanostructured Fluids. *ChemPhysChem,* **2024**, 25(3), e202300771. https://doi.org/10.1002/cphc.202300771
6. Jagiełło, K.R; Hińcz, W.; Kaczorowska*, W.; Jackowski, M.K; Bartman, M.J.; Kaczmarczyk, J. Properties of activated carbon obtained from brewers spent grains. *Biomass Conversion and Biorefinery*. **2024**, 14, 6475-6493. https://doi.org/10.1007/s13399-022-02964-6
7. Lamch, Ł.; Szczęsna, W.; Balicki, S.J.; Bartman, M.; Szyk-Warszyńska, L.; Warszyński, P.; Wilk, K.A. Multiheaded Cationic Surfactants with Dedicated Functionalities: Design, Synthetic Strategies, Self-Assembly and Performance. *Molecules* **2023**, *28*, 5806. https://doi.org/10.3390/molecules28155806

KOMUNIKATY KONFERENCYJNE

1. Marcin Bartman, Kazimiera A. Wilk, Sebastian Balicki, Surfaktanty typu alkilopoliglukozydy jako stabilizatory układów nanoemulsyjnych do usuwania graffiti, X Kongres Technologii chemicznej 2022, 11-14.05.2022, Wrocław, Polska.
2. Marcin Bartman, Kazimiera A. Wilk, Sebastian Balicki, Amino acid-type surfactants in nanoemulsion systems for the removal of graffiti coatings from sensitive surfaces, 23rd International Symposium on Surfactants in Solution (SIS2022), 11-16.09.2022, Lublin, Polska.
3. Marcin Bartman, Sebastian Balicki, Kazimiera A. Wilk, Lucyna Hołysz, Benefits of using saccharide and amino- acid type surfactants in the optimized fabrication of nanodetergens as stubborn graffiti paint removers, 24th Polish Conference of Chemical and Process Engineering, 13-16.06.2023, Szczecin, Polska.
4. Marcin Bartman, Nanodetergenty w utrzymaniu czystości szpitali, Konferencja Naukowo-Szkoleniowa w ramach XXVI Zjazdu Polskiego Stowarzyszenia Pielęgniarek Epidemiologicznych, 18-20.03.2024, Wrocław, Polska.

PATENTY

1. Bartman, M., Szczepaniak, P., Jakób, A., Kawa, M., Bilut, M., Surfaktant polimerowy stanowiący kopolimer kwasu cytrynowego, alkoholu monohydroksylowego oraz polioksyalkilenotriolu na bazie gliceryny i jego zastosowanie. **PL243552B1**, opublikowany w dniu: 2023-09-11, Zgłoszony jako: PL429937A w dniu: 2019-05-15.
2. Bartman, M., Szczepaniak, P., Jakób, A., Kawa, M., Bilut, M., Surfaktant polimerowy stanowiący kopolimer kwasu cytrynowego, alkoholu monohydroksylowego oraz polioksypropylenodiolu oraz ich zastosowanie. **PL243554B1**, opublikowany w dniu: 2023-09-11, Zgłoszony jako: PL429936A w dniu: 2019-05-15.
3. Bartman, M., Szczepaniak, P., Jakób, A., Kawa, M., Bilut, M., Surfaktant polimerowy stanowiący kopolimer kwasu cytrynowego, alkoholu monohydroksylowego oraz glikolu polietylenowego 400 oraz ich zastosowanie. **PL243553B1**, opublikowany w dniu: 2023-09-11, Zgłoszony jako: PL429935A w dniu: 2019-05-15.

4. Bartman, M., Szczepaniak, P., Jakób, A., Kawa, M., Bilut, M., Surfaktant polimerowy będący polieteroestrem oraz jego zastosowanie. **PL242661B1**, opublikowany w dniu: 2023-04-03, Zgłoszony jako: PL429934A w dniu: 2019-05-15.
5. Bartman, M., Szczepaniak, P., Jakób, A., Kawa, M., Bilut, M., Surfaktant polimerowy stanowiący kopolimer kwasu bursztynowego, alkoholu monohydroksylowego oraz polioksypropylenodiolu oraz jego zastosowanie. **PL242560B1**, opublikowany w dniu: 2023-03-13, Zgłoszony jako: PL429933A w dniu: 2019-05-15.
6. Bartman, M., Szczepaniak, P., Jakób, A., Kawa, M., Bilut, M., Surfaktant polimerowy stanowiący kopolimer kwasu bursztynowego, alkoholu monohydroksylowego oraz glikolu polietylenowego 400 oraz ich zastosowanie. **PL242540B**1, opublikowany w dniu: 2023-03-13, Zgłoszony jako: PL429932A w dniu: 2019-05-15.
7. Bartman, M., Szczepaniak, P., Rokosz, D., Komor, K., Bezbarwny kwas monochlorooctowy i sposób jego otrzymywania. **PL243218B1**, opublikowany w dniu: 2022-07-17, Zgłoszony jako: PL434487A w dniu: 2020-06-28.
8. Bartman, M., Szczepaniak, P., Wesołowska-Piętak, A., Bańkowski B., Sposób otrzymywania nisko- i/lub średniocząsteczkowych polimerowych związków powierzchniowo-czynnych o określonej równowadze hydrofilowo-lipofilowej. **PL234828B1**, opublikowany w dniu: 2020-04-30, Zgłoszony jako: PL42345317A w dniu: 2017-11-15.
9. Bartman, M., Błachowicz, P., Fiszer, R., Grymel, A., Janecki, K., Janik, L., Krueger, A., Matyja, S., Rdesińska-Ćwik, T., Strzyż, D., Sutor, E., Tkacz B., Zowade, A., Sposób otrzymywania niskocząsteczkowych poliestrów. **PL230251B1**, opublikowany w dniu: 2018-10-31, Zgłoszony jako: PL41623216A w dniu: 2016-02-23.

SPIS TREŚCI

1. WPROWADZENIE

Rozprawa doktorska stanowi cykl powiązanych tematycznie 5 oryginalnych artykułów naukowych (**A1, A2, A3, A4, A5)** i 2 patentów (**P1, P2**) opublikowanych w latach 2013–2024 w recenzowanych czasopismach naukowych, znajdujących się w aktualnym wykazie czasopism sporządzonym zgodnie z przepisami wydanymi na podstawie art. 267 ust. 2 pkt 2 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 roku – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2018 poz. 1668 z późn. zm.). W opracowaniu zamieszczono również materiały uzupełniające do oryginalnych artykułów naukowych oznaczone symbolami **SA1, SA2, SA3, SA4, SA5,** informacje naukometryczne: wskaźnik wpływu (*ang.* ***Impact Factor,*** **IF**) publikacji zgodnie z rokiem opublikowania oraz punktację według Ministerstwa Edukacji i Nauki (**MEiN**). Wykaz publikacji naukowych i patentów stanowiących podstawę dysertacji doktorskiej:

[**A1**] Bartman, M., Balicki, S., Wilk*, K.A., Formulation of environmentally safe graffiti remover containing esterified plant oils and sugar surfactant. *Molecules,* **2021***,* 26:4706. https://doi.org/10.3390/molecules26154706
IF$_{2021}$: **4,927;** MEiN$_{2021}$: **140 pkt**

[**A2**] Bartman, M., Balicki, S., Hołysz, L., Wilk*, K.A., Graffiti coating eco-remover developed for sensitive surfaces by using an optimized high-pressure homogenization process. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2023**, 659:130792. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.130792
IF$_{(2022)}$: **5,2**; MEiN$_{2023}$: **70 pkt**

[**A3**] Bartman, M., Balicki, S., Hołysz, L., Wilk*, K.A., Surface properties of graffiti coatings on sensitive surfaces concerning their removal with formulations based on the amino-acid type surfactants. *Molecules*, **2023**, 26:4706. https://doi.org/10.3390/molecules28041986
IF$_{(2022)}$: **4,6**; MEiN$_{2023}$: **140pkt**

[**A4**] Bartman, M., Balicki, S., Hołysz, L., Wilk*, K.A., Benefits of using nonionic saccharide surfactant-based detergents for nanostructured fluids as stubborn graffiti paint remover. *Journal of Surfactants and Detergents,* **2024,** 27, 79-92. https://doi.org/10.1002/jsde.12677
IF$_{(2022)}$: **1,6**; MEiN$_{2024}$: **40pkt**

[**A5**] Bartman*, M., Hołysz, L., Balicki, S., Szczęsna-Górniak, W., Wilk*, K.A., Wettability of Graffiti Coatings by Green Nanostructured Fluids. *ChemPhysChem,* **2024**, 25(3), e202300771. https://doi.org/10.1002/cphc.202300771
IF$_{(2022)}$: **2,9**; MEiN$_{2024}$: **100pkt**

Sumaryczna liczba punktów przypisanych czasopism przez MEiN: 490
Sumaryczna wartość wskaźnika IF prac w cyklu: 19.227

[**P1**] Bartman, M., Szczepaniak, P., Wesołowska-Piętak, A., Bańkowski B., Sposób otrzymywania nisko- i/lub średniocząsteczkowych polimerowych związków powierzchniowo-czynnych o określonej równowadze hydrofilowo-lipofilowej. **PL234828B1**, opublikowany w dniu: **2020-04-30**, Zgłoszony jako: **PL42345317A** w dniu: **2017-11-15.**

[**P2**] Bartman, M., Błachowicz, P., Fiszer, R., Grymel, A., Janecki, K., Janik, L., Krueger, A., Matyja, S., Rdesińska-Ćwik, T., Strzyż, D., Sutor, E., Tkacz B., Zowade, A., Sposób otrzymywania niskocząsteczkowych poliestrów. **PL230251B1,** opublikowany w dniu: **2018-10-31,** Zgłoszony jako: **PL41623216A** w dniu: **2016-02-23**.

2. Cele i założenia pracy

W obecnych czasach, kiedy ekologia i zrównoważony rozwój stają się coraz bardziej istotne, na znaczeniu zyskują innowacje produktowe, takie jak ekologiczne nanodetergenty. Te nowatorskie produkty z zakresu chemii precyzyjnej (ang. *Fine Chemicals*), będące nanotechnologicznymi koloidami, oferują wielozadaniowe właściwości usuwania zabrudzeń i brudu z powierzchni, które są wrażliwe na czyszczenie mechaniczne. Należy tutaj wspomnieć o nowoczesnych materiałach konstrukcyjnych zawierających np. wielowarstwowe kompozyty wykonane z materiałów polimerowych, konstrukcje aluminiowe, szkła hartowanego, powierzchnie ocynkowane, chromowane czy kamienie naturalne, które charakteryzują się wysokimi walorami estetycznymi i praktycznymi. Zasadniczym problemem w technologii czyszczenia takich materiałów (tzw. powierzchni wrażliwych) z farb graffiti jest zachowanie odpowiednich właściwości użytkowych powierzchni bez utraty ich funkcjonalności. W przypadku produktów przeznaczonych do usuwania powłok graffiti z obiektów i/lub budynków użyteczności publicznej, komercyjnej czy prywatnej, widoczna jest transformacja w kierunku stosowania produktów ekologicznych.

Rozwój efektywnych formulacji nanodetergentowych zyskał na znaczeniu dzięki wykorzystaniu nanotechnologicznych rozwiązań, takich jak nanostrukturalne płyny (ang. *Nanostructured Fluids*, NFs), do których należą nanoemulsje typu woda-w-oleju (w/o). Do tej pory ten rodzaj układów emulsyjnych był mało wykorzystywany do usuwania graffiti z różnego rodzaju powierzchni. Ze względu na charakterystyczne właściwości hydrofobowo-hydrofilowe powłok graffiti te nanoemulsje wykazują znacznie lepsze oddziaływania z warstwami farby na podłożu niż ich odpowiedniki olej-w-wodzie (o/w). Aktualnie kluczowe jest zaproponowanie zrównoważonego podejścia do ekoprojektowania produktów profesjonalnych. Szczególną uwagę należy poświęcić zasadom zielonej chemii i koncepcji 6R: odmów (ang. *Refuse*), ogranicz (ang. *Reduce*), używaj ponownie (ang. *Reuse*), naprawiaj (ang. *Recover*), oddaj do recyklingu (ang. *Recycle*) oraz przemyśl, co można poprawić (ang. *Rethink*). Dobór substancji przy opracowaniu receptur powinien opierać się na użyciu biodegradowalnych surowców pochodzących ze źródeł odnawialnych w szczególności surfaktantów, które stabilizują produkt i zapewniają właściwości zwilżające i detergencyjne, nie akumulując się w środowisku naturalnym oraz gwarantować wysoką skuteczność usuwania graffiti bez naruszania właściwości użytkowych powierzchni, przy zapewnianiu bezpieczeństwa użytkownika.

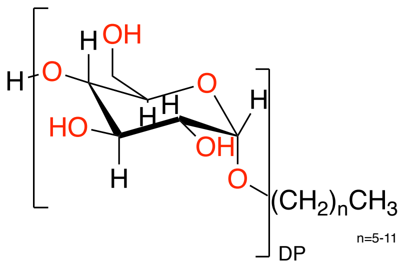
Kluczowym aspektem procesu usuwania powłok graffiti z wrażliwych powierzchni na czyszczenie mechaniczne jest analiza oddziaływań międzycząsteczkowych (międzyfazowych) na granicy faz ciecz/powietrze, ciecz/ciało stałe i powłoka/ciało stałe (podłoże). Wyznaczenie swobodnej energii powierzchniowej, wynikającej z oddziaływań międzycząsteczkowych, pracy adhezji i pracy rozpływania pozwalają na ocenę właściwości powierzchniowych i określenie mechanizmów procesu usuwania graffiti ze zróżnicowanych powierzchni charakteryzujących się indywidualnymi właściwościami.

Mając powyższe na uwadze celem niniejszej rozprawy doktorskiej było opracowanie i otrzymanie nanodetergentów zaliczanych do nanostrukturalnych płynów typu nanoemulsji w/o do usuwania różnych powłok graffiti z powierzchni wrażliwych na czyszczenie mechaniczne. Przez odpowiedni dobór parametrów procesowych i surowców starano się uzyskać formulację nanodetergentu o określonych właściwościach użytkowych i funkcjonalnościach. Kluczowe dla realizacji zdefiniowanego celu było sprostanie tym wymaganiom poprzez dobór optymalnych parametrów wytwarzania nanoemulsji w/o, a następnie przeprowadzenie badań właściwości fizykochemicznych i użytkowych do oceny efektywności działania tych nanodetergentów.

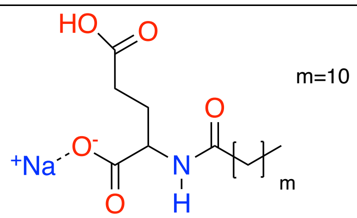
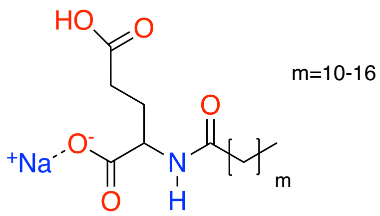
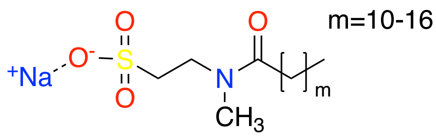
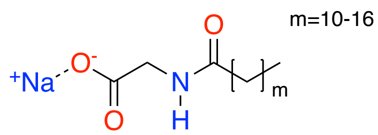
Cele szczegółowe badań przedstawionych w rozprawie doktorskiej:

1. Dobór surfaktantów syntezowanych w oparciu o odnawialną bazę surowcową. Staranne studia literaturowe pozwoliły wybrać dwie grupy przedstawicieli: alkilopoligukozydów (ang. *Alkyl Polyglucoside*, APGs) o zmiennej długości łańcucha alkilowego oraz aminokwasowe surfaktanty (ang. *Amino Acid Surfactants*, AAS) na bazie aminokwasów typu: glutamina, tauryna, glicyna.

Alkilopoliglukozydy [**A2**]

No.	Stuktura	Podstawnik alkilowy	Stopień Polimeryzacji (DP)	HLB$_m$[1]	Skrót
1		C_6H_{13}	1,3	10,3	APG C_6
2		C_8H_{17}	1,3	9,3	APG C_8
3		$C_{10}H_{21}$	1,3	8,3	APG C_{10}
4		$C_{12}H_{25}$	1,3	7,4	APG C_{12}
5		C_8H_{17}; $C_{10}H_{21}$	1,4	9,3	APG C_8-C_{10}

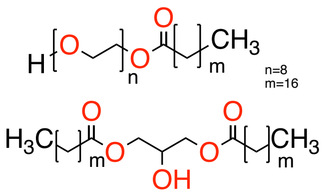
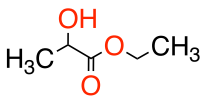
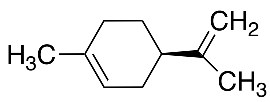
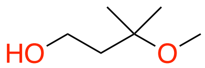
Aminokwasowe surfaktanty [**A3**]

No,	Stuktura	Nazwa INCI	Napięcie powierzchniowe γ_{LV} (mN/m)	HLB$_m$[1]	Skrót
1		Sodium Lauroyl Glutamate	35,7	15,2	SLG
2		Sodium Cocoyl Glutamate	29,9	14,1	SCCG
3		Sodium Methyl Cocoyl Taurate	35,3	12,4	SMCT
4		Sodium Cocoyl Glycinate	26,4	12,1	SCG

1 Wyliczone według uniwersalnej skali McGowana

2. Dobór biorozpuszczalników w oparciu o odnawialną bazę surowcową. Na podstawie danych literaturowych wybrano trzy rozpuszczalniki: ester etylowy kwasu mlekowego (ang. *Ethyl Lactate*, EL), eter 3-metyloksy-3-metylo-1-butanolu (z ang. *3-methoxy-3-methyl--1-butanol*, MMB), monoterpen 4-izopropenylo-1-metylocykloheksenu (ang. *D-Limonene*, LIM). Badania własne pozwoliły zsyntezować ekologiczne rozpuszczalniki typu estryfikowane oleje poliglikolami (PEG 400) (z ang. *Oil PEG-8 ester*) wybranymi olejami roślinne: olej rzepakowy (ang. *Rapeseed Oil*, RO), olej słonecznikowy (ang. *Sunflower Oil*, SO), zużyty olej spożywczy (ang. *Used Cooking Oil*,UCO).

BIOROZPUSZCZALNIKI [**A1-A4**]

No.	Stuktura	Nazwa INCI	Napięcie powierzchniowe γ_{LV} (mN/m)	HLB_m[1]	Skrót
1		Oil-PEG 8	32,6 32,8 32,8	3,5 0,9 0,8	UCO-Oil-PEG 8 RO-Oil-PEG 8 SO-Oil-PEG 8
2		Ethyl lactate	28,7	8,3	EL
3		D-Limonene	32,3	2,32	LIM
4		3-methoxy-3-methyl-1-butanol	31,2	6,39	MMB

1 Wyliczone według uniwersalnej skali McGowana

3. Wyznaczenie związku pomiędzy składem formulacji nanodetergentów a ich funkcjonalnością przy pomocy metody projektowania eksperymentów D-Optimal, oraz wykorzystanie metodologii analizy powierzchni odpowiedzi (ang. *Response Surface Methodology*, RSM) w celu określenia optymalnych warunków otrzymania detergentu do usuwania graffiti na bazie nanoemulsji w/o. Kryteria oceny nanoemusljiw/o obejmują zmienne zależne i niezależne parametrów wejściowych: stężenie surfaktantu, ciśnienie homogenizacji, typ surfaktantu oraz zmiennych zależnych jako wielkości wyjściowych takich jak: rozmiar cząstek – (D_H), polidyspersyjność - PDI, stabilność termokinetyczna po wytworzeniu – TSI_{0days}, stabilność termokinetyczna po 7 dniach – TSI_{7days}.

4. Opracowanie innowacyjnej technologii czyszczenia opartej na założeniu „nałóż, zetrzyj” (z ang. *brush on, wipe off*) i przetestowaniu jej skuteczności w warunkach laboratoryjnych oraz rzeczywistych powierzchni tj. szkło, metal, aluminium, kamień naturalny, szkło akrylowe, marmur.
    - obrazowanie: optyczna mikroskopia (*ang. Optical Microsopy*), profilometria optyczna (ang. *Optical Profilometry*), spektroskopia w podczerwieni z transformatą Fouriera z osłabionym całkowitym odbiciem (ang. *Attenuated Total Reflection Fourier Transform Infrared spectroscopy*) (ATR FT-IR).
    - ocena właściwości zwilżających (ang. *wettability*): pomiar wstępującego kąta zwilżania (θ_a) nanoemulsji detergentu (ang. *advancing* c*ontact angle*) i wyznaczenie pracy rozpływania (W_s) (ang. *work of spreding*).
    - określenie kinetyki degradacji powłoki graffiti: mikroskopia optyczna (ang. *Optical Microsopy*).
5. Charakterystyka fizykochemiczna otrzymanych nanoemulsji:
    - obrazowanie: mikroskopia polaryzacyjna (ang. *Polarizing Optical Microsopy*),
    - określenie rozmiaru, polidysperności i stabilności – dynamiczne rozpraszania światła (ang. *Dynamic Light Scattering*, DLS).
    - określenie napięcia powierzchniowego (ang. *surface tension*) wykorzystując analizę kształtu wiszącej kropli oraz równanie Younga-Laplace’a.
    - określenie stabilności termokinetycznej poprzez wyznaczenie indeksu stabilności turbiscanu (ang. *Turbiscan Stability Index*, TSI).
6. Charakterystyka właściwości powierzchniowych (ang. *surface properties*)
    - ocena właściwości zwilżających (ang. *wettability*) - Pomiary wstępującego (θ_a) i cofającego się (θ_r) (ang. *receading concact angle*) wody.
    - wyznaczenie swobodnej energii powierzchniowej (ang. *surface free energy*) (γ_S) na podstawie modelu opartego na histerezie kąta zwilżania (ang. *Contact Angle Hysteresis*, CAH) opracowanego przez Chibowskiego.
    - obrazowanie: mikroskopia optyczna (ang. *Optical Microsopy*), profilometria optyczna (ang. *Optical Profilometry*), spektroskopia w podczerwieni z transformatą Fouriera z osłabionym całkowitym odbiciem (ang. *Attenuated Total Reflection Fourier Transform Infrared spectroscopy*) (ATR FT-IR)

Kryteria doboru i oceny oczekiwanego nanodetergentu:

1. Biodegradowalność i toksyczność:
   - biodegradowalność: komponenty nanodetergentu powinny być łatwo rozkładalne w środowisku i spełniać kryteria biodegradowalności, aby minimalizować negatywny wpływ na ekosystem;
   - brak toksyczności: komponenty nie powinny być toksyczne dla organizmów wodnych ani ludzi spełniając zasady Zielonej Chemii.
2. Właściwości zwilżające i detergencyjne:
   - zwilżalność: powinny łatwo rozprowadzać się i dobrze zwilżać powierzchnie;
   - detergencyjność: powinny skutecznie usuwać różnego rodzaju powłoki tworzone przez farby graffiti, nie oddziaływując z oryginalną powierzchnią.
3. Łatwość aplikacji: powinny być łatwe w użyciu i stosowaniu, istotna jest forma oraz wygoda aplikacji.
4. Stabilność przechowywania i zachowania właściwości: powinny zachowywać swoje właściwości przez długi okres przechowywania. Stabilność jest kluczowa, aby zapewnić stałą skuteczność działania produktu.
5. Niskie stężenia surfaktantów: powinny zawierać minimalne ilości surfaktantów, aby ograniczyć obciążenie środowiska wodnego, ale i także ograniczyć ilość koniecznej wody niezbędnej do spłukania detergentu z powierzchni po użyciu.
6. Opłacalność: powinny być ekonomiczne w użyciu, a cena wytworzenia nie powinna być wyższa niż odpowiedników rynkowych.

Innowacyjna formuła nanodetergentów oparta na biorozpuszczalnikach i surfaktantach ekologicznych to nowatorskie rozwiązanie, które odpowiada na potrzeby rynku w zakresie produktów ekologicznych przeznaczonych do usuwania graffiti z powierzchni delikatnych i wrażliwych na czyszczenie mechaniczne. Wprowadzenie na rynek takich nanodetergentów może przyczynić się do poprawy jakości życia konsumentów, zwiększenia zrównoważonego rozwoju i ochrony środowiska. Wyniki tej pracy stanowią istotny, pionierski wkład w opracowanie rozwiązań służących transformacji polskiej gospodarki w kierunku modelu gospodarki o obiegu zamkniętym (GOZ), poprzez wdrażanie idei ekoprojektowania i koncepcji 6R.

3. Surfaktanty wytworzone z odnawialnej bazy surowcowej

W obliczu postępu technologicznego, obserwuje się rosnącą tendencję do poszukiwania ekologicznych i przyjaznych dla środowiska surfaktantów, które są wytwarzane z odnawialnych surowców. Ww. związki, oprócz wysokiej aktywności powierzchniowej i pełnej biodegradowalności, są bezpieczne dla człowieka i środowiska naturalnego. Surfaktanty, czyli związki powierzchniowo czynne to cząsteczki o budowie amfifilowej, które samorzutnie adsorbują się na granicy faz woda-powietrze, obniżając jej napięcie powierzchniowe i ułatwiając czyszczenie powierzchni [1,2]. Molekularne struktury tych cząsteczek zawierają hydrofilowy fragment, który jest inspirowany naturalnymi cząsteczkami i skutecznie pomaga zmniejszyć siły spójności między cząsteczkami wody, co prowadzi do efektywnego obniżenia napięcia powierzchniowego [1–5]. **Rysunek 1** przedstawia schemat asymetrycznej struktury surfaktantu wytworzonego z odnawialnej bazy surowcowej. Grupa polarna zawiera naturalne węglowodany lub białka, a ich część hydrofobową stanowią lipidy pozyskiwane z olejów roślinnych lub tłuszczów zwierzęcych [6]. Cukry i większość aminokwasów nadają surfaktantom charakter polarny i mają tendencję do tworzenia wiązań wodorowych. Istnieją jednak przypadki, w których lipidy i niektóre aminokwasy mają charakter liofilowy, co sprawia, że takie związki powierzchniowo czynne mają powinowactwo do środowiska niepolarnego [7,8]. Obecność naturalnych fragmentów w strukturze surfaktantu gwarantuje uzyskanie wysokiej biokompatybilności, wysokiej biodegradacji i niskiej toksyczności [1,2,6]. Oprócz wymienionych wyżej cech, surfaktanty uzyskiwane z odnawialnych surowców posiadają wiele unikalnych właściwości, które umożliwiają ich zastosowanie jako emulgatorów [9,10], środków spieniających [11,12], inhibitorów korozji [13,14] oraz środków antystatycznych [15,16].

Rysunek 1. Budowa surfaktantu z odnawialnych źródeł surowcowych – schematyczne przedstawienie struktury.

Pierwotnie, środki powierzchniowo czynne były wytwarzane wyłącznie z odnawialnych zasobów, takich jak oleje roślinne lub tłuszcze zwierzęce. Obecnie, większość stosowanych surfaktantów ulega biodegradacji tylko częściowo lub powoli, co jest szkodliwe dla środowiska naturalnego i stwarza problemy toksykologiczne [17,18]. W rezultacie, istnieje duże zainteresowanie i zapotrzebowanie na produkty biodegradowalne, opracowane w ramach zielonej chemii w celu konieczności ochrony i zapobieganiu zanieczyszczenia środowiska naturalnego. W związku z tym niezbędne jest eliminowanie wykorzystania lub wytwarzania niebezpiecznych substancji podczas projektowania, wytwarzania i stosowania różnych produktów chemicznych na całym świecie. Rosnące naciski prawne i społeczne na biodegradowalność i zrównoważoną produkcję tych substancji stały się bodźcem do badań nad nowymi, biodegradowalnymi związkami powierzchniowo czynnymi pochodzenia syntetycznego lub biologicznego [19]. Ponadto, zmniejszające się zapasy produktów petrochemicznych i degradacja środowiska naturalnego wymusiły konieczność znalezienia i wykorzystania nowych, odnawialnych zasobów biologicznych na potrzeby wydajnej produkcji związków powierzchniowo czynnych. Istotne jest, by nowej generacji odnawialne surfaktanty były produkowane efektywnie z niezawodnych i zrównoważonych surowców oraz posiadały właściwości fizykochemiczne porównywalne lub lepsze niż petrochemiczne środki powierzchniowo czynne [20,21]. Wszystkie te wymagania muszą być spełnione przy jednocześnie niskich kosztach produkcji.

Stosowanie na szeroką skalę środków powierzchniowo czynnych otrzymywanych na drodze syntez chemicznych ma negatywny wpływ na środowisko naturalne, w tym ich wysoki poziom toksyczności i słabą biodegradowalność. Wpływa to niekorzystnie na oczyszczanie ścieków, populacje drobnoustrojów wodnych, ryby i inne organizmy wodne, a także efektywność fotochemicznej konwersji energii roślin [22]. Biorąc pod uwagę, że każdego roku na całym świecie wykorzystuje się ponad 15 milionów ton środków powierzchniowo czynnych, a szacunkowo 60% z nich trafia do środowiska wodnego, dlatego konieczne jest znalezienie substytutów, które w mniejszym stopniu niekorzystnie wpływają na środowisko naturalne. [23,24].

Obecnie, coraz większe zainteresowanie budzą surfaktanty bazujące na cukrach i aminokwasach. Szacuje się, że wartość rynku surfaktantów na bazie cukrów w 2022 roku przekroczyła jeden miliard dolarów, a do 2030 roku przewiduje się wzrost o ponad 6% [25]. W przypadku surfaktantów na bazie aminokwasów ich rynek oszacowano na ponad 822 miliony dolarów, przy oczekiwanym wzroście do 2030 roku o prawie 12% [26].

Coraz szersze zastosowanie związków powierzchniowo czynnych otrzymywanych z odnawialnych baz surowcowych spowodowane jest proekologicznymi tendencjami, ale też ich unikalnymi właściwościami użytkowymi.

Węglowodany, stanowiące 95% światowej ilości wytwarzanej biomasy, są najpowszechniej występującymi związkami organicznymi na świecie [27]. Mimo że, ich produkcja na skalę przemysłową jest stosunkowo nowym zjawiskiem, to związki powierzchniowo czynne na bazie cukru cieszą się coraz większym zainteresowaniem [28–32], Estry sorbitanu, estry sacharozy, alkilopoliglikozydy i glukamidy kwasów tłuszczowych zyskują na popularności w porównaniu z niektórymi tradycyjnymi surfaktantami ze względu na poprawę wydajności procesów czyszczenia oraz zdrowia konsumentów i bezpieczeństwa środowiska naturalnego. Z faktu, że przy użyciu prostych technik syntezy można wyprodukować szeroką gamę produktów na bazie cukrów, obserwuje się zwiększenie dostępności na rynku handlowych różnych rodzajów APG [33].

Od ubiegłego stulecia aminokwasy zyskały istotne znaczenie jako surowce do produkcji środków powierzchniowo czynnych [34,35]. Surfaktanty na bazie aminokwasów/peptydów znajdują głównie zastosowanie w naukach przyrodniczych i biomedycynie jako: nośniki leków, środki przeciwwirusowe, mediatory w DNA lub środki do transfekcji DNA i dostarczania genów w terapii genowej [36]. Początkowo, związki te były wykorzystywane do zastosowań leczniczych i kosmetycznych, natomiast obecnie zostały zbadane pod kątem wielu zastosowań jako środki powierzchniowo czynne w wielu gałęziach przemysłu. Biorąc pod uwagę różnorodność struktur aminokwasów/peptydów, dostępnych jest wiele różnych surfaktantów o unikalnych właściwościach biologicznych i fizykochemicznych [34-36]. Rozwój technologii umożliwia syntezę nowych surfaktantów na bazie aminokwasów/peptydów, które są bardziej przyjazne dla środowiska i mają lepsze właściwości użytkowe. Dalsze badania w tej dziedzinie mogą prowadzić do odkrycia nowych zastosowań tych związków, co przyczyni się do zrównoważonego rozwoju przemysłu chemicznego.

W czasach, gdy ekologia i zrównoważony rozwój stają się coraz bardziej istotne, następuje przesunięcie od stosowania produktów petrochemicznych do wykorzystania materiałów odnawialnych jako surowców wyjściowych do syntezy surfakantów. Ten trend jest promowany przez koncepcję Zielonej Chemii, która zwraca uwagę na ochronę środowiska i ograniczenia prawne dotyczące stosowania toksycznych detergentów. W efekcie, obserwujemy pojawienie się ekologicznych surfaktantów jako odpowiednich substytutów [37]. Te nowe przyjazne środowisku surfaktanty są bardziej biokompatybilne, ulegają biodegradacji i zaspokajają rosnące zapotrzebowanie konsumentów na produkty, które są bardziej ekologiczne, czyli łagodniejsze, skuteczniejsze i mniej szkodliwe dla środowiska.

W dalszej części rozprawy doktorskiej skupiłem się na możliwościach zastosowania węglowodanów o różnej długości łańcuchów alkilowych (od C_6 do C_{12}) w kontekście wpływu stężenia na stabilność i skuteczność działania wobec powłok graffiti wytworzonych nanoemulsji w/o. Równocześnie, badałem wykorzystanie surfaktantów na bazie aminokwasów, t.j. glutamina, tauryna czy glicyna do preparacji nanodetergentów oraz ich skuteczność do usuwania powłok graffiti.

4. Detergenty typu nanostrukturalnych płynów

Rozwój technik instrumentalnych do badania właściwości w skali nanometrycznej przyczynił się do powstania grupy wielofunkcyjnych nanodetergentów. Dzięki zaawansowanym technikom pomiarowym możliwe jest dokładne zrozumienie struktury i właściwości tych nowych materiałów na poziomie molekularnym. Zaawansowane techniki umożliwiają projektowanie i optymalizację nanostrukturalnych płynów do konkretnych zastosowań, co przyczyniło się do ich szerokiego zastosowania w różnych dziedzinach, od przemysłu chemicznego po biomedycynę.

Nanostrukturalne płyny detergentowe (ang. *nonostructured fluids*, NFs) są nową klasą materiałów, które wykorzystują zjawiska zachodzące na poziomie nanoskali do uzyskania wysokiej skuteczności czyszczenia różnych powierzchni i materiałów. Są to roztwory zawierające związki powierzchniowo czynne, tj. surfaktanty, które tworzą specyficzne struktury w zależności od warunków środowiskowych i składu roztworu. Do najczęściej stosowanych nanostrukturalnych płynów detergentowych należą roztwory miceli (MS), mikroemulsje (ME), nanoemulsje (NE) i nanożele (NG) [38–43, **A1-A5**]. Roztwory miceli składają się z agregatów cząsteczek amfifilowych, które mają ugrupowanie hydrofilowe i hydrofobowe. Mikroemulsje są dwufazowymi układami ciekłymi, w których jedna faza jest dobrze zdyspergowana w drugiej, tworząc krople o średnicy poniżej 100 nm [44]. Nanoemulsje są podobne do mikroemulsji, ale mają większe krople o średnicy od 100 do 500 nm [45]. Wszystkie te układy stabilizowane są przez środki powierzchniowo czynne, które zapobiegają koalescencji kropli lub miceli.

Nanostrukturalne płyny detergentowe mają wiele zalet w porównaniu z tradycyjnymi środkami czyszczącymi, takimi jak rozpuszczalniki organiczne. Po pierwsze, są bardziej przyjazne dla środowiska, ponieważ nie emitują lotnych związków organicznych ani nie generują niebezpiecznych odpadów. Po drugie, są bardziej selektywne i skuteczne w usuwaniu konkretnych rodzajów zabrudzeń lub powłok, ponieważ można dostosować ich właściwości poprzez zmianę składu lub warunków środowiskowych. Po trzecie, są łatwiejsze w użyciu i przechowywaniu, ponieważ nie wymagają specjalnego sprzętu ani warunków bezpieczeństwa.

Nanostrukturalne płyny detergentowe znalazły zastosowanie w wielu dziedzinach nauki i techniki, takich jak przemysł chemiczny, biomedycyna, ochrona zabytków czy usuwanie graffiti. W szczególności, są one używane do usuwania trudnych do usunięcia powłok polimerowych, takich jak farby graffiti, lakiery czy woski. Dzięki temu możliwe jest odnowienie i zachowanie wartości estetycznej i historycznej różnych obiektów i powierzchni.

W przyszłości można spodziewać się dalszego rozwoju i popularyzacji nanostrukturalnych płynów detergentowych jako nowoczesnych i ekologicznych środków czyszczących. W badaniach omówionych w rozprawie doktorskiej przedstawiono zastosowania nanoemulsji typu woda-w-oleju. Są one przykładem innowacyjnej grupy nanostrukturalnych płynów przeznaczonych do usuwania graffiti z powierzchni wrażliwych na czyszczenie mechaniczne przy zastosowaniu technologii czyszczenia powierzchni metodą tzw. „nałóż, zetrzyj" (ang. *brush on, wipe off*) [**A1-A5**].

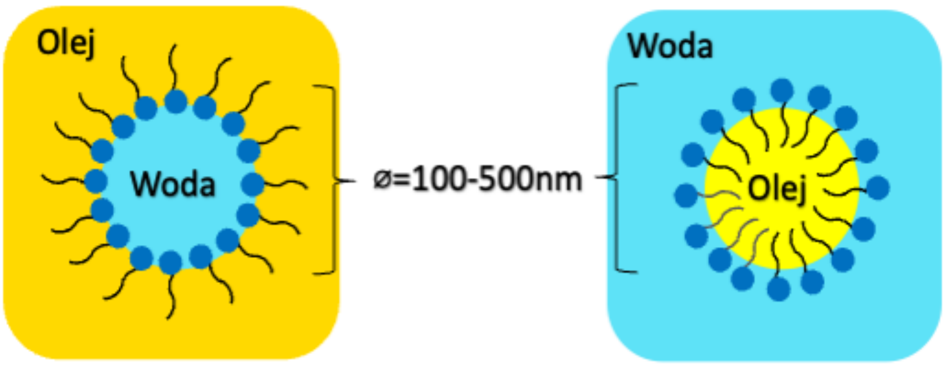
Podsumowując, rozwój technik instrumentalnych do badania właściwości w skali nanometrycznej przyczynił się do powstania grupy wielofunkcyjnych nanodetergentów. Dzięki zaawansowanym technikom pomiarowym, możliwe jest dokładne zrozumienie struktury i właściwości nowych nanomateriałów. Niebawem można spodziewać się dalszego rozwoju i popularyzacji nanostrukturalnych płynów detergentowych jako nowoczesnych i ekologicznych środków czyszczących.

4.1. Nanoemulsje typu woda-w-oleju – dobór składników, optymalizacja składu i stabilność koloidalna

W ostatnich latach badania nad technologią utrzymania czystości zabytków oraz technologią czyszczenia obiektów użytkowych skupiły się na opracowywaniu nowych, skutecznych i biokompatybilnych płynów nanostrukturalnych. Wśród tych układów szczególną rolę odgrywają przezroczyste lub półprzezroczyste dyspersje izotropowe, takie jak nanoemulsje (zwane także emulsjami submikronowymi lub miniemulsjami).

Nanoemulsje składają się z kropelek o skali nanometrycznej (zwykle w zakresie 20–500 nm) [45–48], które zawierają nanodomeny wody i/lub oleju. Te pseudofazy współistnieją w równowadze kinetycznej dzięki obecności warstewki surfaktantu na granicy międzyfazowej olej/woda. W przeciwieństwie do mikroemulsji, które są układami stabilnymi termodynamicznie, ale do ich powstania wymagane jest wysokie stężenie surfaktantu (zwykle około 20% lub więcej), a nanoemulsje można przygotować przy stężeniu surfaktantu wynoszącym 3–10%. Niewielki rozmiar kropelek nanoemulsji prowadzi do znacznej poprawy stabilności układu w zakresie separacji grawitacyjnej i agregacji kropelek. Różne grupy badawcze [46,49] donoszą, że nanoemulsje, zarówno olej-w-wodzie (o/w), jak i woda-w-oleju (w/o) (**Rysunek 2**) stały się bardzo atrakcyjne dla wielu dziedzin przemysłu, tj. technologii farmaceutycznej i kosmetycznej, chemii spożywczej, agrochemii i przemyśle chemicznym.

Właściwości fizykochemiczne nanoemulsji, ich stabilność fizyczna i chemiczna oraz interakcje z zanieczyszczeniami można ocenić na podstawie wielu parametrów kontrolnych, takich jak skład, stężenie, wielkość i cechy strukturalne surfaktanów/emulgatorów oraz właściwości granicy międzyfazowej ciecz/ciecz.



Rysunek 2. Dwa rodzaje agregatów emulsyjnych.

Projektowanie ekologicznych nanoemulsji o ukierunkowanych zastosowaniach można zatem kontrolować poprzez staranny dobór bezpiecznych komponentów używanych do ich wytwarzania, np. przyjaznych dla środowiska surfaktantów czy rozpuszczalników organicznych. Obecnie większość układów nanoemulsyjnych stabilizowana jest syntetycznymi surfaktantami. Duży stosunek grubości warstwy sferycznej do średnicy kropli (stosunek δ/d) powoduje, że stabilizacja sferyczna jest bardzo skuteczna i zapobiega nawet słabej flokulacji [50]. Ostatnio rośnie zainteresowanie projektowaniem nowatorskich wielofunkcyjnych surfaktantów opartych na bazie odnawialnych surowców do ukierunkowanych zastosowań w obszarze technologii czyszczenia czy odtłuszczania powierzchni. Kluczowymi kwestiami w przypadku preparatów na bazie takich surfaktantów jest połączenie zależności struktura-efektywność z kompatybilnością chemiczną [45].

4.1.1. Dobór składników nanoemulsji woda-w-oleju

Dobór składników jest kluczowy dla optymalizacji składu i stabilności koloidalnej nanoemulsji. Główne składniki nanoemulsji w/o to faza ciągła (olej), faza rozproszona (woda) i surfaktant (emulgator). W zależności od stosunków molowych tych substancji otrzymuje się nanoemulsje o różnych właściwościach.

Zasady Zielonej Chemii można pogodzić z potrzebami przemysłu polegającymi na zintensyfikowaniu procesów z wykorzystaniem surowców ze źródeł odnawialnych lub odpadów. Tym samym produkty zawierające ekologiczne rozpuszczalniki, pochodzące z surowców odnawialnych, odgrywają coraz większą rolę w technologiach czyszczenia przemysłowego oraz instytucyjnego. Tego typu prace badawcze są bardzo pożądane przez rynek produktów ekologicznych. Jak wynika z przeglądu literatury, obserwuje się rosnącą tendencję do zastępowania tradycyjnych rozpuszczalników petrochemicznych ekologicznymi rozpuszczalnikami, takimi jak mleczan etylu, limonen, 3-metyloksy-3-metylo-1-butanol, nanostrukturalne płyny (NFs) na bazie związków amfifilowych [**A1-A5**]. Wraz ze wzrostem świadomości zrównoważonego rozwoju należy zwrócić uwagę na badania i wykorzystanie zielonych rozpuszczalników jako skuteczną alternatywę dla toksycznych, lotnych, szkodliwych, łatwopalnych i rakotwórczych rozpuszczalników petrochemicznych [47]. Na podstawie mojego wieloletniego doświadczenia zawodowego w przemyśle chemicznym, w ramach realizowanych przeze mnie prac badawczo-rozwojowych i licznych projektów wdrożeniowych, w ramach dysertacji doktorskiej opracowałem technologię wytwarzania nowej gamy zielonych rozpuszczalników estrowych typu PEG-8-Oil [**A1, P1, P2**]. Należy podkreślić, że wykorzystywany w mojej technologii estryfikowany olej roślinny (RO, SO, UCO) z poliglikolem typu: PEG 400, spełnia wszelkie niezbędne wymagania dla nowych, ekologicznych i zrównoważonych technologii chemicznych opartych na zastosowaniu surowców i procesów eliminujących lub ograniczających niebezpieczne substancje i pozostałości zgodnie z zasadami zrównoważonego rozwoju i 6R oraz wpisuje się w Krajową Inteligentną Specjalizacją Gospodarki o Obiegu Zamkniętym (KIS GOZ) związanym ze transformacją polskiej gospodarki.

Technologia wytwarzania estrów PEG-8-Oil opiera się na wykorzystaniu potencjału procesów estryfikacji/transestryfikacji, którą przeprowadzono zgodnie z procedurą opisaną w części doświadczalnej pierwszego artykułu wchodzącego w cykl publikacji [**A1**] oraz wiedzy know-how z ujawnionych opisów patentowych [**P1, P2**], których jestem autorem wiodącym lub współautorem. Kluczową rolą otrzymania mieszaniny estrów olejów roślinnych o pożądanych właściwościach rozpuszczalnikowych i detergencyjnych było ustalenie optymalnych warunków procesowych, tj. proporcję reagentów, czas reakcji, temperaturę i ciśnienie procesu, ale także racjonalne stężenie mieszaniny katalizatorów metaloorganicznych związków cyny (Sn^{4+}) i tytanu (Ti^{4+}). Wyniki przebiegu procesu syntezy estrów PEG-8-Oil oraz ich parametry jakościowe szczegółowo opisano w opublikowanej pracy [**A1**].

Opracowane przeze mnie olejowe rozpuszczalniki estrowe wykorzystałem jako podstawowy składnik bazy olejowej fazy ciągłej nanostrukturalnych płynów typu nanoemulsji w/o. Należy podkreślić, że optymalne właściwości detergencyjne i rozpuszczalnikowe NFs, stosowanych jako zmywacze graffiti, uzyskuje się przez racjonalny dobór wszystkich składników o takich stężeniach, aby uzyskać jak najlepszą synergię właściwości czyszczących. Istotną rolę w NFs odgrywa obecność surfaktantu, ponieważ obniżenie napięcia międzyfazowego polimer (farba)/ciało stałe (podłoże) energetycznie sprzyja odrywaniu się warstewki farby od powierzchni (ang. *dewetting*) [51, **A3, A4**], co pomaga zwiększyć skuteczność usuwania niepożądanych powłok graffiti z powierzchni. Istotną rolą surfaktantu jest również zmniejszenie chemicznych i/lub fizycznych sił przyczepności wszystkich składników farby do podłoża. Syntezowane estry PEG-8-Oil w mieszaninie z wybranymi zielonymi rozpuszczalnikami, tj. mleczanem etylu lub monoterpenem 4-izopropenylo-1-metylocykloheksenu lub eterem 3-metyloksy-3--metylo-1-butanolu, stanowiły ośrodek ciągły dla rozproszonych cząsteczek wody, które stabilizowane były przez wybrane surfaktanty otrzymywane z odnawialnej bazy surowcowej węglowodanów czy aminokwasów.

4.1.2. Optymalizacja składu nanostrukturalnych płynów do usuwania graffiti

Głównym celem badań było opracowanie efektywnej i ekologicznej formuły nanostrukturalnych płynów do usuwania graffiti z delikatnych powierzchni. W tym celu wykorzystano technikę planowania eksperymentów (ang. *Design of Experiment,* DoE), która jest często stosowana w procesie tworzenia nowych produktów lub technologii.

DoE pozwala na efektywne prowadzenie operacji i procesów jednostkowych oraz lepszą analizę danych. Dzięki temu możliwe jest zrozumienie zależności między parametrami wejściowymi a wyjściowymi. Technika planowania eksperymentów jest jedną z najbardziej efektywnych metod opracowywania rozwiązań, ponieważ pozwala na zrozumienie związku przyczynowo-skutkowego w przeprowadzanych operacjach czy procesach [52]. Planowanie eksperymentów jest kluczowe dla wyboru optymalnych wartości wejściowych, które doprowadzą do ulepszenia procesu produkcji i otrzymania produktów o zamierzonych cechach użytkowych i odpowiednim poziomie jakości. Nowe techniki planowania badań mają na celu oszczędność czasu i kosztów realizowanych projektów/badań oraz usprawnienie ich poprzez kontrolę parametrów [53]. Takie podejście pozwala na zredukowanie liczby planowanych eksperymentów i zrozumienie zależności pomiędzy parametrami wejściowymi danego procesu a pożądanym efektem. Planowanie eksperymentu jest jedną z najbardziej efektywnych metod badania wpływu zmiennych na wynik końcowy. DoE umożliwia optymalizację wartości wejściowych, takich jak dobór surowców i ich stężeń, parametry techniczne procesu (ciśnienie, temperatura, czas), w celu uzyskania produktu o pożądanych cechach, który spełni założone parametry. Wcześniejsze planowanie eksperymentów pozwala na stworzenie optymalnego zestawu doświadczeń, który dostarczy maksymalną ilość informacji o procesie w zależności od celu badań [54]. DoE może być efektywnie wykorzystywane w badaniach, których celem jest szybka selekcja zmiennych mających znaczący wpływ na końcowy wynik, aby osiągnąć wymagane rezultaty. Planowanie eksperymentu pozwala na tworzenie najlepszych produktów komercyjnych (ang. *Fine Chemicals*) [55, **A1**, **A2**]. Producenci wysokowartościowych produktów specjalistycznych, tj. związki bioaktywne, surfaktanty, kosmetyki, kropki kwantowe ©., są odpowiedzialni za dostarczanie klientom preparatów o najwyższej możliwej jakości, zgodnie z koncepcją „jakość przez projektowanie” (ang. *Quality-by-Design,* QD).

Planowanie eksperymentu pozwala sprostać tym wymaganiom oraz umożliwia zrozumienie wszystkich aspektów i faz rozwoju produktu na każdym etapie jego cyklu życia [54]. Strategia projektowania eksperymentu pozwala na identyfikację problemów i źródła ich występowania, aby wyeliminować czynniki prowadzące do wyrobów o niskiej jakości. Dzięki planowaniu badań można określić poziomy, na których umieszcza się zmienne w taki sposób, aby możliwa była optymalizacja parametrów i procesu produkcyjnego przy zastosowaniu jak najmniejszej ilości doświadczeń [56]. Kluczowym elementem jest znalezienie wielkości wejściowych, które doprowadzą do maksymalizacji informacji, precyzji, jakości, wydajności i efektywności prowadzonych eksperymentów oraz minimalizacji zmienności procesu.

Właściwe planowanie eksperymentu w przypadku otrzymywania ekologicznych nanodetergentów dedykowanych do usuwania niechcianych graffiti związane jest z wdrożeniem ośmioetapowej procedury jak przedstawiono na **Rysunku 3.**

Rysunek 3. Schemat poszczególnych etapów planowania eksperymentu.

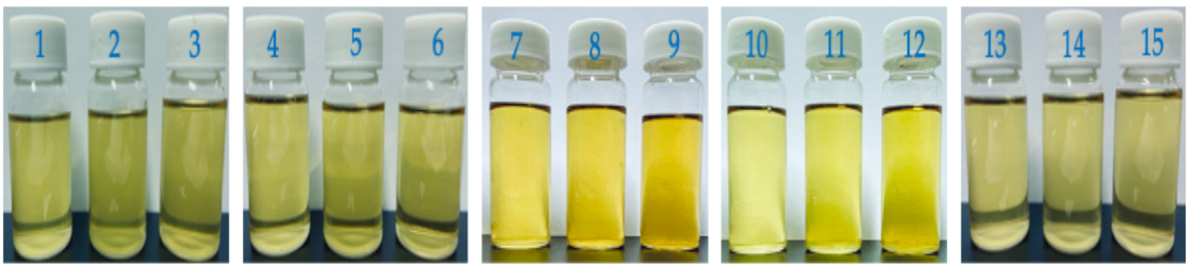
Właściwe zaplanowanie przebiegu eksperymentu daje możliwość zawężenia zakresu badań do niezbędnych, zmniejszając liczbę wielkości wyjściowych lub eliminując wielkości wejściowe oraz pozwala uzyska wymierne efekty – ograniczenie nakładu pracy i czasu. Wybór planu doświadczenia zależy od celu jaki chcemy osiągnąć oraz specyfiki rodzaju badań. Aby realizować cel eksperymentu, podczas prowadzenia badań przyjęto określone wartości zdefiniowanych wielkości wejściowych (**Tabela 1**). Ze względu na aspekt technologiczny wykorzystano planowanie eksperymentów do syntezowania biorozpuszczalnika na bazie olejów roślinnych, a następnie do opracowania bazowej receptury preparatu mającego silne właściwości myjące w usuwaniu graffiti [**A1**].

Najbardziej efektywną zawartość preparatu określono poprzez optymalizację za pomocą metodologii powierzchni odpowiedzi (ang. *Response Surface Methodology*, RSM). Zbadane niezależne zmienne pozwoliły stwierdzić, że największy wpływ na funkcjonalność produktu ma skład detergentu. Ostatecznie spośród sześciu kandydatów wyznaczonych na podstawie obliczeń statystycznych i eksploracji powierzchni odpowiedzi 3D, w połączeniu z funkcją celowości opartą na jakości czynników odpowiedzi, wybrano jeden optymalny produkt o następującym składzie: ester PEG-8 oleju rzepakowego: 38,5% wag.; mleczan etylu: 45,0% wag.; APG C_8-C_{10}: 2,5% wag.; woda: 14,0% wag.) [**A1**]. Otrzymana □ormulacją stała się punktem wyjściowym dla dalszych prac rozwojowych w kontekście otrzymywania nanoemulsji w/o.

Tabela 1. Parametry kontrolne procesu wytwarzania nanoemulsji w/o.

PARAMETRY PROCESU	**WARTOŚĆ**
PARAMETRY STAŁE	
Zawartość Oil-PEG 8 [% wag.]	38,5
Zawartość biorozpuszczalnika [% wag.]	45,0
Zawartość wody [% wag.]	14,0
Temperatura, ºC	20 ºC
PARAMETRY ZMIENNE NIEZALEŻNE	
Rodzaj Surfaktantu	APG AAS
Stężenie surfaktantu	0,05 0,075 0,10
Rodzaj oleju roślinnego	RO SO UCO
Ciśnienie robocze HPH, [MPA]	100 150
PARAMETRY ZMIENNE ZALEZNE	**WYMAGANIA**
Rozmiar cząstek [nm]	100 – 500
PDI	< 1
TSI	< 5 (zmiana parametru nie większa niż o 5 jednostek w ciągu 90 dni)

Ze względu na aspekt technologiczny wykorzystano planowanie eksperymentów do syntezowania biorozpuszczalnika na bazie olejów roślinnych, a następnie do opracowania bazowej receptury preparatu mającego silne właściwości myjące w usuwaniu graffiti [**A1**]. Najbardziej efektywną zawartość preparatu określono poprzez optymalizację za pomocą metodologii powierzchni odpowiedzi (ang. *Response Surface Methodology*, RSM). Zbadane niezależne zmienne pozwoliły stwierdzić, że największy wpływ na funkcjonalność produktu ma skład detergentu. Ostatecznie spośród sześciu kandydatów wyznaczonych na podstawie obliczeń statystycznych i eksploracji powierzchni odpowiedzi 3D, w połączeniu z funkcją celowości opartą na jakości czynników odpowiedzi, wybrano jeden optymalny produkt o następującym składzie: ester PEG-8 oleju rzepakowego: 38,5% wag.; mleczan etylu: 45,0% wag.; APG C_8-C_{10}: 2,5% wag.; woda: 14,0% wag.) [**A1**]. Otrzymana □ormulacją stała się punktem wyjściowym dla dalszych prac rozwojowych w kontekście otrzymywania nanoemulsji w/o. W toku następnych prac przebadano wpływ parametrów takich jak ciśnienie homogenizacji [**A2, A3**], stężenie i typ surfaktantów [**A2, A3**], typ biorozpuszczalnika [**A4**] na stabilność koloidalną i skuteczność najlepszych preparatów do usuwania graffiti. W efekcie przy wykorzystaniu procesu wysokociśnieniowej homogenizacji (ang. *High-Pressure Homogenization*, HPH) [57] przy ciśnieniu roboczym 150 Mpa otrzymano przezroczyste, żółtawe i jednorodne nanoemulsje w/o **(Rysunek 4**) [**A2-A5**], charakteryzujące się jednorodnymi rozmiarami kropelek, dla których zaobserwowano długoterminową stabilność kinetyczną, co określono przez badanie zmian średnicy hydrodynamicznej w czasie (pomiary DLS), a także analizę optyczną procesów destabilizacji (pomiary TSI).



Rysunek 4. Przykładowe próbki nanoemulsji w/o stabilizowanych różnymi APGs otrzymanych techniką HPH [**AS2**].

Tabela 2. Charakterystyka fizykochemiczna produktów stabilizowanych różnymi rodzajami APGs. HPH przy P = 150 Mpa i pięć cykli homogenizacji [**A2**].

Typ APG:	**APG C_6**			**APG C_8**			**APG C_{10}**			**APG C_{12}**			**APG C_8-C_{10}**		
NE no.	1	2	**3**	4	**5**	**6**	7	8	9	10	11	12	13	**14**	**15 (GNF nr. 1)**
Stężenie [mol/dm^3]	0,05	0,075	**0,1**	0,05	**0,075**	**0,1**	0,05	0,075	0,1	0,05	0,075	0,1	0,05	0,075	0,1
0 dzień starzenia															
D_H [µm]	0,963	0,810	**0,475**[1]	0,801	**0,428**	**0,291**	4,201	2,878	2,525	6,191	6,886	7,196	0,667	**0,285**	**0,171**
D_H S.D. ± [µm]	0,195	0,150	**0,085**	0,147	**0,073**	**0,048**	2,421	1,530	1,328	5,112	5,550	5,535	0,131	**0,051**	**0,030**
PDI	0,041	0,034	**0,032**	0,034	**0,029**	**0,027**	0,332	0,282	0,277	0,682	0,649	0,592	0,039	**0,031**	**0,032**
TSI	4,412	4,341	**4,319**	4,652	**4,405**	**4,265**	9,686	9,570	9,419	6,892	7,034	7,261	2,575	**2,787**	**2,481**
7 dzień starzenia															
D_H [µm]	1,116	0,901	**0,502**	0,890	**0,467**	**0,305**	-[2]	-	-	-	-	-	0,753	**0,314**	**0,177**
D_H S.D. ± [µm]	0,226	0,167	**0,090**	0,163	**0,080**	**0,050**	-	-	-	-	-	-	0,148	**0,056**	**0,031**
PDI	0,048	0,038	**0,034**	0,038	**0,032**	**0,028**	-	-	-	-	-	-	0,044	**0,034**	**0,033**
TSI	7,912	7,882	**5,931**	8,432	**7,673**	**5,361**	38,522	39,916	38,457	31,987	33,207	34,327	5,235	**5,123**	**2,882**
1 miesiąc starzenia															
D_H [µm]	1,168	0,950	**0,537**	0,927	**0,480**	**0,315**	-	-	-	-	-	-	0,776	**0,323**	**0,185**
D_H S.D. ± [µm]	0,236	0,176	**0,096**	0,170	**0,082**	**0,052**	-	-	-	-	-	-	0,152	**0,058**	**0,032**
PDI	0,050	0,040	**0,036**	0,039	**0,033**	**0,029**	-	-	-	-	-	-	0,045	**0,035**	**0,035**
TSI	8,532	8,463	**8,324**	10,682	**9,356**	**6,932**	-	-	-	-	-	-	5,712	**5,583**	**3,013**
3 miesiąc starzenia															
D_H [µm]	1,234	1,025	**0,562**	0,970	**0,496**	**0,336**	-	-	-	-	-	-	0,788	**0,332**	**0,192**
D_H S.D. ± [µm]	0,250	0,190	**0,101**	0,178	**0,085**	**0,055**	-	-	-	-	-	-	0,155	**0,059**	**0,035**
PDI	0,053	0,043	**0,038**	0,041	**0,034**	**0,031**	-	-	-	-	-	-	0,046	**0,036**	**0,036**
TSI	10,632	10,424	**9,286**	12,713	**10,18**	**8,041**	-	-	-	-	-	-	6,253	**5,682**	**3,102**

1. Pogrubione wartości przedstawiają produkty otrzymane w zakresie nanoemulsji

2. Brak danych ze względu na brak stabilności otrzymanych formulacji.

Tabela 3. Charakterystyka fizykochemiczna produktów stabilizowanych różnymi rodzajami AAS. HPH przy P = 150 Mpa i pięć cykli homogenizacji [**A3**].

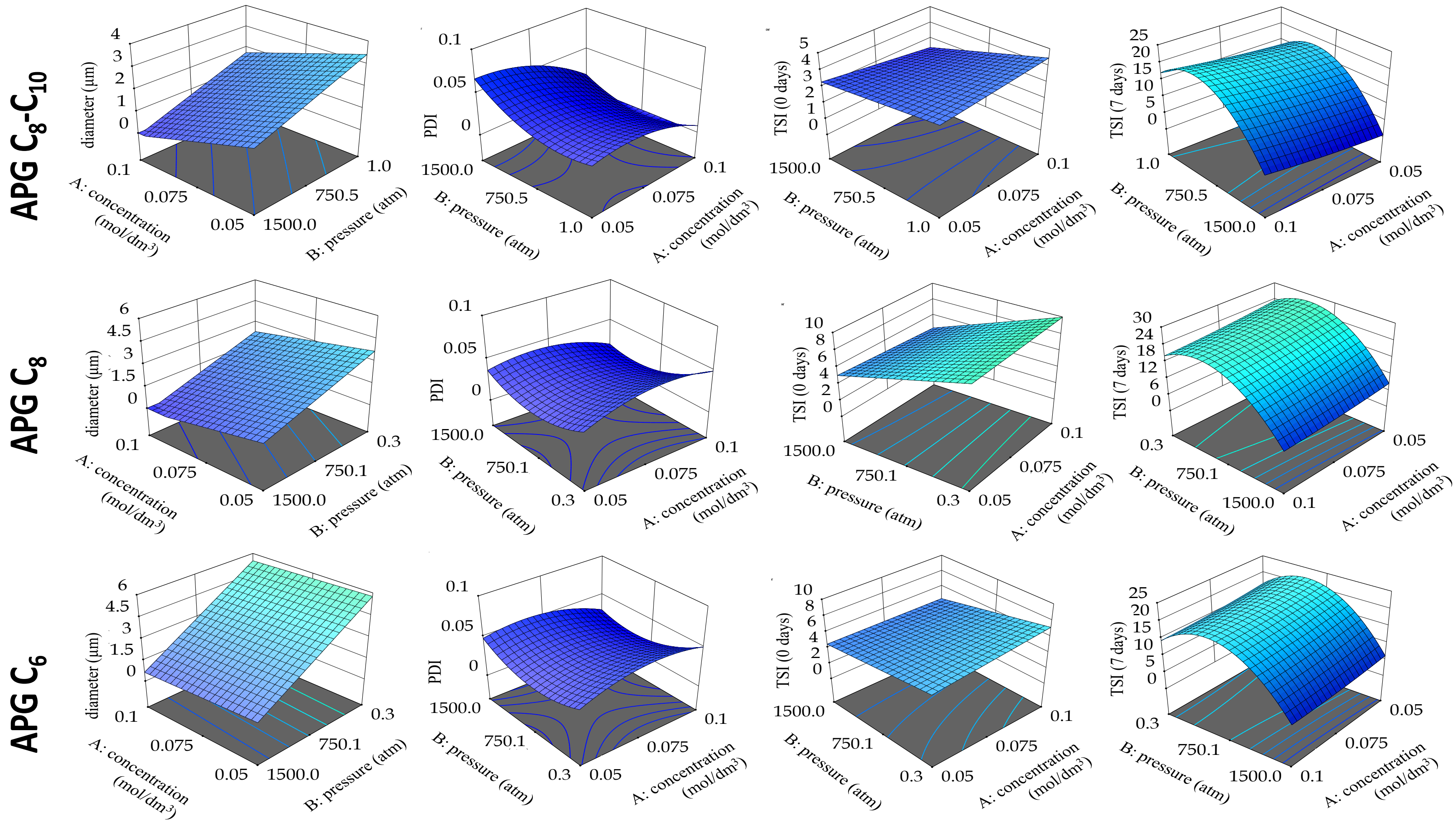
Typ AAS:	**SLG**			**SCCG**			**SCMT**			**SCG**		
NE nr.	1	2	3	4	5	6	**7**	8	9	**10 (GNF nr. 2)**	**11**	12
Stężenie [mol/dm³]	0,05	0,075	0,1	0,05	0,075	0,1	**0,05**	0,075	0,1	**0,05**	**0,075**	0,1
0 dzień starzenia												
D_H [nm]	749	1042	1424	1328	1963	2247	**435**[1]	776	817	**186**	**478**	761
D_H S.D. ± [nm]	143	190	253	297	460	695	**96**	150	152	**36**	**113**	198
PDI	0,036	0,033	0,032	0,050	0,055	0,096	**0,049**	0,037	0,035	**0,037**	**0,056**	0,068
TSI	1,01	1,57	2,40	1,74	1,89	2,27	**0,86**	1,53	1,56	**0,06**	**0,09**	0,11
7 dzień starzenia												
D_H [nm]	779	1137	1524	-[2]	-	-	**461**	864	906	**192**	**497**	799
D_H S.D. ± [nm]	144	209	281	-	-	-	**102**	167	175	**38**	**117**	208
PDI	0,034	0,034	0,034	-	-	-	**0,049**	0,037	0,037	**0,038**	**0,055**	0,068
TSI	1,67	3,05	5,04	31,32	34,02	31,78	**1,17**	2,74	2,84	**0,07**	**0,10**	0,20
1 miesiąc starzenia												
D_H [nm]	812	1194	1618	-	-	-	**484**	916	961	**200**	**514**	833
D_H S.D. ± [nm]	146	215	292	-	-	-	**104**	178	187	**39**	**122**	219
PDI	0,032	0,032	0,033	-	-	-	**0,046**	0,038	0,038	**0,038**	**0,057**	0,069
TSI	2,12	4,69	8,42	-	-	-	**1,35**	3,39	3,80	**0,10**	**0,15**	0,78
3 miesiąc starzenia												
D_H [nm]	843	1253	1681	-	-	-	**508**	971	1018	**205**	**533**	868
D_H S.D. ± [nm]	147	221	304	-	-	-	**106**	91	209	**42**	**127**	238
PDI	0,030	0,031	0,033	-	-	-	**0,044**	0,039	0,042	**0,042**	**0,057**	0,075
TSI	2,35	5,44	10,02	-	-	-	**1,51**	4,17	4,76	**0,15**	**0,22**	1,64

1. Pogrubione wartości przedstawiają produkty otrzymane w zakresie nanoemulsji

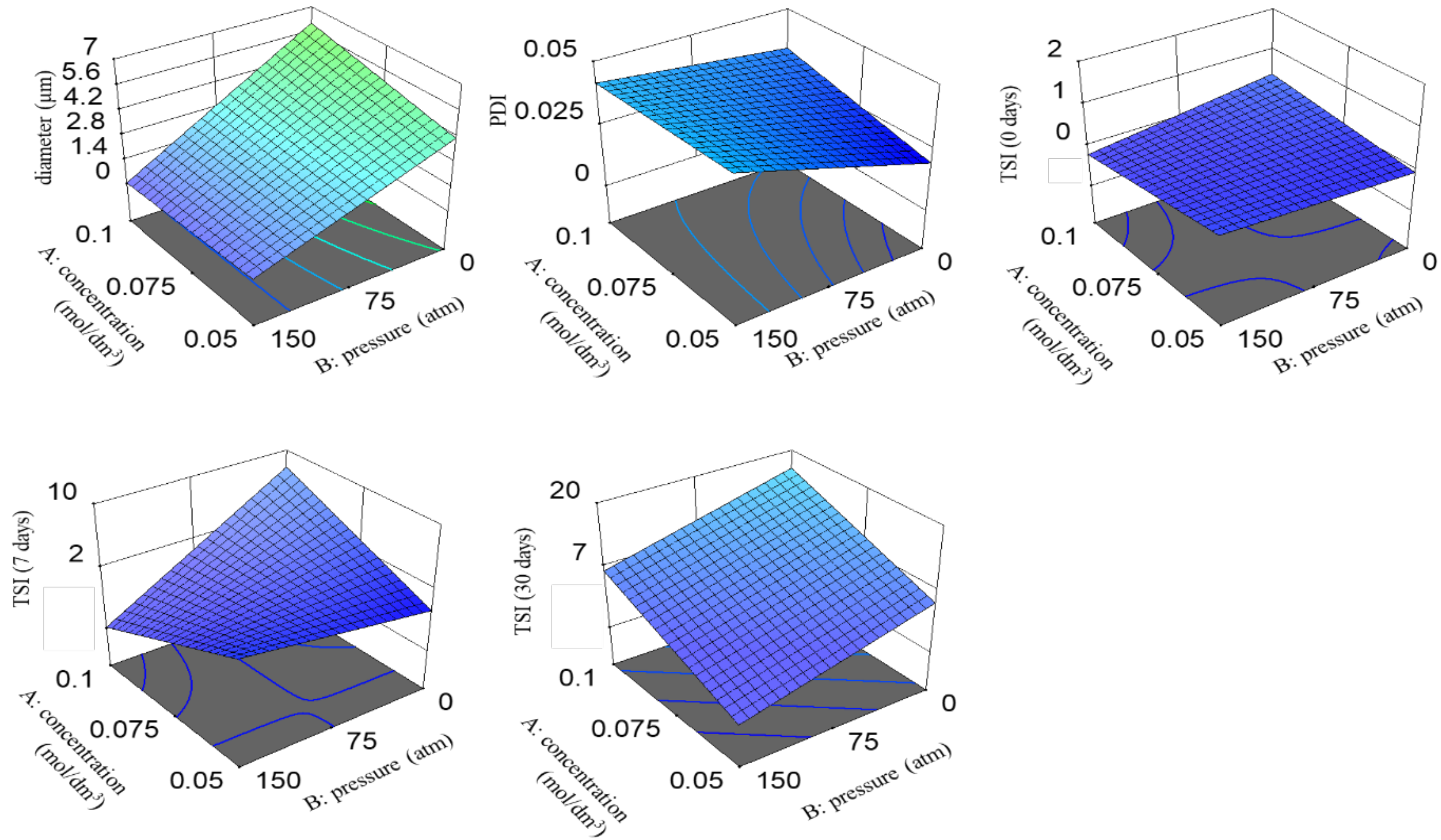
2. Brak danych ze względu na brak stabilności otrzymanych formulacji.

W **Tabeli 2** [**A2**] i **Tabeli 3** [**A3**] zestawiono charakterystyczne parametry fizykochemiczne wytworzonym nanoemulsji o/w stabilizowanych różnymi rodzajami APGs [**A2**] i AAS [**A3**] w procesie HPH przy ciśnieniu P=150 Mpa podczas pięciokrotnego cyklu homogenizacji. W większości przypadków otrzymano pojedynczy bardzo wąski pik czego i z jakich badań wskazujący na niewielki rozrzut rozmiarów wytworzonych kropel nanoemulsji w/o. Zarówno dla układów emulsyjnych stabilizowanych przez APGs (NE nr. 3, 5, 6, 10, 11) lub AAS (NE nr. 1, 7, 10, 11) uzyskano kropelki o średnicy mieszczącej się w granicach przyjmowanych dla nanoemulsji. Zaobserwowano, że nie udało się uzyskać struktury nanoemulsji podczas homogenizacji wysokociśnieniowej dla układów stabilizowanych przez APG C_{10} i APG C_{12} oraz przy stężeniu mniejszym niż 0,075 M [**A2**]. Podobnie nie otrzymano układu emulsyjnego, gdy do stabilizacji wykorzystano aminokwasowe surfaktanty na bazie glutaminy: SLG i SCCG przy stężeniu wyższym niż 0,074 M [**A3**].

Optymalne warunki procesu HPH do wytwarzania nanoemulsji w/o na bazie APGs lub AAS wraz z pożądanymi rodzajami surfaktantów i ich stężeniami zbadano przy użyciu kwadratowego modelu projektowego D-Optymalnego [**A2, A3**]. Analizowano zależność pomiędzy zmiennymi wejściowymi procesu, tj. stężeniem APG lub AAS (A), ciśnieniem HPH (B) i rodzajem APGs lub AAS (C) a zmiennymi odpowiedzi, tj. średnicą cząstek (Y_1), PDI (Y_2) TSI po 0 dniach (Y_3), TSI po 7 dniach (Y_4) i TSI po 30 dniach (Y_5). Wykresy powierzchni odpowiedzi 3D, oparte na modelu regresji wielokrotnej (optymalny D), graficznie przedstawiają potencjalne interakcje pomiędzy procesem a czynnikami reakcji (**Rysunek 5**, **Rysunek 6**). Głównym celem optymalizacji było określenie warunków pozwalających na stworzenie układu nanoemulsji w/o na bazie APGs lub AAS o dużej stabilności kinetycznej (zminimalizowane wartości TSI), jednolitej monodyspersyjności (jak najniższe PDI), średniej wielkości cząstek w nanoskali (500 nm i mniej). Uzyskane wyniki z procesów optymalizacji metodą RSM wskazały, że najlepszymi surfaktantami do stabilizacji opracowanych układów nanoemulsji w/o są APGs typu APG C_6, APG C_8 i APG C_8-C_{10} [**A2**], oraz ASS typu SCMT i SCG [**A3**].



Rysunek 5. Graficzne przedstawienie powierzchni odpowiedzi w funkcji D-Optimal dla zmiennych zależnych: Y_1 = średnica, Y_2 = PDI, Y_3 = TSI (0 dni) i Y_4 = TSI (7 dni) w porównaniu ze zmiennymi niezależnymi: stężenie APG (A), ciśnienie HPH (B) w zależności od rodzaju zastosowanych APG: C_8-C_{10}, C_8, C_6) [**A2**].



Rysunek 6. Graficzne przedstawienie powierzchni odpowiedzi w funkcji D-Optimal dla zmiennych zależnych: Y_1 = średnica, Y_2 = PDI, Y_3 = TSI (0 dni), Y_4 = TSI (7 dni) i Y_5 (TSI 30 dni) vs. Zmienne niezależne: stężenie AAS (A), ciśnienie HPH (B) w funkcji rodzaju AAS: SCG [**A3**].

Z przeprowadzonych badań wynika, że nie wszystkie surfaktanty otrzymywane z odnawialnych źródeł surowców nadają się do stabilizacji opracowanych innowacyjnych nanostrukturalnych płynów. Dalsze badania dotyczące skuteczności usuwania graffiti opisane w **Rozdziale 5** wskazują, że układy stabilizowane APGs, w szczególności APG C_8-C_{10} mają znaczne lepsze właściwości czyszczące niż układy stabilizowane AAS typu SCG. Dlatego wykonano dodatkowe badania mające na celu ocenę skuteczności nanodetergentów stabilizowanych APG C_8-C_{10} w połączeniu z innymi biorozpuszczalnikami, tj. estrów PEG-8-Rapeseed Oil (RO-Oil-PEG 8), estrów PEG-8-Used Cooking Oil (UCO-Oil-PEG 8) z D-limonenem (LIM) i 3-metoksy-3-metylo-1-butanolem (MMB) [**A4**]. W **Tabeli 4** [**A4**] zestawiono charakterystyczne parametry fizykochemiczne otrzymanych nanoemulsji w/o. Optymalizacja projektu D-Optimal wykazała, że formulacje NFs oparte na układach rozpuszczalników RO-LIM i RO-MMB oraz na obniżonej zawartości APGs C_8-C_{10} ($C_M < 0{,}075$) nie powinny być dalej badane [**A4**]. Natomiast układy rozpuszczalników oparte na estrach zużytego oleju posmażalniczego UCO-Oil-PEG 8, zarówno UCO-LIM, jak i UCO-MMB, w połączeniu z najwyższym stężeniem APG C_8–C_{10} wyraźnie poprawiały charakter fizykochemiczny otrzymanych nanoemulsji w/o .

Tabela 4. Charakterystyka fizykochemiczna otrzymanych produktów na bazie różnych układów rozpuszczalnikowych. HPH przy P=150 Mpa i pięć cykli homogenizacji [**A4**].

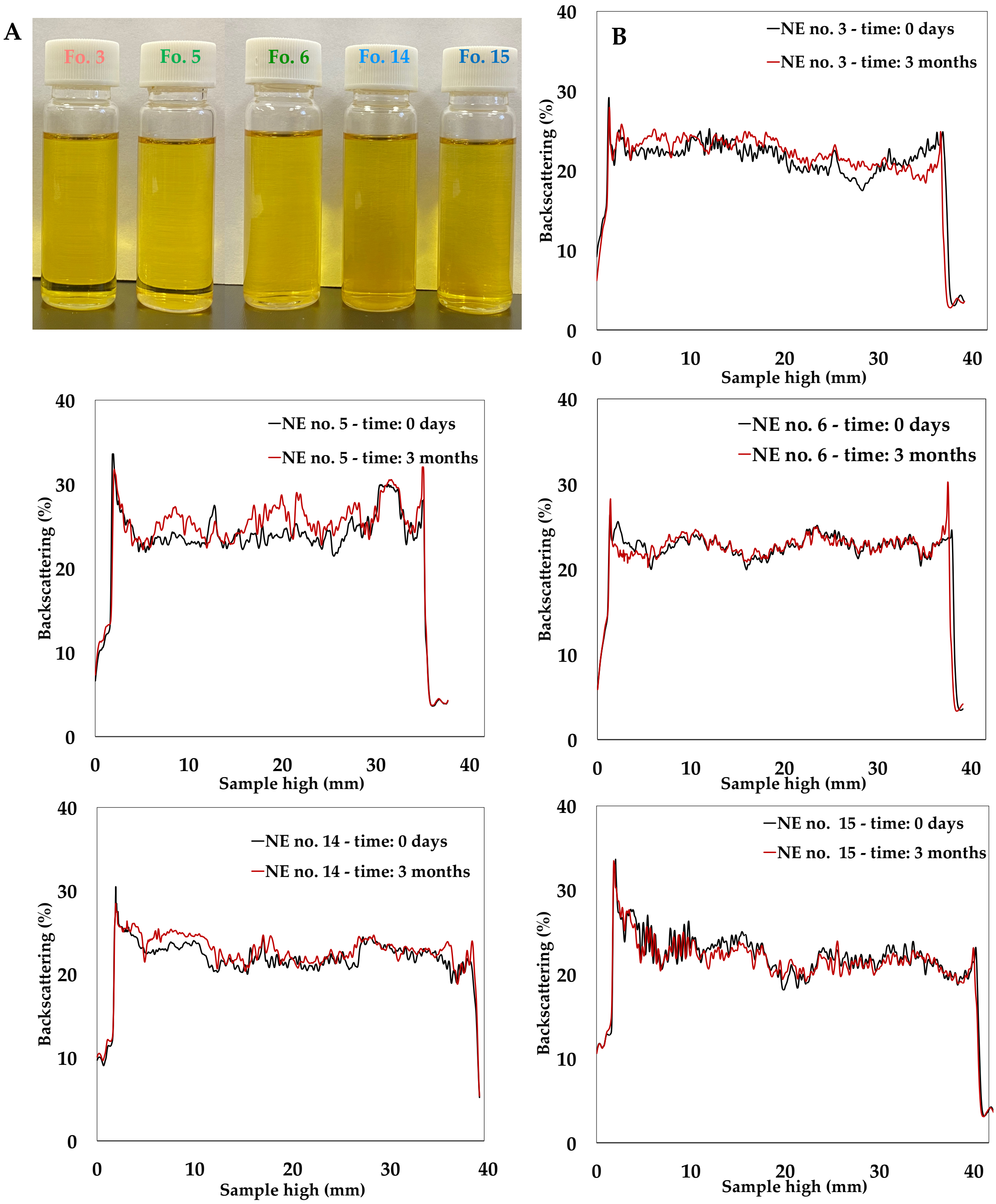
System rozpuszczalnikowy	UCO-MMB			UCO-LIM			RO-MMB			RO-LIM		
NE nos.	1	**2**[1]	**3**	4	**5**	**6**	7	8	**9**	10	**11**	**12**
Stężenie. APG C_8–C_{10} (mol/dm^3)	0,05	**0,075**	**0,1**	0,05	**0,075**	**0,1**	0,05	0,075	**0,1**	0,05	**0,075**	**0,1**
0 dzień starzenia												
D_H [nm]	609	**416**	**335**	505	**312**	**233**	671	632	**497**	636	**427**	**346**
D_H S.D. ± [nm]	99	**65**	**52**	76	**47**	**34**	111	104	**79**	97	**65**	**50**
PDI	0,026	**0,024**	**0,024**	0,023	**0,022**	**0,022**	0,027	0,027	**0,025**	0,023	**0,023**	**0,021**
TSI	2,41	**2,32**	**2,25**	2,09	**1,25**	**1,16**	2,58	2,44	**2,23**	2,24	**2,07**	**1,92**
7 dzień starzenia												
D_H [nm]	663	**450**	**362**	565	**343**	**249**	745	703	**552**	655	**444**	**364**
D_H S.D. ± [nm]	100	**71**	**57**	77	**47**	**38**	118	115	**91**	101	**67**	**53**
PDI	0,023	**0,025**	**0,025**	0,018	**0,019**	**0,023**	0,025	0,027	**0,027**	0,024	**0,023**	**0,021**
TSI	3,23	**2,90**	**2,70**	2,61	**1,55**	**1,42**	4,02	3,59	**3,19**	3,02	**2,57**	**2,34**
1 miesiąc starzenia												
D_H [nm]	690	**472**	**380**	588	**360**	**259**	768	745	**585**	688	**462**	**374**
D_H S.D. ± [nm]	101	**73**	**59**	80	**49**	**40**	120	123	**97**	105	**70**	**56**
PDI	0,021	**0,024**	**0,024**	0,018	**0,018**	**0,024**	0,025	0,027	**0,028**	0,023	**0,023**	**0,022**
TSI	3,84	**3,42**	**3,19**	2,98	**1,77**	**1,58**	5,07	4,48	**3,92**	3,69	**3,11**	**2,811**
3 miesiąc starzenia												
D_H [nm]	717	**496**	**399**	605	**372**	**270**	806	790	**620**	708	**477**	**390**
D_H S.D. ± [nm]	102	**76**	**62**	80	**50**	**42**	123	132	**104**	109	**073**	**058**
PDI	0,020	**0,023**	**0,024**	0,018	**0,018**	**0,024**	0,023	0,028	**0,028**	0,024	**0,023**	**0,022**
TSI	4,30	**3,80**	**3,536**	3,306	**1,961**	**1,76**	5,781	5,111	**4,471**	4,169	**3,510**	**3,176**

1. Pogrubione wartości przedstawiają produkty otrzymane w zakresie nanoemulsji

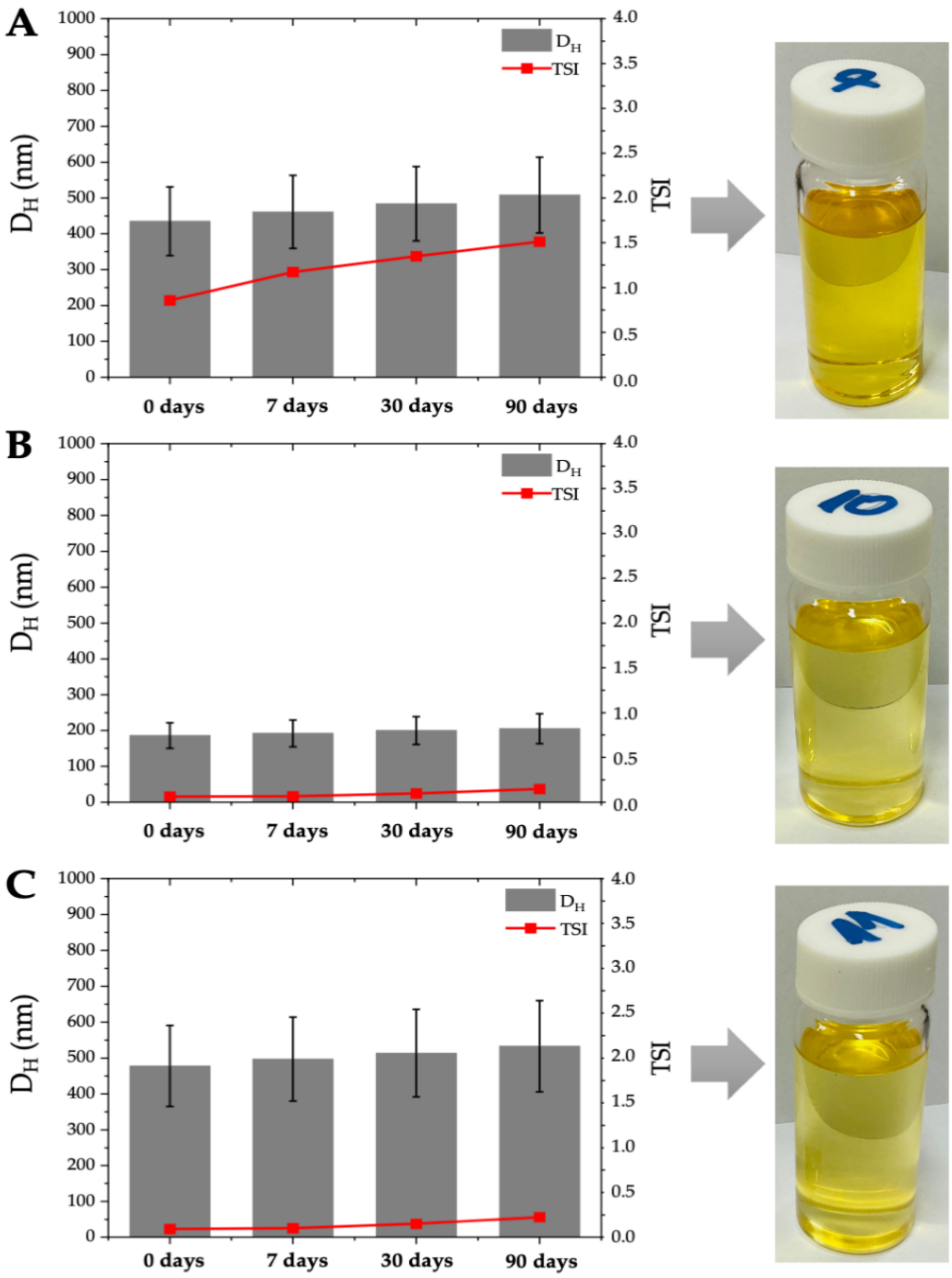
4.1.3. Stabilność koloidalna nanodetergentu

O efektywności działania nanodetergentu nie decyduje tylko jego skład, ale także jego zdolność do długoterminowego przechowywania. W okresie przydatności do użycia nanodetergent powinien zachować stabilność właściwości fizykochemicznych i funkcjonalnych, co świadczy o jego wysokim bezpieczeństwie. Kluczowym aspektem jest zagwarantowanie wielopoziomowego bezpieczeństwa produktu względem powierzchni, która ma być czyszczona, użytkownika, który ma go stosować i środowiska naturalnego, które jest biernym użytkownikiem każdego detergentu [**A5**]. Istotnym parametrem określającym przydatność komercyjną nanoemulsji w/o jest stabilność koloidalna krótko- i długoterminowa. Dlatego też, jeśli takie układy nie będą wyróżniać się odpowiednią wysoką stabilnością koloidalną, mogą nie znaleźć potencjalnego zastosowania jako produkt komercyjny.

Do badań przedstawionych w pracach [**A2, A3**] wykorzystano analizator optyczny Turbiscan, który oprócz pomiarów DLS średnicy kropelek (cząstek) w założonym przedziale czasu, posłużył do oceny ewentualnych zjawisk destabilizacji wytworzonych nanoemulsji w okresie 3 miesięcy stabilizowanych różnymi rodzajami surfaktantów otrzymywanych na bazie odnawialnych źródeł surowców (**Rysunek 7 i Rysunek 8**). Długość łańcucha alkilowego w strukturze alkilopoliglukozydów oraz struktura samego aminokwasu ma kluczowe znaczenie dla wytwarzania stabilnych kropelek wody w fazie olejowej w procesie wysokoenergetycznej emulgacji. Podczas procesu homogenizacji wysokociśnieniowej APGs lub AAS (w zależności od układu koloidalnego) są adsorbowane na granicy faz olej/woda, redukując energię międzyfazową, a także zapewniając mechaniczną barierę dla koalescencji lub innych procesów destabilizacji nanoemulsji [58]. Obserwowane sukcesywne zmniejszanie wielkości kropel wody w strukturach emulsji poddawanych obróbce ze wzrostem energii homogenizacji zapewnia lepszą odporność na agregację kropel i separację grawitacyjną [**A2**], ponieważ ruchy Browna, a w konsekwencji, szybkość dyfuzji jest większa niż szybkość procesu destabilizacji (sedymentacji lub śmietanowania) indukowanego siłą grawitacji [59]. W konsekwencji zwiększa się ogólna stabilność układów emulsyjnych [60,61]. Uzyskane wyniki wykazały, że im prostsza jest budowa aminokwasu (w moich badaniach jest to aminokwas na bazie glicyny) oraz optymalna długość łańcucha alkilowego C_8-C_{10} w alkilopoliglukozydach, tym łatwiej jest wytworzyć stabilną, długoterminową strukturę płynu nanoemulsyjnego w/o.



Rysunek 7. Wyniki stabilności nanoemulsji po przechowywaniu w stałej temperaturze 25°C przez 3 miesiące (pomiary turbimetryczne). Zdjęcia nanoemulsji typu w/o (A)/ Profil odbicia wstecznego wzdłuż nanoemulsji w zależności od wysokości próbki (mm); analizowany dla świeżych form; dla form przechowywanych przez 3 miesiące [**A2**].



Rysunek 8. Zmiany kluczowych parametrów (D_H i TSI) z pomiarów turbimetryczych do oceny stabilności nanoemulsji w okresie 0 – 3 miesięcy przechowywania. (A) NE nr. 7; (B) NE nr. 10; (C) NE nr. 11 [**A3].**

Ogólnie nanoemulsje mają wysoką stabilność kinetyczną ze względu na ich mały rozmiar i jednorodność, co czyni je odpornymi na koalescencję, flokulację i sedymentacje [62]. Optymalnie dobrany surfaktant stabilizujący układ dyspersyjny w skali nano, umożliwia uzyskanie długotrwałej stabilności, gwarantując przy tym optymalną jakość nanoemulsji. Zazwyczaj zjawisko szybkiej destabilizacji można rozpoznać po dużej odległości pomiędzy krzywymi profilu rozproszenia wstecznego, natomiast nakładanie się poszczególnych krzywych świadczy o dobrej stabilności analizowanych próbek i powolnym tempie procesu destabilizacji. Aby móc ocenić czy efekty destabilizacji najlepszych wytworzonych nanoemulsji w/o stabilizowanych wybranych najlepszym APG (GNF nr. 1) i najlepszym ASS (GNF nr. 2) [**A5**] (charakterystyczne parametry opisujące otrzymane nanoemulsje w/o zestawione w **Tabeli 5)** przeprowadzono w warunkach kontrolowanych przyspieszony test starzeniowy, który polegał na przechowywaniu w kontrolowanych warunkach wytworzonych wybranych najlepszych nanoemulsji w temperaturze 60^{o}C przez okres 24 godzin.

Tabela 5. Charakterystyka fizykochemiczna wybranych najlepszych zielonych płynów nanostrukturalnych [**A5**].

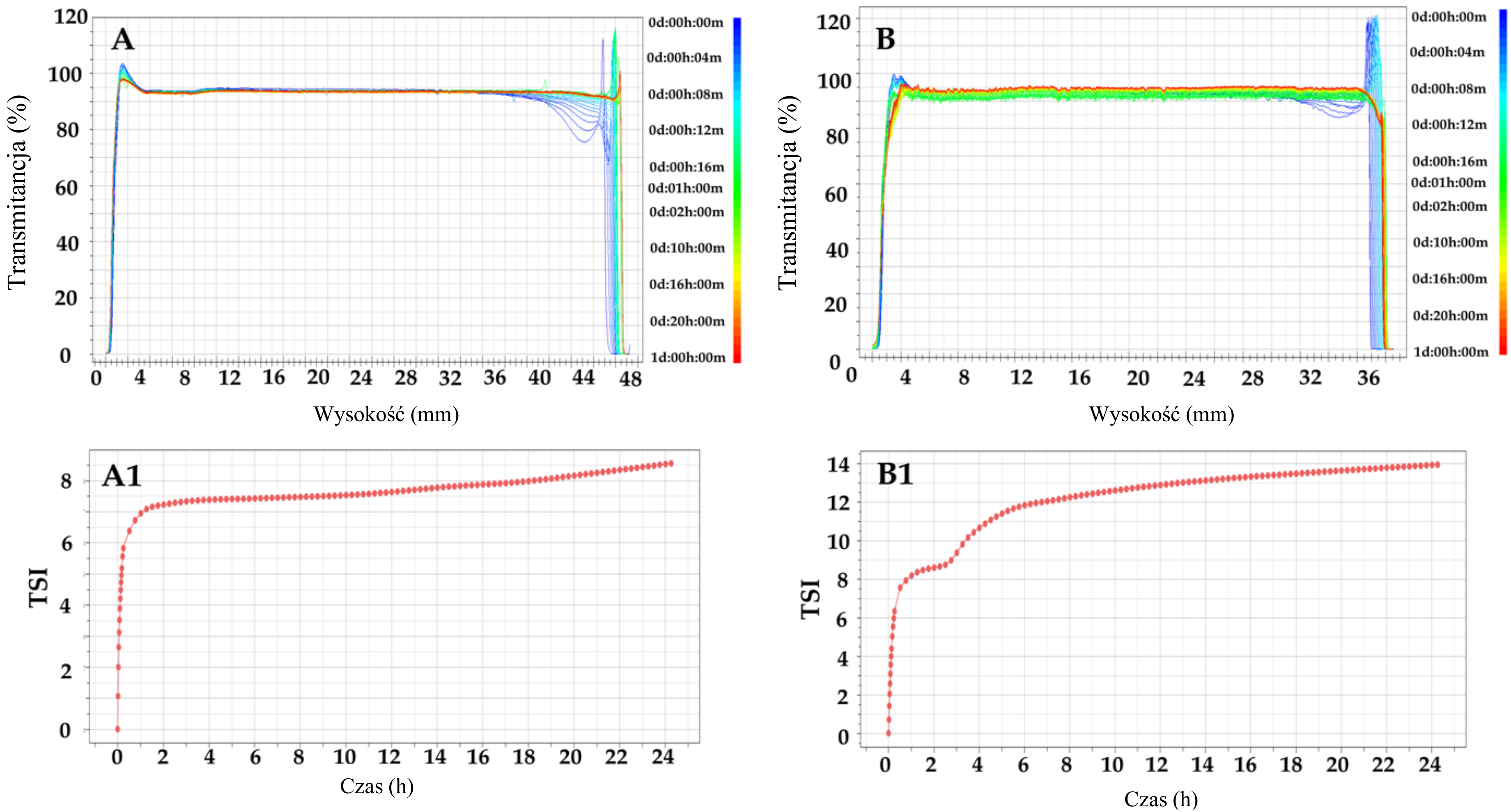
Wybrana nanoemulsja	**GNF nr. 1 (NE no. 15)**	GNF nr. 2 (NE nr. 10)
Rodzaj surfaktantu	**(APG C_8-C_{10})**	**(SCG)**
Stężenie	0,1 M	0,05 M
Rozpuszczalnik	Mleczan Etylu (EL) Using cooking oil PEG-8 ester (UCO-PEG-8)	
DH [μm]	**0,175±0,05**	**0,186±0,04**
PDI	**0,030**	**0,037**
γ_L [a][mN/m]	30,1±0.1	30,7±0.3
TSI[b]	2,14 ± 0,05	0,06 ± 0,04
TSI[c]		
2h	**7,15**	8,35
4h	**7,45**	10,80
24h	**8,05**	14,05

[a] Napięcie powierzchniowe mierzone metodą wiszącej kropli.

[b] Wskaźnik stabilności Turbiscan (TSI) określony po 1 godzinie w temperaturze 20°C.

[c] TSI po 2, 4 i 24 godzinach w temperaturze 60°C.

Analiza profili transmitancji (**Rysunek 9**) wykazała, że pomimo naturalnej niestabilności nanoemulsji w/o, wynikającej z rozszerzalności cieplnej składników rozpuszczalnika od momentu umieszczenia próbki o temperaturze 20°C w komorze nagrzanej do 60°C, nie obserwowano znaczących zmian w stabilności termokinetycznej. Jednak w przypadku GNF nr. 2 zaobserwowano klarowanie roztworu pod wpływem temperatury (uzyskując wysokie wartości transmitancji), co widać również na wykresie TSI w funkcji czasu.



Rysunek 9. Profile transmitancji rejestrowane w ciągu 24 godzin w 60ºC dla GNF nr. 1 (A) GNF nr. 2 (B) z odpowiednimi profilami TSI w tym samym okresie. GNF nr. 1 (A1) (NE no. 15 na bazie APG) i GNF nr. 2 (B1) (NE nr. 10 na bazie AAS) [**A5**].

5. Powłoki graffiti jako współczesny problem wandalizmu miejskiego

Graffiti, jako forma sztuki ulicznej, ma swoje korzenie w kulturze antycznej i jest wyrazem poglądów, emocji lub idei twórców [63-66]. Jest to temat kontrowersyjny - niektórzy postrzegają graffiti jako przejaw kreatywności i wolności słowa, podczas gdy inni widzą w nim akt zniszczenia, wandalizmu i braku szacunku dla własności publicznej i prywatnej. Graffiti może ożywiać szarą i monotonną przestrzeń miejską, dodając jej koloru i charakteru. Niektóre z nich są prawdziwymi dziełami sztuki, ukazującymi talent i umiejętności artystów. Jednak, graffiti może być również postrzegane jako problem wandalizmu miejskiego, który niszczy estetykę i wartość nieruchomości. Rozwiązanie problemu graffiti w miastach nie jest proste, ponieważ wymaga uwzględnienia różnych perspektyw i interesów. Możliwe rozwiązanie mogłoby polegać na stworzeniu legalnych miejsc do malowania graffiti, co mogłoby zachęcić prawdziwych artystów do szanowania innych powierzchni i ograniczyć tworzenie nielegalnych graffiti w przestrzeni publicznej.

Różnorodność składów farb graffiti stanowi duże wyzwanie dla osób, które chcą usunąć powłoki tworzone przez te preparaty [67]. Formuły farb w sprayu są często bardzo zróżnicowane i zawierają wiele różnorodnych składników. Podstawowe składniki to spoiwa, które pomagają farbie przylegać do powierzchni oraz barwniki, które nadają kolor. Wiele farb w sprayu zawiera również rozpuszczalniki, które pomagają rozpuścić substancje pomocnicze, takie jak wypełniacze, które nadają farbie strukturę i objętość; emulgatory, które pomagają mieszać wodę i oleje; przeciwutleniacze, które zapobiegają utlenianiu farby; plastyfikatory, które zwiększają elastyczność farby; stabilizatory światła, które chronią farbę przed promieniowaniem UV; oraz biocydy, które hamują rozwój bakterii i grzybów [67,68]. Ogólnie rzecz biorąc, skład farb w sprayu może mieć znaczący wpływ na ich właściwości i zachowanie. Wiedza o tych kompozycjach może pomóc w opracowaniu skuteczniejszych i bardziej ekologicznych środków do usuwania graffiti.

5.1. Właściwości powierzchniowe farb graffiti i podłoży

Szereg zjawisk fizycznych i chemicznych występuje na powierzchni kontaktujących się faz. Jednym z najważniejszych parametrów wpływających na zjawiska zachodzące w obszarze międzyfazowym jest napięcie powierzchniowe (ściślej międzyfazowe), a w odniesieniu do granicy faz ciało stałe-gaz swobodna energia powierzchniowa (międzyfazowa), która wynika z nieskompensowanych sił kohezji w obszarze powierzchniowym, czyli z różnego rodzaju i wielkości oddziaływań międzycząsteczkowych. Ich znajomość pozwala na wyjaśnienie szeregu problemów dotyczących zjawisk fizykochemicznych występujących na granicach faz. Dlatego też wyznaczenie swobodnej energii powierzchniowej jest przydatne zarówno ze względów poznawczych jak i utylitarnych, między innymi w badaniu właściwości powierzchniowych ciał stałych, przewidywania przebiegu różnych procesów międzyfazowych jak zwilżanie, adhezja, adsorpcja, odgrywających znaczącą rolę w przemyśle, np. przy wzbogacaniu minerałów, pokrywaniu powierzchni metalicznych warstwami ochronnymi w celu zabezpieczenia przed korozją czy usuwaniu farb graffiti z różnych podłoży.

5.1.1. Właściwości zwilżające

Zwilżanie to proces zachodzący w układach trójfazowych, w których ciecz wypiera z powierzchni ciała stałego lub cieczy gaz lub inną ciecz. Zwilżanie powierzchni to właściwość płynu, która wyraża jego skłonność do rozpływania i przylegania do powierzchni. Jak już wspomniano, siłą napędową tego procesu jest występowanie niezrównoważonych sił międzycząsteczkowych (kohezji) w obszarze międzyfazowym: oddziaływań van der Waalsa (dyspersyjnych, dipol-dipol i dipol-dipol indukowany), elektrono-donorowych i elektrono-akceptorowych (mostki wodorowe), elektronami π i oddziaływań elektrostatycznych. Powłoki graffiti, które uległy procesowi starzenia wykazują zazwyczaj różne właściwości powierzchniowe (hydrofobowo-hydrofilowe), przez co charakteryzują się różnymi stopniami zwilżalności. Na przykład, mogą być bardziej zwilżalne przez olej niż przez wodę (liofilowe), lub odwrotnie lepiej zwilżalne przez wodę niż przez olej (hydrofilowe), lub mieć wykazywać zwilżalność pośrednią (między tymi dwoma skrajnościami) [69,70]. Zwilżalność powłok graffiti jest kluczowa dla efektywności ich usuwania i jest ściśle związana z rozkładem lub rozpuszczaniem powłok na bazie winylu, akrylu lub alkidu pod wpływem rozpuszczalników z dodatkiem środków powierzchniowo czynnych [51, 71, 72].

Trwałość powłoki zależy od sił przyczepności (adhezji) farby do powierzchni [73]. Silna adhezja pozwala materiałom prawidłowo funkcjonować jako powłoki na podłożach [74]. Adhezja to zjawisko o wielkim znaczeniu praktycznym, ponieważ wiele technik przemysłowych, takich jak malowanie, klejenie, farbowanie tkanin, tworzenie warstw izolacyjnych (pasywnych) w elektrotechnice czy wszystkie techniki drukowania, opiera się na niej [75, 76]. W wielu przypadkach adhezja jest zjawiskiem pożądanym, ale z drugiej strony przyleganie produktów spożywczych do powierzchni opakowań czy zanieczyszczenie powierzchni metalowych lub obecność farb na różnych podłożach (graffiti) jest niekorzystne, ponieważ zwiększa koszty czyszczenia powierzchni [64]. Adhezja jest zjawiskiem makroskopowym polegającym na połączeniu powierzchniowych warstw różnych ciał lub faz (stałych lub ciekłych) zachodzących w wyniku działania sił międzycząsteczkowych. Oddziaływania dyspersyjne są najbardziej ogólnymi oddziaływaniami między wszystkimi ciałami, wpływają więc w decydującym stopniu na adhezję.

Wielkość oddziaływań między dwiema fazami można opisać za pomocą pracy adhezji W_A, która wyrażą pracę potrzebną do rozdzielenia jednostkowej powierzchni dwóch faz w kontakcie. W przypadku ciała stałego i cieczymożna ją przedstawić za pomocą zależności:

$$W_A = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \qquad \textbf{(Równanie 1)}$$

gdzie: γ_{SV} – swobodna energia międzyfazowa ciało stałe/gaz (swobodna energia powierzchniowa ciała stałego, γ_{LV} – swobodna energia międzyfazowa ciecz-gaz (napięcie powierzchniowe) cieczy, γ_{SL} – swobodna energia międzyfazowa na granicy faz ciało stałe-ciecz.

Ważną rolę w adhezji odgrywa również chropowatość powierzchni [77]. Termodynamiczne ujęcie adhezji opiera się na równaniu Younga oraz równaniu Dupre (równanie (1). Równanie Younga łączy swobodną energię powierzchniową cieczy (γ_{LV}) i ciała stałego (γ_{SV}), swobodną energię międzyfazową ciało stałe-ciecz (γ_{SL}) oraz kąt zwilżania cieczy (θ_Y) na granicy faz ciało stałe/ciecz/gaz [78]:

$$cos\theta_Y = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \qquad \textbf{(Równanie 2)}$$

Od ponad 200 lat kąt zwilżania jest jedną z najważniejszych wartości, mierzonej eksperymentalnie, stosowanej do charakterystyki gładkich ciał stałych i ich właściwości powierzchniowych [79]. W przypadku powierzchni chropowatych wykorzystuje się natomiast równanie Wenzela, które uwzględnia pozorny kąt zwilżania, gdy kropla cieczy wnika w zagłębienia chropowatej powierzchni, natomiast Cassie-Baxtera dotyczy pozornego kąta zwilżania kropli cieczy, która styka się tylko z częścią powierzchni ciała stałego [80].

Wenzel [81] zaproponował model opisujący kąt zwilżania θ_W na chropowatej powierzchni ciała stałego modyfikując równanie Younga do następującej postaci:

$$cos\theta_W = r\frac{\gamma_{SV}-\gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} = rcos\theta_Y \qquad \textbf{(Równanie 3)}$$

gdzie: r jest parametrem chropowatości powierzchni określony jako stosunek rzeczywistej powierzchni do jej geometrycznego rzutu.

Ponieważ wartość r zawsze jest większa niż 1, to chropowatość powierzchni zwiększa hydrofilowość zwilżanych powierzchni lub hydrofobowość powierzchni niezwilżalnych. Równanie Cassie-Baxtera opisuje kąt zwilżania kropli cieczy, która jest w kontakcie częściowo z powierzchnią ciałastałego, a częściowo z powietrzem w jej wgłębieniach [82]:

$$cos\theta_{CB} = \frac{f_1(\gamma_{SV}-\gamma_{SL})-f_2\gamma_{LV}}{\gamma_{LV}} = f_1cos\theta_Y + f_2 \qquad \textbf{(Równanie 4)}$$

gdzie: f_1 i f_2 to współczynniki przedstawiające ułamki powierzchni kontaktu kropli cieczy na granicy stało-ciecz i ciecz-powietrze.

Te dwa równania mają zastosowanie do powierzchni, których nierówności i/lub heterogeniczność są podobne w porównaniu z rozmiarem granicy faz ciecz/para [83]. Po wyznaczeniu kąta zwilżania możliwe jest obliczenie termodynamicznej pracy adhezji po wstawieniu równania (2) do równania (1) [75]:

$$W_A = \gamma_{LV}\,(1 + cos\text{q}) \qquad \textbf{(Równanie 5)}$$

Połączenie zwilżalności i pracy adhezji pozwala wyznaczyć pracę rozpływania W_S, która wynika z pracy adhezji W_A i pracy kohezji $W_C = 2\gamma_{LV}$:

$$W_S = W_A - W_C = \gamma_{LV}\,(cos\text{q} - 1) \qquad \textbf{(Równanie 6)}$$

Na podstawie tych zależności można wykazać różnice w adhezji na granicy faz ciecz/ciało pomiędzy różnymi cieczami lub podłożami różniącymi się polarnością [84]. Praca rozpływania W_S to wielkość termodynamiczna, która łączy zwilżalność z mechaniczną siłą adhezji i umożliwia porównanie wielkości adhezji stało-ciecz z różnymi cieczami [85]. W zależności od wartości kątów zwilżania wody na powierzchni ciała stałe klasyfikować jako hydrofilowe (θ < 90°), hydrofobowe (θ > 90°) lub superhydrofobowe (θ > 150°) [83, 86, 87].

Do wyznaczenia składowych i całkowitej swobodnej energii powierzchniowej ciała stałego wykorzystuje się różne teoretyczne koncepcje do opisu oddziaływań międzyfazowych oraz wstępujące kąty zwilżenia (dwóch cieczy: apolarnej i polarnej [88,89] lub zestawu trzech cieczy: jednej apolarnej i dwóch polarnych [90–92]. W jednym z podejść korzysta się z wstępującego (θ_a) i cofającego (θ_a) kąta zwilżania tylko jednej cieczy [93–95]. Wstępujący kąt zwilżania mierzy się po postawieniu kropli cieczy na powierzchni ciała stałego, natomiast cofający po zmniejszeniu objętości kropli. Prawie dla każdego układu stało/ciecz/gaz linia trójfazowego kontaktu cofa się, a kąt zwilżania cofający się w warunkach równowagowych jest mniejszy niż kąt zwilżania wstępujący. Cofający kąt zwilżania pokazuje siłę adhezji na granicy faz ciecz/ciało stałe [96–98]. Różnica między tymi dwoma kątami zwilżania nazywa się histerezą kąta zwilżania, a jej źródłem, są między innymi, chropowatość powierzchni, chemiczna heterogeniczność ciał stałych [96, 99] i/lub film cieczy poza cofającą się kroplą [93–95].

Chibowski [93–95] zaproponował ilościową interpretację histerezy kąta zwilżania (CAH), zakładając, że różnica między wstępującym a cofającym kątem zwilżania wynika z obecności filmu cieczy poza kroplą po zmniejszeniu jej objętości. W tym przypadku całkowita swobodna energia powierzchniowa ciała stałego (γ_S) może być wyznaczona z trzech mierzalnych parametrów: napięcia powierzchniowego cieczy sondującej (γ_{LV}) oraz θ_a i θ_r mierzonych na badanej powierzchni ciała stałego:

$$\gamma_S = \frac{\gamma_{LV}(1+cos\theta_a)^2}{2+cos\theta_r+cos\theta_a} \qquad \textbf{(Równanie 7)}$$

Rzeczywiste powierzchnie ciał stałych są zazwyczaj mniej lub bardziej chropowate, dlatego wartości swobodnych energii powierzchniowych obliczone z (równania 7) powinny być uważane za pozorne. Niemniej jednak, zmiany swobodnej energii powierzchniowej wynikające z jej obróbki przez malowanie powinny dostarczyć ciekawych informacji o przyczepności farby do powierzchni i jej usuwania.

Zwilżalność powierzchni zależy nie tylko od rodzaju i wielkości sił międzycząsteczkowych, ale także od jej chropowatości, która również wpływa na adhezję farby do powierzchni podłoża. To ma duże znaczenie przy usuwaniu niechcianych powłok graffiti, zwłaszcza przy zastosowaniu metody „brush on, wipe off". Podczas czyszczenia delikatnych powierzchni, chropowatość powłoki może istotnie wpływać na penetrację i wnikanie płynu (nanoemulsji) do usuwania graffiti w warstewkę farby. Zmiana zwilżalności powierzchni powłoki lakieru i podłoża znacznie poprawia efektywność usuwania farby bez potrzeby stosowania dużej siły mechanicznej podczas czyszczenia. Zwilżalność powierzchni zależy od wielu czynników, takich jak rodzaj surfaktantu użytego do stabilizacji emulsji, właściwości energetycznych powierzchni powłoki malarskiej i jej oddziaływań z podłożem [100]. Dlatego istotna jest znajomość struktury i topografii powłoki farby graffiti oraz jej zwilżanie przez rozpływanie zwilżania i wnikanie nanoemulsji w powłokę graffiti jest kluczowe dla opracowania i wyprodukowania odpowiedniego środka do usuwania graffiti i skutecznych metod ich usuwania.

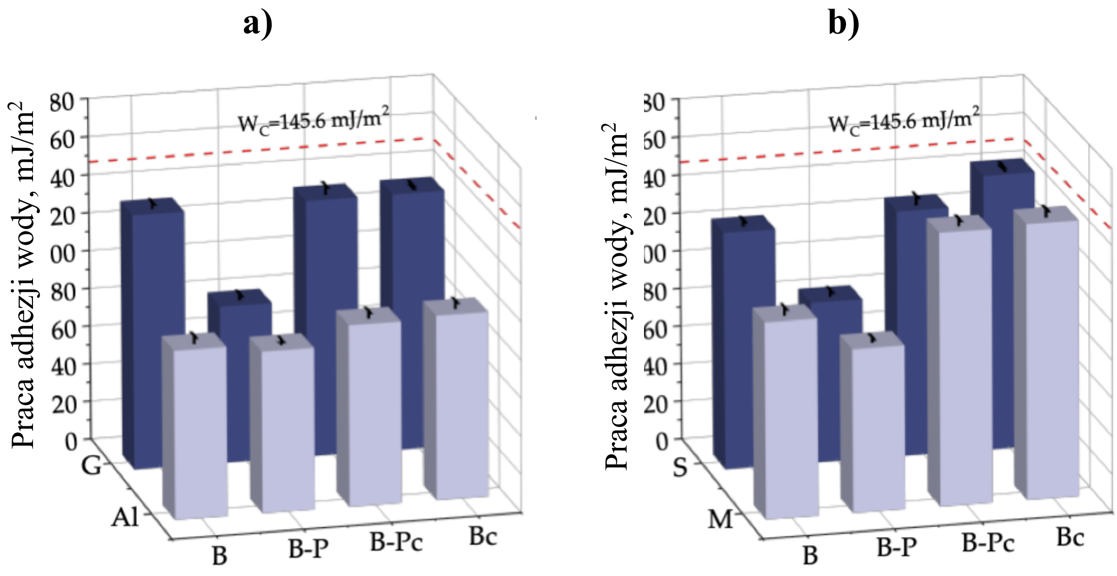
W celu określenia właściwości powierzchniowych różnych podłoży użytkowych (szkło, aluminium, marmur, kamień naturalny) pozyskanych z handlowych płytek dekoracyjnych oraz naniesionych na nie powłok wybranych czarnych farb akrylowych (czarna farba bez dodatków (farba nr. 1), farba z nitrocelulozą (farba nr. 2) i farba z bitumenem (farba nr. 3)) przeprowadzono szereg badań eksperymentalnych, oznaczeń i obliczeń. Badania rozpoczęto od pomiarów wstępujących i cofających kątów zwilżania wody metodą osadzonej kropli, co pozwoliło ocenić ich zwilżalność i charakter hydrofilowo-hydrofobowy badanych powierzchni. Kąt zwilżania jest bowiem wizualną miarą zwilżalności powierzchni. Następnie wykorzystując wstępujące kąty zwilżania wody obliczono termodynamiczną pracę adhezji W_A i pracę rozpływania W_S wody. Na podstawie tych parametrów można wnioskować, jakie są oddziaływania polarnej wody z powierzchnią oraz czy samoistnie rozpływa się ($W_S > 0$) czy też tworzy na niej krople ($W_S < 0$) [95,101-103]. W kolejnych etapie wykorzystując wartości θ_a i θ_r wody oraz jej napięcie powierzchniowe w temperaturze, w której przeprowadzano pomiary kątów zwilżania obliczono wartości całkowitej swobodnej energii powierzchniowej γ_S, wynikające oddziaływań z oddziaływań międzycząsteczkowych [104].

Z przeprowadzonych badań wynika, że właściwości powierzchniowe warstewek trzech farb akrylowych są podobne, o czym świadczą wartości θ_a wody zmieniające się w przedziale od 80,7±1,6 (farba nr. 1) do 85,6±0,9 (farba nr. 2). Takie wartości kątów zwilżania wody świadczą, że warstewki farby akrylowej są praktycznie niepolarne, o dominujących właściwościach hydrofobowych, tak jak większość polimerów, na których kąt zwilżania wody jest zwykle >80° [105]. Również wartości pracy adhezji zmieniały się w wąskim zakresie od 78,4 do 84,5 mJ/m^2, podobnie jak wartości W_S od -62,9 do -58,8 mJ/m^2. Wszystkie badane farby akrylowe wykazują stosukowo niską swobodną energią powierzchniową: od 35,7 do 39,0 mJ/m^2. Z badań Radelczuka [106] wynika, że swobodna energia powierzchniowa różnych emalii stosowanych do zabezpieczania materiałów konstrukcyjnych stosowanych w lotnictwie jest stosunkowo niska i zmienia się do 32,5 mJ/m^2 (emalia poliwinylowo-akrylowa) do 41,9 mJ/m^2 (emalia nitrocelulozowa). Dla przebadanych większości emalii ich swobodna energia powierzchniowa wynika głównie z oddziaływań niepolarnych, o czym świadczą wartości składowej Lifshitza-van der Waalsa oraz niewielkich oddziaływań elektrono-donorowych.

Płytki wykorzystane jako podłoża dla warstewek farby akrylowej bez i domieszkami znacząco różnią się właściwościami powierzchniowymi. Najniższe kąty zwilżania uzyskano na powierzchni hydrofilowego szkła (θ_a=32,5±3,3°), natomiast najwyższe na powierzchni aluminium (θ_a=77,5±2,6°), co jest zgodne z danymi literaturowymi [107, 108]. Na powierzchni płytek marmurowych wstępujący kąt zwilżania wynosi 43,9±6,3° jest nieco wyższy niż na powierzchni marmuru z Carrary (θ_a=31,4±1,3°) [109] czy płytkach marmurowych badanych przez Jańczuka i Białopiotrowicza [110]. Kamienie naturalne coraz częściej wykorzystuje się jako elementy dekoracyjne. Ze względu na budowę chemiczną, mimo wytrzymałości i odporności na uszkodzenia, są wrażliwe na wnikanie wody i innych zabrudzeń, dlatego ich praktyczne wykorzystanie jako elementy dekoracyjne wymaga zabezpieczenia powierzchni. Taka powierzchnia staje się bardziej hydrofobowa a kąt zwilżania wody na takiej powierzchni wynosi 65,1±4,1°. Dla badanych podłoży swobodna energia powierzchniowa jest bardziej zróżnicowana i zmienia się od 41,0±2,1 mJ/m^2 (aluminium) do 41,0±2,1 mJ/m^2 (szkło) podobnie jak praca adhezji wody i praca rozpływania (**Tabela 6**). W **Tabeli 6** zebrano wszystkie wyznaczone parametry, które charakteryzują oddziaływania wody z powierzchnią badanych farb akrylowych i podłoży.

Tabela 6. Kąty zwilżania wody, swobodna energia powierzchniowa, praca adhezji i rozpływania wody na powierzchni warstewek farby akrylowej i wybranych podłoży [**A3-A5**].

Rodzaj powierzchni	Oznaczenie	θ_a	θ_r	γ_S	W_A	W_S
		stopień	stopień	mJ/m^2	mJ/m^2	mJ/m^2
Farba bez dodatku	Farba nr. 1	80,7±1,6	68,9±3,3	39,0±1,4	84,5±2,0	-62,9±2,8
Farba z nitrocelulozą	Farba nr. 2	85,6±0,9	71,6±3,5	35,7±1,0	78,4±1,1	-62,3±18,0
Farba z bitumenem	Farba nr. 3	82,4±2,2	65,3±1,1	37,0±1,9	82,4±2,8	-58,8±17,1
Szkło	G	32,5±3,3	21,7±2,8	65,5±1,4	134,1±2,3	-11,5±2,4
Aluminium	Al	77,5±2,6	65,7±4,7	41,0±2,1	88,6±3,2	-20,6±2,8
Marmur	M	43,9±6,3	32,3±6,3	60,3±3,0	125,0±5,2	-42,2±4,7
Kamień	S	65,1±4,1	47,8±2,4	47,6±2,6	103,4±4,7	-57,0±5,3



Rysunek 10. Praca adhezji wody dla oryginalnej powierzchni (B), pokrytych farbą akrylową nr. 1 (B-P), po usunięciu farby (B-Pc) i oczyszczeniu oryginalnych powierzchni preparatem NE nr. 10 (Bc); a) – powierzchnie wyprodukowane z materiałów sztucznych (G – szkło, Al – aluminium), b) – powierzchnie z materiałów naturalnych (M – marmur, S – kamień) [**A3**].

Zmiany zwilżalności powierzchni i swobodnych energii powierzchniowych powierzchni oryginalnych i pokrytych farbą akrylową nr. 1 przed i po ich czyszczeniu techniką „nałóż, zetrzyj" można również dobrze zobrazować zmianami termodynamicznej pracy adhezji W_A,,która została obliczona na podstawie wstępujących kątów zwilżania wody i oparciu o równania Younga-Duprégo (równanie 5) (**Rysunek 10**) [**A3**]. Praca adhezji wody jest ważnym parametrem, ponieważ badane powierzchnie kontaktują się z cząsteczkami wody w nanoemulsji w/o służącej do usuwania powłoki graffiti i czyszczenia powierzchni. Jak widać (**Rysunek 10**), wszystkie wartości pracy adhezji wody W_A są mniejsze niż pracy kohezji wody ($W_c = 2\gamma_L = 145{,}6$ mJ/m^2. Woda najsilniej oddziałuje z porowatą powierzchnią kamienia po usunięciu farby akrylowej nr. 1 (S-B-Pc) i po oczyszczeniu wyjściowej powierzchni kamienia i marmuru nanodetergentem nr. 10 (S-Bc i M-Bc). Jak już wspomniano, naturalne kamienie przed ich użytkowaniem są zabezpieczane impregnatem. Czyszczenie takich powierzchni nanoemulsją w/o usuwa nie tylko warstewkę farby, ale również powłokę impregnatu. Takie powierzchnie są silnie hydrofilowe, o wysokich wartościach swobodnej energii powierzchniowej, większych niż wartości γ_S powierzchni kamienia i marmuru zabezpieczonych impregnatem (S-B i M-B). W związku z tym powierzchnie czyszczone nanoemulsją przed ich dalszym praktycznym użytkowaniem powinny być zabezpieczone specjalnymi impregnatami, by nie chłonęły wody i były mniej wrażliwe inne zanieczyszczenia.

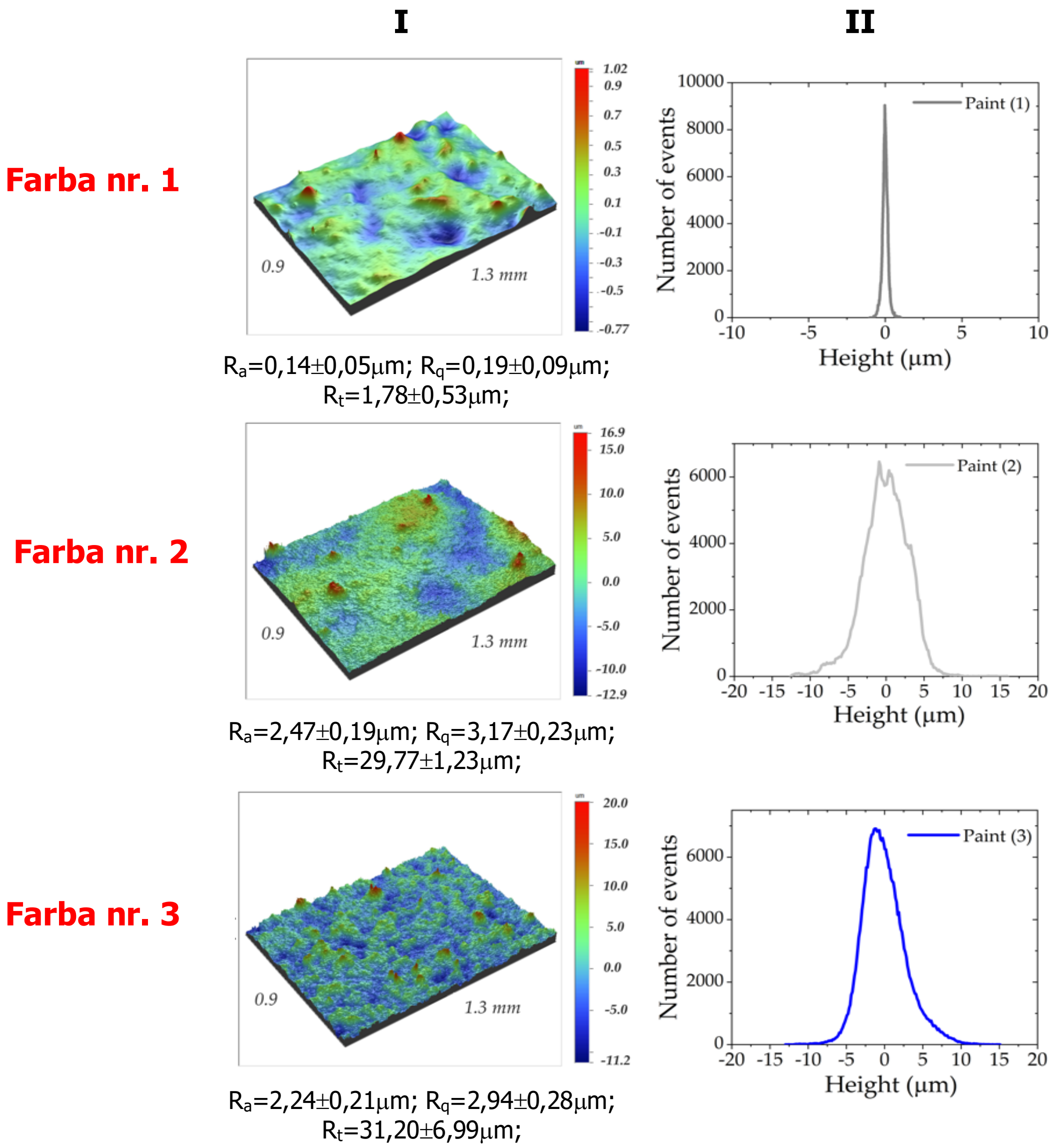
W przypadku płytek polarnego szkła (G-B, G-B-Pc i G-Bc) praca adhezji wody jest wysoka i wynosi 134,8±0,7 mJ/m^2. Oznacza to, że po usunięciu farby z gładkiej powierzchni szkła i po czyszczeniu szkła wyjściowego, właściwości powierzchniowe tego materiału nie ulegają zmianie. W przypadku aluminium praca adhezji nieznacznie wzrasta, z 88,6±3,2 mJ/m^2 (Al-B) do 95,2±2,7 mJ/m^2 (Al-B-Pc) i 96,8±3,3 mJ/m^2 (Al-Bc). Najniższe wartości pracy adhezji wody występują po pomalowaniu wszystkich wrażliwych powierzchni czarną farbą akrylową nr. 1. Dla wszystkich układów wartości W_A kształtowały się od 82,7±2,2 mJ/m^2 (G-B-P) do 86,2±2,3 mJ/m^2 (S-B-P) i mieściły się w przedziale dla emalii akrylowej (84,1 mJ/m^2) i PMMA (90,3 mJ/m^2). Z tego wynika, że badane warstwy powłok graffiti na wrażliwych powierzchniach są na tyle grube, że posiadają właściwości zbliżone do emalii akrylowej i PMMA. Na podstawie przeprowadzonych badań, można wnioskować, że przy usuwaniu czarnej farby akrylowej z różnych wrażliwych powierzchni przy użyciu nanoemulsji rodzaj podłoża nie powinien znacząco wpływać na ten proces, ponieważ połączenie warstwy farby z podłożem odbywa się głównie poprzez oddziaływania dyspersyjne [**A3**].

5.1.2. Topografia powierzchni badanych układów

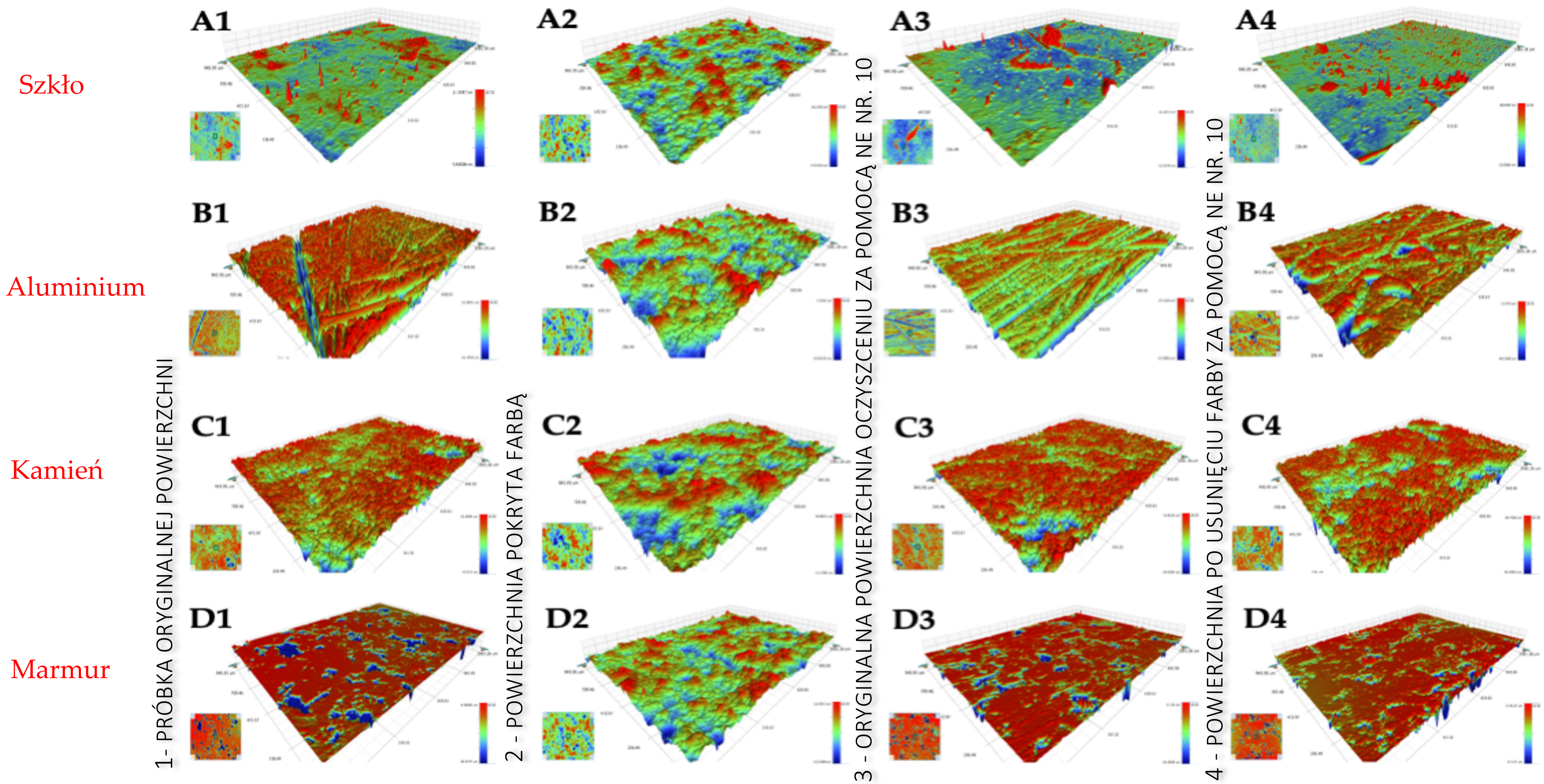
Przeprowadzono również ocenę parametrów związanych z chropowatością powierzchni podłoży i powłok farby akrylowej (**Rysunek 11**). Chropowatość powierzchni ma istotny wpływ na takie właściwości jak połysk, przyczepność i zwilżalność [111]. Badanie topografii powierzchni podłoży oraz farb graffiti stanowi kluczowy element analizy ich właściwości. Estetyka i tekstura powierzchni mogą bowiem wpływać na zwilżalność i adhezję warstewek farb graffiti. Na **Rysunku 12** zaprezentowano obrazy 3D powierzchni materiałów powszechnie używanych w przestrzeni publicznej, takich jak szkło (A), aluminium (B), kamień naturalny (C) oraz marmur (D), natomiast na **Rysunku 11** przykładowe obrazy powierzchni farby nr. 1 (I), farby nr. 2 (II) i farby nr. 3 (III). Biorąc pod uwagę zróżnicowanie powierzchni, w **Tabeli 7** zestawiono amplitudowe parametry chropowatości powierzchni dla wybranych materiałów i farb akrylowych: średnia chropowatość R_a, średnie odchylenie kwadratowe RMS R_q i odległość od najwyższego wzniesienia do najniższego wgłębienia R_t. [112].

Tabela 7. Amplitudowe parametry chropowatości powierzchni podłoży i powłok graffiti [**A3-A5**].

Rodzaj powierzchni	R_a	R_q	R_t
Szkło [nm]	0,37 ± 0,02	0,62 ± 0,07	28,9 ± 17,1
Aluminium [µm]	3,95 ± 0,39	5,01 ± 0,56	46,0 ± 4,1
Kamień [µm]	3,78 ± 1,40	5,08 ± 1,90	49,2 ± 9,7
Marmur [µm]	1,12 ± 0,20	1,86 ± 0,13	32,8 ± 12,8
Farba 1 [µm]	0,14 ± 0,05	0,19 ± 0,09	1,78 ± 0,53
Farba 2 [µm]	2,47 ± 0,19	3,17 ± 0,23	29,77 ± 1,23
Farba 3 [µm]	2,24 ± 0,21	2,94 ± 0,28	31,20 ± 6,99



Rysunek 11. Obrazy 3D powierzchni o wymiarach 0,94x1,3 mm^2 wraz z parametrami chropowatości (**I**) oraz rozkład nierówności na powierzchni (II) czarnej farby akrylowej (Farba nr. 1), farby akrylowej z nitrocelulozą (Farba nr. 2) i farby akrylowej z bitumenem (Farba nr. 3) na szklanym podłożu [A5].



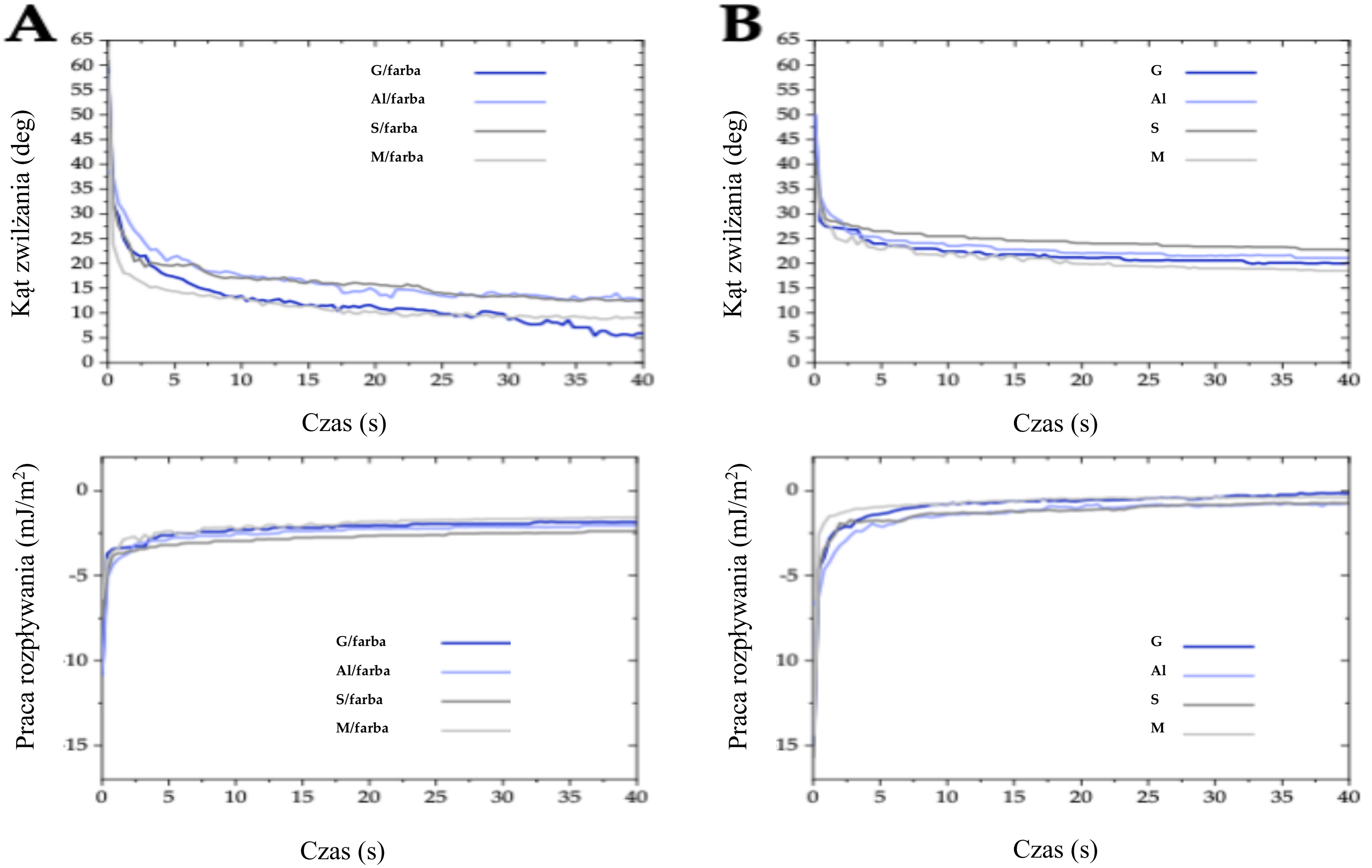
Rysunek 12. Obrazy 3D z profilometru optycznego powierzchni o wymiarach 0,94x1,3 mm² dla następujących materiałów: **A** – szkło (G); **B** – aluminium (Al); **C** – kamień (S); **D** – marmur (M). **1** –oryginalna powierzchnia; 2 – powierzchnia pokryta farbą; 3 – powierzchnia po usunięciu warstwy farby akrylowej bez dodatków za pomocą NE nr. 10; 4 – oryginalna powierzchnia po oczyszczeniu za pomocą NE nr. 10 [praca **A3**].

Żywice akrylowe, które powstają w wyniku polimeryzacji, są podstawowymi składnikami farb akrylowych [68]. Dzięki swoim właściwościom, farby akrylowe tworzą na podłożu estetyczną, gładką powierzchnię natychmiast po wyschnięciu, która nawet po długim czasie nie zmienia swojego koloru. Szybkość schnięcia, wytrzymałość krycia, elastyczność oraz odporność na wodę, światło i czynniki chemiczne to zalety tego typu farb. Badania wykazały [**A4**], że czarna farba (farba nr. 1), która nie zawiera dodatków takich jak nitroceluloza czy bitum, wykazuje wyjątkowo małą średnią szorstkość wynoszącą 0,14 μm. Oznacza to, że taka farba tworzy gładką powłokę na podłożach, co jest cechą charakterystyczną farb bez dodatków modyfikujących ich właściwości. Pozostałe dwie farby wykazują porównywalne właściwości: farba czarna zawierająca nitrocelulozę (farba nr. 2) wykazuje średnią chropowatość 2,47 μm, natomiast czarna farba z bitumenem (farba nr. 3) 2,24 μm. W warstwach tych farb obserwuje się występowanie zróżnicowanych porów, co potwierdzają wysokie wartości parametru R_t. Struktura porowata powłoki farby zależy od procesu jej wysychania na podłożu, gdy lotne rozpuszczalniki szybko odparowują, co inicjuje powstawanie porów.

5.1.3. Zwilżanie powierzchni przez nanoemulsje w/o detergentu nanotechnologicznego

Kolejne badania dotyczyły określenia rozpływania się nanoemulsji w/o po powierzchni badanych podłoży oraz warstewek farb akrylowych, co pozwoliło na ocenę zwilżalności i przyczepności ekologicznego zmywacza graffiti do niepożądanych warstw farby na powierzchniach. **Rysunek 13** ilustruje zmiany kąta zwilżania kropelek nanoemulsji w/o detergentu nanotechnologicznego w funkcji czasu od momentu ich naniesienia na powierzchnię czarnej farby akrylowej (farba nr. 1) na różnych wrażliwych na czyszczenie mechaniczne powierzchniach tj. szkła, aluminium, kamień naturalny czy marmur. W każdym badanym układzie [**A3**] podłoże/farba (**Rysunek 13A**) kąty zwilżania nanoemulsji w/o gwałtownie malały w ciągu pierwszych 5 sekund, najbardziej na powierzchni marmur/farba 1 (z 58,3° do 14,4°), a najmniej na powierzchni aluminium/farba nr. 1 (z 38,9° do 21,2°). W ciągu następnych 35 sekund obniżenie kątów zwilżania kropelek nanoemulsji przebiegało znacznie wolniej, a zmiany były podobne na powierzchni aluminium/farba nr. 1 i kamień/farba nr. 1 oraz marmur/farba nr. 1 i szkło/farba nr. 1. Analogiczne pomiary kątów zwilżania kropelek nanoemulsji w/o przeprowadzono na wszystkich badanych powierzchniach niepokrytych farbą nr. 1

(**Rysunek 13B**). Jak widać, niezależnie od rodzaju i natury podłoża, różnic w topografii powierzchni (chropowatość powierzchni) i swobodnej energii powierzchniowej badanych płytek zmiany dynamicznych kątów zwilżania nanoemulsji w/o w funkcji czasu są podobne. W ciągu pierwszych sekund kąty zwilżania zmniejszają się o około 50%, a następnie w ciągu kolejnych 35 sekund zmieniają się nieznacznie w przedziale 5°. Tak więc już w ciągu 5 sekund kąty zwilżania kropli nanoemulsji w/o na warstwach czarnej farby akrylowej spadły poniżej wartości kątów zwilżania na oryginalnych powierzchniach niepokrytych farbą. Na podstawie dynamicznych kątów zwilżania nanoemulsji w/o i jej napięcia powierzchniowego obliczono pracę rozpływania W_S (**Rysunek 13**). W ciągu pierwszych kilku sekund praca rozpływania zmywacza graffiti na wszystkich testowanych powierzchniach, zarówno niepomalowanych, jak i pokrytych czarną farbą, jest mniejsza niż –5,0 mJ/m^2. Niemniej jednak, wartości W_S nanoemulsji w/o na wszystkich niepomalowanych powierzchniach o właściwościach hydrofilowych bardzo szybko zbliżają się do zera, podczas gdy na bardziej hydrofobowych warstwach farby akrylowej osiągają wartości około –2,5 mJ/m^2 w ciągu 5 sekund. Dowodzi to doskonałych właściwości zwilżających nanoemulsji w/o.



Rysunek 13. Dynamiczne zmiany kąta zwilżania oraz pracy rozpływania nanoemulsji w/o (która) w funkcji czasu kontaktu z powierzchnią warstewek czarnej farby akrylowej nr. 1 na szkle (G), aluminium (Al), kamieniu (S) i marmurze (M) (rys. A) oraz z powierzchnią oryginalnych próbek (rys. B) [**A3**].

5.2. Technologiczne aspekty metody czyszczenia „Brush on, Wipe off" (nałóż i zetrzyj)

5.2.1. Problemy czyszczenia powierzchni z farb graffiti

Graffiti, choć często uważane za formę sztuki ulicznej, może stanowić problem, zwłaszcza gdy jest niechciane. Istnieje wiele metod usuwania graffiti, które różnią się w zależności od rodzaju powierzchni i rodzaju farby użytej do stworzenia graffiti. Proces usuwania powłoki graffiti jest skomplikowany i wymaga uwzględnienia wielu zmiennych, takich jak rodzaj podłoża (skład chemiczny, tekstura, porowatość, twardość itp.), stopień starzenia zarówno podłoża, jak i farby oraz czas pomiędzy nałożeniem farby a jej usunięciem [63,113]. Bezpieczne czyszczenie ma na celu usunięcie wszelkich niepożądanych i szkodliwych warstw graffiti z wrażliwej powierzchni, biorąc pod uwagę zarówno wpływ na środowisko, jak i działalność antropogeniczną [67,114].

Przy wyborze metody czyszczenia należy wziąć pod uwagę, że nie wszystkie materiały budowlane zachowują się podobnie w obecności różnych metod i środków czyszczących. Ponadto konieczne jest rozróżnienie między materiałami naturalnymi i sztucznymi, ponieważ większość materiałów wyglądających na naturalne to w rzeczywistości lany kamień, beton lub tworzywo sztuczne. Co więcej, czyszczenie graffiti z powierzchni nie powinno stwarzać ryzyka powstania tak zwanych „plam czystości", podczas gdy większość technik usuwania graffiti stanowi istotne zagrożenie dla integralności powierzchni [66,115]. Stosowanie mikro- i hydropiaskowania, a także szlifierki, tarcze szlifierskie, skalpele i pisaki grawerskie powodują mechaniczne usunięcie wszystkich niepożądanych warstw, a w wielu przypadkach także części podłoża [116]. Ponadto w procesie czyszczenia następuje otwarcie porów, które powoduje spowodowane użyciem gorącej wody pod wysokim ciśnieniem lub rozpuszczalników petrochemicznych mogą znacząco oddziaływać na powierzchnię, umożliwiając ich wniknięcie. Inne podejścia, takie jak procedury oparte na laserze, są kosztownymi i złożonymi technologiami czyszczenia, ale mają one również wady, ponieważ mogą w zauważalny sposób modyfikować barwę podłoża (np. powodując żółknięcie), usuwać część ziaren i tworzyć puste przestrzenie oraz przekształcać lub topić powierzchnie [114].

5.2.2. Technologia czyszczenia powierzchni typu „brush on, wipe off”

Opracowana przeze mnie pionierska technologia metody czyszczenia typu “brush on, wipe off” opiera się na ekologicznych nanotechnologicznych koloidach tj. nanoemulsji w/o o multiwłaściwościach usuwania powłok graffiti z nowoczesnych powierzchni wrażliwych na czyszczenie mechaniczne. Nowoczesne materiały konstrukcyjne charakteryzują się obecnie wysokimi walorami estetycznymi i praktycznymi. Obecnie wykorzystywane materiały to nowoczesne wysoko sfunkcjonalizowane kompozyty. Powszechnie stało się także użycie wysoko błyszczących granitów, marmurów oraz różnego rodzaju gresów szkliwionych, technicznie polerowanych. Często spotykane są powierzchnie ocynkowane czy chromowane, które mają nadać obiektom wysokie walory estetyczne. Zasadniczym problemem w technologii czyszczenia tych materiałów jest zachowanie ich odpowiednich właściwości użytkowych przy jednoczesnym braku utraty funkcjonalności. Wiele powszechnie stosowanych zmywaczy do graffiti nie zmieniło składu preparatu, co dziś stanowi istotne zagrożenie dla integralności czyszczonych powierzchni, co uwidacznia się zmianą koloru podłoża, usunięciem części cząstek mineralnych czy nawet utworzeniem na powierzchni szczelin, porów które mogą zmienić właściwości powierzchniowe materiałów

Organiczne rozpuszczalniki, takie jak dichlorek metylenu i aceton, a także alkaliczne środki do usuwania substancji żrących, są tradycyjnie stosowane do różnych powierzchni [64, 117, 118]. Mieszaniny organicznych rozpuszczalników na bazie alkoholi (etanol, propyl, izopropyl, butyl, izobutyl, izoamyl, cykloheksanol itp.), estrów (octan butylu, octan etylu itp.), ketonów (aceton, keton metylowo-etylowy itp.) oraz węglowodory aromatyczne (toluen, ksylen itp.) zmieszane w różnych proporcjach, wykazują szerokie działanie w czyszczeniu graffiti poprzez zmywanie brudu i/lub przylegających osadów [119]. Jednakże, Weaver i współpracownicy [120] zauważyli, że niektóre chemiczne rozpuszczalniki mogą trwale odbarwić lub zabrudzić powierzchnię budynku, a ponadto pozostałości farby mogą stać się trudniejsze do usunięcia. W rzeczywistości, powszechnie stosowanymi rozpuszczalnikami są głównie lotne związki organiczne, które są szkodliwe zarówno dla zdrowia człowieka, jak i środowiska [121]. Długotrwałe narażenie na te substancje może prowadzić do uszkodzenia wątroby, nerek i centralnego układu nerwowego [122]. Ze względu na przepisy dotyczące ochrony środowiska i bezpieczeństwa (rozporządzenie REACH/CLP nr. 878/2020) oraz Zielonej Chemii i zrównoważonego rozwoju, znalezienie rozpuszczalników alternatywnych do ropopochodnych stało się poważnym wyzwaniem dla chemików [123]. W przypadku produktów przeznaczonych do utrzymania czystości obiektów i/lub budynków użyteczności publicznej, komercyjnej czy prywatnej, widoczna jest transformacja w kierunku stosowania produktów ekologicznych, których skuteczność działania w stosunku do tradycyjnych środków jest co najmniej taka sama lub lepsza, ale przy zachowaniu zwiększenia bezpieczeństwa użytkowania, zmniejszenie uciążliwości oddziaływania na środowisko.

Opracowana przeze mnie technologia czyszczenia powierzchni typu „brush on, wipe off" polega zastosowaniu następującego metodologii:

1. Dobór odpowiedniego ekologicznego zmywacza graffiti opartego na bazie specjalistycznego nanodetergentu będącego nanoemulsją w/o, stabilizowanej ekologicznymi, przyjaznymi dla środowiska surfaktantami otrzymywanych na bazie odnawialnych surowcach, który nie uszkadza oryginalnego podłoża zanieczyszczonego graffiti.
2. Nałożenie środka na graffiti za pomocą pędzla, gąbki lub równomierne rozprowadzenie przez natryśniecie jego przy pomocy atomizera tak, aby starać się pokryć cały, zanieczyszczony obszar.
3. Pozostawienie nanodetergentu, na co najmniej 10–15 minut, aby zmywacz graffiti odpowiednio rozprowadził się na powierzchni powłoki farby i zdołał spenetrować warstwę tej powłoki do oryginalnego podłoża.
4. Usunięcie nanodetergentu za pomocą ściereczki wykonanej z mikrofibry lub gąbki z poliuretanu, usuwając jednocześnie z powierzchni graffiti wraz z nanoemulsją w/o.
5. W przypadku, gdy powłoka graffiti ma grubość kilku warstw, konieczne będzie powtórzenie czynności w razie potrzeby, aż do całkowitego usunięcia graffiti.
6. Na zakończenie procesu czyszczenia, oczyszczenie powierzchni z resztek nanodetergentu i/lub farby za pomocą wody demineralizowanej lub neutralnego roztworu roboczego detergentu dedykowanego do mycia danej powierzchni.

Głównymi zaletami tej technologii jest szybkość i łatwość aplikacji, ponieważ nie wymaga ona użycia wody ani urządzeń mechanicznych. Dodatkowo cechuje ją niezwykła efektywność i skuteczność usuwania różnego rodzaju farb graffiti, markerów, pisaków i innych rodzajów zanieczyszczeń oraz bezpieczeństwo dla oryginalnego podłoża, które nie ulega uszkodzeniu, przebarwieniu lub odbarwieniu w przeciwieństwie do tradycyjnych zmywaczy graffiti.

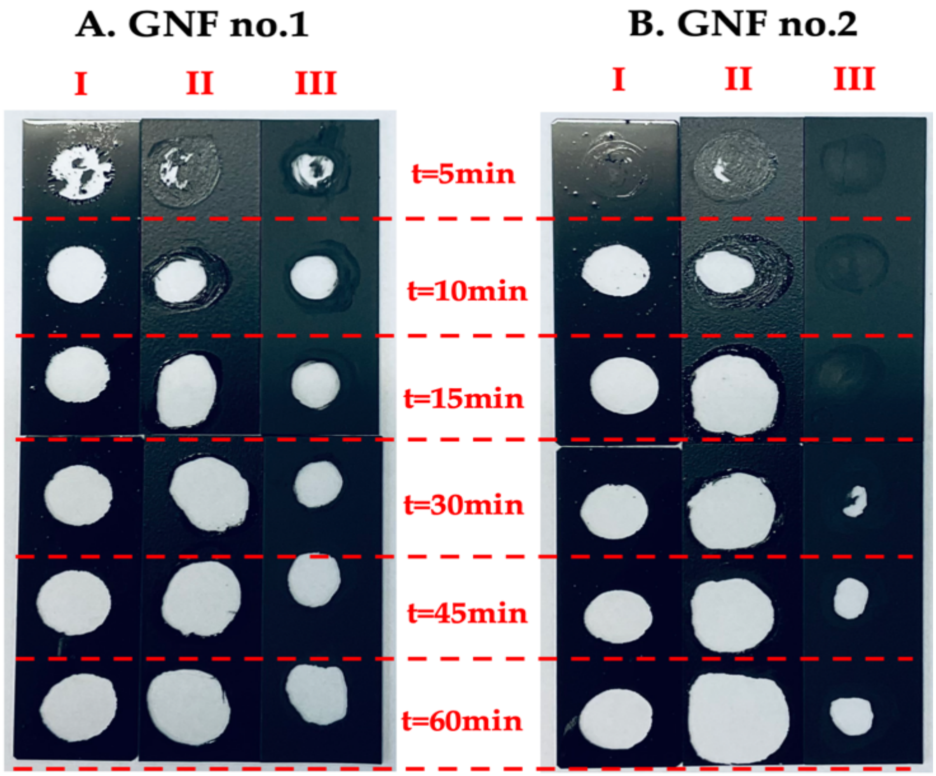
W codziennych warunkach powłoki graffiti ulegają procesowi starzenia, co skutkuje ciągłą zmianą ich właściwości powierzchniowych, takich jak hydrofilowość, hydrofobowość lub obie te cechy równocześnie [124-126]. Wytrzymałość powłok graffiti determinuje łatwość ich usunięcia, co zależy od oddziaływania rozpuszczalników i surfaktantów z powłokami polimerowymi [51, 72]. Zwilżalność powierzchni zależy również od jej chropowatości. Jest to istotny czynnik, który należy wziąć pod uwagę podczas usuwania powłok graffiti z różnych powierzchni, szczególnie przy zastosowaniu technologii „brush on, wipe off".

5.2.3. Ocena skuteczności nanodetergentu w warunkach laboratoryjnych

W celu określenia efektywności poszczególnych nanodetergentów przeprowadzono badania mające na celu określenie czasu, który jest niezbędny, by nanoemulsja w/o skutecznie usunęła powłokę malarską z podłoża [127]. Celem tych badań było ocena skuteczności działania najlepszych wybranych nanodetergentów stabilizowanych alkilopoliglukozydami (GNF nr. 1) lub surfaktantami aminokwasowymi (GNF nr. 1) [**A5**]. Na **Rysunku 14** przedstawiono wyniki doboru czasu niezbędnego do skutecznego usuwania czarnych farb akrylowych ze szkła. Podczas testowania przyjaznych dla środowiska płynów nanostrukturalnych potwierdzono, że czas kontaktu krótszy niż 5 minut nie usuwa skutecznie powłoki graffiti z modelowej powierzchni szklanej. Jednak~~że~~ już po dziesięciu minutach można zauważyć widoczną poprawę skuteczności usuwania różnego rodzaju farb. Po upływie tego czasu nanodetergent (NE no. 15) zawierający glukozyd kaprylowy/kaprylowy (GNF nr. 1) był w stanie skutecznie przeniknąć każdą warstwę powłoki graffiti i ją usunąć, podczas gdy nanoemulsja w/o (NE nr. 10) stabilizowana kokoiloglicynianem sodu (GNF nr. 2) potrzebowała znacznie dłuższego czasu, aby skutecznie usunąć farbę modyfikowaną bitumenem. Zauważono, że zwiększenie czasu kontaktu poszczególnych nanodetergentów zwiększało powierzchnię usuniętej powłoki graffiti. Świadczy to o dużej zdolności penetracji tych środków do usuwania graffiti.

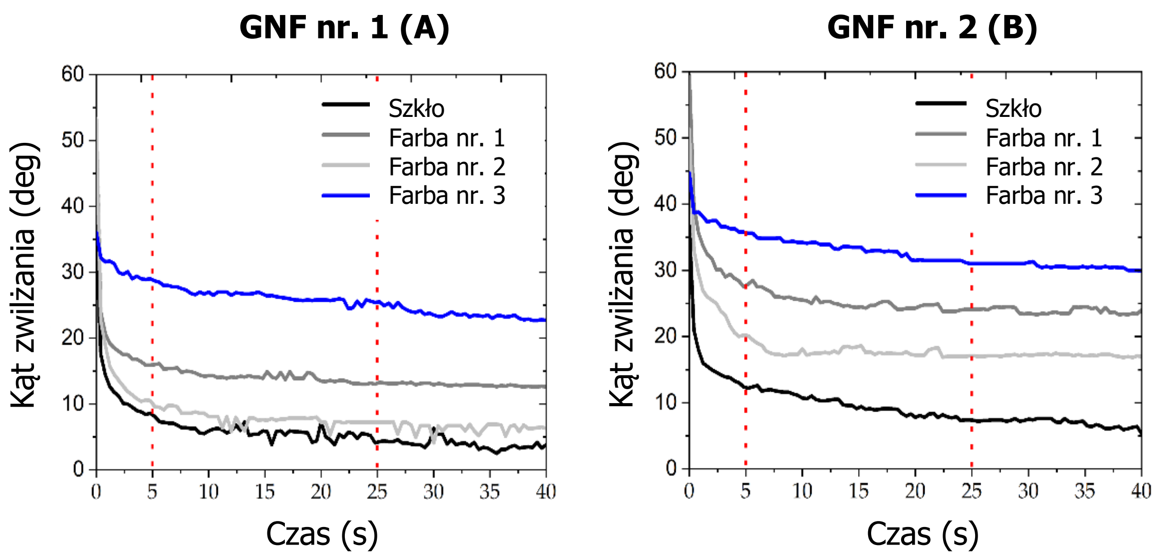
Właściwości farby w istotny sposób wpływają na proces jej usuwania. Kinetyka zwilżania wynikająca z pracy rozpływania wykazuje znaczące różnice pomiędzy opracowanymi formulacjami oraz umożliwia dostrzeżenie różnic pomiędzy badanymi farbami. Mechanizm mycia można zatem podzielić na następujące etapy [**A3, A5**]:

1. aplikacja i rozpływanie nanoemulsji w/o po powierzchni farby;
2. penetracja formulacji w głąb struktury powłoki;
3. odrywanie powłoki od pierwotnego podłoża.



Rysunek 14. Skuteczność usuwania powłok graffiti utworzonych przez farbą nr. 1 (I), farbą nr. 2 (II) i farbą nr. 3 (III) z wykorzystaniem zielonych płynów nanostrukturalnych GNF nr. 1 (A) i GNF nr. 2 (B) [**A5**]

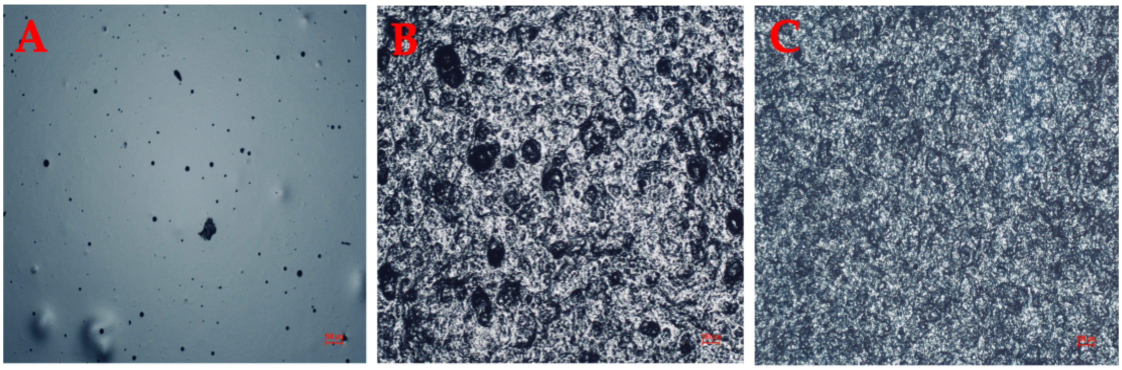
Rysunek 15 ilustruje zmiany kątów zwilżania w funkcji czasu od chwili, gdy kropelki płynu zielonych detergentów nanostrukturalnych, GNF nr. 1 i GNF nr. 2, nałożonych na poszczególne rodzaje czarnej farby [**A5**]. We wszystkich układach farb powierzchniowych kąt zwilżania nanodetergentów gwałtownie spadł w ciągu pierwszych kilku sekund.



Rysunek 15. Dynamiczne zmiany kątów zwilżania nanodetergentów na powierzchni szkła i farb czarnych nr. **1** (bez modyfikatora), **2** (z nitrocelulozą) i **3** (z bitumenem) [**A5**].

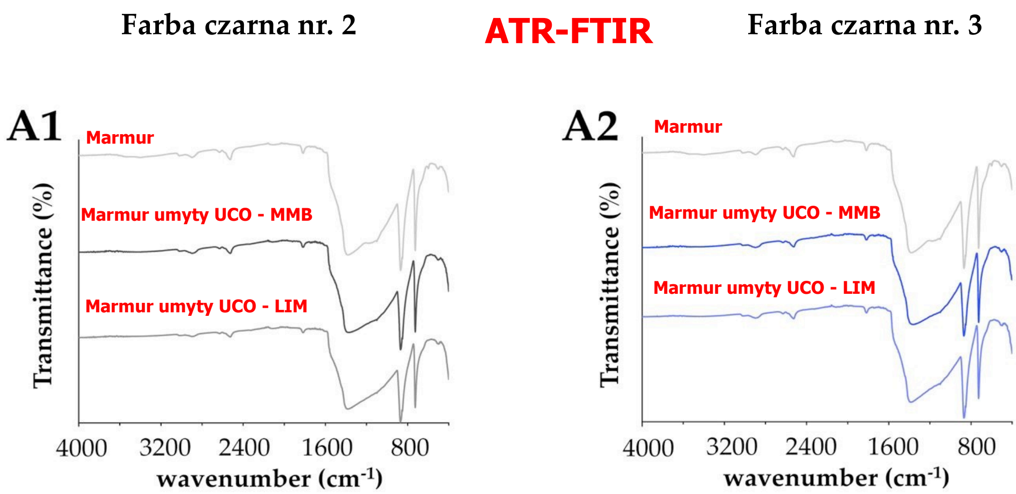
Zaaplikowanie [**A5**] na powierzchnię farb akrylowych na szkle nanodetergentu GNF nr. 1 spowodowało następujące dynamiczne zmiany kątów zwilżania (w t=5 s): z 36,8° do 8,1° na powierzchni szkła; z 53,0° do 16,0° na powierzchni farby nr. 1; z 53,3° do 9,6° na powierzchni farby nr. 2; i z 36,1° do 28,7° na powierzchni farby nr. 3. Dla preparatu GNF nr. 2 zaobserwowano następujące dynamiczne zmiany kątów zwilżania (w t=5 s): z 36,7° do 12,2° na powierzchni szkła; z 59,5° do 27,9° na powierzchni farby nr. 1; z 51,3° do 20,1° na powierzchni farby nr. 2; i z 44,7° do 35,6° na powierzchni farby nr. 3. W przypadku GNF nr. 1 w ciągu 25 s od naniesienia kropli na powierzchnię zmierzono następujące kąty zwilżania na szkle = 7,3°, na powłoce farby nr. 1 = 13,5°, farby nr. 2 = 7,2°, a farby nr. 3 = 25,8°, natomiast dla GNF nr. 2, odpowiednio: szkło = 7,8°, farba nr. 1 = 24,3°, farba nr. 2 = 17,2°, a farba nr. 3 = 31,5°. Z przeprowadzonych badań wynika, że krople zielonego płynu nanostrukturalnego GNF nr. 1 lub GNF nr. 2 łatwo rozpływają się po powierzchniach wszystkich badanych powłok graffiti. Oddziaływanie nanodetergentów z poszczególnymi farbami graffiti dostarczyła szczegółowych informacji na temat ich zdolności penetracyjnych, które decydują o żywotności i skuteczności usuwania niepożądanych powłok z różnych powierzchni [128].

W ramach oceny wydajności nanodetergentów dedykowanych do stosowania w technologii czyszczenia typu "brush on, wipe off" sprawdzono wpływ zastosowania różnych układów rozpuszczalnikowych: UCO-EL [**A2, A3, A5**]; UCO-LIM [**A4**]; UCO-MMB [**A4**]. Badania skuteczności usuwania uporczywych powłok graffiti wykazały istotne różnice w szybkości ich usuwania przez opracowane nanodetergenty. Układ rozpuszczalników UCO-MMB może usuwać farby zawierające nitrocelulozę równie szybko jak układ UCO-LIM czy UCO-EL, natomiast w przypadku farb zawierających bitum, układ UCO-MMB był czterokrotnie wolniejszy, ale mógł całkowicie usunąć tego typu farbę. Wyniki badań wykazały, że o skuteczności nanotechnologicznego preparatu do usuwania farb graffiti decydują dwa czynniki: układ biorozpuszczalników stabilizowany odpowiednim surfaktantem oraz składniki modyfikujące właściwości farby akrylowej, a woda zachowuje się głównie jako medium transportowe dla surfaktantów, które wnikają bezpośrednio w porowatą strukturę farby graffiti na powierzchni podłoża (**Rysunek 16**). Krople nanoemulsji oddziałują bezpośrednio z porowatymi kanałami warstwy farby, co inicjuje proces rozpuszczania i poszerzania wspomnianych kanałów. Dzięki temu nanokropelki przedostają się do powierzchni styku farba/podłoże, co umożliwia oddzielenie pozostałości farby [**A3**].



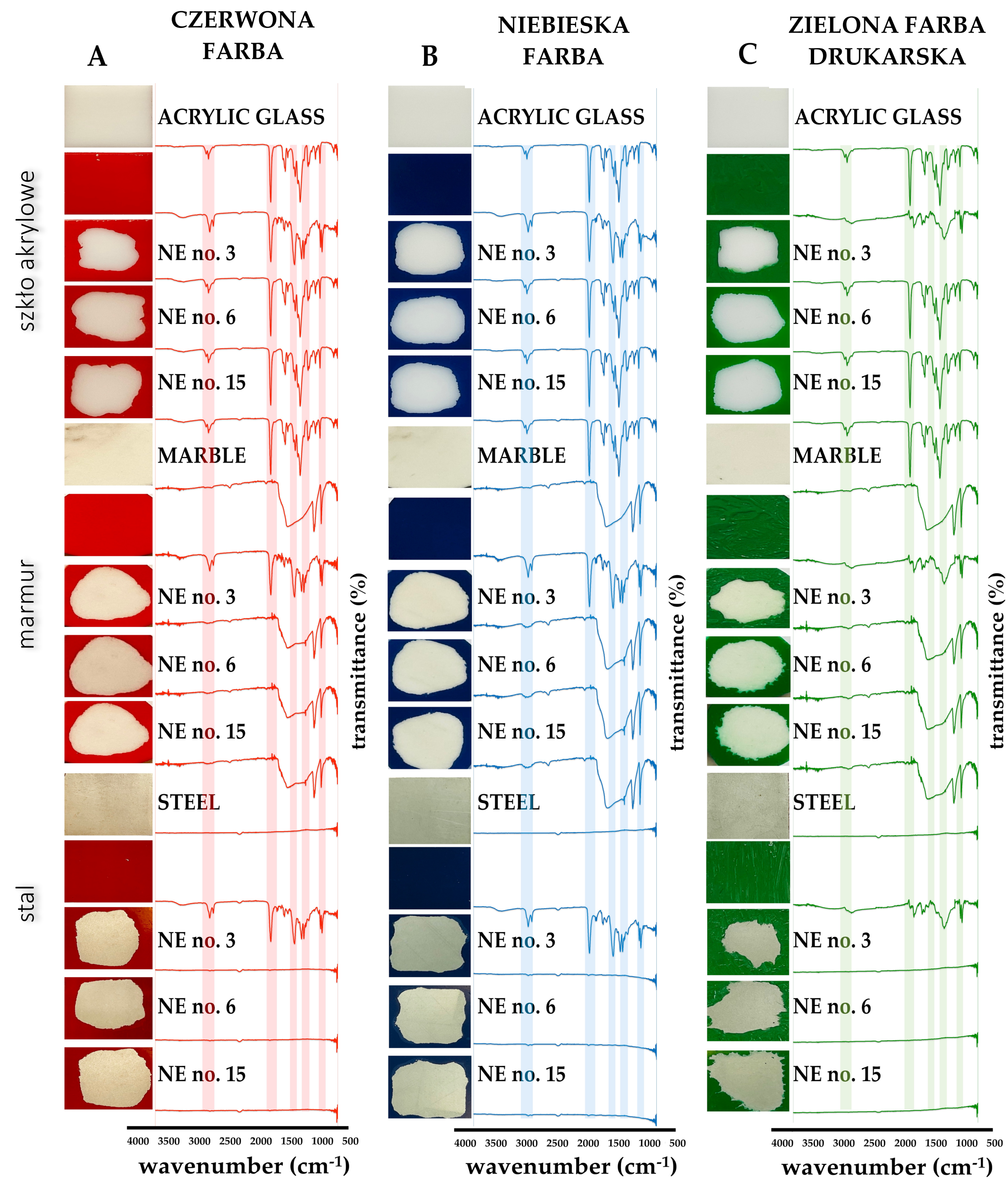
Rysunek 16. Obraz powierzchni czarnych powłok farby graffiti na szkle przy 100-krotnym powiększeniu (**A**) bez dodatku modyfikatora; (**B**) z nitrocelulozą; (**C**) z bitumenem.

Do dalszej charakterystyki skuteczności działania opracowanych nanodetergentów wykorzystano także obrazowanie o wysokiej rozdzielczości i pomiary ATR FT-IR. Wyniki analizy skuteczności usuwania powłok graffiti przy użyciu farby nr. 2 i farby nr. 3 uzyskane za pomocą pomiarów ATR FT-IR [**A4**] przedstawiono na **Rysunku 17**. Na **Rysunku 18** przedstawiono wyniki analizy farby czerwonej, niebieskiej i zielonej farby drukarskiej [**A2**]. Na podstawie widm FT-IR, widać, że profile odbicia powierzchni odniesienia i obszaru oczyszczonego z graffiti były porównywalne. Chociaż nie zaobserwowano widm farb czarnych, czerwonych, niebieskich i zielonych to rozdzielczość/czułość analitycznego sprzętu pokazała, że pozostałości farb albo nie istniały, albo były niemożliwe do wykrycia. Załączone obrazy na **Rysunku 19** przy powiększeniu 100× pokazują, że czarne farby nr. 2 i nr. 3 zostały praktycznie usunięte z całego obszaru poddanego działaniu nanodetergentu do usuwania graffiti. Z drugiej strony, w wyniku dużej chropowatości powierzchni marmuru, w porach marmuru o największych zagłębieniach (poniżej 8 µm) stwierdzono drobne cząsteczki cząstki pozostałej czarnej farby (obszary farby zaznaczono na czerwono) [**A4**].

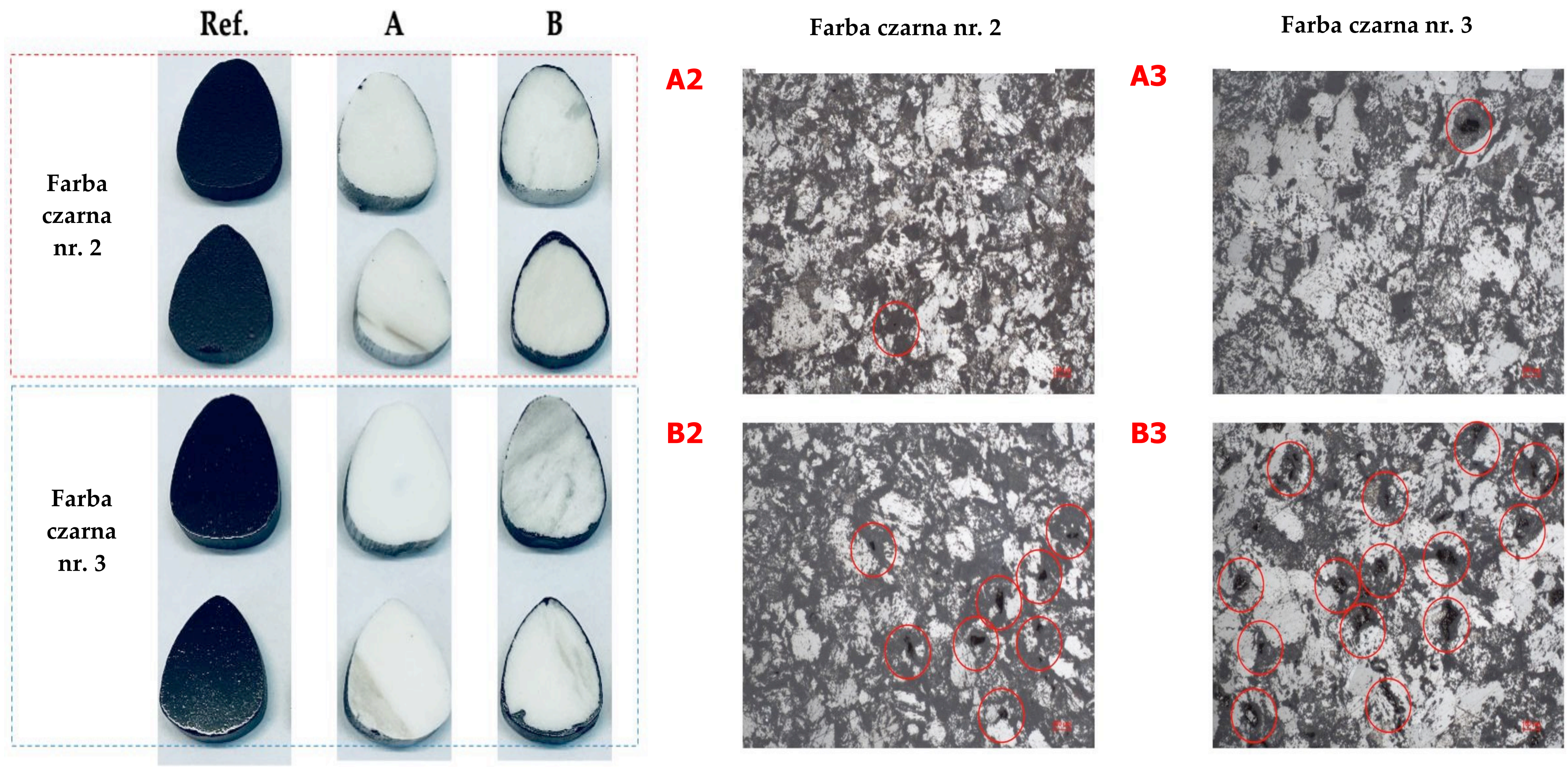


Rysunek 17. Wyniki testów laboratoryjnego selektywnego usuwania warstwy wybranych czarnych farb przy użyciu NE nos. 3 i NE nos. 6 z powierzchni marmuru wykonane za pomocą analizy spektralnej ATR FT-IR [**A4**].

Podsumowując, laboratoryjną ocenę skuteczności procesu usuwania farb można wykonać różnymi sposobami: wizualnie, optycznie lub chemicznie. Efektywność oceny skuteczności zależy od dokładności pomiaru zastosowanej techniki. Właściwości powierzchni tj. porowatość czy chropowatość mogą wpływać na pozostanie niewielkich ilości farby w porach, co można potwierdzić tylko pod dużym powiększeniem. Wydawać by się mogło, że badanie ATR FT-IR jest dosyć dobrą metodą do takiej oceny, ale nie sprawdza się ona w momencie, gdy powierzchnia jest porowata i widoczne są tylko oddziaływania z podłożem.



Rysunek 18. Wyniki selektywnego usuwania powłok w laboratorium: (A) **czerwona farba;** (B) **niebieska farba; (C) zielona farba drukarska**, na: **szkle akrylowym (PMMA), marmurze i stali** po zastosowaniu w procedury czyszczenia, tj. NE no. 3, NE no. 6 i NE no. 15, powierzchnie zostały zanalizowane za pomocą ATR FT-IR. Zakresy na widmach są zacienione kolorem charakterystycznym dla pasma farb i powierzchni [**A2**]



Rysunek 19. Wyniki selektywnych testów usuwania warstwy farby w laboratorium: (A2, A3) za pomocą NE nos. 6; (B2, B3) za pomocą NE nos. 3 [**A4**]

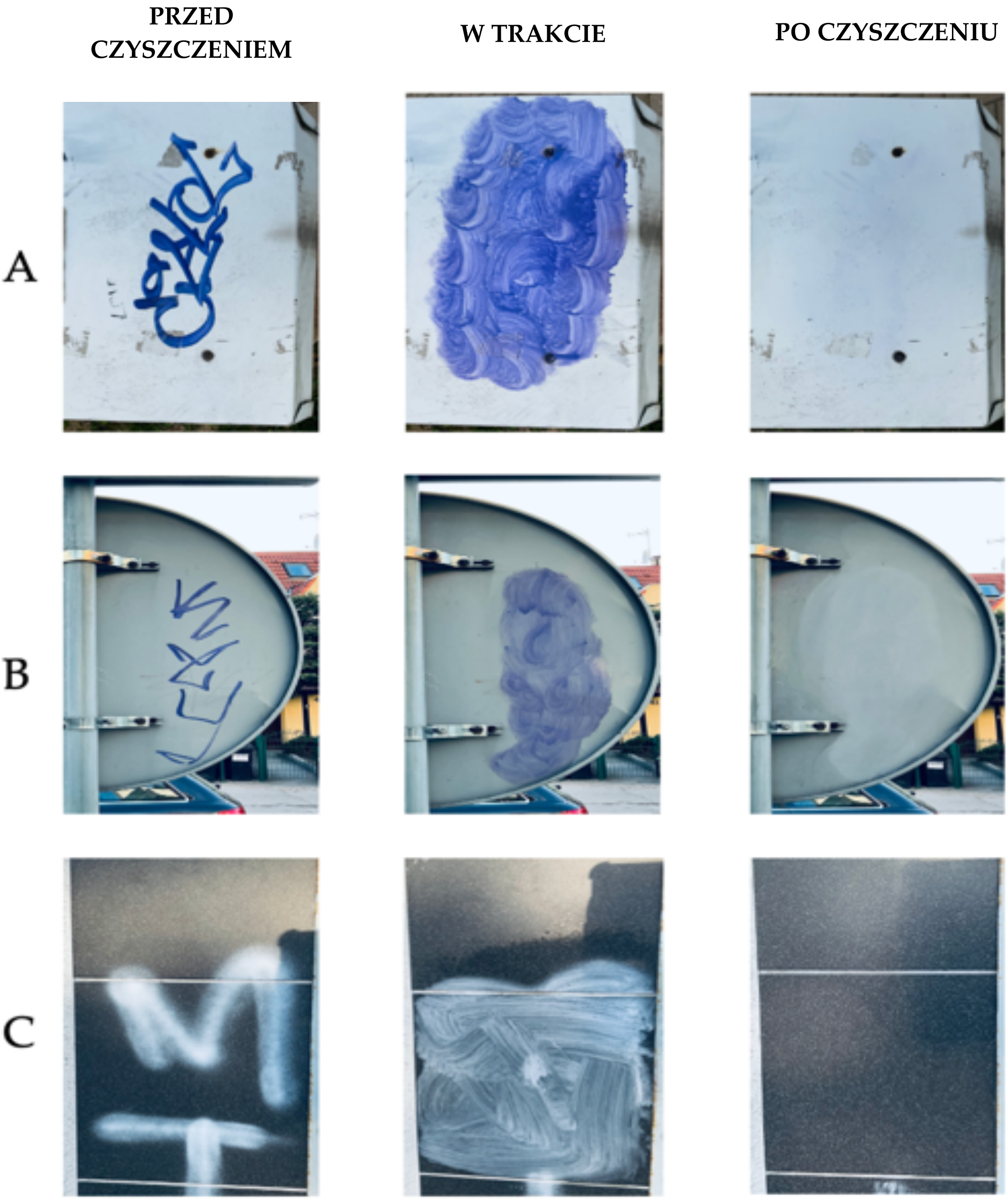
5.2.4. Ocena skuteczności nanodetergentu w warunkach terenowych

Ocenę skuteczności technologii czyszczenia „brush on, wipe off" usuwania różnych powłok graffiti z różnych powierzchni: stal nierdzewna, szyby okienne, podłogi betonowe, podłogi zabezpieczone farbą, aluminium, płytki ceramiczne i znaki drogowe [**A3, A5**] przeprowadzono według procedury: aplikacja nanodetergentu na badaną powierzchnię za pomocą pojedynczego rozpylenia 10 ml nanodetergentu z odległości 100 mm. Nałożono spray na pomalowaną powierzchnię, po 10 minutach, użyto ściereczki z mikrofibry o wymiarach 200×300 mm i grubości 3 mm. Po usunięciu graffiti powierzchnie płaskie poddano procesowi mycia wodą demineralizowaną. Na **Rysunku 20** i **Rysunku 21,** pokazano przykładowe graffiti do oceny skuteczności nanodetergentów „brush on, wipe off" wraz z procesem stopniowego czyszczenia i usuwanie powłok graffiti. Należy zwrócić uwagę na złożoność procesu usuwania powłok graffiti, która jest konsekwencją dużej liczby zmiennych, takich jak m.in. wiek farby, warunki atmosferyczne, skład chemiczny, szorstkość i porowatość podłoża [63]. Co więcej, pomimo wielu wyżej wymienionych zmiennych, które znacząco wpływają na proces czyszczenia, opracowana nanoemulsja w/o stabilizowana APG C_8-C_{10} była w stanie szybko i selektywnie usunąć stare powłoki graffiti, nie wpływając jednocześnie na leżące pod spodem warstwy farby ani bazowe podłoża.

Podsumowując, ważne jest, aby już teraz projektować nanodetergenty w myśl idei zrównoważonego rozwoju, uwzględniając w szczególności aspekty ekologiczne na każdym etapie życia produktu jak i konieczną transformację gospodarki 4.0. Istotna jest nie tylko minimalizacja zużycia surowców/zasobów materiałów wykorzystywanych do produkcji, ale także skupienie uwagi na ilości wytwarzanych odpadów, które muszą być w odpowiedni sposób zagospodarowane zgodnie z hierarchią sposobu postępowania z odpadami m.in.: zapobieganiu powstaniu odpadów, przygotowanie do ponownego użycia, recykling, inne sposoby odzysku czy unieszkodliwienie. Powyższe cele muszą być spełnione na każdym etapie funkcjonowania życia produktu, zaczynając od jego ekoprojektowania (każdy szczegół), ilości zużycia surowców, poprzez produkcję, użytkowanie, po zagospodarowanie wytworzonych na podstawie zużycia produktu odpadów. Istotnym elementem opracowanej przez mnie technologii jest to, że wpisuje się ona w opracowania rozwiązań służących transformacji polskiej gospodarki w kierunku modelu GOZ (gospodarki o obiegu zamkniętym) poprzez wdrażanie idei ekoprojektowania oraz koncepcji 6R opartej na zasadach: odmów (refuse), ogranicz (reduce), używaj ponownie (reuse), naprawiaj (recover) oddaj do recyklingu (recycle), zastanów się co możesz zrobić lepiej (rethink).

PRZED CZYSZCZENIEM **PO CZYSZCZENIU**

Rysunek 20. Różne powierzchnie oczyszczane za pomocą zielonego nanostrukturalnego płynu GNF nr. 1 we Wrocławiu: (A) stal nierdzewna; (B) szkło okienne; (C) podłoga betonowa; (D) podłoga betonowa z powłoką ochronną; (E) fasada aluminiowa; (F) płytki ceramiczne [**A5**].



Rysunek 21. Różne powierzchnie oczyszczone za pomocą nanoemulsji w/o NE no. 6 we Wrocławiu: (A) powierzchnia ze stali malowanej na parkingu; (B) specjalna powierzchnia ze stali znaku drogowego; (C) powierzchnia płytek ceramicznych fasady [**A2**].

6. WNIOSKI

Wyniki badań przedstawione w niniejszej rozprawie doktorskiej pozwoliły na realizację celów pracy zgodnie z założeniami. Opracowano ekologiczną, innowacyjną formułę detergencyjnego zmywacza graffiti typu „brush on, wipe off”, o zadanych cechach użytkowych i określonych funkcjonalnościach, przeznaczonego do bezpiecznego czyszczenia wrażliwych powierzchni na czyszczenie mechaniczne, według opracowanej technologii czyszczenia „brush on, wipe off”.

Na podstawie przeprowadzonych badań sformułowano następujące wnioski:

1. Nanotechnologiczne detergenty to innowacyjne, wysokowartościowe i zaawansowane technologicznie nanoemulsje typu woda-w-oleju (NE w/o), wykorzystywane jako ekologiczne zmywacze graffiti z wrażliwych na czyszczenie mechaniczne powierzchni.
2. Do znaczących zalet stosowania tego typu detergentów zalicza się ich nietoksyczny charakter, biokompatybilność, biodegradowalność oraz właściwości przyjazne dla środowiska. Wszystkie ich komponenty wywodzą się z odnawialnej bazy surowcowej.
3. Nanoemulsje woda-w-oleju stabilizowane glukozydem kaprylowym/decylowym lub kokoiloglicynianem sodu wykazały najwyższą skutecznością w usuwaniu farb graffiti z wrażliwych powierzchni, nie uszkadzając przy ich stosowaniu oryginalnej powierzchni.
4. Określenie procesu zwilżania adhezyjnego nanoemulsji (w/o) powierzchni powłok farb graffiti, w tym wszelkich danych dotyczących powstawania kropel, ich rozprzestrzeniania się na powierzchni oraz zdolności wnikania w strukturę powłoki, umożliwia optymalne dobranie nanodetergentów do usuwaniu różnego typu farb graffiti z różnych wrażliwych powierzchni, niezależnie od ich właściwości powierzchniowych i chropowatości.
5. Wykorzystując płyny nanostrukturalne i wiedzę o właściwościach powierzchni, można opracować wydajne ekologiczne nanodetergenty, które w pełni kontrolowany i skuteczny sposób usuwają niechciane i uporczywe zanieczyszczenia z wielu funkcjonalnych powierzchni wrażliwych.

Przeprowadzone badania dowodzą, że otrzymane nanoemulsji w/o stabilizowane surfaktantami na bazie odnawialnych źródeł surowcowych, będącymi nanotechnologicznymi detergentami, mogą stanowić innowacyjną alternatywę dla tradycyjnych rozpuszczalnikowych zmywaczy graffiti. Wyniki badań omówione w przedłożonej pracy wskazują, że nanoemulsje w/o mogą być wykorzystane w skutecznym usuwaniu graffiti z przestrzenni publicznej z różnorodnych powierzchni i mają ogromny potencjał do wdrożenia na rynek komercyjny.

7. LITERATURA

1. Ricardo, F.; Ruiz-Puentes, P.; Reyes, L. H.; Cruz, J. C.; Alvarez, O.; Pradilla, D. Estimation and prediction of the air-water interfacial tension in conventional and peptide surface-active agents by random Forest regression. *Chem. Eng. Sci.* **2023**, 265, 118208.
2. De, S.; Malik, S.; Ghosh, A.; Saha, R.; Saha, B. A review on natural surfactants. *RSC Adv.* **2015**, 5 (81), 65757−65767.
3. Kralova, I.; Sjöblom, J. Surfactants used in food industry: A review. *J. Dispersion Sci. Technol.* **2009**, 30 (9), 1363−1383.
4. Dias, M. A. M.; Nitschke, M. Bacterial-derived surfactants: an update on general aspects and forthcoming applications*. Braz. J. Microbiol*. **2023,** 54, 103−123.
5. Kirtil, E.; Oztop, M. H. Mechanism of adsorption for design of role-specific polymeric surfactants. *Chem. Pap*. **2023**,
6. Nagtode, V. S.; Cardoza, C.; Yasin, H. K. A.; Mali, S. N.; Tambe, S. M.; Roy, P.; Singh, K.; Goel, A.; Amin, P. D.; Thorat, B. R.; Cruz, J. N.; Pratap, A. P. Green surfactants (biosurfactants): A petroleum-free substitute for sustainability-comparison, applications, market, and future prospects. *ACS Omega*. **2023**, 8 (13), 11674–11699.
7. Raman, A.P.S.; Muhammad, A.A.; Singh, H.; Singh, T.; Mkhize, Z.; Jain, P.; Singh, S.K.; Bahadur, I.; Singh, P. A review on interactions between amino acids and surfactants as well as their impact on corrosion inhibition. *ACS Omega,* **2022**, 7(51), 47471-47489.
8. Malik, N.A. Surfactant-amino acid and surfactant-surfactant interactions in aqueous medium: A Review. *Appl. Biochem. Biotechnol.* **2015**, 176, 2077–2106.
9. Rodríguez-López, L.; Rincón-Fontán, M.; Vecino, X.; Cruz, J. M.; Moldes, A. B. Biological Surfactants vs. Polysorbates: Comparison of their emulsifier and surfactant properties. *Tenside Surfactants Deterg.* **2018**, *55* (4), 273−280.
10. Tcholakova, S.; Denkov, N. D.; Lips, A. Comparison of solid particles, globular proteins and surfactants as emulsifiers. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10* (12), 1608−1627.
11. Wang, H.; Guo, W.; Zheng, C.; Wang, D.; Zhan, H. Effect of temperature on foaming ability and foam stability of typical surfactants used for foaming agent. *J. Surfactants Deterg*. **2017**, 20 (3), 615−622.
12. Panda, A.; Kumar, A.; Mishra, S.; Mohapatra, S. S. Soapnut: A replacement of synthetic surfactant for cosmetic and biomedical applications. *Sustain. Chem. Pharm.* **2020**, *17*, 100297.
13. Zhu, Y.; Free, M. L.; Woollam, R.; Durnie, W. A review of surfactants as corrosion inhibitors and associated modeling. *Prog. Mater. Sci.* **2017**, 90, 159−223.
14. Sliem, M. H.; Afifi, M.; Bahgat Radwan, A.; Fayyad, E. M.; Shibl, M. F.; Heakal, F. E.-T.; Abdullah, A. M. AEO7 surfactant as an eco- friendly corrosion inhibitor for carbon steel in HCl solution. *Sci. Rep.* **2019**, 9 (1), 2319.
15. Zheng, A.; Xu, X.; Xiao, H.; Li, N.; Guan, Y.; Li, S. Antistatic modification of polypropylene by incorporating Tween/modified Tween. *Appl. Surf. Sci*. **2012**, 258 (22), 8861−8866.
16. Joshi, T. A short history and preamble of surfactants. *Int. J. Appl. Chem*. **2017**, 13, 283−292.
17. Rebello, S.; Asok, A. K.; Mundayoor, S.; Jisha, M. S. Surfactants: Chemistry, Toxicity and Remediation. In pollutant diseases, remedia- tion and recycling; Lichtfouse, E., Schwarzbauer, J., Robert, D., Eds.; Springer International Publishing: **2013**; pp 277−320.
18. Henkel, M.; Müller, M. M.; Kügler, J. H.; Lovaglio, R. B.; Contiero, J.; Syldatk, C.; Hausmann, R. Rhamnolipids as biosurfactants from renewable resources: Concepts for next-generation rhamnolipid production. *Process Biochem.* **2012**, 47(8), 1207−1219.
19. Tripathy, D. B.; Mishra, A.; Clark, J.; Farmer, T. Synthesis, chemistry, physicochemical properties and industrial applications of amino acid surfactants: A review. *C. R. Chim.* **2018**, 21 (2), 112−130.
20. Tripathi, L.; Irorere, V. U.; Marchant, R.; Banat, I. M. Marine derived biosurfactants: a vast potential future resource. *Biotechnol. Lett*. **2018**, 40 (11), 1441−1457.
21. Johnson, P.; Trybala, A.; Starov, V.; Pinfield, V. J. Effect of synthetic surfactants on the environment and the potential for substitution by biosurfactants. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2021**, 288, 102340.

22. Sarubbo, L. A.; Silva, M. d. G. C.; Durval, I. J. B.; Bezerra, K. G. O.; Ribeiro, B. G.; Silva, I. A.; Twigg, M. S.; Banat, I. M. Biosurfactants: Production, properties, applications, trends, and general perspectives. *Biochem. Eng. J.* **2022**, *181*, 108377.
23. Ortiz, M. S.; Alvarado, J. G.; Zambrano, F.; Marquez, R. Surfactants produced from carbohydrate derivatives: A review of the biobased building blocks used in their synthesis. *J. Surfactants Deterg.* **2022**, *25* (2), 147−183.
24. Cserháti, T.; Forgács, E.; Oros, G. Biological activity and environmental impact of anionic surfactants. *Environ. Int.* **2002**, *28* (5), 337−348.
25. Farias, C.B.B.; Almeida, F.C.; Silva, I.A.; Souza, T.C.; Meira, H.M.; Rita de Cássia, F.; Luna, J.M.; Santos, V.A.; Converti, A.; Banat,I.M.; et al. Production of Green Surfactants: Market Prospects. Electron. J. Biotechnol. 2021,51, 28–39.
26. Amino Acid based Surfactants Market Trends, Size, Share, Top Players, Opportunities, Revenue, Regional Analysis, Future Growth by 2022−2028. *Digital Journal*. August 30, 2022. https://www. digitaljournal.com/pr/amino-acid-based-surfactants-market-trends- size-share-top-players-opportunities-revenue-regional-analysis-future- growth-by-2022-2028.
27. Hill, K.; Rhode, O. Sugar-based surfactants for consumer products and technical applications. *Lipid/Fett* **1999**, *101* (1), 25−33.
28. Chin, S.Y.; Shahruddin, S.; Chua, G.K.; Samsudin, N.A.; Mudalip, S.K.A.; Ghazali, N,F,S.; Jemaat, Z.; Salleh, S.F.; Said, F.M.; Nadir, N.; Ismail, N.L.; Ng, S.H. Toward Sustainable Production of Sugar-Based Alkyl Polyglycoside Surfactant─A Comprehensive Review on Synthesis Route and Downstream Processing. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2023**, 62(10), 4210-4232.
29. Lokesh, K.; West, C.; Kuylenstierna, J. C.; Fan, J.; Budarin, V.; Priecel, P.; Clark, J. H. Economic and agronomic impact assessment of wheat straw based alkyl polyglucoside produced using green chemical approaches, *J. Clean. Prod.,* **2019**, 209, 283-296.
30. Wycisk, V.; Wagner, MC.; Urner, L.H. Trends in the Diversification of the Detergentome, *ChemPlusChem*, **2023**, 89, 1.
31. Balamurugan, S.; Lakshmanan, P.; Piramuthu, L.; Geetha, D. Novelty of glycoside surfactant derivatives for sustainable development: A new perspective. *Vietnam J. Chem*. **2023**, 61, 135–146.
32. Lin, H.; Kidonakis, M.; Kaniraj, P.; Kholomieiev, I.; Fridrich, B.; Stuart, M.C.A.; Minnaard, A. J. The synthesis of fructose-based surfactants, *Green Chem.,* **2024**, 26, 4715-4722.
33. Geetha, D.; Tyagi, R. Alkyl Poly Glucosides (APGs) Surfactants and Their Properties: A Review. *Tenside Surfactants Deterg.* **2012**, *49* (5), 417−427.
34. Morán, M. C.; Pinazo, A.; Pérez, L.; Clapés, P.; Angelet, M.; García, M. T.; Vinardell, M. P.; Infante, M. R. “Green” amino acid- based surfactants. *Green Chem.* **2004**, *6* (5), 233−240.
35. Chandra, N.; Tyagi, V. K. Synthesis, Properties, and Applications of Amino Acids Based Surfactants: A Review. *J. Dispersion Sci. Technol.* **2013**, *34* (6), 800−808.
36. Zhou, G.; Wang, Q.; Li, S.; Huang, Q.; Liu, Z. Effect of a newly synthesized anionic Gemini surfactant composite fracturing system on the wettability of coking coal. *Process Saf. Environ. Prot.* **2023**, *169*, 13−23.
37. Rebello, S.; Asok, A. K.; Mundayoor, S.; Jisha, M. S. Surfactants: toxicity, remediation and green surfactants. *Environ. Chem. Lett.* **2014**, *12* (2), 275−287.
38. Baglioni, M.; Poggi, G.; Giorgi, R.; Rivella, P.; Ogura, T.; Baglioni, P. Selective removal of over-paintings from “Street Art” using an environmentally friendly nanostructured fluid loaded in highly retentive hydrogels, *J. Colloid Interface Sci*., **2021**, 595(1), 187-201.
39. Baglioni, M.; Benavides, Y.J.; Desprat-Drapela, A.; Giorgi, R. Amphiphile-based nanofluids for the removal of styrene/acrylate coatings: Cleaning of stucco decoration in the Uaxactun archeological site (Guatemala), *J. Cult. Herit.* **2015**, 16, 862–868.
40. Germinario, G.; van der Werf, I.D.; Palazzo, G.; Ros, Montes-Estelles, R.M.; Sabbatini, L. Bioremoval of marker pen inks by exploiting lipase hydrolysis. *Prog. Org. Coat.* **2017**, 110, 162–171.
41. Grassi, S.; Favaro, M.; Tomasin, P.; Dei, L. Nanocontainer aqueous systems for removing polymeric materials from marble surfaces: A new and promising tool in cultural heritage conservation, *J. Cult. Herit.* **2009**, 10(3), 347–355.

42. Baglioni, M.; Poggi, G.; Benavides, Y.J.; Martínez Camacho, F.; Giorgi, R.; Baglioni, P. Nanostructured fluids for the removal of graffiti – A survey on 17 commercial spray-can paints, *J. Cult. Herit.* **2018**, 34, 218–226.
43. Musolino, M.; Aricò, F.; Tundo, P. An innovative and sustainable approach to spray paint graffiti removal from Istrian stone through the silica sol-gel chemistry: A preliminary assessment, *J. Cult. Herit.* **2019**, 36, 268–274.
44. Tartaro, G.; Mateos, H.; Schirone, D.; Angelico, R.; Palazzo, G. Microemulsion Microstructure(s): A Tutorial Review. Nanomaterials 2020, 10, 1657.
45. Gupta, A.; Eral, H.B.; Hatton, T.A.; Doyle, P.S. Nanoemulsions: formation, properties and applications. *Soft Matter.* **2016,** 21, 12(11), 2826-2841.
46. Hou, X.; Sheng, J.J. Properties, preparation, stability of nanoemulsions, their improving oil recovery mechanisms, and challenges for oil field applications—A critical review, *Geoenergy Science and Engineering*, **2023,** 221, 211360.
47. Pavoni, L.; Perinelli, D.R.; Bonacucina, G.; Cespi, M.; Palmieri, G.F. An Overview of Micro- and Nanoemulsions as Vehicles for Essential Oils: Formulation, Preparation and Stability. *Nanomaterials* **2020**, *10*, 135.
48. Ho, T. M.; Abik, F.; Mikkonen, K.S. An overview of nanoemulsion characterization via atomic force microscopy, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, **2022**, 62(18), 4908–4928.
49. Aljabri, N. Nanoemulsions for Oil and Gas Applications. *IntechOpen.* **2024**.
50. Bazylińska, U.; Kulbacka, J.; Wilk, K.A. Dicephalic ionic surfactants in fabrication of biocompatible nanoemulsions: Factors influencing droplet size and stability, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2014**, 460, 312-320.
51. Baglioni, M.; Guaragnone, T.; Mastrangelo, R.; Sekine, F.H.; Ogura, T.; Baglioni, P. Nonionic surfactants for the cleaning of works of art: Insights on acrylic polymer films dewetting and artificial soil removal. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020,** *12(23)*, 26704-26716.
52. Pretto, T., Baum, F.; Andrade, G.F.S.; Santos, M.J.L. Design of experiments a powerful tool to improve the selectivity of copper antimony sulfide nanoparticles synthesis. *Cryst Eng Comm*. **2021**, 23, 397-403.
53. Golmohammad, M.; Mirhabibi, A.; Golestanifard, F.; Kelder, E.M. Optimizing Synthesis of Maghemite Nanoparticles as an Anode for Li-Ion Batteries by Exploiting Design of Experiment. *J. Electron. Mater.* **2016**, 45, 426–434.
54. Özcan, S.; Levent, S.; Can, N.Ö. Quality by design approach with design of experiment for sample preparation techniques. *Advances in Sample Preparation*. **2023**, 7, 100079.
55. Balicki S. Optymalizacja procesów jednostkowych w technologii organicznej, *Przemysł Chemiczny*. **2021**, 100/5,1000-1007.
56. Wu, C.F.J., Michael S. Hamada. Experiments: Planning, Analysis, and Optimization, 2nd Edition, **2009**, Wiley.
57. Ruiz-Montañez, G.; Ragazzo-Sanchez, J.A.; Picart-Palmade, L., Calderón-Santoyo, M.; Chevalier-Lucia, D. Optimization of nanoemulsions processed by high-pressure homogenization to protect a bioactive extract of jackfruit (Artocarpus heterophyllus Lam). *Innov Food Sci Emerg Technol*. **2017**, 40, 35–41.
58. Gupta, A.; Eral, H.B.; Hatton, T.A.; Doyle, P.S. Nanoemulsions: formation, properties and applications, *Soft Matter* **2016**, 12, 2826.
59. Marzuki, N.H.C.; Wahab, R.A.; Hamid, M.A. An overview of nanoemulsion: concepts of development and cosmeceutical applications, *Biotechnol. Biotechnol. Equip.* **2019**, 33(1), 779-797.
60. Nam, Y.S.; Kim, J.W.; Park, J.; Shim, J.; Lee, J.S.; Han, S.H. Tocopheryl acetate nanoemulsions stabilized with lipid–polymer hybrid emulsifiers for effective skin delivery, *Colloids Surf. B: Biointerfaces*, **2012**, 94, 51–57.
61. Komaiko, J.S.; Mcclements, D.J. Formation of food-grade nanoemulsions using low-energy preparation methods: a review of available methods. *Compr Rev Food Sci Food Saf*, 2016, 15(2), 331–352.
62. Kang, W.; Xu, B.; Wang, Y.; Li, Y.; Shan, X.; An, F.; Liu, J. Stability mechanism of W/O crude oil emulsion stabilized by polymer and surfactant, *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.* **2011**, 384, 555–560.

63. Wilhelm, K.; Longman, J.; Orr, S.A.; Viles H. Stone-built heritage as a proxy archive for long-term historical air quality: A study of weathering crusts on three generations of stone sculptures on Broad Street, Oxford. *Sci. Total Environ.* **2021**, *759*, 143916.
64. Sanmartín, P.; Cappitelli, F.; Mitchell, R. Current methods of graffiti removal: A review. *Constr. Build. Mater*. **2014**, 71, 363–374.
65. Sanmartín, P.; Mitchell, R.; Cappitelli, F. Evaluation of cleaning methods for graffiti removal. In *Urban Pollution and Changes to Materials and Building Surfaces*; Brimblecombe, P., Ed.; Imperial College Press: London, UK, Chapter 11, **2016**; pp. 291–312.
66. Gomes, V.; Dionísio, A.; Pozo-Antonio, J.S. Conservation strategies against graffiti vandalism on Cultural Heritage stones: Protective coatings and cleaning methods, *Prog. Org. Coat.* **2017**, 113, 90-109.
67. Cortea, I.M.; Ratoiu, L.; Radvan, R. Characterization of spray paints used in street art graffiti by a non-destructive multi analytical approach, *Color Res. Appl.* **2021**, 46, 183-194.
68. Wills, S.T.; Ormsby, B.A.; Keefe, M.H.; Sammler, R.L. Key characterization efforts to support the graffiti ink removal and care of Mark Rothko's painting 'Black on Maroon' 1958. *Heritage Science*, **2022**, 10:143,
69. Krawczyk, J. Solid Wettability Modification via Adsorption of Antimicrobial Sucrose Fatty Acid Esters and Some Other Sugar-Based Surfactants. *Molecules*, 2018, 23(7), 1597.
70. Kumar, N.; Mandal, A. Wettability alteration of sandstone rock by surfactant stabilized nanoemulsion for enhanced oil recovery—A mechanistic study, *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp*. **2020**, 601, 125043
71. Baglioni, M.; Poggi, G.; Benavides, Y.J.; Martínez Camacho, F.; Giorgi, R.; Baglioni, P. Nanostructured fluids for the removal of graffiti – A survey on 17 commercial spray-can paints, *J. Cult. Herit.* **2018**, 34, 218–226.
72. Alcala, S.; Baglioni, M.; Alderson, S.; Neiman, M.; Tallio, S.C.; Giorgi, R. The use of nanostructured fluids for the removal of polymer coatings from a Nuxalk monumental carving – exploring the cleaning mechanism, *J. Cult. Herit*. 2022, 55,18–29.
73. Wicks, Z.W. JR; Jones, F.N.; Pappas, S.P.; Wicks, D.A. Adhesion. Chapter 6. In *Organic Coatings: Science and Technology, 3rd edition*, John Wiley & Sons, Inc.; New Jersey, United States, 2007, pp. 121-136. ISBN 13: 9780471698067.
74. Weldon, D. G. Why coatings work? In *Failure analysis of paints and coatings*, John Wiley and Sons, Ltd; PA, United States. 2009, pp. 9-23. ISBN: 978-0-470-69753-5.
75. Adamson, A.W.; Gast, A.P. Physical Chemistry of Surfaces, 6th ed.; Wiley and Sons: New York, NY, USA, **1997**. ISBN 0471148733.
76. Emelyanenko, K.A.; Emelyanenko, A.M.; Boinovich, L.B. water and ice adhesion to solid surfaces: common and specific, the impact of temperature and surface wettability. *Coatings* **2020**, 10, 648.
77. van Dam, J.P.B.; Abrahami, S.T.; Yilmaz, A.; Gonzalez-Garcia, Y.; Terryn, H.; Mol, J.M.C. Effect of surface roughness and chemistry on the adhesion and durability of a steel-epoxy adhesive interface. *Int. J. Adhesion Adhesives* **2020**, 96, 102450.
78. Young, T. An essay on the cohesion of fluids. Philosophical Transactions of the Royal Society of London **1805**, 95, 65–87.
79. Drelich, J.W.; Boinovich, L.; Chibowski, E.; Della Volpe, C.; Hołysz, L.; Marmur, A.; Siboni, S. Contact angles: history of over 200 years of open questions. *Surface Innovations* **2020**, 8, 3–27.
80. Marmur, A. A guide to the equilibrium contact angles maze. In *Contact Angle, Wettability and Adhesion* (Mittal K. L. (ed.)). Leiden: Koninklijke Brill NV. **2009**, 6, 3–18. eBook ISBN 9780429088384.
81. Wenzel, R.N. Resistance of solid surfaces to wetting by water. *Ind. Eng. Chem*. **1936**, *28*, 988–994.
82. Cassie, A.B.D.; Baxter, S. Wettability of porous surfaces. *Trans. Faraday Soc.* **1944**, *40*, 546–551.
83. Drelich, J.; Chibowski, E.; Meng, D.D.; Terpiłowski, K. Hydrophilic and superhydrophilic surfaces and materials. *Soft Matter* **2011**, 7, 9804–9828.
84. Rodriguez-Valverde, Cabrerizo-Vilchez, M.A.; Rosales-López, P.; Páez-Dueñas, A.; Hidalgo-Álvarez, R. Contact angle measurements on two (wood and stone) non-ideal surfaces. *Colloid Surf. A* **2002**, *206*, 585–495.
85. Pogorzelski, S.; Boniewicz-Szmyt, K.; Grzegorczyk, M.; Rochowski, P. Wettability of metal surfaces affected by paint layer covering. *Materials* **2022**, *15*, 1830.

86. Koopal, L.K. Wetting of solid surfaces: fundamentals and charge effects. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2012**, 179, 29–42.
87. Drelich, J.; Marmur, A. Physics and applications of superhydrophobic and superhydrophilic surfaces and coatings. *Surface Innovations* **2013**, 2, 211–227.
88. Owens, D.K.; Wendt, R.C. Estimation of surface free energy of polymers. *J. Appl. Polym. Sci.* **1969**, 13, 1741–1747.
89. Wu, S. Calculation of interfacial tension in polymer systems. *J. Polym. Sci*. C: Polymer Symposium **1971**, 34, 19–30.
90. van Oss, C.J.; Good, R.J.; Chaudhury, M.K. The role of van der Waals forces and hydrogen-bonds in hydrophobic interactions between bio-polymers and low-energy surfaces. *J. Colloid Interface Sci*. **1986**, 111, 378–390.
91. van Oss, C.J.; Chaudhury, M.K.; Good, R.J. Interfacial Lifshitz–van der Waals and polar interactions in macroscopic systems. *Chem. Rev*. **1988**, 88, 927–941.
92. van Oss, C.J.; Good, R.J.; Chaudhury, M.K. Additive and nonadditive surface-tension components and the interpretation of contact angles. *Langmuir* **1988**, 4 884–891.
93. Chibowski, E.; Perea-Carpio, R. Problems of contact angle and solid surface free energy determination, *Adv. Colloid Interf. Sci*. **2002**, 98, 245–264.
94. Chibowski, E. Surface free energy of a solid from contact angle hysteresis. *Adv. Colloid Interf. Sci.* **2003**, 103, 149–172.
95. Chibowski, E. On some relations between advancing, receding and Young's contact angles. *Adv. Colloid Interf. Sci*. **2007**, 133, 51–59.
96. Bormashenko, E.Y. Wetting of Real Surfaces; De Gruyter: Berlin, Germany, 2013. ISBN 987-3-1-025853-0.
97. Erbil, H.Y. The debate on the dependence of apparent contact angles on drop contact area or 3-phase contact line: A review. *Surf. Sci. Rep*. **2014**, 69, 325–365.
98. Erbil, H.Y. Dependency of contact angles on three-phase contact line: A review. *Colloids Interfaces* **2021**, 5, 8.
99. Kamusewitz, H.; Possart, W.; Paul, D. The relation between Young's equilibrium contact angle and the hysteresis on rough paraffin wax surfaces. *Colloid Surf. A* **1999**, 156, 271–279.
100. Altas, E.; Gokkaya, H.; Karatas, M.A.; Ozkan, D. Analysis of Surface Roughness and Flank Wear Using the Taguchi Method in Milling of NiTi Shape Memory Alloy with Uncoated Tools. *Coatings*. **2020**, *10(12)*,1259.
101. Chibowski, E.; Hołysz, L.; Szcześ A. A*dhesion in pharmaceutical, biomedical and dental fields*. Scrivener Publishing LLC, New York, **2017,** p. 23–49.
102. Krainer, S.; Hirn, U. Contact angle measurement on porous substrates; Effect of liquid absorption and drop size. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp.* **2021**, *619*, 126503.
103. Conradi, M; Sever, T.; Gregorčič, P.; Kocijan, A. Short- and Long-Term Wettability Evolution and Corrosion Resistance of Uncoated and Polymer-Coated Laser-Textured Steel Surface. *Coatings.* **2019**, *9(9),* 592.
104. Bistafa, C.; Surblys, D.; Kusudo, H.; Yamaguchi, Y. Water on hydroxylated silica surfaces: Work of adhesion, interfacial entropy, and droplet wetting *J. Chem. Phys.* **2021**, *155(6)*, 064703.
105. Kamińska, A.; Kaczmarek, H.; Kowalonek, J. The influence of side groups and polarity of polymers on the kind and effectiveness of their surface modification by air plasma action. *Eur. Polym. J.* **2002**, 38, 1915–1919.
106. Radelczuk, H. Właściwości powierzchniowe niektórych materiałów konstrukcyjnych. Praca doktorska, UMCS, Lublin, 2003.
107. Terpiłowski, K.; Rymuszka, D. Surface properties of glass plates activated by air, oxygen, nitrogen and argon plasma. *Glass Phys. Chem*. **2016**, 42, 535–54.
108. Radelczuk, H.; Hołysz, L.; Chibowski, E. Comparison of the Lifshitz–van der Waals/acid base and contact angle hysteresis approaches to determination of the solid surface free energy. *J. Adhes. Sci. Technol.* **2002**, 16, 1547–68.
109. Winandy, L.; Schlebusch, O.; Fischer, R. Fungal hydrophobins render stones impermeable for water but keep them permeable for vapor. *Scientific Reports* 2019, 18;9(1), 6264.

110. Jańczuk, B.; Białopiotrowicz, T. Spreading of a water drop on a marble Surface. *J. Mater. Science*, **1986**, 21, 1151–1154.
111. Altas, E.; Gokkaya, H.; Karatas, M.A.; Ozkan, D. Analysis of Surface Roughness and Flank Wear Using the Taguchi Method in Milling of NiTi Shape Memory Alloy with Uncoated Tools. *Coatings*. **2020**, *10(12)*,1259.
112. Gadelmawla, E.S.; Koura, M.M.; Maksoud, T.M.A.; Elewa, I.M.; Soliman, H.H. *J Mater Process Technol* **2002,** *123(1)*, 133-145.
113. García-Florentino, C.; Maguregui, M.; Ciantelli, C.; Sardella, A.; Bonazza, A.; Queralt, I.; Carrero, J.A.; Natali, C.; Morillas, H.; Madariaga, J.M.; Arana, G. Deciphering past and present atmospheric metal pollution of urban environments: The role of black crusts formed on historical constructions, *J. Clean. Prod*. **2020**, 243, 118594.
114. Ricci, C.; Gambino, F.; Nervo, M.; Piccirillo, A.; Scarcella, A.; Zenucchini, F.; Pozo-Antonio, J.S. Enhancement of graffiti removal from heritage stone by combining laser ablation and application of a solvent mixture, *Constr. Build. Mater*. **2020**, 262, 119934.
115. Snethlage, R. Sterflinger, K. Stone Conservation, In: S. Siegesmund, R. Snethlage, (Eds.), Stone in Architecture, Springer, Berlin, Heidelberg, **2011**.
116. Iglesias-Campos, M.A.; Prada Pérez, J.L.; Fortes, S.G. Microblasting cleaning for facade repair and maintenance: Selecting technical parameters for treatment efficiency, *Constr. Build. Mater.* **2015**, 94, 605–612.
117. Pozo-Antonio, J.S.; Rivas, T.; Fiorucci, M.P.; López, A. J.; Ramil, A. Effectiveness and harmfulness evaluation of graffiti cleaning by mechanical, chemical and laser procedures on granite. *Microchem. J.* **2016**, *125*, 1–9.
118. Samolik, S.; Walczak, M.; Plotek, M.; Sarzynski, A.; Pluska, I.; Marczak, J. Investigation into the removal of graffiti on mineral supports: comparison of nano-second Nd:YAG laser cleaning with traditional mechanical and chemical methods. *Stud. Conserv*. **2015**, *60*, 58–64.
119. Vasilache, V.; Sandu, I.C.A.; Pruteanu, S.; Caldeira, A.T.; Simionescu, A.E.; Sandu, I. Testing the cleaning effectiveness of new ecological aqueous dispersions applied on old icons. *Appl. Surf. Sci.* **2016**, *367*, 70–79.
120. Removing Graffiti from Historic Masonry; National Park Service – U.S Department of the Interior; Washington D.C. **1995**, Weaver, M.E. Available online: https://www.nps.gov/tps/how-to-preserve/briefs/38-remove-graffiti.htm (accessed on 11 June 2021).
121. Langworth, S.; Anundi, H.; Friis, L.; Johanson, G.; Lind, M.L.; Söderman, E.; Åkesson, B.A. Acute health effects common during graffiti removal. *Int. Arch. Occup. Environ. Health* **2001**, *74(3),* 213–218.
122. Crinnion, W.J. The CDC fourth national report on human exposure to environmental chemicals: what it tells us about our toxic burden and how it assist environmental medicine physicians. *Altern. Med. Rev.* **2010**, *15(2),* 101-109.
123. Byrne, F.P.; Jin, S.; Paggiola, G.; Petchey, T.H.M.; Clark, J.H.; Farmer, T.J.; Hunt, A.; McElroy, C.R.; Sherwood, J. Tools and techniques for solvent selection: green solvent selection guides. *Sustain. Chem. Process* **2016**, *4(7)*, 2–24.
124. Jothi Prakash, C.G.; Prasanth, R. Approaches to design a surface with tunable wettability: a review on surface properties. *J Mater Sci* **2021,** *56,* 108–135.
125. Basri, E.; Martha, R.; Damayanti, R.; Rahayu, I.; Darmawan, W.; Gerardin, P. Durability and wettability of varnishes on the modified and aged surfaces of short rotation teak wood. *Pigm. Resin. Technol.* **2022,**
126. Nhunduru, R.A.E.; Jahanbakhsh, A.; Shahrokhi, O.; Wlodarczyk, K.L.; Garcia, S.; Maroto-Valer, M.M. The Impact of Wettability on Dynamic Fluid Connectivity and Flow Transport Kinetics in Porous Media *Water Resour Res*, **2022**, *58(6)*, e2021WR030729.
127. Papenburg, B.J.; Rodrigues, E.D.; Wessling, M.; Stamatialis, D. Insights into the role of material surface topography and wettability on cell-material interactions. *Soft Matter,* **2010**, *6*, 4377-4388.
128. Amrutkar, S.; More, A.; Mestry, S.; Mhaske, S.T. Recent developments in the anti-graffiti coatings: an attentive review *J Coat Technol Res* **2022**, *19*, 717–739.

8. Załączniki

molecules

MDPI

Article

Formulation of Environmentally Safe Graffiti Remover Containing Esterified Plant Oils and Sugar Surfactant

Marcin Bartman, Sebastian Balicki and Kazimiera A. Wilk *

Department of Engineering and Technology of Chemical Processes, Wrocław University of Science and Technology, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, Poland; marcin.bartman@pwr.edu.pl (M.B.); sebastian.balicki@pwr.edu.pl (S.B.)
* Correspondence: kazimiera.wilk@pwr.edu.pl; Tel.: +48-71-320-2828

Abstract: The removal of graffiti or over-painting requires special attention in order to not induce the surface destruction but to also address all of the important eco-compatibility concerns. Because of the necessity to avoid the use of volatile and toxic petroleum-based solvents that are common in cleaning formulations, much attention has recently been paid to the design of a variety of sustainable formulations that are based on biodegradable raw materials. In the present contribution we propose a new approach to graffiti cleaning formulations that are composed of newly synthesized green solvents such as esterified plant oils, i.e., rapeseed oil (RO), sunflower oil (SO), or used cooking oil (UCO), ethyl lactate (EL), and alkylpolyglucosides (APGs) as surfactants. Oil PEG-8 ester solvents were synthesized through the direct esterification/transesterification of these oils using monobutyltin(IV) tris(2-ethylhexanoate) and titanium(IV) butoxide catalysts under mild process conditions. The most efficient formulations, determined by optimization through the response surface methodology (RSM) was more effective in comparison to the reference solvents such as the so-called Nitro solvent (denoting a mixture of toluene and acetone) and petroleum ether. Additionally, the optimal product was found to be effective in removing graffiti from glass, metal, or sandstone surfaces under open-field conditions in the city of Wrocław. The performed studies could be an invaluable tool for developing future green formulations for graffiti removal.

Keywords: eco-friendly graffiti remover; esterified plant oils; sugar surfactants; green solvents; environmentally friendly; formulation optimization; response surface methodology

Citation: Bartman, M.; Balicki, S.; Wilk, K.A. Formulation of Environmentally Safe Graffiti Remover Containing Esterified Plant Oils and Sugar Surfactant. *Molecules* **2021**, *26*, 4706. https://doi.org/10.3390/molecules26154706

Academic Editor: Katarzyna Szymczyk

Received: 24 June 2021
Accepted: 2 August 2021
Published: 3 August 2021

1. Introduction

The presence of graffiti on buildings facades, train stations, trains, buses, and street furniture including traffic lights and garbage bins is a problem that affects many inhabitants in metropolitan or urban areas and needs certain attention [1–3]. For thousands of years, graffiti comprised a form of artistic or revolutionary expression whose visual appearance and types of inks along with its motivational origins have nowadays transformed significantly. By the majority of society, it is now considered as sort of vandalism since it does not impart a message to the spectators and only serves as a means of communication between the painters [4]. It has to be emphasized that graffiti removal constitutes an expensive process, and inadequate cleaning methods might either damage a given surface or might not be effective enough to maintain the required aesthetic impacts of the buildings. This is why a variety of preventive and curative methods have been developed to handle the aforementioned problems [5,6].

According to the type of graffiti and the affected surface, there are the following two main classes of removal techniques: chemical and physical [7]. The most frequently applied approach comprises chemical-based cleaning processes which can be performed with organic solvents or solvent mixtures, usually supported by some mechanical action [7]. Extremely appealing in these aspects are the combinations of chemical cleaning solutions with the use of a hot water jet. Sometimes, in addition to the chemical methodology, it is satisfactory to wash the surfaces composed of non-porous materials with a cloth dampened with hot water [8]. Alternatively, physical methodologies can be implemented that include traditional tools, such as scalpels, abrasive media, and water or sand blasting, and more innovative approaches, such as laser ablation, ultrasonication, plasma spray, and biological cleaning [9–13]. Generally, it should be remembered that the fundamental requirement of cleaning—a crucial task aiming to restore original aesthetic appearance—is to be selective and non-invasive for the removal of the original components of objects or buildings. Chemical attempts that employ chemical solutions that are responsible for paint dissolution and extraction are treated as a traditional technique for graffiti removal [11,13]. Organic solvents such as methylene dichloride and acetone or alkali caustic removers are traditionally applied for a variety of surfaces [7,10,14]. Mixtures of organic solvents based on alcohols (ethanol, propyl, isopropyl, butyl, isobutyl, isoamyl, cyclohexanol, etc.), esters (butyl acetate, ethyl acetate, etc.), ketones (acetone, methyl ethyl ketone, etc.), and aromatic hydrocarbons (toluene, xylene, etc.) mixed in various proportions present a broad performance in graffiti cleaning in washing dirt or/and adherent deposits [15]. However, Weaver et al. [16] noted that some chemical solvents may permanently discolor or stain the building surface, and in addition, the remaining paint may become more difficult to remove. In fact, common solvents are principally volatile organic compounds and are harmful to both human health and the environment [17]. For humans, their inhalation or absorption through the skin can have harmful effects, such as skin and eye irritation, nausea, and dizziness, while in the case of long contact periods, they may cause damages to the liver, kidneys, and central nervous system [18]. Because of environmental and safety protections laws (REACH/CLP Regulation No. 1272/2008) and green chemistry and sustainable development, finding alternative solvents to petroleum-derived ones has become a major challenge for chemists [19].

The selection of the ideal solvent for graffiti removal purposes is a compromise between cleaning procedure efficiency and environmental and human protection [20]. The term "green solvents" no longer only refers to a series of organic solvents and supercritical CO_2, but also to a variety of ionic liquids, switchable solvents and deep eutectic solvents, liquefied gases, supercritical fluids, and "bio-based solvents" that have been successfully applied according to the recent literature [20,21]. Solvents derived from renewable feedstock, i.e., obtained from biomass such as cellulose and starch, are considered as a relatively new class of reagents that meet the twelve green chemistry principles and the principles of sustainable development [22–24]. Therefore, for the development of eco-friendly graffiti removers, some topics, including the reduction/elimination of high toxicity reagents, decreasing the emission of gasses and vapors, and the reduction of energy consumption have recently gained significant importance [25,26]. The development of and the applications for novel and alternative solvents are of great importance in protecting cultural heritage stones, cleaning buildings, or the conservation of old icons or paints [15,27]. Much effort is needed to develop low-cost, effective technologies for the production of alternative solvents that could replace the typically applied toxic organic solvents. Among many outstanding examples of current highly efficient graffiti removers, there are highly retentive chemical hydrogels [28], nanofluids, such as micelles or microemulsions [28] as well as low-toxic solvent ternary mixtures followed by Nd:YAG laser irradiation [29].

The proposal presented in this paper combines all of the abovementioned aspects, as shown in Figure 1. The main objective of the present study was to develop a new eco-friendly graffiti remover by formulating different types of mixtures comprising ecologically approved components, i.e., Oil PEG-8 ester solvents—esterified by polyglycols (PEG 400), selected plant oils (i.e., rapeseed oil (RO), sunflower oil (SO), or used cooking oil (UCO)) as well as ethyl lactate (EL) and alkylpolyglucosides C8/C10 (APGs) as surfactants and water, in an optimized manner.

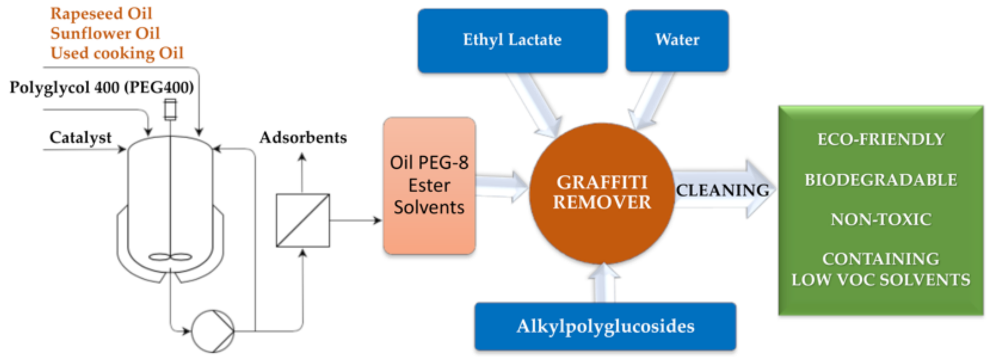


Figure 1. General approach of the performed studies. Oil PEG-8 ester solvents denote the following esterified oils (for the abbreviation see Table 1): MG-400-RO (derived from rapeseed oil), MG-400-SO (derived from sunflower oil), MG-400-UCO (derived from used cooking oil).

The use of APGs—green and mild surfactants, which are often present in commercial cosmetic formulations and detergents [30]—to the best of our knowledge, constitutes one of the best attempts in graffiti remover use. Some profound examples with the use of alkyl glucoside to formulate nanostructured cleaning systems appeared in papers written by Baglioni et al. [2,31]. As recently observed by Krawczyk, the presence of APGs in a formulation can alter the minimal contact angle values on a given solid surface [32], thus resulting in the different wettability properties of the graffiti remover formulation. This property is especially crucial from the point of view of a material that should be cleaned or restored [33]. One possible graffiti removal method is the change in wettability of a particular solid material by using biosurfactants, natural surfactants, or their mixtures, which may be able to change the hydrophilic and hydrophobic characteristics of a discussed solid and its adsorption mechanisms [32]. Finally, the application of low-cost renewable bioresources that are disposable in large amounts makes it possible to develop a custom-designed product with a low environmental impact [34,35].

Therefore, we formulated natural biodegradable solvents that are capable for the efficient cleaning of different surfaces covered in graffiti paint that do not cause harm to the workers, environment, or equipment. The performance of the obtained graffiti removers was determined by their functional characteristics, i.e., viscosity and density, as well as efficiency measures such as runoff speed from flat surfaces and cleaning effectiveness in the function of time. If a product that did not have the most desired characteristics, the optimization of the multi-component mixture composition was elaborated upon. A variety of design models, such as full or fractional factorial models, as well as central composite or optimal group designs might be used in formulating an optimal graffiti remover [36,37]. In the current contribution, the D-optimal design method was used in order to determine the relation between formulation composition and its functional characteristics. The D-optimal design technique is considered to be one of the most effective tools for solving typical problems with mixture optimization where conventional designs do not apply. D-optimal design experimental matrices are typically not orthogonal, and the response factor (dependent variables) estimates are correlated. Through the usage of probability functions and value prediction, D-optimal models surpass conventional designs because they can be used even when the design space is constrained (where there are not perfectly convenient interactions between independent variables) and where too many experimental runs are not acceptable due to low resources and limited time for experimentation [38–40].

2. Results

2.1. Green Solvents as Esterified Natural Oil or Used Cooking Oil with PEG 400

The syntheses of plant Oil PEG-8 ester solvents (for the abbreviation see Table 1) were conducted to produce sample modified oil solvents through esterification, the latter creating eco-friendly graffiti removers. Esterification/transesterification was conducted according to the procedure described in the experimental portion of this work. In this experiment, the ratios of the reactants, the concentration of catalysts, the reaction time, and the reaction temperature and pressure were fixed, but the type of oil was changed. Table 1 shows the monitoring of process synthesis of Oil PEG-8 ester solvents using different types of oil. It can be seen that the conversion rate for free fatty acids was highly satisfactory when the metalloorganic Tin(Sn^{4+}) and Titanium(Ti^{4+}) compounds were used as the catalysts. The obtained results show that after an 8 h reaction, the mixture was stabilized and both the acid value, saponification value, hydroxyl value, and water content had not changed.

Table 1. The esterification/transesterification process monitoring (fabrication of Oil PEG-8 ester solvents).

Samples Abbreviation	MG-400-RO	MG-400-SO	MG-400-UCO
type of oil	Rapeseed oil	Sunflower oil	Used cooking oil
% free fatty acid (% *w*/*w*)	1.02	0.51	1.78
% oil yield (% *w*/*w*)	98.98	99.49	98.22
feed molar ratio (oil: PEG-8)	1:1.2	1:1.2	1:1.2
mass oil (g)	850	850	900
mass PEG-8 (g)	480	480	480
Process Control Monitoring			
Time (h)		Acid value (mg KOH/g)	
0	1.28	0.64	3.26
2	0.62	0.24	1.25
4	0.21	0.09	0.13
6	0.05	0.04	0.06
8	0.02	0.02	0.03
Time (h)		Saponification value (mg KOH/g)	
0	131.02	123.35	174.78
2	130.40	123.11	173.53
4	130.19	123.02	173.40
6	130.14	122.98	173.34
8	130.12	122.96	173.31
Time (h)		Hydroxyl value (mg KOH/g)	
0	110.21	114.17	125.41
2	108.34	112.23	123.28
4	107.57	111.44	122.12
6	106.84	110.68	121.29
8	106.72	110.54	121.54
Time (h)		Water content (% *w*/*w*)	
0	0.213	0.127	0.371
2	0.015	0.015	0.016
4	0.012	0.011	0.012
6	0.010	0.010	0.010
8	0.009	0.008	0.009

Table 2 summarizes the physical properties of the plant Oil PEG-8 ester solvents based on rapeseed oil (series denoted as MG-400-RO), sunflower oil (series denoted as MG-400-SO), and used cooking oil (series denoted as MG-400-UCO). The corresponding abbreviations for the obtained samples together with the formulation compositions and their controlled variables for each oil used as well as their functional characteristics are presented in Table 3. The results show that under identical reagents/catalyst ratios and the same reaction conditions, esterification/transesterification through the metalloorganic Tin(Sn^{4+}) and Titanium(Ti^{4+}) catalysts system affords similar Oil PEG-8 ester solvents and a rather reproducible molecular mass magnitude, i.e., the average molecular weights of M_n ranges from 550 M to 645 M (as show in Table 2). Fatty acid decarboxylation was not observed because the process temperature was low; therefore, the effect of the decomposition of fatty acids, which may be due to high temperature, does not occur [41]. The structure of RO, SO, and UCO consists of different tri-glyceride esters of saturated or unsaturated fatty acids and free fatty acids [42,43]. Therefore, the plant-based Oil PEG-8 solvents are mostly mixtures of monoester fatty acids with PEG-8, a mixture of the mono- or di-glycerides of fatty acids and polymers with low molecular weight and which could be derivatives of the dimers and trimers of unsaturated fatty acids, through polymerization and intermolecular Diels-Alder reactions [44,45].

Table 2. Physical properties of plant Oil PEG-8 ester solvents.

Samples Abbreviation	MG-400-RO	MG-400-SO	MG-400-UCO
Type of oil	Rapeseed oil	Sunflower oil	Used cooking oil
Physical state at 25 °C	Yellowish transparent liquid	Yellowish transparent liquid	Brownish transparent liquid
% free fatty acid (% *w*/*w*)	<0.01	<0.01	<0.01
M_n, (M)	645	640	550
Acid value (mg KOH/g)	<0.01	<0.01	<0.01
Saponification value (mg KOH/g)	130.15	122.92	173.25
Hydroxyl value (mg KOH/g)	106.71	110.50	121.51
Water content (% *w*/*w*)	<0.01	<0.01	<0.01
Density (g/cm^3) (25 °C)	1.1321	1.1442	1.1332
Viscosity (mPa·s) (25 °C)	97.42	105.42	98.36

Table 3. The compositions of the eco-friendly graffiti removers and their functional characteristics.

	Controlled Variables of the Composition				Functional Characteristics		
Formulation 1 (Symbols)	**MG-400-RO (%*w*/*w*)**	**EL (%*w*/*w*)**	**APG (%*w*/*w*)**	**W (%*w*/*w*)**	**Viscosity (mPa·s)**	**Density (g/cm^3)**	**Appearance**
MG-400-RO-1	38.50%	30.00%	2.50%	29.00%	40.76	1.0345	1
MG-400-RO-2	29.00%	30.00%	2.50%	38.50%	24.76	1.0362	3
MG-400-RO-3	48.50%	30.00%	2.50%	19.00%	40.59	1.0402	1
MG-400-RO-4	42.50%	22.50%	2.50%	32.50%	26.35	1.0331	1
MG-400-RO-5	38.50%	20.00%	2.50%	39.00%	29.39	1.0323	1
MG-400-RO-6	38.50%	10.00%	2.50%	49.00%	18.74	1.0251	4
MG-400-RO-7	28.50%	30.00%	2.50%	39.00%	21.36	1.0387	2
MG-400-RO-8	28.50%	40.00%	2.50%	29.00%	30.07	1.0451	2
MG-400-RO-9	43.50%	30.00%	2.50%	24.00%	41.96	1.0395	1
MG-400-RO-10	54.80%	42.70%	2.50%	0.00%	54.84	1.0380	2
MG-400-RO-11	25.00%	30.00%	2.50%	42.50%	20.20	1.0285	3
MG-400-RO-12	20.00%	30.00%	2.50%	47.50%	19.45	1.0273	3
MG-400-RO-13	57.50%	30.00%	2.50%	10.00%	41.15	1.0380	1
MG-400-RO-14	62.50%	30.00%	2.50%	5.00%	41.1	1.0401	1
MG-400-RO-15	38.50%	25.00%	2.50%	34.00%	36.42	1.0297	1
MG-400-RO-16	38.50%	15.00%	2.50%	44.00%	18.54	1.0224	4
MG-400-RO-17	38.50%	5.00%	2.50%	54.00%	20.21	1.0148	4
MG-400-RO-18	38.50%	35.00%	2.50%	24.00%	29.31	1.0363	1
MG-400-RO-19	38.50%	40.00%	2.50%	19.00%	28.74	1.0395	1
MG-400-RO-20	38.50%	45.00%	2.50%	14.00%	27.75	1.0420	1
Formulation 2 (Symbols)	**MG-400-SO (%*w*/*w*)**	**EL (%*w*/*w*)**	**APG (%*w*/*w*)**	**W (%*w*/*w*)**	**Viscosity (mPa·s)**	**Density (g/cm^3)**	**Appearance**
MG-400-SO-1	32.50%	50.00%	2.50%	15.00%	25.18	1.0345	2
MG-400-SO-2	47.50%	40.00%	2.50%	10.00%	32.71	1.0362	2
MG-400-SO-3	48.50%	30.00%	2.50%	19.00%	53.13	1.0331	2
MG-400-SO-4	42.50%	22.50%	2.50%	32.50%	45.99	1.0261	0
MG-400-SO-5	38.50%	20.00%	2.50%	39.00%	36.15	1.0253	0
MG-400-SO-6	38.50%	10.00%	2.50%	49.00%	24.01	1.0181	3
MG-400-SO-7	28.50%	30.00%	2.50%	39.00%	25.97	1.0316	0
MG-400-SO-8	28.50%	40.00%	2.50%	29.00%	25.22	1.0380	0
MG-400-SO-9	43.50%	30.00%	2.50%	24.00%	54.10	1.0324	0
MG-400-SO-10	54.80%	42.70%	2.50%	0.00%	64.67	1.0421	2

Table 3. *Cont.*

	Controlled Variables of the Composition				Functional Characteristics		
Formulation 2 (Symbols)	**MG-400-SO (%*w*/*w*)**	**EL (%*w*/*w*)**	**APG (%*w*/*w*)**	**W (%*w*/*w*)**	**Viscosity (mPa·s)**	**Density (g/cm^3)**	**Appearance**
MG-400-SO-11	46.00%	30.00%	2.50%	21.50%	53.68	1.0300	1
MG-400-SO-12	22.50%	30.00%	2.50%	45.00%	25.86	1.0258	0
MG-400-SO-13	51.00%	30.00%	2.50%	16.50%	53.02	1.0311	2
MG-400-SO-14	40.00%	40.00%	2.50%	17.50%	49.55	1.0363	1
MG-400-SO-15	21.00%	40.00%	2.50%	36.50%	26.15	1.0326	0
MG-400-SO-16	38.50%	15.00%	2.50%	44.00%	30.1	1.0182	3
MG-400-SO-17	38.50%	25.00%	2.50%	34.00%	45.32	1.0251	0
MG-400-SO-18	38.50%	30.00%	2.50%	29.00%	54.45	1.0284	0
MG-400-SO-19	37.50%	50.00%	2.50%	10.00%	26.42	1.0423	2
MG-400-SO-20	27.50%	50.00%	2.50%	20.00%	24.32	1.0409	2
Formulation 3 (Symbols)	**MG-400-UCO (%*w*/*w*)**	**EL (%*w*/*w*)**	**APG (%*w*/*w*)**	**W (%*w*/*w*)**	**Viscosity (mPa·s)**	**Density (g/cm^3)**	**Appearance**
MG-400-UCO-1	38.50%	30.00%	2.50%	29.00%	46.32	1.0259	1
MG-400-UCO-2	29.00%	30.00%	2.50%	38.50%	27.51	1.0242	3
MG-400-UCO-3	48.50%	30.00%	2.50%	19.00%	47.75	1.0261	1
MG-400-UCO-4	42.90%	22.29%	2.50%	32.32%	41.78	1.0191	1
MG-400-UCO-5	38.50%	20.00%	2.50%	39.00%	32.65	1.0183	1
MG-400-UCO-6	38.50%	10.00%	2.50%	49.00%	21.54	1.0112	4
MG-400-UCO-7	28.50%	30.00%	2.50%	39.00%	23.47	1.0246	2
MG-400-UCO-8	28.50%	40.00%	2.50%	29.00%	32.69	1.0309	2
MG-400-UCO-9	43.50%	30.00%	2.50%	24.00%	48.82	1.0254	1
MG-400-UCO-10	54.80%	42.70%	2.50%	0.00%	58.34	1.0350	2
MG-400-UCO-11	25.00%	30.00%	2.50%	42.50%	23.11	1.0235	3
MG-400-UCO-12	20.00%	30.00%	2.50%	47.50%	22.47	1.0230	3
MG-400-UCO-13	57.50%	30.00%	2.50%	10.00%	47.29	1.0268	1
MG-400-UCO-14	62.50%	30.00%	2.50%	5.00%	47.18	1.0273	1
MG-400-UCO-15	38.50%	25.00%	2.50%	34.00%	40.21	1.0200	1
MG-400-UCO-16	38.50%	15.00%	2.50%	44.00%	20.87	1.0190	4
MG-400-UCO-17	38.50%	5.00%	2.50%	54.00%	24.31	1.0054	4
MG-400-UCO-18	38.50%	35.00%	2.50%	24.00%	33.45	1.0276	1
MG-400-UCO-19	38.50%	40.00%	2.50%	19.00%	31.79	1.0315	1
MG-400-UCO-20	38.50%	45.00%	2.50%	14.00%	29.53	1.0356	1

Abbreviations: MG-400-RO—esterified rapeseed oil with PEG 400, MG-400-UCO—esterified used cooking oil with PEG 400, MG-400-SO—esterified sunflower oil with PEG 400, EL—ethyl lactate, APG—alkylpolyglucoside C8/C10, W—water. Appearance: 0—non-stable, cloudy, heterogeneous, 1—stable, transparent, homogeneous, 2—stable, milky, homogeneous, 3—stable, white emulsion, homogeneous, 4—stable, white paste, homogeneous.

2.2. Formulation of Eco-Friendly Graffiti Removers

There were sixty different formulations that were prepared and evaluated (as shown in Table 3). The formulations were identified with numbers (1–20) and the types of Oil PEG-8 ester solvents (MG-400-RO, MG-400-SO, MG-400-UCO). First of all, an assessment of the macroscopic characteristics of the formulations created was performed directly after preparation. The evaluation of the physical properties was performed immediately after the formulation was prepared. Thus, all of the eco-friendly graffiti removers (Formulas 1–20) (as shown in Table 3) based on rapeseed oil PEG-8 ester and used cooking oil PEG-8 ester that were prepared have a homogeneous appearance, while most of the formulations based on sunflower oil PEG-8 ester reveal a heterogeneous appearance. It needs to be pointed out that the appearance depended on the amount of water contained in the formulation. Typically, cloudy or white solutions were obtained when the water content was above 25% *w*/*w*. The macroscopic properties of graffiti removers depend on the fatty acid composition of the type of oil [46]. Thus, the appropriate combination of the concentration of oil PEG-8 ester, ethyl lactate, APGs, and water studied will lead to the formation of a desired graffiti remover formulation with satisfactory functional properties.

2.3. The Speed of Runoff Eco-Friendly Graffiti Removers from Surface

The determinations of the speed of runoff characteristics were performed to evaluate the technical properties of the formulations and to assess which formulation is the most suited for application on the surface, as the residence time on the surface might affect the efficiency of the graffiti remover formulations. The tests were conducted according to the procedure described in the experimental portion of this work. Knowing the relationships between the formulation variables and its runoff speed from a surface is important because these effects can have an impact on graffiti paint removal efficiency [47]. Supplementary Table S1 presents the results of the runoff speed for an eco-friendly graffiti remover formulation from a given surface. The runoff speed test provides information on the runoff speed behavior of eco-friendly graffiti removers. These properties, which are specific to each type of formulation, can be modified in the presence of green solvents and sugar surfactant in the composition.

According to the runoff speed tests, the surface residence time of the eco-friendly graffiti removers depends on the appearance of the product. Therefore, the graffiti remover formulations that had emulsified due to the presence of a significant amount of water showed a twice or three times lower runoff speed than the homogeneous transparent or cloudy formulations.

The results of the performed tests on different reference products (petroleum ether and the Nitro solvent) in order to compare the runoff speed values showed that the surface runoff speed values of the reference products were comparable with each other (about 5 s). What was more relevant in the experiment was the observation that in comparison to the reference products, the developed eco-friendly graffiti remover with a homogeneous appearance was characterized by a residence time on a given surface that was three to four times higher than that the reference products. In other words, the tested formulation turned out to have a lower rate of speed than that of petroleum ether or the Nitro solvent. This, in turn, translates into a higher effectiveness in removing graffiti paint from various surfaces by means of the new green graffiti removal product.

2.4. The Effectiveness of Removing Graffiti Paints from the Flat Surface

The procedure described in the experimental section of this work was used to estimate the efficiency of removing graffiti paints from surfaces. Reference products such as petroleum ether and the Nitro solvent (i.e., a mixture of toluene and acetone) were used as cost–effectiveness thresholds. As it can be seen in Figure 2, the composition of an eco-friendly graffiti remover formulation greatly affects the formulation's efficiency in removing graffiti paints from surfaces. Therefore, the effectiveness evaluations were made on the basis of the amount of graffiti remaining on the surface [48]. Considering the effectiveness evaluation of the cleaning properties of commercial products, it can be concluded that a ranking of the effectiveness for every formulation can be well established. The effectiveness of the removal of graffiti paint after 600 s can be sorted based on the reference products.

The values are reported as diagrams in Figure 2 in order to get a clearer visual representation of the cleaning effectiveness results. The effectiveness of the reference products (see Figure 2, ref. line 1 and ref. line 2) on the graph is an eye-guide, which should help in grouping the graffiti remover formulations: highly effective removal ($\Delta E \geq 85\%$, 600 s) (above the line ref. 2—Nitro solvent) and poorly effective removal ($\Delta E \leq 15\%$, 600 s) (below the line ref 1—petroleum ether). The area between the lines (ref. 1 and ref. 2), which is designated by the reference products, represents the satisfactory efficiency of paint removal from the surface but does not meet the primary goal of the production of an eco-friendly graffiti remover, which should be at least as efficient as the Nitro solvent ($\Delta E \geq 85\%$, 600 s).

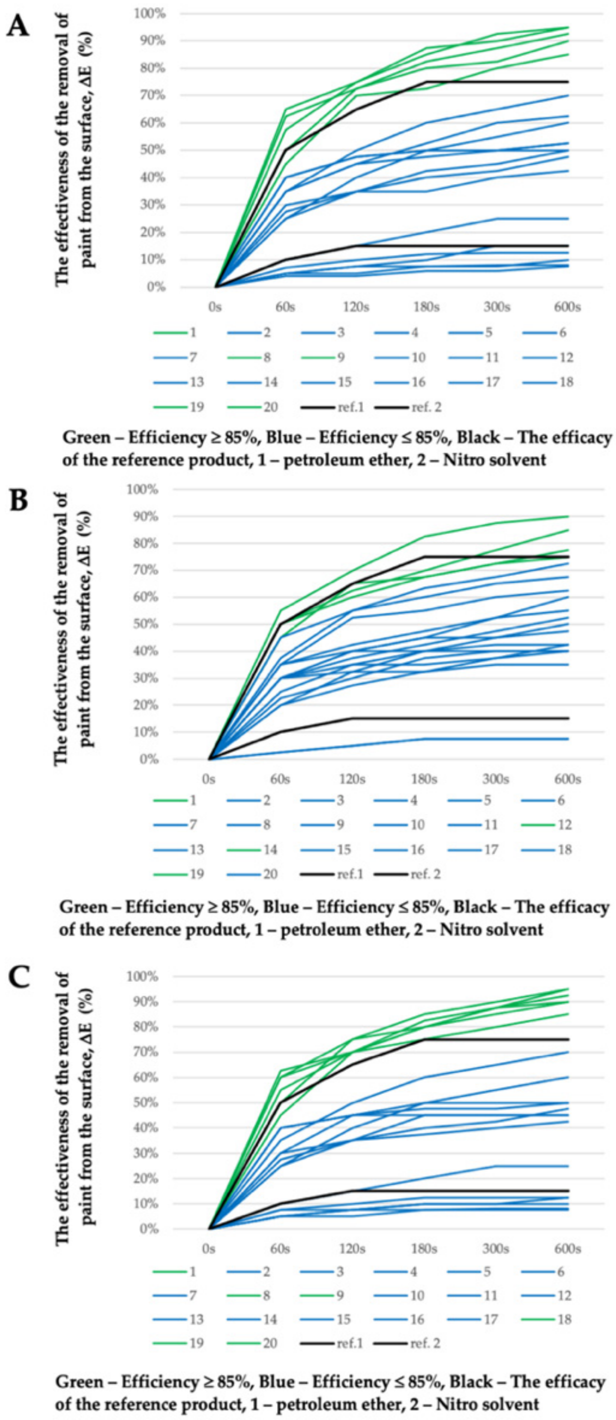


Figure 2. The effectiveness evaluation of the removal of graffiti paint from a surface (ΔE) in %; (**A**) graffiti remover formulations no. 1–20 based on MG-400-RO; (**B**) graffiti remover formulations no. 1–20 based on MG-400-SO; (**C**) graffiti remover formulations no. 1–20 based on MG-400-UCO.

As seen in Figure 2, the removal of the paints from the support was achieved in all cases, with at least four or more of the selected eco-friendly graffiti removers being better than the Nitro solvent (MG-400-RO formulation no. 1, 8, 9, 19, 20; MG-400-SO formulation no. 1, 12, 14, 19; MG-400-UCO formulation no. 1, 8, 9, 18, 19, 20). Interestingly, no correlation seems to exist between the chemical nature of the paint polymeric binder and its removal efficiency.

Significantly, in certain cases, graffiti removers containing a similar level of green solvents behave very differently when they are mixed with water. The MG-400-SO-12, for instance, showed high effectiveness ($\Delta E > 85\%$, 600 s) in removing paints form the surface; however, it had a heterogeneous appearance. Obtaining a homogeneous appearance, however, would be more desirable, as it would indicate the higher stability of the tested formulation.

Nonetheless, the most effective formulation cannot easily be chosen by combining the effectiveness evaluation results with the information reported in Table S1. According to our results, compositions MG-400-RO formulation no. 8, 19, 20; MG-400-SO formulation no. 12, 14, 20; and MG-400-UCO formulation no. 1, 8, and 20 were able to most significantly and efficiently remove graffiti paint from surfaces. Therefore, optimization methods were used when choosing the best ecological formulation for graffiti removal in which such factors as the effectiveness of paint removal, residence time on the surface, physical properties, and water content in the formulation were taken into account.

2.5. Optimization of the Graffiti Remover Formulation

The functional characteristics of the different eco-friendly graffiti removers were predicted by using the reduced quadratic D-optimal design and the exploration of the resulting response surfaces. The influence of formulation composition (formulation no. (A)) and the type of plant oil employed in esterified derivatives synthesis (B)) on response factors Y_1 (viscosity), Y_2 (density), Y_3 (runoff speed), and Y_4 (effectiveness after 120 s) were studied. The experimental matrix of the employed D-optimal design with 30 randomized experimental runs and the corresponding values of the independent and dependent variables is presented in Supplementary Table S2.

The composition of each formulation based on plant oil type, i.e., MG-400-RO (rapeseed oil), MG-400-UCO (used cooking oil), MG-400-SO (sunflower oil), with the corresponding formulation numbers is presented in Table 3. The 3D response surface plot is the graphical representation of the regression equation used to investigate the existing interactions between the independent and dependent variables and to determine the optimal boundaries for the best graffiti removal formulation. The results obtained from the performed calculations and model fitting demonstrated that the optimal region for efficient graffiti removal is located on the external boundaries of 3D response surfaces, as shown in Figure 3. It represents the interactions between independent variables A and B and response factors Y_1–Y_4, understood as functionality measures.

To provide an example for such interaction, density above the value of 1.03 g/cm^3 and viscosity below 40 mPa·s resulted in noticeably increased runoff speed from flat surface (more than 25 s) and graffiti removal efficiency after 120 s from application (more than 70% of the surface was without previous paint contamination). Thus, a general conclusion supported by the results of the optimization is that regardless of the type of oil used in the formulation of a graffiti remover, the best composition was obtained in the case of the formulations no. 1 and no. 20. It turned out that water content that was too high (above 25%) as well as too low (less than 14%) in the graffiti removal formulation resulted in poor functional properties, i.e., runoff speeds less than 20 s and highly weakened effectiveness (less than 40%, even in prolonged application time). Therefore, the middle region of the response surfaces (Figure 3) might be considered as non-attractive and neglected in candidate selection. To conclude, six formulation candidates proposed by D-optimal model optimization with the corresponding predicted and actual values together with the desirability function measurements [49] are presented in Table 4.

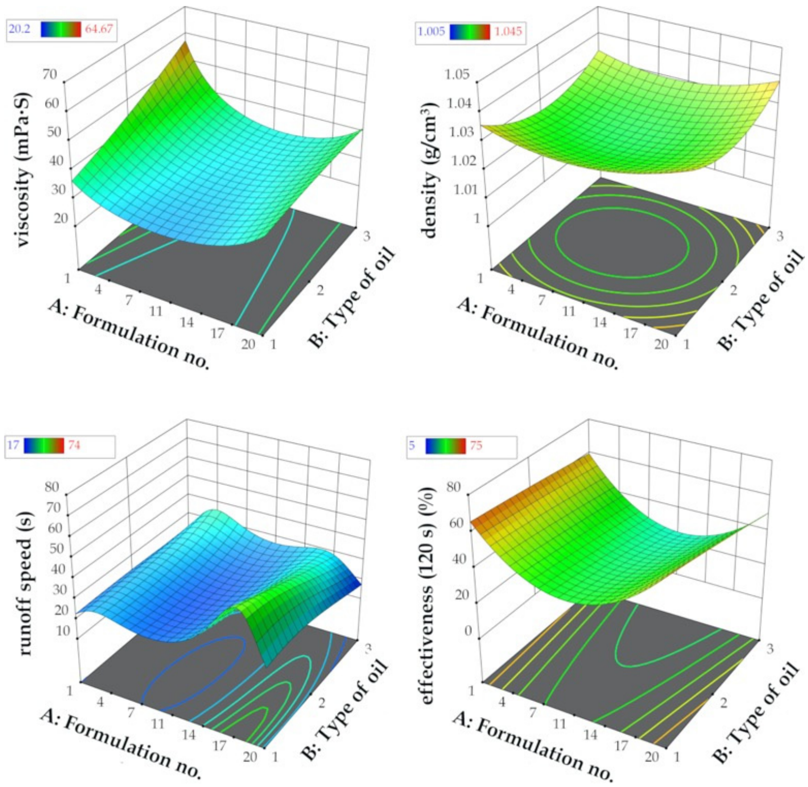


Figure 3. Graphical representation of the reduced quadratic D-optimal randomized design response surfaces for the dependent variables Y_1 = viscosity, Y_2 = density, Y_3 = runoff speed, and Y_4 = effectiveness (120 s) vs. the independent variables (no. of formulation (A), type of oil (B)).

Table 4. Candidates for the optimal eco-friendly graffiti remover proposed by D-optimal model optimization based on desirability function and comparison of predicted and actual values.

No.	Formulation Number [a]	Type of Oil	Viscosity (mPa·s)		Density (g/cm^3)		Runoff Speed (s)		Effectiveness (%)		Desirability
			P [b]	A [c]	P	A	P	A	P	A	
1	MG-400-RO-20	RO	38.7	37.8	1.04	1.04	26.8	26.0	68.5	75.0	0.907
2	MG-400-RO-1	RO	36.5	33.8	1.04	1.04	22.8	21.0	65.9	72.5	0.870
3	MG-400-UCO-1	UCO	45.7	36.3	1.03	1.03	23.4	20.0	63.3	75.0	0.833
4	MG-400-UCO-20	UCO	41.0	45.5	1.03	1.04	25.9	24.0	60.1	70.0	0.786
5	MG-400-SO-1	SO	57.6	48.2	1.03	1.03	22.6	20.0	59.9	65.0	0.784
6	MG-400-SO-20	SO	41.5	44.3	1.04	1.04	17.3	17.0	50.7	42.5	0.653

[a] As presented in Table 3; [b] Value predicted by the D-optimal model; [c] Actual experimental value.

The main goal of the optimization was to maximize the effectiveness of the graffiti removal formulation after the average contact time with the flat surface of 120 s. It was achieved for six formulations as mentioned above, which possessed functionality at the same or at higher level than the commercial reference removers (Ref. 1, petroleum ether—runoff time 5 s, effectiveness after 120 s 60%; Ref. 2, the Nitro solvent—runoff time 5 s, effectiveness after 120 s 65%). The following compositions: MG-400-RO-1 and MG-400-20; MG-400-UCO-1 and MG-400-UCO-20; MG-400-SO-1 and MG-400-SO-20, constituted by the oil ester content from 27.50% to 32.50% (w/w) and water from 15% up to 29% (w/w), resulted in good compromise between the cost and the quality of graffiti removal (effectiveness more than 40%). The D-optimal model fitting as well as the response regression equation are discussed in further sections. However, the best formulation turned out to be the MG-400-RO-20 (rapeseed oil PEG-8 ester 38.5% wt., ethyl lactate 30.0% wt., alkylpolyglucoside C8/C10 2.5% wt., water 14.0% wt.), which was later used in open-field testing, which is described further in the discussion section.

2.6. Attenuated Total Reflection—Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (ATR FT-IR) Analysis

Reference solid surfaces, i.e., marble, acrylic glass, aluminum, steel, natural stone, and glass, were subjected to ATR FT-IR analysis together with the samples covered with "Champion" paint sprays (black, blue, green, and red color) and after the laboratory cleaning procedure. Results of the analysis are presented in the Figure 4. The applied sprays are typical representatives of vinyl and acrylic based paints with diallyl phthalate pigments. Their IR spectra are considered to be relatively complicated due to the presence of resins, fillers, binders, and many other paint formulation components, which may produce overlapped signals [2,28].

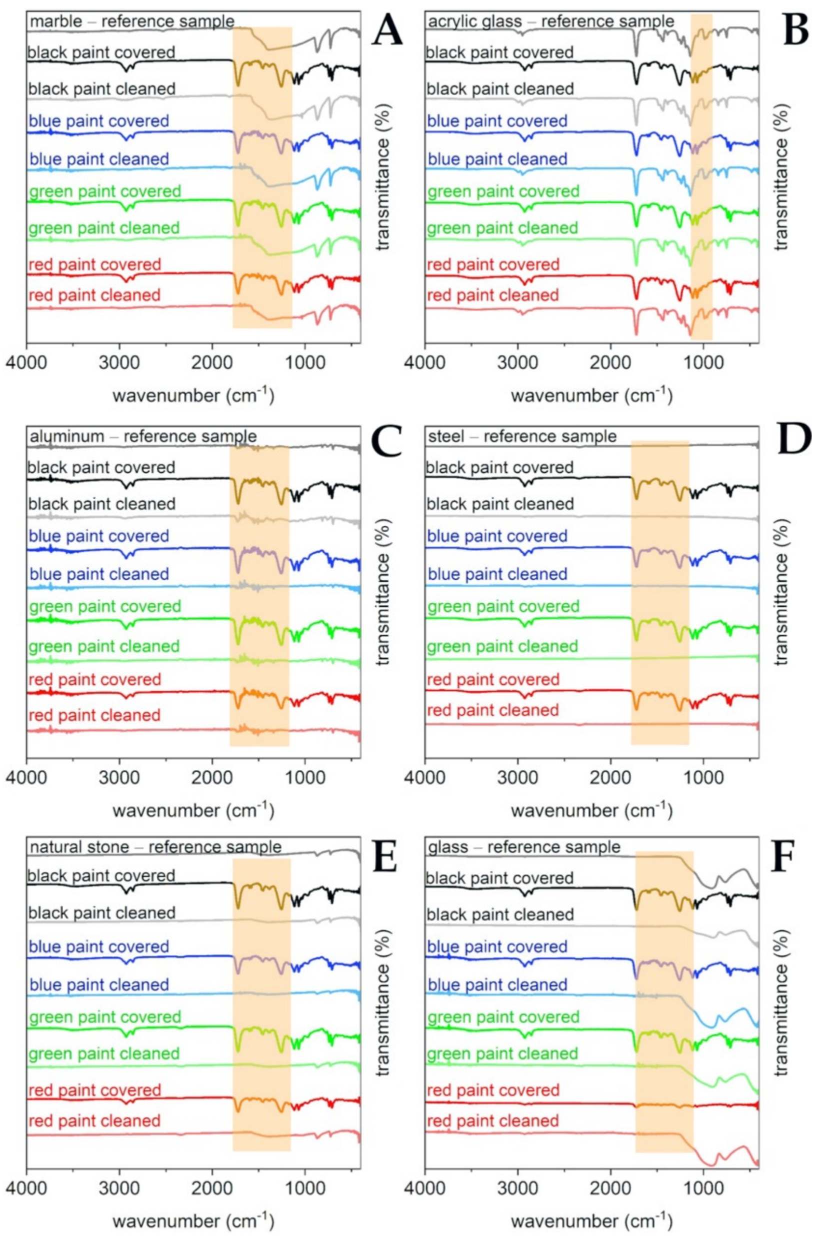


Figure 4. Results of selective laboratory paint removal tests on the selected substrates studied using ATR FT-IR spectral analysis. Reference materials and their samples covered with black, blue, green, and red paints together with the appropriate samples after cleaning procedures are shown in Figure 4A–F, respectively, in which: (**A**)—marble; (**B**)—acrylic glass; (**C**)—aluminum, (**D**)—steel; (**E**)—natural stone; (**F**)—glass.

The most characteristic signals derived from the paints that are present on the studied surfaces can be noticed in Figure 4. Bands at approximately 2950–2800 cm^{-1} are due to the presence of the symmetric and asymmetric stretching of the CH groups in the aliphatic chains. Moreover, a strong and narrow signal is produced by the carbonyl C=O stretching at approximately 1730 cm^{-1} as well as from the C-O stretching between 1020–1250 cm^{-1}. Finally, signals at approximately 750 cm^{-1} are probably due to the presence of phthalate color pigments. Drawing conclusions from all of the studied references materials, the paint was successfully removed, and that can be supported by the absence of the above-mentioned characteristic signals on the cleaned solid surface spectra. Only in the case of acrylic glass (see Figure 4B) was it harder to observe the above given stretching signals since the studied substrates had similar structures to the used paints. However, the disappearance of the C-O stretching vibrations at 1020–1250 cm^{-1} is found to be clearly visible.

3. Discussion

The interests of green chemistry can be aligned with the industrial needs of having intensified processes with the use of raw materials from renewable sources or waste, high yields, and simplified downstream processing units. Thus, products containing green solvents derived from renewable materials have an increasing role in industrial cleaning technologies, and such research studies are highly desired. Based on the literature, an increasing trend is also observed in the replacement of traditional petrochemical solvents with green solvents such as ethyl lactate, propylene carbonate, or amphiphile-based nanostructured fluids (NSFs) [34,50]. The description "green solvent" implies a chemical that is benign to human health and the environment; therefore, it is worth noting that the esterified plant oil (RO, SO, UCO) with PEG 400 (denoted as Oil PEG-8 ester solvents) and ethyl lactate (EL) constitute ecologically friendly reactants—a new class of green solvents [33,50]. Both substances belong to the class of agrochemical solvents that can be derived from plant biomass. It should be noted that with an increasing awareness of sustainable development, green solvents are to be extensively explored nowadays as efficacious alternatives in place of toxic, volatile, harmful, flammable, and carcinogenic petrochemical solvents [51]. UCO use is especially very encouraging because it does not promote food competition [52]. Traditional solvents used as graffiti removers that are based on petrochemical solvents comprise a large part of the waste by-products from many branches of the chemical industry that cause various environmental and health problems [23]. At the same time, the so-called sugar surfactants do not persist in the environment after use, readily biodegrading into harmless compounds such as water and carbon dioxide [50,53].

The synthetic route of the Oil PEG-8 ester solvents meets all of the requirements that are necessary to develop new, green, and sustainable chemical technologies based on the application of products and processes that eliminate or reduce hazardous substances and residues. A profound example may be the fact that the discussed process prevents the storage of waste, including the used cooking oil as a substrate. It should be additionally underlined that according to the atom economy principle, in the case of all three oil substrates (RO, SO, and UCO), their incorporation in the appropriate final product (the respective Oil PEG-8 ester solvents) was maximized, which is reflected by the oil yield (see Table 1). Finally, the abovementioned oil-type solvents are considered as safer chemicals because they can easily be obtained from renewable resources by means of convenient catalytic processes that attain the required level of the pollution prevention hierarchy [45].

It has to be emphasized at this point that the surfactant presence in the graffiti removers is very important because decreasing the polymer (paint)/solid interfacial tension energetically favors film detachment from the solid surface, and a partial detachment of the paint from the surface is responsible for the first step of dewetting processes [33]. The specific role of surfactants in film dewetting comes from a thermodynamic and a kinetic standpoint; the surfactants differ in promoting detachment and dewetting. For example, in the presence of the oligooxyethylene-based nonionics C_9–C_{11}E6, the process is faster and more efficient than a standard anionic dodecyl sulfate SDS; however, both accelerate dewetting with respect to solvent/H_2O mixtures. Finally, the efficiency of surfactants in terms of polymer detachment and dewetting is clearly boosted above the critical micelle concentration (CMC) values. From kinetic a aspect, the surfactants acquire a role in lowering the energy barrier, which prevents the paint from thermodynamically favored dewetting [54]. Many cleaning formulations require the presence of significant amounts of surfactants [31]. Nonionics revealing lower values of CMC in comparison to their ionic counterparts [55] make it possible to allow the application of smaller amounts of non-volatile ingredients that might reside on the painting after the cleaning process. For many years, nonionic surfactants bearing a carbohydrate moiety as the hydrophilic part (so-called saccharide-based surfactants or sugar surfactants) have achieved increasing interest because of their profound surface and performance properties, their reduced environmental impact, and the fact that they can be synthesized from renewable sources [55–58]. It has been found that these materials exhibit similar general trends in surface-active behavior as those reported for polyoxyethylene-based nonionics [30,59]. Alkyl polyglycoside (APGs)—easily accessible from bioresources, non-toxic and degradable, proving good solubility in water and/or in organic solvents—has been found as a very amenable agent for the stabilization of nanostructured cleaning systems [2,60]. From the above reasoning, in the present study, APGs were selected as one of biodegradable components fulfilling the requirements of green and sustainable demands in an amount (2.5% *w*/*w*) similar to conventional nonionic surfactants.

Figure 5 makes it clear that the production of eco-friendly graffiti removers is sustainable, taking into account the fact that plant biomass is used to generate natural alcohols, acids, and oils as valuable active substances for the purpose of creating innovative, safe, and environmentally friendly products. The formulation proposed in the present study is not only innovative, but it is also ecologically friendly, as the components are obtained from renewable and fully biodegradable resources. The considered product development life cycle of the graffiti remover, including product design, the processing of bio raw materials, products manufacturing, packaging, sales, and use as well as disposal after the whole process and additionally taking into account pollution prevention requirements, use of sustainable resources and energy, to reduce the impact of the production and consumption process on the environment, finally makes it possible for a graffiti removal product to meet the green attribute requirements. Additionally, it should also be emphasized that the environmentally safe graffiti remover formulated herein has a high potential for commercialization because it proves to possess very high efficiency in removing graffiti paint, and its production process complies with the principles of green chemistry.

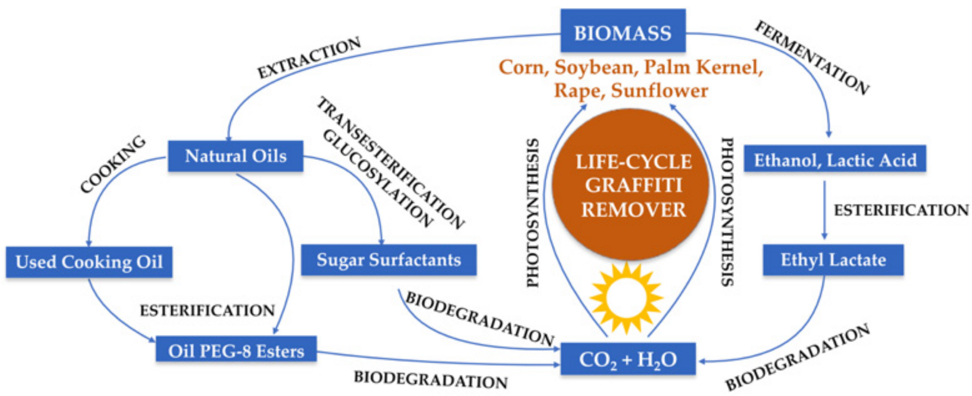


Figure 5. Lifecycle of all components of eco-friendly graffiti remover.

The design of experiments (DoE) and quality by design (QbD) approaches based on statistical calculations are usually employed in formulation optimization. Analysis of variance (ANOVA) of the response surfaces estimated by D-optimal design for dependent variables Y_1–Y_4 indicated that the quadratic model exhibited the best fit in all cases, which is a typical solution in mixture designs in the literature [36,39,40,61]. The minor modifications for quadratic fitting were included for the viscosity (Y_1) and the runoff speed (Y_3) responses by implementing inverse linear regression in order to increase the robustness of the optimization model. The obtained best fit models had satisfactory statistical parameters, i.e., an insignificant lack of fit and highly matched R^2 coefficients (both experimental and adjusted). For all four response factors, the *p*-values of the model fitting were less than 0.05 together with high F-values (higher than 3.00), implicating that all of the applied models were significant. The results of the ANOVA analysis are presented in Supplementary Table S3. For all of the studied dependent variables, no significant interaction effects were noticed for the formulation number (A) and the type of plant oil that was used (B). The predicted values of Y_1–Y_4 were mainly affected by the quadratic coefficient A^2, where all of the obtained *p*-values were statistically significant in the ANOVA test. This clearly indicates that the composition formulation possesses the greatest influence on the functional properties of bio-based graffiti remover rather than the oil type included in the esterified derivatives, which is presented in Figure 6. As mentioned before, the percentage concentration of water (see Table 3) on the appropriate level as well as the amount of MG-400s esters will affect the effectiveness of the graffiti removal process to the highest extent. Moreover, as mentioned in the previous paragraphs (the results section), it should be emphasized that the appearance of the final formulation relied on the amount of water, and that usually, the cloudy or milky solutions were produced when the water content was above 25% w/w. To sum up, not only the effectiveness but also the appearance of the graffiti remover product is of special interest to future consumers.

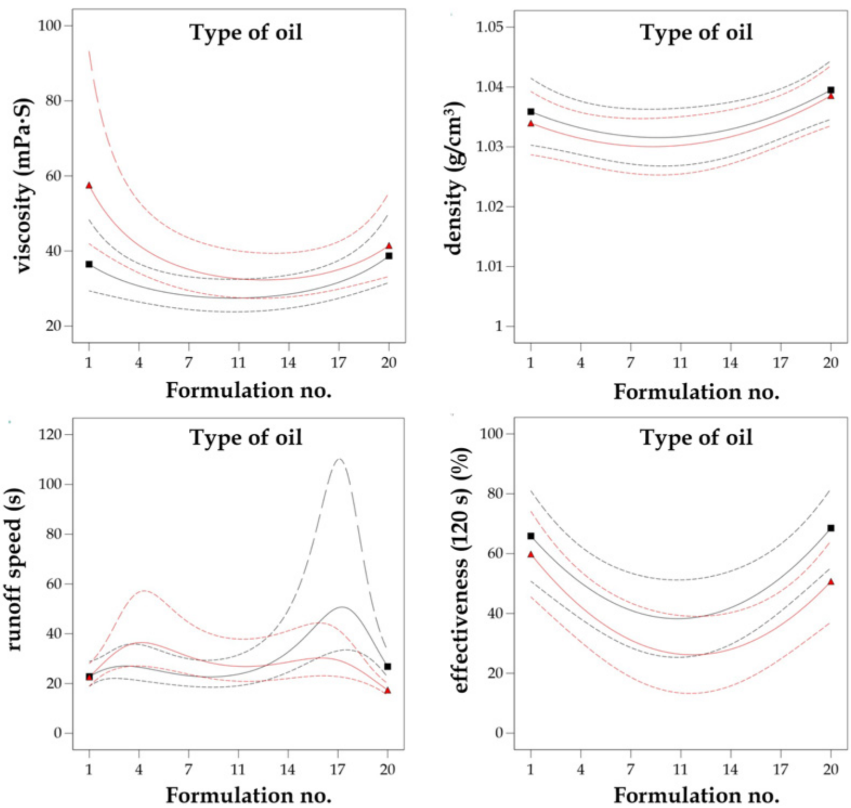


Figure 6. Interaction plots between independent variables the dependent variables (A = no. of formulation, B = type of oil) affecting the behavior of response variables (Y_1 = viscosity, Y_2 = density, Y_3 = runoff speed, and Y_4 = effectiveness (120 s)). The red line indicates sunflower oil, while black line corresponds to rapeseed oil.

The obtained quadratic regression equations from the D-optimal model fitted to the experimental values of the response factors were as follows:

$$\mathbf{1/viscosity} = 0.0346 + 0.0012A - 0.0027B + 0.0019AB - 0.0094A^2 + 0.0005B^2 \quad (1)$$

$$\mathbf{density} = 1.02 + 0.0021A - 0.0007B + 0.0002AB - 0.0060A^2 + 0.0084B^2 \quad (2)$$

$$\mathbf{1/runoff\ speed} = 0.0472 - 0.0120A - 0.0024B + 0.0117AB - 0.0538A^2 - 0.0059B^2 \quad (3)$$

$$\mathbf{effectiveness\ (120\ s)} = 32.75 - 1.63A - 5.96B - 2.94AB + 28.93A^2 - 0.4304B^2 \quad (4)$$

which proves the relationship between the variables in the optimization procedure. In the case of the viscosity and density factors, the number of the formulation (A) contributes to the positive regression coefficients, and the type of plant oil used (B) contributes to the negative one. In the case of the quality measures of the graffiti removers, both the runoff speed and the effectiveness after 120 s show negative coefficients of parameters A and B, respectively. To conclude, both the exploration of the 3D response surfaces (Figure 3) as well as the interaction plots (Figure 6) together with candidate profiles followed by desirability function resulted in the selection of the MG-400-RO-20 formulation, which clearly reflects the main goals of optimization: cost-effective composition of graffiti remover formulation and maximized functionality, i.e., increased runoff time and effectiveness after 120 s from application when compared to the commercial reference products—petroleum ether and the Nitro solvent.

Laboratory selective graffiti paint removal tests were performed according to the laboratory cleaning evaluation described further in the Section 4.6 with the optimized formulation, i.e., MG-400-RO-20. Figure 7 reports the complete set of samples with the cleaning results. It was found that a single application of MG-400-RO-20 on the paint layer is very effective on metal, glass, aluminum, and acrylic glass solid surfaces. On the other hand, marble and natural stone materials required a double application of this formulation to completely remove paint from those porous substrates.

All of the reference surfaces were further characterized by means of the high-resolution pictures and the ATR FT-IR measurements. Figure 7 shows samples painted by black-, blue-, green-, and red-colored paints, respectively. All FT-IR analyses and the reported photographs are consistent with the conclusion that the paint layer was completely removed. From the FT-IR spectra (Figure 4), it can be noticed that the reflectance profiles of the analyzed substrate are similar before and after the cleaning process, while the spectrum of the paint color is significantly different from the cleaned substrate, proving that paint residues are either absent or undetectable within instrumental sensitivity.

According to the results of efficiency tests, optimization, and laboratory cleaning assessment, the proposed eco-friendly graffiti remover formulation could be subjected to evaluation on a genuine graffiti painting during an outside-the-laboratory experiment [6].

Therefore, as an example of a real graffiti cleaning case, the proposed eco-friendly graffiti remover formulation MG-400-RO-20 was tested in the removal of graffiti paint from different substrates in the city of Wrocław (as shown in Figure 8). The tests for removing graffiti paint from surfaces such as metal, glass, and sandstone in its natural condition were performed as follows: the graffiti remover was applied at a distance of 200 mm on test area with 600 s of initial contact of the product with the painted surface. After this time, a sponge was used to remove the maximum amount of graffiti possible. After graffiti removal, the surfaces were rinsed with water. As shown in Figure 8, old graffiti paints were completely removed from glass surfaces (see Figure 8A) and various metal surfaces (see Figure 8B,C,E), while slightly lower efficiency graffiti removal was achieved on the sandstone surface (see Figure 8D). The lower effectiveness of the eco-friendly graffiti remover in removing graffiti paint from stone surfaces may be associated with the much higher porosity of this type of substrate than that of glass or metal [10,11]. It is worth noting the complexity of graffiti removal resulting from the great number of variables at play: ageing of the paint, weathering, its chemical nature, roughness and porosity of the substrate, and others [6]. In fact, graffiti is hardly ever removed after it is created, i.e., most of the time, cleaning takes place after long environmental exposure. Consequently, the graffiti interacts with the environmental agents (e.g., rain and atmospheric pollutants) and also with the substrate. The graffiti paint may suffer physical and chemical alterations, which makes it more difficult to remove [6]. According to the study presented in this paper, when tested under natural conditions, eco-friendly graffiti remover formulation MG-400-RO-20 was found to be effective for the selective and controlled graffiti removal from different surfaces, proving that our developed and optimized formulation is an attractive and convenient alternative to the use of petrochemical organic solvents in graffiti paint cleaning.

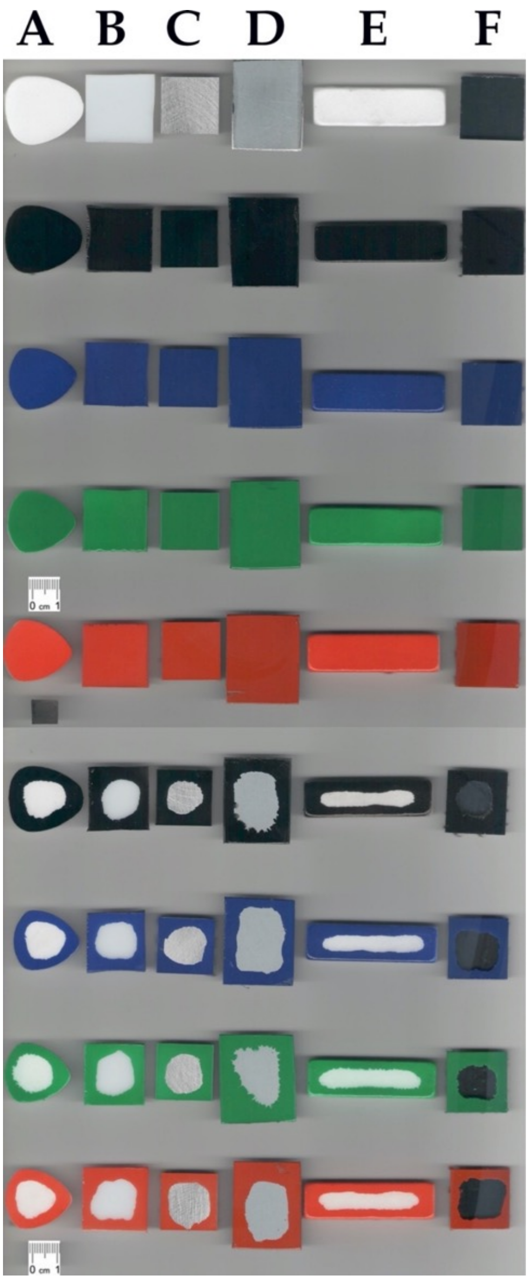


Figure 7. Complete set of samples used for the laboratory paint removal tests: (**A**) marble, (**B**) acrylic glass, (**C**) aluminum, (**D**) steel, (**E**) natural stone, (**F**) glass.

Figure 8. Different graffiti surfaces cleaned with eco-friendly graffiti remover MG-400-RO-20 in the city of Wrocław. (**A**). Glass surface at a bus stop. (**B**). Metal surface at a train stop. (**C**). Metal surface of a container. (**D**). Sandstone on a garden wall. (**E**). Metal surface of an excavator.

4. Materials and Methods

4.1. Materials

Rapeseed oil and sunflower oil were purchased from P.P.H.U. ERJOX A. Mazur & J. Mazur (Błaszki, Poland), while the used cooking oil was purchased from Chemya (Poznań, Poland). Polyethylene glycol 400 (CAS Number: 25322-68-3) was purchased from

Donauchem Polska (Poznań, Poland). Tetra-n-butyl orthotitanate (CAS number: 227-006-8) and Monobutyl tin tris-(2-ethylhexanoate) (CAS Number: 23850-94-4) were received from Sigma-Aldrich (Poznań, Poland). Ethyl lactate (Purasolv EL, Corbion) (CAS number: 687-47-8) was purchased from Envolab (Długołomice, Poland). Alkylpolyglucoside C8/C10 (APG) (CAS: Number: 68515-73-1) was purchased from OQEMA (Ozorków, Poland). Minclear SG36, Minclear NQ70 and Minclear NC150 (Diatomaceous earth) were a kind gift from Tolsa (Madrid, Spain). Ion exchange resins (Amberlyst A26, Amberlyst A46) were a kind gift from DuPont, (Warszawa, Poland). Champion spray paints were purchased form Champion Color Plus P. Lelito Sp. J. (Połchowo, Poland). Nitro solvent (mixture of toluene and acetone) and petroleum ether were purchased from Dragon Poland Sp. z o.o. (Skawina, Poland). Organic solvents, acids, and hydroxides were of analytical grade and were received from Avantor (Gliwice, Poland).

4.2. Preparation of Esterified Natural Oil or Used Cooking Oil with PEG 400

4.2.1. Purification of Used Cooking Oil

The purification of the used cooking oil was conducted in a 2000 mL three-neck glass flask connected with a reflux condenser and a thermocouple probe. The mixture was agitated using a stainless steel stirrer. The glass flask was placed in a heated oil bath. Diatomaceous earth as a mixture of alkaline and acid adsorbents (1.0 g NQ70, 1.0 g NC155 and 1.0 g SG36) was added to the glass flask containing about 1000 g of used cooking oil heated up to the desired temperature of 70 °C. The mixture of oil and the diatomaceous earth was stirred for 60 min while being heated continuously. Afterwards, the diatomaceous earth was separated from the oil through filtration using two layers of filter paper. Next, the treated and used cooking oil underwent measurements of the acid value, the saponification value, the ester value, and the water content.

4.2.2. Synthesis of Esterified Natural Oil or Used Cooking Oil with PEG 400 (Oil PEG-8 Ester Solvent)

The esterification/transesterification of the plant oils (i.e., rapeseed oil (RO), sunflower oil (SO), or used cooking oil (UCO)) was conducted in a 2000 mL Parr Temperature-Controlled Pressure Reactor. The mixture was agitated by using a stainless steel stirrer comprising a turbine. The reactor was heated by an external heating jacket. Monobutyltin tris(2-ethylhexanoate) and titanium(IV) butoxide were used as catalysts in this process. Catalysts were dissolved in PEG 400 before being poured into the reactor, which contained about 850–900 g of oil, and were heated up to a desired temperature, which was 70–80 °C. The reaction was kept at the desired temperature of 140–150 °C for 8 h. The molar ratio of the natural oil or the purified used cooking oil and the PEG 400 was 1:1.2 while the amount of Tin (Sn^{4+}) and Titanium (Ti^{4+}) catalyst in both was 150 ppm of the total amount mass reaction mixture. Reaction control measurements were performed through classic laboratory analysis (water content, acid value, saponification value, ester value) from samples taken every two hours. The synthesis of the Oil PEG-8 ester solvents was continued until the acid value of the reaction mixture was not higher than 0.05 mg KOH/g and until the saponification value was stabilized. After the reaction finished, the temperature of the Parr Temperature-Controlled Pressure Reactor was decreased to 70–80 °C, and the adsorbent mixture consisting of diatomaceous earth (1.0 g NC155, 1.0 NQ70) and anionic ion exchange resin (Amberlyst A26) and cationic ion exchange resin (Amberlyst A46) were added to the reactor. The contacting process of the post-reaction mixture with adsorbent mixture was conducted for 60 min at a temperature of 70–80 °C, while still having a mixture of adsorbents uniformly suspended in a solution of plant Oil PEG-8 ester solvent compounds in a stirred reactor. After the completion of the purification process, the product was filtrated at 70 °C using two layers of filter paper [62]. The composition of the eco-friendly graffiti removers, sample abbreviations, and their functional characteristics are provided in Table 3.

4.3. Preparation of Eco-Friendly Graffiti Remover Formulations

In order to obtain preparations for eco-friendly graffiti removers, formulations were prepared by mixing Oil PEG-8 ester solvent, ethyl lactate, alkylpolyglucoside C8/C10, and water in different proportions. All formulations were prepared by the cold blending (20 °C) of the three components, the Oil PEG-8 ester, the ethyl lactate, and the APGs. To avoid overheating, water was added last, taking into account the effect of heating up the formulation, which caused its excessive thickening, leading to the formation of a paste.

Formulation of the eco-friendly graffiti removers was followed by evaluating their macroscopic characteristics and physical properties. Organoleptic properties such as colour, physical appearance, and homogeneity were evaluated by visual perception immediately after preparation. Physical properties such as viscosity and density were measured using the automatic densimeter DA-640 Kyoto Electronic and the RST-50-2 Rheometer Brookfield with a Julabo heating-cooling system. The composition of the eco-friendly graffiti removers and the measured physical properties of the solutions are presented in Table 3.

4.4. The Speed of Runoff Graffiti Remover from Surface

Plates made of acrylic glass (PMMA) were used for the tests. The plate was 500 × 200 × 10 mm. Groups of 5 acrylic glass samples were degreased with acetone and washed with demineralized water and dried (n = 300 samples). On each plate, in the upper part, an area of 100 × 100 mm was marked, to which the preparation was applied from a distance of 200 mm [10,11]. The speed of runoff graffiti remover from the surface was calculated as the time necessary to flow through the distance of 300 mm.

4.5. The Effectiveness Removing Graffiti Paints from the Flat Surface

Plates made of acrylic glass (PMMA) were used for the tests. The plates were 200 × 200 × 10 mm. The samples were covered with selected black, blue, green, yellow, and red graffiti paints. These colors were chosen because they are commonly used by graffiti painters [8]. Plates made of acrylic glass (PMMA) were painted with a spray according to the method described by Sanmartin and Cappitelli [63]. The painted samples were left to air-dry under laboratory conditions (20 ± 5 °C and 40 ± 5% RH) for twenty-four hours. Groups of five PMMA samples were painted with each of the five graffiti paints with a single layer of paint (n = 300 samples), and an area of 100 × 100 mm was marked as the test area.

The eco-friendly graffiti remover was applied at a distance of 200 mm on the test area with 60, 120, 180, 300, and 600 s of initial contact of the product with the painted surface [64]. After this time, a sponge (made of emery stone and polyurethane foam, thickness 12 mm, size 120 × 100 mm) was applied in order to remove the maximum amount of graffiti. After graffiti removal, the acrylic glass surfaces were rinsed with demineralized water [10,11].

The effectiveness of removing graffiti paints was assessed by measuring the surface area from which the paint was removed. The effectiveness of cleaning with eco-friendly graffiti remover was calculated as follows:

$$\Delta E\ (\%) = (S_o - S_x)/S_o \times 100 \tag{5}$$

where S_x is the area from which the paint was removed, and S_o is the initial area.

4.6. Laboratory Cleaning Evaluation

Laboratory graffiti removal evaluation was done with the proposed eco-friendly graffiti remover formulation MG-400-RO-20. A small droplet of the discussed formulation, approximately 2–3 mL, was placed on the previously painted (24 h prior to cleaning procedure) examined flat surfaces, i.e., glass, metal, aluminum, acrylic glass, natural stone, and marble. The approximate size of tested material was 2–8 cm in width (see Figure 7). Subsequently, the swollen paint was gently cleaned off of the studied substrates with the abovementioned remover by a soft mechanical action using dry cotton swabs. Afterwards, the reference covered with paint and cleaned solid surfaces were photographed by means of high-resolution photography. Images were recorded perpendicularly to the photographed substrates, with a minimum resolution of 1200 dpi.

4.7. Attenuated Total Reflection—Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (ATR-FTIR) Analysis

Prior to Fourier transform infrared (FTIR) analysis, the spectra of the examined samples were recorded using IR Spirit spectrophotometer (Shimadzu, Japan) with an attenuated total reflectance (ATR) sampling accessory equipped with a diamond crystal (4000–400 cm^{-1}, 64 scans, 2 cm^{-1} resolution, room temperature). The absorption spectra in the range 3800–700 cm^{-1} were analyzed by LabSolutions IR software (Schimadzu, Japan) by subtraction of the baseline and smoothing by reducing the noise from the water and the carbon dioxide.

4.8. Optimization of the Studied Safe Graffiti Remover Formulation by RSM

Response surface methodology was used to determine the optimal formulation of the green graffiti remover. A randomized reduced quadratic D-optimal design with a coordinate exchange subtype was developed by Design Expert Software (ver. 13.05.0, State-Ease, Inc., Minneapolis, MI, USA) [36,37]. A modified 2^k full factorial D-optimal design (presented in Supplementary Table S4) was used to optimize two significant factors, i.e., type of graffiti removal formulation (A) at 20 levels, and the plant oil used in the synthesis of esterified derivatives (B) at three levels ((−1) rapeseed oil; (0) used cooking oil; (+1) sunflower oil). In this study, 60 candidate experiments (Table 3) lead to the formation of a 30-run D-optimal experimental matrix, which was the best option possible in the use of the maximization criterion of the response factors. The response surface was used to explore the influence of the independent variables on the response factors (dependent variables). The physical properties, i.e., viscosity and density, as well as the efficiency of the graffiti remover, i.e., the runoff speed and the effectiveness on contaminated surfaces 120 s after application, were considered as the response factors (Y_1), (Y_2), (Y_3) and (Y_4), respectively.

The following second-order polynomial equation based on the optimization design model represents the correlation between independent and dependent variables [36]:

$$Y_1, Y_2, Y_3 \text{ or } Y_4 = \beta_0 + \beta_1 A + \beta_2 B + \beta_{1,2} AB + \beta_{1,1} A^2 + \beta_{2,2} B^2 \quad (6)$$

where Y_1–Y_4 are the dependent variables and A and B are independent variables, respectively; β_0 is an intercept term, β_1 and β_2 are linear coefficient, and $\beta_{1,2}$ is an interaction coefficient, while $\beta_{1,1}$ and $\beta_{2,2}$ are the quadratic coefficients.

The obtained regression model was evaluated by analysis of variance (ANOVA) and the corresponding statistical parameters, i.e., *p*- and F-values. The R^2 coefficient was used to evaluate the quality of the optimization design model fitting to the experimental results. Finally, in order to determine the optimal formulation and the desirability of the eco-friendly graffiti remover and to explain the correlation between factors, the obtained polynomial equations for the Y_1–Y_4 response factors were presented in the form of a 3D response surface and X,Y plots [36,37].

5. Conclusions

In summary, three plant oil-PEG-8 ester solvents were synthesized via the direct esterification/transesterification of oils (i.e., rapeseed oil (RO), sunflower oil (SO), or used cooking oil (UCO)) with monobutyltin(IV) tris(2-ethylhexanoate) and titanium(IV) butoxide as the catalyst under mild conditions of the performed processing. By combining the organometallic tin (Sn^{4+}) and titanium(Ti^{4+}), a very efficient catalyst was obtained for the direct esterification of the free fatty acids contained in plant oils and for the transesterification of fatty triglycerides with polyethylene glycols (PEG400). Regardless of the type of the plant oils used in the synthesized process, the physical properties of the Oil-PEG8 ester solvents were similar to each other, which then served as new green solvents to compose environmentally friendly and safe graffiti removers with other green solvents such as ethyl lactate (EL), water, and alkylopolyglucoside as the surfactant.

The most efficient formulation content was determined by optimization through the response surface methodology (RSM). There were two independent variables that were tested and resulted in the conclusion that the formulation composition possesses the greatest influence on the functionality of the graffiti remover. Finally, out of six candidates determined by the statistical calculations and the exploration of the 3D response surfaces combined with the desirability function based on response factors quality, one optimal product was chosen, i.e., MG-400-RO-20, which was based on the rapeseed oil PEG-8 ester. Before conducting the in situ cleaning tests, the abovementioned optimal formulation was subjected to a laboratory paint removal test on the various substrates, where its high effectiveness was confirmed. Concerning the effectiveness evaluation of the MG-400-RO-20 under the open-field conditions in the city of Wrocław in Poland, the results highlight the high and versatile effectiveness in the removal of paint from different types of surfaces i.e., glasses, metals, or sandstone.

Through the use of inexpensive and readily available biobased, biodegradable raw materials, the method of direct plant oil esterification/transesterification with polyethylene glycols shows the potential of a route of oil modification to enhance the group of green solvents as the ones that are dedicated to the cleaning of graffiti paints. Taking into consideration compliance with green standards (e.g., biodegradable alkylopolyglucoside-type surfactants and esterified plant oils), paired with their high effectiveness, the tested formulation has a high potential for its prospective use in protecting cultural heritage and keeping public areas clean while bearing in mind health and safety as well as in promoting green chemistry. As a final conclusion, we could select the most efficient formulations for better performing and safer cleaning systems by means of response surface methodology (RSM) optimization. In the future, more detailed physicochemical studies will need to be performed to evaluate the interaction of the Oil PEG-8 ester solvents and APG surfactants with the paint components that are required to be removed and the surface to be protected.

Supplementary Materials: The following are available online. Table S1: The runoff speed of eco-friendly graffiti remover from the surface. Each data point represents the mean ± S.D., $n = 5$, Table S2: A reduced quadratic D-optimal design experimental matrix of two independent variables with their corresponding values and analyzed response factors Y_1–Y_4: viscosity, density, runoff speed, and effectiveness after 120 s, respectively, Table S3: ANOVA results for D-optimal randomized design quadratic model for dependent variables of graffiti remover formulations, Table S4: D-optimal randomized design with corresponding independent variables and their coded value levels for the preparation of graffiti remover formulation.

Author Contributions: Conceptualization, M.B., S.B. and K.A.W.; methodology, M.B. and S.B.; validation, M.B. and S.B.; formal analysis, M.B., S.B. and K.A.W.; investigation, M.B. and S.B.; resources, M.B., S.B. and K.A.W.; data curation, M.B. and S.B.; writing—original draft preparation, M.B.; writing—review and editing, M.B., S.B. and K.A.W.; visualization, M.B. and S.B.; supervision, K.A.W.; project administration, M.B. and S.B.; funding acquisition, K.A.W. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research was funded by a statutory activity subsidy from the Polish Ministry of Science and Higher Education for the Faculty of Chemistry at the Wroclaw University of Science and Technology.

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Informed Consent Statement: Not applicable.

Data Availability Statement: Not applicable.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

Sample Availability: All samples are available from the authors upon request.

References

1. Nowotny, T.K.; Velinsky, S.A.; Lasky, T.A.; Donohoe, S.P. Test Driven Design of a System for Removing Graffiti from Retroreflective Signs. *Mech. Based Des. Struct. Mach.* **2012**, *40*, 366–379. [CrossRef]
2. Baglioni, M.; Poggi, G.; Giorgi, R.; Rivella, P.; Ogura, T.; Baglioni, P. Selective removal of over-paintings from "Street Art" using an environmentally friendly nanostructured fluid loaded in highly retentive hydrogels. *J. Colloid Interface Sci.* **2021**, *595*, 187–201. [CrossRef] [PubMed]
3. Ricci, C.; Gambino, F.; Nervo, M.; Piccirillo, A.; Scarcella, A.; Zenucchini, F.; Pozo-Antonio, J.S. Enhancement of graffiti removal from heritage stone by combining laser ablation and application of a solvent mixture. *Constr. Build. Mater.* **2020**, *262*, 119934. [CrossRef]
4. Cortea, I.M.; Ratoiu, L.; Radvan, R. Characterization of spray paints used in street art graffiti by a non-destructive multi analytical approach. *Color. Res. Appl.* **2021**, *46*, 183–194. [CrossRef]
5. Scheerder, J.; Visscher, N.; Nabuurs, T.; Overbeek, A. Novel, water-based fluorinated polymers with excellent antigraffiti properties. *J. Coat. Technol. Res.* **2005**, *2*, 617–625. [CrossRef]
6. Gomes, V.; Dionísio, A.; Pozo-Antonio, J.S. Conservation strategies against graffiti vandalism on Cultural Heritage stones: Protective coatings and cleaning methods. *Prog. Org. Coat.* **2017**, *113*, 90–109. [CrossRef]
7. Sanmartín, P.; Cappitelli, F.; Mitchell, R. Current methods of graffiti removal: A review. *Constr. Build. Mater.* **2014**, *71*, 363–374. [CrossRef]
8. Whitford, M.J.; Ashworth, G.W. *Getting Rid of Graffiti: A Practical Guide to Graffiti Removal and Anti-Graffiti Protection*, 1st ed.; Taylor & Francis: London, UK, 1992.
9. Sanmartín, P.; Mitchell, R.; Cappitelli, F. Evaluation of cleaning methods for graffiti removal. In *Urban Pollution and Changes to Materials and Building Surfaces*; Brimblecombe, P., Ed.; Imperial College Press: London, UK, 2016; pp. 291–312.
10. Pozo-Antonio, J.S.; Rivas, T.; Fiorucci, M.P.; López, A.J.; Ramil, A. Effectiveness and harmfulness evaluation of graffiti cleaning by mechanical, chemical and laser procedures on granite. *Microchem. J.* **2016**, *125*, 1–9. [CrossRef]
11. Carvalhão, M.; Dionísio, A. Evaluation of mechanical soft-abrasive blasting and chemical cleaning methods on alkyd-paint graffiti made on calcareous stones. *J. Cult. Herit.* **2015**, *16*, 579–590. [CrossRef]
12. Cattò, C.; Sanmartín, P.; Gulotta, D.; Troiano, F.; Cappitelli, F. Bioremoval of graffiti using novel commercial strains of bacteria. *Sci. Total Environ.* **2021**, *756*, 144075. [CrossRef]
13. Ortiz, P.; Antúnez, V.; Ortiz, R.; Martín, J.M.; Gómez, M.A.; Hortal, A.R.; Martínez Haya, B. Comparative study of pulsed laser cleaning applied to weathered marble surfaces. *Appl. Surf. Sci.* **2013**, *283*, 193–201. [CrossRef]
14. Samolik, S.; Walczak, M.; Plotek, M.; Sarzynski, A.; Pluska, I.; Marczak, J. Investigation into the removal of graffiti on mineral supports: Comparison of nano-second Nd:YAG laser cleaning with traditional mechanical and chemical methods. *Stud. Conserv.* **2015**, *60*, 58–64. [CrossRef]
15. Vasilache, V.; Sandu, I.C.A.; Pruteanu, S.; Caldeira, A.T.; Simionescu, A.E.; Sandu, I. Testing the cleaning effectiveness of new ecological aqueous dispersions applied on old icons. *Appl. Surf. Sci.* **2016**, *367*, 70–79. [CrossRef]
16. Weaver, M.E. *Removing Graffiti from Historic Masonry*; National Park Service–U.S. Department of the Interior: Washington, DC, USA, 1995. Available online: https://www.nps.gov/tps/how-to-preserve/briefs/38-remove-graffiti.htm (accessed on 11 June 2021).
17. Langworth, S.; Anundi, H.; Friis, L.; Johanson, G.; Lind, M.L.; Söderman, E.; Åkesson, B.A. Acute health effects common during graffiti removal. *Int. Arch. Occup. Environ. Health* **2001**, *74*, 213–218. [CrossRef] [PubMed]
18. Crinnion, W.J. The CDC fourth national report on human exposure to environmental chemicals: What it tells us about our toxic burden and how it assist environmental medicine physicians. *Altern. Med. Rev.* **2010**, *15*, 101–109.
19. Byrne, F.P.; Jin, S.; Paggiola, G.; Petchey, T.H.M.; Clark, J.H.; Farmer, T.J.; Hunt, A.; McElroy, C.R.; Sherwood, J. Tools and techniques for solvent selection: Green solvent selection guides. *Sustain. Chem. Process.* **2016**, *4*, 2–24. [CrossRef]
20. De Jesus, S.S.; Filho, R.M. Recent advances in lipid extraction using green solvents. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2020**, *133*, 110289. [CrossRef]
21. Claux, O.; Santerre, C.; Abert-Vian, M.; Touboul, D.; Vallet, N.; Chemat, F. Alternative and sustainable solvents for green analytical chemistry. *Curr. Opin. Green Sustain.* **2021**, *31*, 100510. [CrossRef]
22. Cherubini, F. The biorefinery concept: Using biomass instead of oil for producing energy and chemicals. *Energy Convers. Manag.* **2010**, *51*, 1412–1421. [CrossRef]
23. Maity, S.K. Opportunities, recent trends and challenges of integrated biorefinery: Part I. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2015**, *43*, 1427–1445. [CrossRef]
24. Moncada, B.J.; Aristizabal, M.V.; Carlos, A.; Cardona, A.C.A. Design strategies for sustainable biorefineries. *Biochem. Eng. J.* **2016**, *116*, 122–134. [CrossRef]
25. Capello, C.; Fischer, U.; Hungerbühler, K. What is a green solvent? A comprehensive framework for the environmental assessment of solvents. *Green Chem.* **2007**, *9*, 927–934. [CrossRef]
26. Alfonsi, K.; Colberg, J.; Dunn, P.J.; Fevig, T.; Jennings, S.; Johnson, T.A.; Kleine, H.P.; Knight, C.; Nagy, M.A.; Perry, D.A.; et al. Green chemistry tools to influence a medicinal chemistry and research chemistry based organization. *Green Chem.* **2008**, *10*, 31–36. [CrossRef]

27. Rocha e Silva, N.M.P.; Almeida, F.C.G.; Rocha e Silva, F.C.P.; Luna, J.M.; Sarubbo, L.A. Formulation of a Biodegradable Detergent for Cleaning Oily Residues Generated during Industrial Processes. *J. Surfactants Deterg.* **2020**, *23*, 1111–1123. [CrossRef]
28. Giorgi, R.; Baglioni, M.; Baglioni, P. Nanofluids and chemical highly retentive hydrogels for controlled and selective removal of overpaintings and undesired graffiti from street art. *Anal. Bioanal. Chem.* **2017**, *409*, 3707–3712. [CrossRef]
29. Ricci, C.; Gambino, F.; Nervo, M.; Piccirillo, A.; Scarcella, A.; Zenucchini, F.; Pozo-Antonio, J.S. Developing New Cleaning Strategies of Cultural Heritage Stones: Are Synergistic Combinations of a Low-Toxic Solvent Ternary Mixtures Followed by Laser the Solution? *Coatings* **2020**, *10*, 466. [CrossRef]
30. Claesson, M.; Kjellin, U.R.M. Sugar surfactants. In *Encyclopaedia of Surface and Colloid Science*; Marcel Dekker: New York, NY, USA, 2002; pp. 4909–4925.
31. Baglioni, P.; Chelazzi, D.; Giorgi, R.; Poggi, G. Colloid and Materials Science for the Conservation of Cultural Heritage: Cleaning, Consolidation, and Deacidification. *Langmuir* **2013**, *29*, 5110–5122. [CrossRef] [PubMed]
32. Krawczyk, J. Solid Wettability Modification via Adsorption of Antimicrobial Sucrose Fatty Acid Esters and Some Other Sugar-Based Surfactants. *Molecules* **2018**, *23*, 1597. [CrossRef] [PubMed]
33. Montis, C.; Koynov, K.; Best, A.; Baglioni, M.; Butt, H.-J.; Berti, D.; Baglioni, P. Surfactants Mediate the Dewetting of Acrylic Polymer Films Commonly Applied to Works of Art. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 27288–27296. [CrossRef]
34. Liu, X.; Tian, J.; Li, Y.; Sun, N.; Mi, S.; Xie, Y.; Chen, Z. Enhanced dyes adsorption from wastewater via Fe_3O_4 nanoparticles functionalized activated carbon. *J. Hazard. Mater.* **2019**, *373*, 397–407. [CrossRef]
35. Rocher, V.; Siaugue, J.-M.; Cabuil, V.; Bee, A. Removal of organic dyes by magnetic alignate beads. *Water Res.* **2008**, *42*, 1290–1298. [CrossRef] [PubMed]
36. Balicki, S.; Pawlaczyk-Graja, I.; Gancarz, R.; Capek, P.; Wilk, K.A. Optimization of Ultra-sound-Assisted Extraction of Functional Food Fiber from Canadian Horseweed (*Erigeron canadensis* L.). *ACS Omega* **2020**, *5*, 20854–20862. [CrossRef] [PubMed]
37. Balicki, S. Unit process optimization in the organic technology. *Przemysł Chem.* **2021**, *100*, 490–497.
38. Kamairudin, N.; Gani, S.S.A.; Masoumi, H.R.F.; Hashim, P. Optimization of Natural Lipstick Formulation Based on Pitaya (Hylocereus polyrhizus) Seed Oil Using D-optimal Mixture Experimental Design. *Molecules* **2014**, *19*, 16672–16683. [CrossRef] [PubMed]
39. Schreiner, T.B.; Santamaria-Echart, A.; Ribeiro, A.; Peres, A.M.; Dias, M.M.; Pinho, S.P.; Barreiro, M.F. Formulation and Optimization of Nanoemulsions Using the Natural Surfactant Saponin from *Quillaja* Bark. *Molecules* **2020**, *25*, 1538. [CrossRef] [PubMed]
40. Ochoa, D.H.; Braga, J.W.B.; Machado, F. Optimization of the Functional Characteristics of Cleaning Products through Experimental Design. *J. Surfac. Deterg.* **2017**, *20*, 467–481. [CrossRef]
41. Xuebin, W.; Jincheng, W. Studies on the preparation and properties of biodegradable polyester from soybean oil. *Green Process. Synth.* **2019**, *8*, 1–7. [CrossRef]
42. Naz, S.; Hussain Sherazi, S.T.; Talpur, F.N.; Kara, H.; Uddin, S.; Khaskheli, R. Chemical Characterization of Canola and Sunflower Oil Deodorizer Distillates. *Pol. J. Food Nutr. Sci.* **2014**, *64*, 115–120. [CrossRef]
43. Phan, A.N.; Phan, T.M. Biodiesel production from waste cooking oils. *Fuel* **2008**, *87*, 3490–3496. [CrossRef]
44. Feng, G.Z.; Qu, H.; Cui, Y.; Li, H.P.; Lu, K. Synthesis and Kinetic Studies on Dimer Fatty Acid/Polyethylene Glycol Polyester. *J. Polym. Res.* **2007**, *14*, 115–119. [CrossRef]
45. Ivanković, A.; Dronjić, A.; Martinović Bevanda, A.; Talić, S. Review of 12 Principles of Green Chemistry in Practice. *Int. J. Sustain. Green Energy* **2017**, *6*, 39–48. [CrossRef]
46. Cardenas, J.; Orjuela, A.; Sanchez, D.L.; Narvaez, P.C.; Katryniok, B.; Clark, J.H. Pre-treatment of used cooking oils for the production of green chemicals: A review. *J. Clean. Prod.* **2021**, *289*, 125–129. [CrossRef]
47. Della Volpe, C.; Penati, A.; Peruzzi, R.; Siboni, S.; Toniolo, L.; Colombo, C. The combined effect of roughness and heterogeneity on contact angles: The case of polymer coating for stone protection. *J. Adhes. Sci. Technol.* **2000**, *14*, 273–299. [CrossRef]
48. Nowotny, T.K.; Velinsky, S.A. *Assessment of Graffiti Removal Practices and Initial Development of a Tool for Removing Graffiti from Retroreflective Signs*; Final Report: IA 65A0275, Task ID: 1955; Advanced Highway Maintenance and Construction Technology Research Center, University of California: Davis, CA, USA, 2009.
49. Sa Silva, B.; Kupski, L.; Badiale-Furlong, E. Central Composite Design-Desirability Function Approach for Optimum Ultrasound-Assisted Extraction of Daidzein and Genistein from Soybean and Their Antimycotoxigenic Potential. *Food Anal. Methods* **2019**, *12*, 258–270. [CrossRef]
50. Kua, Y.L.; Gan, S.; Morris, A.; Ng, H.K. Ethyl lactate as a potential green solvent to extract hydrophilic (polar) and lipophilic (non-polar) phytonutrients simultaneously from fruit and vegetable by-products. *Sustain. Chem. Pharm.* **2016**, *4*, 21–31. [CrossRef]
51. Pereira, C.S.M.; Silva, V.M.T.M.; Rodrigues, A.E. Ethyl lactate as a solvent: Properties, applications and production processes-A review. *Green Chem.* **2011**, *13*, 2658–2671. [CrossRef]
52. Foteinis, S.; Chatzisymeon, E.; Litinas, A.; Tsoutsos, T. Used-cooking-oil biodiesel: Life cycle assessment and comparison with first- and third-generation biofuel. *Renew. Energy* **2020**, *153*, 588–600. [CrossRef]
53. Maliszewska, I.; Wilk, K.A.; Burczyk, B.; Syper, L. Antimicrobial Activity and Biodegradability of N-alkylaldonamides. *Progr. Colloid Polym. Sci.* **2001**, *118*, 172–176.

54. Baglioni, M.; Costanza, M.; Chelazzi, D.; Giorgi, R.; Berti, D.; Baglioni, P. Polymer Film Dewetting by Water/Surfactant/Good-Solvent Mixtures: A Mechanistic Insight and Its Implications for the Conservation of Cultural Heritage. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 7355–7359. [CrossRef]
55. Carnero Ruiz, C. *Sugar-Based Surfactants: Fundamentals and Applications*; Taylor & Francis Group: Boca Raton, FL, USA, 2008.
56. Wilk, K.A.; Syper, L.; Burczyk, B.; Maliszewska, I.; Jon, M.; Domagalska, B.W. Preparation and Properties of New Lactose–Derived Surfactants. *J. Surf. Deterg.* **2001**, *4*, 155–161. [CrossRef]
57. Komorek, U.; Wilk, K.A. Surface and Micellar Properties of New Nonionic Gemini Aldonamide-Type Surfactants. *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, *271*, 206. [CrossRef] [PubMed]
58. Wilk, K.A.; Zielińska, K.; Jezierski, A. Structural aspects in saccharide-derived micelles studied by a spin probe technique. *Colloids Surf. A* **2009**, *343*, 64–69.
59. Burczyk, B.; Wilk, K.A.; Sokołowski, A.; Syper, L. Synthesis and Surface Properties of N–Alkyl–N–methylgluconamides and N–Alkyl-N–methyllactobionamides. *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, *240*, 552–558. [CrossRef]
60. Carretti, E.; Giorgi, R.; Berti, D.; Baglioni, P. Oil-in-water nanocontainers as low environmental impact cleaning tools for works of art: Two case studies. *Langmuir* **2007**, *23*, 6396–6403. [CrossRef]
61. Rousta, L.K.; Yazdi, A.P.G.; Amini, M. Optimization of athletic pasta formulation by D-optimal mixture design. *Food Sci. Nutr.* **2020**, *8*, 4546–4554. [CrossRef]
62. Bartman, M.; Szczepaniak, P.; Wesołowska-Piętak, A.; Bańkowski, B. The Method for the Preparation of Low and/or Medium Molecular Weight Polymeric Surfactants with a Defined Hydrophilic-Lipophilic Balance. Patent WO2019098865A1, 23 May 2019.
63. Sanmartín, P.; Cappitelli, F. Evaluation of Accelerated Ageing Tests for Metallic and Non-Metallic Graffiti Paints Applied to Stone. *Coatings* **2007**, *7*, 180. [CrossRef]
64. Musolino, M.; Aricò, F.; Tundo, P. An innovative and sustainable approach to spray paint graffiti removal from Istrian stone through the silica sol-gel chemistry: A preliminary assessment. *J. Cult. Herit.* **2018**, *36*, 268–274. [CrossRef]

SUPPLEMENTARY MATERIAL

Article

Formulation of Environmentally Safe Graffiti Remover Containing Esterified Plant Oils and Sugar Surfactant

Marcin Bartman [1], Sebastian Balicki [1] and Kazimiera A. Wilk [1,*]

[1] Department of Engineering and Technology of Chemical Processes, Wrocław University of Science and Technology, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, Poland; marcin.bartman@pwr.edu.pl (M.B.); sebastian.balicki@pwr.edu.pl (S.B.); kazimiera.wilk@pwr.edu.pl (K.A.W.)

* Correspondence: kazimiera.wilk@pwr.edu.pl; Tel. +48 71 320 2828: (K.A.W.)

Table of Contents

Supplementary Tables

Table S1. The speed of runoff eco-friendly graffiti remover from the surface. Each data point represents the mean ± S.D., n = 5.

Formulation	**Runoff Speed, (s) ± S.D.**	**Runoff Speed, (s) ± S.D.**	**Runoff Speed, (s) ± S.D.**
Type of Oil PEG-8 ester	MG-400-RO	MG-400-SO	MG-400-UCO
1	21 ± 1	20 ± 1	20 ± 1
2	44 ± 2	25 ± 1	45 ± 2
3	35 ± 2	40 ± 2	34 ± 1
4	23 ± 1	28 ± 1	21 ± 1
5	20 ± 1	24 ± 1	19 ± 1
6	70 ± 3	100 ± 4	73 ± 3
7	29 ± 1	30 ± 2	31 ± 2
8	27 ± 2	33 ± 2	25 ± 1
9	21 ± 1	28 ± 1	24 ± 1
10	16 ± 1	26 ± 1	19 ± 1
11	22 ± 1	34 ± 2	25 ± 1
12	20 ± 1	25 ± 1	23 ± 1
13	35 ± 2	41 ± 2	35 ± 1
14	36 ± 2	27 ± 2	37 ± 2
15	21 ± 1	25 ± 1	20 ± 1
16	21 ± 1	105 ± 4	72 ± 3
17	70 ± 3	27 ± 1	74 ± 3
18	73 ± 3	28 ± 1	24 ± 1
19	26 ± 2	21 ± 1	74 ± 3
20	26 ± 2	17 ± 1	24 ± 1
Commerial product	**Runoff Speed (s) ± S.D.**		
Ref. 1. Extracion Gasoline	5 ± 1		
Ref. 2. Nitro Solvent	5 ± 1		

Table S2. A reduced quadratic D-Optimal design experimental matrix of two independent variables with their corresponding values and analysed response factors Y_1 – Y_4: viscosity, density, runoff speed and effectiveness after 120 s, respectively.

Run	Formulation no. (A)	Type of oil (B)	Y_1: viscosity (mPa·s)	Y_2: density (g/cm^3)	Y_3: Runoff speed (s)	Y_4: effectiveness (120 s) (%)
1	20	1	37.75	1.042	26	75
2	1	2	36.32	1.0259	20	75
3	11	1	20.2	1.0285	22	5
4	10	2	58.34	1.035	19	50
5	20	3	24.32	1.0409	17	42.5
6	1	3	48.18	1.0345	20	65
7	15	2	37.21	1.02	20	45
8	1	3	48.18	1.0345	20	65
9	13	1	41.15	1.038	35	35
10	1	1	33.76	1.0345	21	72.5
11	20	3	44.32	1.0409	17	42.5
12	1	1	33.76	1.0345	21	72.5
13	20	1	37.75	1.042	26	75

14	5	1	29.39	1.0323	20	45
15	7	3	25.97	1.0316	30	32.5
16	3	3	46.13	1.0331	40	35
17	20	2	45.53	1.0356	24	70
18	1	1	33.76	1.0345	21	72.5
19	15	3	26.15	1.0326	25	40
20	10	3	64.67	1.0421	26	40
21	17	1	20.21	1.0148	70	10
22	1	3	48.18	1.0345	20	65
23	20	2	45.53	1.0356	24	70
24	15	1	28.42	1.0297	21	47.5
25	1	2	36.32	1.0259	20	75
26	1	1	33.76	1.0345	21	72.5
27	12	2	22.47	1.023	23	5
28	12	3	25.86	1.0258	25	70
29	7	2	23.47	1.0246	31	40
30	1	3	48.18	1.0345	20	65

Table S3. ANOVA results for *D*-optimal randomized design quadratic model, for dependent variables of graffiti remover formulations.

Source	Sum of sq.	Term df	F-value	p-value
dependent variable: viscosity				
Model	0.0010	5	3.56	0.0089
A-Formulation	0.0010	1	0.7161	0.3880
B-Type of oil	0.0003	1	4.62	0.0374
AB	0.0001	1	1.54	0.2218
A^2	0.0006	1	10.87	0.0020
B^2	2.804E-06	1	0.0484	0.8269
Lack of fit	0.0024	30	5.25	0.0021
S.D. = 0.0076, Mean = 0.0292, R^2 = 0.2979, Adj. R^2 = 0.2143				
Mathematical correlation between response factor and independent variables:				
1/Viscosity = $0.0346 + 0.0012A - 0.0027B + 0.0019AB - 0.0094A^2 + 0.0005B^2$				
dependent variable: density				
Model	0.0014	5	6.07	0.0003
A-Formulation	0.0001	1	2.09	0.0961
B-Type of oil	0.0000	1	0.3973	0.5319
AB	1.360E-06	1	0.0299	0.8635
A^2	0.0003	1	5.70	0.0215
B^2	0.0007	1	15.40	0.0003
Lack of fit	0.0019	30	5.03	0.0032
S.D. = 0.0067, Mean = 1.03, R^2 = 0.4196, Adj. R^2 = 0.3505				
Mathematical correlation between response factor and independent variables:				
Density = $1.02 + 0.0021A - 0.0007B + 0.0002AB - 0.0060A^2 + 0.0084B^2$				
dependent variable: runoff speed				
Model	0.0030	11	3.99	0.0008
A-Formulation	0.0002	1	3.14	0.0848
B-Type of oil	0.0000	1	0.6433	0.4278
AB	0.0002	1	2.63	0.1135
A^2	0.0007	1	10.33	0.0028

B^2	0.0001	1	1.54	0.2225
Lack of fit	0.0024	24	5.25	0.0005
S.D. = 0.0082, Mean = 0.0418, R^2 = 0.5495, Adj. R^2 = 0.4118				
Mathematical correlation between response factor and independent variables: 1/runoff speed = $0.0472 - 0.0120A - 0.0024B + 0.0117AB - 0.0538A^2 - 0.0059B^2$				
dependent variable: effectiveness (120 s)				
Model	7692.82	5	4.64	0.0019
A-Formulation	82.52	1	0.2486	0.6206
B-Type of oil	1260.48	1	3.80	0.0580
AB	206.22	1	0.6214	0.4350
A^2	6012.43	1	18.12	0.0001
B^2	1.84	1	0.0055	0.9410
Lack of fit	13938.93	30	4.75	0.0032
S.D. = 18.22, Mean = 50.78, R^2 = 0.3556 Adj. R^2 = 0.2789				
Mathematical correlation between response factor and independent variables: effectiveness (120 s) = $32.75 - 1.63A - 5.96B - 2.94AB + 28.93A^2 - 0.4304B^2$				

Table S4. *D*-optimal randomized design with corresponding independent variables and their coded value levels, for the preparation of graffiti remover formulation.

independent variable	number of levels	value levels	
		low value	**high value**
A: formulation no.	20	No. 1	No. 20
B: type of oil	3	1 (rapeseed)	3 (sunflower)

Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 659 (2023) 130792

Contents lists available at ScienceDirect

Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects

journal homepage: www.elsevier.com/locate/colsurfa

Graffiti coating eco-remover developed for sensitive surfaces by using an optimized high-pressure homogenization process

Marcin Bartman [a], Sebastian Balicki [a], Lucyna Hołysz [b], Kazimiera A. Wilk [a,*]

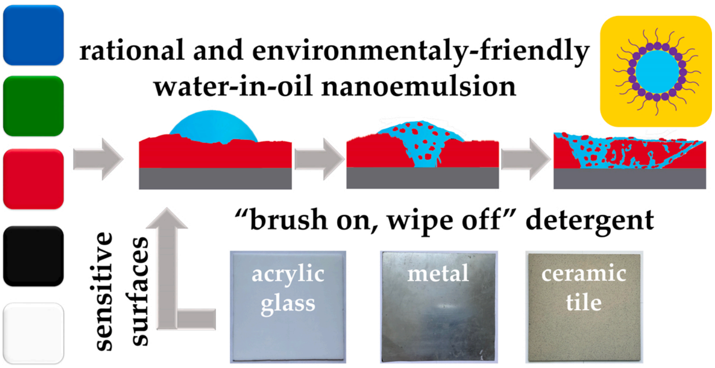
[a] *Department of Engineering and Technology of Chemical Processes, Faculty of Chemistry, Wrocław University of Science and Technology, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50–370 Wrocław, Poland*

[b] *Institute of Chemical Sciences, Faculty of Chemistry, Maria Curie-Skłodowska University, Plac M. Curie-Skłodowska 3, 20–031 Lublin, Poland*

HIGHLIGHTS

- Novel eco-remover for graffiti coating was designed for sensitive surfaces: plastics, ceramics, or painted metal.
- W/O nanoemulsions stabilized by alkyl polyglucosides (APGs) comprise efficient paint and ink removers.
- High-pressure homogenization process (HPH) was optimized by response surface methodology (RSM).
- The effectiveness of nanotechnological detergent on different real surfaces was evaluated through in situ tests.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Keywords:
Graffiti coating detergent, Water-in-oil nanoemulsion
Ecological nanoformulation
Saccharide surfactants, Mechanical cleaning
Rational HPH process

ABSTRACT

Nanostructured fluids (NSFs), such as water-in-oil (w/o) nanoemulsions (NEs), comprise one of the best examples of new, ecological products dedicated to removing various graffiti coatings (so-called eco-removers) from sensitive surfaces without causing damage underneath. These contemporary acceptable formulations are intended to be more efficient in removing undesirable graffiti coatings than traditional organic solvent-based preparations. In this paper, systematic studies were performed on the selective and controlled removal of paint and ink coatings from substrates that were sensitive to mechanical cleaning by using innovative graffiti coating removers in the form of "brush on, wipe off" detergents. The w/o NEs were fabricated by using a high-pressure homogenization process (HPH) from the following ingredients from sustainable sources of raw materials: esterified used cooking oils (Oil-PEG-8-ester), ethyl lactate (EL), water and saccharide-derived surfactants, such as alkyl polyglucosides (APGs), which have excellent wetting and detergent activities. The most efficient formulations achieved during the HPH process were determined by optimization through response surface methodology (RSM). The optimized w/o nanoemulsions were tested for the selective removal and wetting ability of graffiti coatings from selected sensitive surfaces, such as plastics, ceramics, or painted metal surfaces. Additionally, in studies of interaction with graffiti coatings, evaluating their surface properties (topography, wettability) on a real paint coating

* Corresponding author.
E-mail address: kazimiera.wilk@pwr.edu.pl (K.A. Wilk).

https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.130792
Received 10 October 2022; Received in revised form 9 December 2022; Accepted 14 December 2022
Available online 16 December 2022

allowed for the assessment of the mechanism of graffiti paint removal by the proposed ecological remover. Using the "brush on, wipe off" cleaning procedure based on the developed w/o nanoemulsion systems has the potential to remove safely rough and heterogeneous graffiti coatings. Therefore, nanotechnological detergents are an outstanding environmentally friendly alternative to conventional graffiti coating removers.

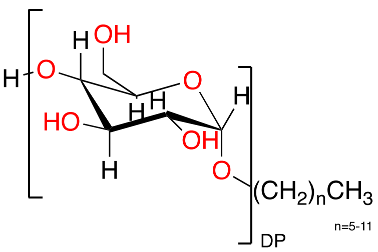
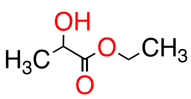
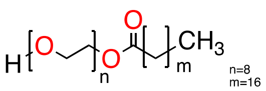
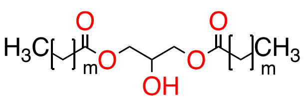
1. Introduction

Getting rid of unwanted graffiti is a challenge that property owners or managers often grapple with. In addition, they are often unsure how to remove the effects of the vandalism without damaging the sensitive surface underneath. Therefore, it is an extremely difficult task to clean painted and coated surfaces such as painted walls, ceramic tiles, stainless steel, aluminum, vinyl fences, signage, clear acryl, plastics, windows and many others by means of so-called 'brush on, wipe off' detergents [1]. Graffiti coating removal is a challenging task requiring numerous variables, such as the type of substrate (chemical composition, texture, porosity, hardness, etc.), the extent of aging by both the substrate and the paint, and the duration between paint applications and removals [2,3]. The safe cleaning approach is intended to remove any unwanted and harmful graffiti layers from a sensitive surface, taking into account both the environmental impact and anthropogenic activities [4,5]. During the selection of the cleaning methodology, it must be taken into account that not all construction materials behave similarly in the presence of different cleaning methods and agents. Furthermore, a distinction between natural and artificial materials is imperative since most materials appearing as natural ones are, in fact, cast stone, concrete, or plastic. Moreover, cleaning graffiti from surfaces should be beyond the risk of generating what are known as "cleanliness stains', whereas most graffiti removal techniques represent a nonnegligible threat to the integrity of surfaces [1,6]. Using micro- and hydro-sandblasting, as well as grinders, sanding disks, scalpels, and engraving pens, all result in the mechanical removal of all unwanted layers and, in many cases, parts of the substrate [7]. In addition, the opening of pores during the cleaning process that is caused by the use of high-pressure hot water or petrochemical solvents might significantly impact the surface, hence allowing their entry. Other approaches, such as laser-based procedures, are costly and complex cleaning technologies, but they also have downsides, since they can noticeably modify the substrate color (e.g., by causing yellowing), remove some grains and create voids, and transform or melt surfaces [4].

In recent years, there has been significant progress in removing unwanted paint coatings from urban spaces or historical objects due to the use of nanotechnology detergents. Many research teams have successfully implemented various solutions based on innovative cleaning fluids such as nanostructured fluids (NSFs), for example, micelle solutions (MS), water-in-oil microemulsions (ME) and nanostructured gels (NG) [8–10], which are dedicated to the efficient removal of various polymer coatings from sensitive surfaces. In the literature, there are many publications that describe the use of nanotechnological detergents for removing polymer coatings commonly used in the conservation of monuments and works of art from diverse substrates [8–10].

Regarding the disclosed preparations in the literature [11], the systems proposed by Baglioni et al. [12] require special consideration. Recently, they presented five distinct NSFs based on various surfactant types that were combined into a mixture of organic solvents, such as 1-butanol, butanone, and dimethyl carbonate. Then, they used the mixtures to evaluate how well they clean surfaces covered with various polymers, such as Paraloid B72® and Primal AC33®. This research team has also previously demonstrated very high efficacy in removing polymer coatings based on various polymers, such as vinyl, acrylic, or alkyd polymers, using oil-in-water (o/w) microemulsion systems embedded in

Table 1
Structures and abbreviations for alkyl polygalactosides (APGs) and biosolvents.

APGs					
No.	Structure	R	DP[a]	HLB_m[b]	Abbreviation
1		C_6H_{13}	1.3	10.3	APG C_6
2		C_8H_{17}	1.3	9.3	APG C_8
3		$C_{10}H_{21}$	1.3	8.3	APG C_{10}
4		$C_{12}H_{25}$	1.3	7.4	APG C_{12}
5		C_8H_{17}; $C_{10}H_{21}$	1.4	9.3	APG C_8-C_{10}
BIOSOLVENTS					
No.	Structure	Molecular Formula	M_w	HLB_m[b]	Abbreviation
1		$C_5H_{10}O_3$	118.1	8.3	EL
2	 	$C_{34}H_{68}O_{10}$ $C_{39}H_{76}O_5$	636.9 625.0	3.5 0.9	UCO-Oil-PEG 8

[a] Degree of Polymerization.
[b] Calculated according to the universal McGowan scale [15].

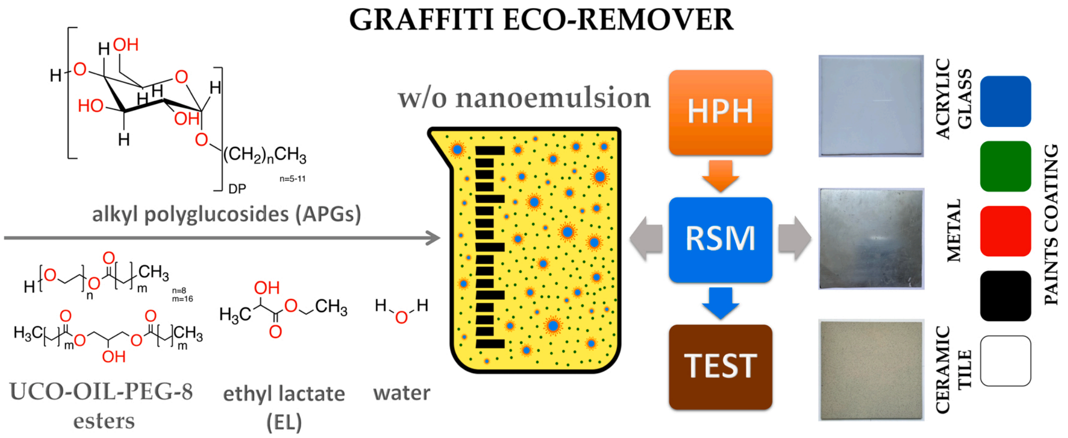


Fig. 1. General idea of the studies performed here.

a hydrogel containing an alkyl glycoside hydrotrope (AG 6206, Nouryon) [8]. In addition to functional nanofluids, Buscaglia et al. [13] proposed revolutionary, highly water-retentive hydrogels, such as Nanorestore Gels® Peggy 5 and Nanorestore Gels® Peggy 6 (CSGI, Florence, Italy), which have the ability to minimize mechanical action on the original surface while delivering outstanding cleaning outcomes.

In the present article, we report our systematic studies on the selective and controlled removal of paint and ink coatings from substrates sensitive to mechanical cleaning, such as painted steel, ceramic tiles, and milky acrylic glass. For this purpose, water-in-oil (w/o) nanoemulsions were developed, and they were intended to belong to the innovative "green" graffiti removers, a type of "brush on, wipe off" detergents. This type of nanotechnological fluids can be used to remove rough paint coatings. Several environmentally friendly commercial nonionic surfactants, alkyl polygalactosides (APGs) (their structures and abbreviations are depicted in Table 1), were selected and used to stabilize a variety of w/o nanoemulsions fabricated using a high-pressure homogenization process (HPH) in an optimized manner. In fact, the HPH process is the most efficient industrial technology for homogenization, ensuring the appropriate reduction of the particle size to the desired requirement. Additionally, ethyl lactate (EL) and esterified used cooking oil (UCO) with polyglycols (PEG 400) (i.e., UCO-Oil-PEG8 ester, synthesized as in our recent work [14]), which meet the criteria for green solvents in accordance with the principles of green chemistry, were applied to form this new NSF-type product. The *D*-optimal design model followed by response surface methodology (RSM) was used to select the optimal w/o nanoemulsions, which were then tested for the selective removal of graffiti coatings from reference sensitive surfaces. The most peripheral shell (surface) of a given material is greatly responsible for the solid object's physiochemical. Thus, the outer layer each material might be vulnerable to a possible loss of its features due to degradation caused by a harsh environment or external stimuli, i.e., abrasive or chemical factors as well as the adhesion of unwanted coatings. In fact, physical and/or chemical adhesion to the sensitive surfaces of graffiti paints is critical for the effectiveness of their removal. Therefore, in order to understand the principle of operation of a nanostructured fluid, which is a water-in-oil nanoemulsion, we performed studies to determine the texture (optical profilometry analysis) and type (wettability) of the surface created by acrylic paints on sensitive surfaces. Additionally, to confirm the effectiveness of the w/o nanoemulsions developed by us and the mechanism for removing graffiti coatings, in situ tests were performed to remove unwanted inscriptions or discolorations from sensitive surfaces that required the use of a noninvasive and nondestructive cleaning technique that simultaneously uses "brush on, wipe off" detergents, allowing for the evaluation of the proposed graffiti coating eco-remover. The main aim of the study is shown in Fig. 1.

2. Experimental: methods and materials

2.1. Materials

All the studied saccharide surfactants were obtained as commercial reagents from Safic Alcan (Warszawa, Poland) (their structures and abbreviations are shown in Table 1), while ethyl lactate (Purasolv EL, Corbion) was purchased from Envolab (Długołomice, Poland). The cooking oil PEG-8 ester solvent was synthesized by our research group [14]. Montana Gold acrylic paint sprays were purchased from Montana Cans™ (European Aerosols GmbH/MONTANA-CANS, Heidelberg, Germany). The permanent type ink oil paint markers (Snowman) were purchased from Seiko Seisakusho CO., Ltd. (Osaka, Japan). The organic solvents, acids, and hydroxides were of analytical grade and were received from Avantor (Gliwice, Poland).

2.2. Preparation of W/O nanoemulsions by HPH

The formulation was prepared using the selected alkyl polyglucosides (APG structures 1–5, Table 1) at different concentrations. The continuous phase (78.5 %) consisted of biosolvents, i.e., used cooking Oil-PEG-8 ester (38.5 %) and ethyl lactate (40 %)< the dispersed phase consisted of water (14 %), and different types of alkyl polyglucoside (0.05; 0.075; 0.1 mol dm^{-3}) surfactants were used. Fifteen sets of 100 mL pre-emulsions (see Table 1S in Supplementary Material (SM)) were prepared by normal pressure mechanical homogenization at 700.00 rpm for 5 min with a rotor-stator stirrer (IKA Works GmbH&Co. KG, Staufen, Germany) equipped with a 4-bladed propeller stirrer at 25 °C. The resulting w/o nanoemulsions were prepared according to a high-energy method, i.e., high pressure homogenization. The abovementioned pre-emulsions were passed through an LV1 device, an air-operated laboratory-scale high-pressure homogenizer (Microfluidics, Newton, Massachusetts, USA). The basic construction of this homogenizer consists of an orifice-type valve (1.0 mm diameter). The homogenized fluid escapes the device head after impacting a cone-shaped metallic piece. The maximum shear rate generated by LV1 at 150 MPa pressure was $9.23 \cdot 10^6$ s^{-1}. The w/o nanoemulsion (100 mL of sample volume) inlet temperature was maintained at 25 °C ± 2, and the high homogenization pressure was set to 100 MPa during the first stage and 150 MPa during the second stage of the homogenization process. Each of the prepared emulsions was passed through the head of the LV1 microfluidizer in five separate cycles (1 cycle: inlet, high shear rate, and outlet of the fluid).

Table 2
Physicochemical characterization of the products after HPH at P = 150 MPa and after five cycles of homogenization.

APGs	APG C_6			APG C_8			APG C_{10}			APG C_{12}			APG C_8-C_{10}		
NE no.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Conc. [mol/ dm^3]	0.05	0.075	0.1	0.05	0.075	0.1	0.05	0.075	0.1	0.05	0.075	0.1	0.05	0.075	0.1
0 days storage															
D_H [μm]	0.963	0.810	**0.475**[a]	0.801	0.428	**0.291**	4.201	2.878	2.525	6.191	6.886	7.196	0.667	**0.285**	**0.171**
D_H S.D. ± [μm]	0.195	0.150	0.085	0.147	0.073	0.048	2.421	1.530	1.328	5.112	5.550	5.535	0.131	0.051	0.030
PDI	0.041	0.034	0.032	0.034	0.029	0.027	0.332	0.282	0.277	0.682	0.649	0.592	0.039	0.031	0.032
TSI	4.412	4.341	4.319	4.652	4.405	4.265	9.686	9.570	9.419	6.892	7.034	7.261	2.575	2.787	2.481
7 days storage															
D_H [μm]	1.116	0.901	**0.502**	0.890	0.467	**0.305**	-[b]	–	–	–	–	–	0.753	**0.314**	**0.177**
D_H S.D. ± [μm]	0.226	0.167	0.090	0.163	0.080	0.050	–	–	–	–	–	–	0.148	0.056	0.031
PDI	0.048	0.038	0.034	0.038	0.032	0.028	–	–	–	–	–	–	0.044	0.034	0.033
TSI	7.912	7.882	5.931	8.432	7.673	5.361	38.522	39.916	38.457	31.987	33.207	34.327	5.235	5.123	2.882
1 month storage															
D_H [μm]	1.168	0.950	**0.537**	0.927	0.480	**0.315**	–	–	–	–	–	–	0.776	**0.323**	**0.185**
D_H S.D. ± [μm]	0.236	0.176	0.096	0.170	0.082	0.052	–	–	–	–	–	–	0.152	0.058	0.032
PDI	0.050	0.040	0.036	0.039	0.033	0.029	–	–	–	–	–	–	0.045	0.035	0.035
TSI	8.532	8.463	8.324	10.682	9.356	6.932	–	–	–	–	–	–	5.712	5.583	3.013
3 months storage															
D_H [μm]	1.234	1.025	**0.562**	0.970	0.496	**0.336**	–	–	–	–	–	–	0.788	**0.332**	**0.192**
D_H S.D. ± [μm]	0.250	0.190	0.101	0.178	0.085	0.055	–	–	–	–	–	–	0.155	0.059	0.035
PDI	0.053	0.043	0.038	0.041	0.034	0.031	–	–	–	–	–	–	0.046	0.036	0.036
TSI	10.632	10.424	9.286	12.713	10.182	8.041	–	–	–	–	–	–	6.253	5.682	3.102

[a] Bolded values represent products obtained at the nanoscale.
[b] No data were collected due to a lack of time-dependent stability.

2.3. *Physicochemical characterization measurements*

2.3.1. *Dynamic light scattering (DLS)*

The particle size of the resulting w/o nanoemulsions was measured using dynamic light scattering (DLS) on a Malvern Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments, UK). All measurements were taken at room temperature (20 ± 5 °C) using a detection angle of 173°. Each value is the average of three successive instrument runs with at least ten trials.

2.3.2. *Optical microscopy*

The size of the manufactured emulsions was assessed using a 4 × 41-CX magnification polarization microscope (Olympus, Japan) equipped with a 500MI capturing device (Ataray Ltd, Turkey) and Quick Photo 2.2 software. The mean diameter of the emulsion microparticles was determined by averaging the diameters of at least 100 randomly selected particles. The diameter polydispersity index (PdI) was computed using the following equation:

$$PDI = \left(\frac{\overline{x}_{S.D.}}{\overline{x}}\right)^2 \tag{1}$$

where $\overline{x}_{S.D.}$ is the standard deviation of the diameter of the microparticles and $\overline{x}$ is the.

mean number-average diameter of the microparticles [16].

The shape of the studied particles was determined using an optical microscope (Axio Imager). M1m (Zeiss, Germany) with 20 x magnification in the transmitted light mode. The surface of the paint coating was examined using an Eclipse E600POL (Nikon, Totyo, Japan) polarizing optical microscope at magnification of x100.

2.3.3. *Turbidimetric measurements*

The stability of the fabricated w/o nanoemulsions was measured in a cylindrical glass vial using 20 cm^3 NE. At room temperature, w/o nanoemulsion samples were scanned. The Turbiscan Lab Expert (Formulation, Toulouse, France), which is equipped with two synchronous optical sensors (transmission and backscattering detectors), was used to observe the turbidity changes to determine the nanoemulsion stability as expressed by the so-called Turbiscan Stability Index (TSI). The TSI is a statistical characteristic determined by the stability kinetics of light that is transmitted and backscattered over time. The same samples were measured after seven days, one month, and three months of storage at 25 °C. Using the instrument software (Turbisoft version 1.21), the findings were evaluated [17].

2.3.4. *Contact angle measurements*

The contact angle of the w/o nanoemulsion on the surface was determined by sessile drop technique using a PGX+ goniometer (TQC Sheen, Fibro-System, Capelle aan den IJssel, Netherlands). A liquid drop of w/o nanoemulsion was placed onto the surface through a capillary tube and a micropump. Plates made of metal, acrylic glass (PMMA), and ceramic tile were used for the tests. The plate measured 1000 × 1000 × 5 mm. Groups made up of 5 samples were degreased with acetone, washed with demineralized water and dried. The values of the contact angles were determined from the profiles of the sessile drops. Each experiment was repeated 5 times, and the average values were reported. The experiments were conducted at room temperature (25 °C).

2.3.5. *ATR - FTIR analysis*

The FT-IR (Fourier's transform infrared) spectra of the reference surface and surface-cleaned samples were analyzed using an IR Spirit spectrophotometer (Shimadzu Corp., Japan) with an attenuated total reflectance (ATR) sampling adapter coupled with a diamond crystal. Under ambient conditions, the spectra were acquired in the 4000–400 cm^{-1} region (64 scans, 2 cm^{-1} resolution). LabSolutions IR software (Shimadzu) was used to evaluate the absorption spectra in the 3800–600 cm^{-1} region, with additional removal of noise generated by carbon dioxide and humidity.

2.3.6. *Optical profilometer analysis*

The topography of studied surfaces was evaluated by an optical profilometer, the Contour GT-K1 (Bruker, Germany), using the VXI measurement mode, i.e., extended vertical scanning interferometry (VSI). Evaluation of surface roughness changes was performed using Vision 4.20 Veeco image processing software. On the analyzed surface area of 0.94 × 1.3 mm = 1.222 mm^2, the surface height statistics such as amplitude parameters, i.e., the mean roughness: the arithmetic mean of the absolute height (R_a), the root mean square value of the ordinate values within a sampling area (R_q), and the difference between the peak values (R_t) were determined.

2.4. Experimental design and optimization by response surface methodology

To identify the best parameters for applying the w/o nanoemulsion-based graffiti remover, RSM (response surface methodology) was used. Design Expert Software (ver. 13.0.12.0, State-Ease, USA) was used to examine a randomized quadratic D-optimal design with a coordinate exchange subtype of an RSM analysis [14,18]. To optimize three essential process parameters, a customized $(3-5)^3$ factorial D-optimal design (shown in Supplementary Table 4 S) was applied, i.e., the concentration of the APG surfactant (A) at 3 levels ((−1) 0.050 mol dm^{-3}; (0) 0.075 mol dm^{-3}; (+1) 0.100 mol dm^{-3}); homogenization pressure (B) at 3 levels ((−1) 1 atm; (0) 1000 atm; (+1) 1500 atm), and the type of APGs used in the w/o nanoemulsion ((−2) C_6; (−1) C_8; (0) C_{10}; (+1) C_{12}; (+2) C_8-C_{10}). In this study, 15 candidate experiments (Table 2) induced the formation of a 38-run *D*-optimal experimental matrix, the best possible solution to use the response factor minimization criterion. The RSM was used to investigate the existing relationship between the independent and dependent factors of the optimized process. The physiochemical measures, i.e., the particle diameter, PDI, and emulsion stability (TSI after 0 and after 7 days), were considered as the response factors: (Y_1), (Y_2), (Y_3), and (Y_4).

The correlation between response factors and independent variables is represented by the second-order polynomial function derived from the optimal design model [18]:

$$Y_1, Y_2, Y_3 \text{ or } Y_4 = \beta_0 + \beta_1 A + \beta_2 B + \beta_3 C + \beta_{1,2} AB + \beta_{1,3} AC + \beta_{2,3} BC + \beta_{1,1} A^2 + \beta_{2,2} B^2 + \beta_{3,3} C^2: \quad (2)$$

where Y_1 – Y_4 are the dependent variables; A, B and C are independent variables; β_0 is an intercept term; β_1, β_2 and β_3 are the linear coefficients; $\beta_{1,2}$, $\beta_{1,3}$ and $\beta_{2,3}$ are the interaction coefficients; and $\beta_{1,1}$, $\beta_{2,2}$ and $\beta_{3,3}$ are the quadratic coefficients.

An analysis of variance (ANOVA) and relevant statistical metrics, such as the *p*- and F values, were used to evaluate the developed regression model. The R^2 coefficient was applied to assess how effectively the optimization design model suited the experimental results. Lastly, the obtained polynomial equations for the Y_1 - Y_4 response factors were presented in the form of 3D response surfaces to identify the best process conditions for preparing the w/o nanoemulsion and thus the suitability of the eco-friendly graffiti remover as well as to illustrate the significant relations between variables [14,18].

2.5. In situ cleaning tests

2.5.1. Selective removal tests in model systems

Laboratory tests for the selective removal of paint coatings were performed with the most rational w/o nanoemulsion formulations. On the previously painted sensitive surface with red or blue paint or green ink, paint (paint's time of drying: 48 h) was overlain with a few milliliters of w/o nanoemulsion (1–2 mL), and interaction with the painted layer was allowed for 10 min. Afterward, the nanoemulsion and the swollen paint were then taken off the tested substrates with dry cotton swabs.

2.5.2. Laboratory "brush on, wipe off" detergent tests

A laboratory "brush on, wipe off" detergent assessment was made with the proposed optimal w/o nanoemulsion graffiti remover formulation. The tests were performed on the distressed white or black paints under laboratory conditions (20 ± 5 °C, 40 ± 5 % RH, 30 days) applied to reference surfaces, i.e., metal, acrylic glass, and ceramic tile. Small droplets of the selected formulation (5–10 mL) were laid by spraying on the surface of the aged paint in the central area for ten minutes (several square centimeters). Subsequently, the w/o nanoemulsion with a swelling paint coating was gently removed by performing a mechanical action with a humid sponge.

3. Results and discussion

The development of minimally invasive methods for disposing of unwanted coatings is highly desirable at present because, consistent with sustainable development principles, it is important to reduce the consumption of energy, water, and raw materials. However, traditional cleaning methods do not provide these characteristics. In the current work, we propose a novel NSF-type detergent, i.e., water-in-oil (w/o) nanoemulsions, which are fabricated by a technologically approved HPH process from biodegradable components and received from renewable resources [14].

The designed w/o nanoemulsions constitute an innovative approach for cleaning with "brush on, wipe off" detergents dedicated to graffiti coating removal from surfaces sensitive to mechanical cleaning. The key component of a sustainable sensitive surface cleaning technology based on NSF detergents is the removal of graffiti coatings quickly and safely, without the need for specialized equipment or excessive amounts of energy and water.

It must be emphasized at this time that many research groups [8,9, 19] conducted comprehensive studies with the use of nanostructured fluids to remove pure film-forming polymer coatings, which are commonly used as coatings protecting works of art against deterioration under the influence of weather conditions, or used in their renovation. In addition, the effectiveness of each nanostructured fluid depends on the chemical aspects and structure of the surface created by applying graffiti paint to the substrate. Coating polymers commonly used for conservation purposes, i.e., acrylic or vinyl polymers, tend to form homogeneous and smooth structures [19], which are removed by the so-called "dewetting" mechanism reported by Baglioni et al. [20,21]. However, the same polymers in the presence of auxiliary substances, e.g., high-volatile solvents, fillers, plasticizers, dyes, etc., create inhomogeneous and porous surfaces. Therefore, the studies conducted by our research group shows that an important aspect of "brush on, wipe off" methods of removing unwanted real paint coatings is a selection of sustainable mechanism for cleaning sensitive surfaces.

In fact, the presence of a green surfactant in the graffiti eco-removers is very important. This is because decreasing the polymer (paint)/surface and polymer/polymer interfacial tension energetically favors film detachment from the substrate [19,20,22], which helps to increase the removal efficiency of unwanted graffiti coatings from the surface. An important effect of the surfactant is to reduce the effects of chemical and/or physical adhesion forces of all components of the paint to the substrate. For many years, a good example of surface-active compounds that meet these criteria have been nonionic surfactants bearing a carbohydrate moiety as the hydrophilic part (so-called saccharide-based surfactants or sugar surfactants), which were highly appreciated by the industry because of their excellent surface and wetting properties, very low impact on the environment and the fact that they can be fabricated from renewable sources [23–25]. Additionally, as reported by Krawczyk [26], depending on the structure and type of sugar surfactants present in the detergent, they may affect the wetting properties of various solid surfaces, which means that depending on the type of APGs, the wettability of the graffiti coating eco-remover will change. Thus, according to our general strategy presented in Fig. 1, different types of APGs were used for the stabilization and functionalization of nanoemulsions involving the two-step homogenization: the atmospheric mechanical and high-pressure homogenization (HPH) approach, leading to the creation of w/o nanoemulsion particles with a size range of approximately 200–500 nm. [26–29]. Subsequently, all the formulations were processed using the two-step homogenization process under pressures of 100 MPa and 150 MPa. The main physicochemical characteristics of the designed formulations are summarized in Tables 1S, 2S, and 2.

3.1. Preparation of w/o nanoemulsions by high pressure homogenization (HPH) process

The high-pressure homogenization technique is known to be widely employed in many scientific and industrial areas, i.e., chemical engineering, biotechnology and food technology, because it is relatively easy to scale up and can provide fine products with noticeably reduced particle sizes and great homogeneity. The HPH unit operation (Fig. 1S) is usually executed by the application of high pressure to force a fluid through a narrow space of the device's head, which leads to high shear stress. Novel HPH apparatuses (Fig. 1S) are able to achieve a pressure beyond 1500 atm [30]. Hence, the created forces can be undoubtedly employed to stabilize eco-emulsions, in which the droplet diameter can be customized by operating the process parameters, i.e., changing the energy input by varying the pressure levels or number of cycles. When the applied pressure is high enough, the intra- and intermolecular forces of particles in the formulation's components can be cleaved. Thus, it is possible to adjust the physiochemical properties of the resulting nanoemulsions. That is why HPH, under certain conditions, may be successfully applied as a stabilization technique [29].

In the present study, the main goal of nanoemulsion fabrication was to ensure very high thermokinetic stability by using a high-pressure homogenization process. In effect, transparent, yellowish, and homogeneous w/o nanoemulsions (Fig. 2S) were obtained, and they were free of gravitational separation, e.g., sedimentation or flocculation. In particular, close attention was given to producing nanoemulsions characterized by small, homogeneous particle sizes. To characterize the obtained products at every stage of production, the size of particles and polydispersity indices (PDI) were measured. As expected, during the first stage of nanoemulsion formation, when using different APGs as surfactants, the resulting emulsions displayed an average particle size between 1.5 and 21 μm, as well as a PDI of approximately 0.03–0.9 (see Table 1S). Unexpectedly, it was found that the NE formulations based on APG C_{10} and APG C_{12} were emulsions with average particle sizes larger (>10 μm)) than those produced on the remaining APGs (<6 μm). In general, our main attempt, based on the resulting systems, was to create nanoemulsion structures by applying a high-energy homogenization method. In our case, the source of energy was high pressure that was able to create strong enough shear stress [30], which could make it possible to obtain a sufficiently small emulsion droplet size (at the nanoscale). In effect, after the first high-pressure homogenization process (the operating pressure was 100 MPa), the emulsions decreased their average size by approximately between 30 % and 70 % when compared to the mechanically homogenized emulsion (Table 2S), but a nanoemulsion structure was not found to be formed. However, a significant improvement in the emulsion size reduction of our preparations using APG C_6, C_8, and C_8-C_{10} as emulsifiers was found. The mean particle size was in the range of 0.6–3.2 μm, maintaining a similar PDI range, which supports the very good homogeneity of the obtained emulsion systems. Moreover, it was again found that the emulsions containing the longest hydrophobic chain of the studied alkyl polyglucosides, even when subjected to the high-energy homogenization process, differed significantly in both particle size and PDI indices. Therefore, with encouragement from a very good particle size reduction at a pressure of 100 MPa, we made another attempt to create a nanoemulsion structure of our preparations, this time using a pressure 50 % higher than the one used for the first time. In effect, after the second high pressure process homogenization (the operating pressure - 150 MPa), the emulsions were again reduced in size between an average of 31 % and 71 % (Table 2). Generally, the applied homogenization pressure of 150 MPa made it possible to form a nanoemulsion structure (Fig. 2S). Accordingly, five formulations of the w/o nanoemulsion with APG C_6 (NE no. 3), APG C_8 (NE no. 5, NE no. 6), and APG C_8-C_{10} (NE no. 14, NE no. 15) used as surfactants were successfully fabricated and were characterized by average particle diameters between 171 nm and 475 nm, with an excellent narrow size distribution and PDI values of < 0.1 (PDI = 0.027–0.031) (Table 2). This observation indicated that a reasonably narrow distribution of monodispersed water droplets in the oil phase was achieved. In the present study, it was not possible to create a nanoemulsion structure during the high-pressure homogenization for APG C_{10} and APG C_{12} and when the APG concentration in the system was lower than 0.05 M.

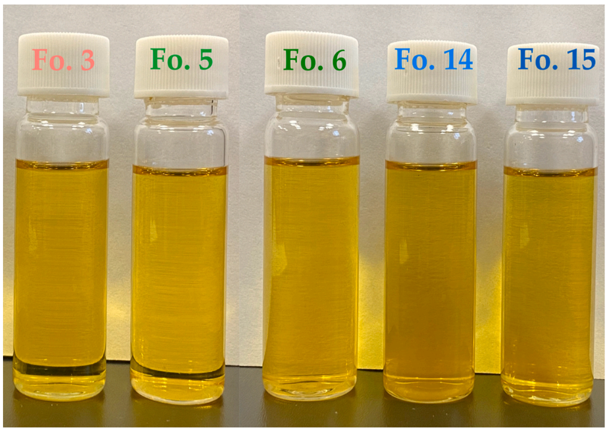


Fig. 2. The nanoemulsion stability results following storage at a stable temperature of 25 °C for 3 months.

3.2. Colloidal stability of the designed w/o nanoemulsions

As the main feature of colloidal systems, stability is frequently explained as a lack of visible separation of emulsions over time. Simply, when particles constituting the colloidal system do not aggregate within a given time, the lack of aggregation can be related to long-term colloidal stability. Therefore, the stability of nanoemulsions is a particularly crucial property, especially from the point of view of designing new formulations for commercial performance. That is why, if these systems are not distinguished by suitable colloidal stability, they may not find any potential application as a commercial product. Hence, the key factor in the design of novel nanoemulsions is to achieve satisfactory long-term colloidal stability. Among the different types of colloidal stability, the most frequently discussed are kinetic and thermodynamic stability. They can usually be determined by, e.g., the examination of changes over time in the hydrodynamic diameter (DLS measurements), surface charge or concentration of colloidal particles as well as by optical analysis of possible destabilization processes (TSI). Generally, nanoemulsions prepared by high-energy emulsification techniques are thermokinetically stable. High-pressure homogenization offers intense turbulence and shear flow, which leads to the breaking of the dispersed phase into small droplets, i.e., less than 500 nm [27–29].

This study examined the stability of the manufactured nanoemulsions over a three-month period. In addition to using DLS to measure particle sizes within the expected time range, the Turbiscan optical analyzer was used to determine how quickly the NEs became unstable (Fig. 2). As an outcome, the emulsions obtained during homogenization under normal pressure with different APGs as surfactants showed different destabilization kinetics. The TSI (7 days) was between 14 and 78 (see Table 1S). Unexpectedly, the formulations based on APG C_{10} and APG C_{12} were more unstable emulsions (TSI (7 days) > 70) than those produced on the remaining APGs (TSI (7 days) 14.6–19.6), for which sedimentation or particle flocculation phenomena were observed after 7 days of storage at room temperature. Therefore, the stability and physicochemical characterization of these products were no longer examined. Moreover, along with a reduction in the size of the emulsion, its stability over time improved: a TSI (7 days) after HPH (P = 100 MPa, five homogenization cycles) ranging from 10 to 24 (Table 2S) and a TSI

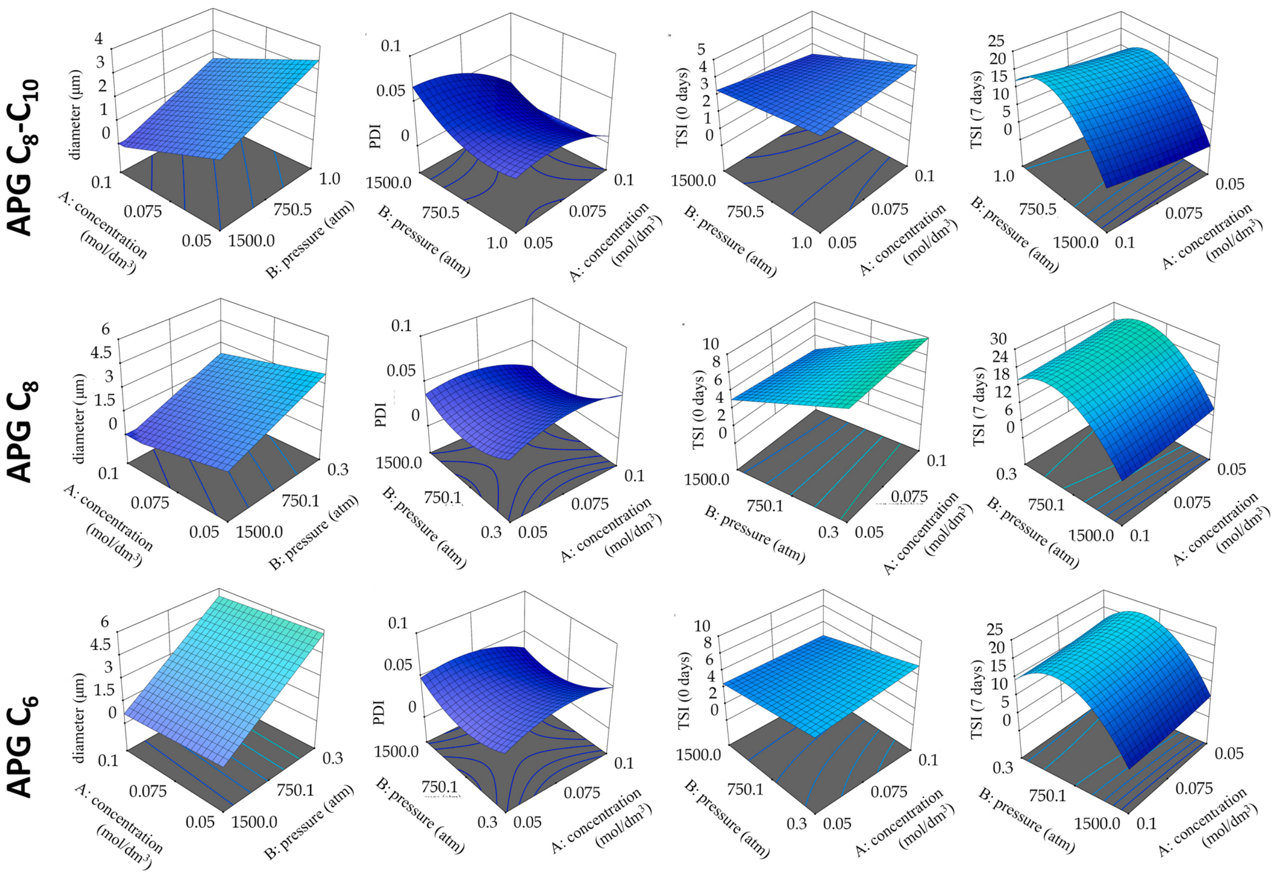


Fig. 3. A graphical representation of the randomized quadratic D-optimal design response surfaces for the dependent variables Y_1 = diameter, Y_2 = PDI, Y_3 = TSI (0 days), and Y_4 = TSI (7 days) vs. independent variables (concentration of APG (A), HPH pressure (B) as a function of APG type used: C_8-C_{10}, C_8, C_6).

(7 days) after HPH (P = 150 MPa, five homogenization cycles) ranging from 2.8 to 8.5 (Table 2) were obtained for most of the prepared formulations. Additionally, the fabricated emulsions based on APG C_{10} and APC C_{12} were characterized by a low thermokinetic stability index and a TSI (7 days) after HPH (P = 100 MPa, five homogenization cycles) ranging from 69 to 78 (Table 2S) and a TSI (7 days) after HPH (P = 150 MPa, five homogenization cycles) ranging from 32 to 40 (Table 2). Lastly, all the formulations lying within the nanoscale range (Table 2), i.e., NE no. 3 (APG C_6), no. 6 (APG C_8), no. 14 and no. 15 (APG C_8-C_{10}), exhibited hydrodynamic diameter values without significant changes within the time of storage (up to 3 months). The alkyl polyglucosides used in our study, APG C_6, APG C_8, and APG C_8-C_{10}, with hydrophilic-lipophilic balance (HLB) indices of 9.3–10.3, tend to maintain greater stability in their emulsion or nanoemulsion systems than APG C_{10} (HLB = 8.3) and APG C_{12} (HLB = 7.4) (see Table 2). The length of the alkyl chain in the structure of the alkyl polyglucosides appears to be critical to generate stable water droplets in the oil phase through the high-energy emulsification process. During the high-pressure homogenization process, APGs are adsorbed at the oil/water interface, reducing the interfacial energy as well as providing a mechanical barrier to coalescence or other nanoemulsion destabilization processes [31]. The observed progressive decrease in the size of the water droplets in the structures of emulsions processed with increasing homogenization energy provides greater stability against droplet aggregation and gravity separation (see Tables 1S,2S) because the Brownian motion and, consequently, the kinetics of the destabilization process under the influence of the force of gravity, as observed as sedimentation or creaming, is slower than the diffusion rate [32]. Consequently, the overall stability of the emulsion systems is increased [33,34]. Additionally, the PDI value also affects the quality of the particle size distribution. A small PDI value of < 0.1 (PDI = 0.027–0.031) (Table 2) represents mono-distributed particles, the hallmark of a kinetically stable nanoemulsion [35,36]. Furthermore, specific interactions between one of the components of the solvent mixture, namely, ethyl lactate (HLB = 8.3) and the oil phase not only lower the surface tension but also increase the miscibility of water in the oil phase, which may explain the very high uniformity of the nanoemulsion (PDI <0.1) (see Table 2) [37].

Nanoemulsions in general tend to be thermodynamically unstable and decompose upon storage due to coalescence or flocculation, gravitational separation, and Ostwald ripening. Rapid destabilization processes are typically identified by the considerable distance between the backscattering profile curves, whereas an overlap in the separate curves shows the high stability of the examined samples and a modest rate of destabilization. In general, based on the graphs shown in Fig. 3S, which illustrate the kinetics of nanoemulsion destabilization (TSI) and backscatter profiles of fabricated nanoemulsions, they exhibit good colloidal stability. On the last day of the turbidimetric test (3 months stored), no macroscopic changes were observed in the analyzed samples (i.e., any processes of aggregation, sedimentation, or creaming) [38]. During long-term storage (3 months), slight changes in the mean particle size of the nanoemulsions were observed (Table 2), indicating that a mild Ostwald ripening effect could appear. Ostwald ripening can occur as a process of diffusion by the discontinuous phase particles from small to larger droplets through the continuous phase of the nanoemulsion, which is characteristic of nanoemulsions produced by high-energy methods. [39,40]. The results signified that having a suitable concentration and selecting the type of APGs in use limited the Ostwald

Table 3
D-Optimal model optimization proposed candidates for the best w/o nanoemulsion graffiti eco-remover based on a desirability function and a correlation of observed and predicted values.

No.	NE no.	Type of APG	diameter (μm)		PDI		TSI (0 days)		TSI (7 days)		Desirability
			P[a]	A[b]	P	A	P	A	P	A	
1	15[c]	C_8-C_{10}	0.116	0.171	0.017	0.032	2.43	2.48	4.65	2.88	0.992
2	6	C_8	0.268	0.291	0.020	0.027	4.42	4.27	5.85	5.36	0.968
3	3	C_6	0.652	0.475	0.030	0.032	4.43	4.32	4.41	5.93	0.966

[a] Values predicted by the D-optimal model.
[b] Actual experimental value.
[c] As presented in Table 2, obtained at a 0.1 mol dm^{-3} APG concentration under an HPH pressure of 150 MPa.

ripening effect on the obtained w/o nanoemulsions. This result was probably because of the system's considerably reduced kinetic energy from the appropriately selected APG that limited particle mobility [41] or because of the presence of inhibitors of this process during the oil continuous phase, such as ethyl lactate or specific impurities contained in the used cooking oil applied to make UCO-Oil-PEG-8 ester. Overall, the results achieved during the long-term stability studies of w/o nanoemulsions prepared by HPH indicate that the NSFs obtained by us are long-term thermokinetically stable, which enables their commercial use as brush-on and wipe-off detergents.

3.3. RSM optimization of the performed HPH process

The most desirable parameters of the high-pressure homogenization process, together with the eligible saccharide surfactant and its concentration, were evaluated by applying the quadratic D-optimal design in the coordinate exchange mode and exploring the subsequent response surfaces. The direct leverage of the independent process variables, i.e., the APG surfactant concentration (A), homogenization pressure (B), and APG type (C), on the response factors Y_1 (particle diameter), Y_2 (PDI), Y_3 (TSI after 0 days) and Y_4 (TSI after 7 days) was studied. The experimental matrix of the selected optimal design with 38 randomized experimental runs, together with the corresponding values of the independent and dependent factors, is shown in Table 3S.

The process parameters for each graffiti coating eco-remover based on the APG type and concentration, i.e., APG C_6, C_8, C_{10}, C_{12}, and C_8-C_{10}, are presented in Tables 2, 1S, and 2S (see Supplementary Material section). In the current study, 3D response surface plots were employed as a graphical representation of the multiple regression model equation used to evaluate the possible interactions between independent variables and response factors. The obtained results allowed us to determine the optimum perimeter for the best HPH parameters to achieve graffiti coating eco-removal using a w/o nanoemulsion. As the output of the statistical calculations and experimental model fitting, the optimal regions for the efficient production of graffiti remover are located within parameter C (APG type) of C_8-C_{10}, C_8, and C_6 (for the highest concentration used) and the maximum HPH pressure in the 3D response surfaces, as shown in Fig. 3 and Fig. 4S. The described surfaces represent interactions between independent variables A and B (as a function of parameter C) and response variables Y_1 – Y_4, as recognized as quality measures of w/o nanoemulsion. To describe an example of these interactions, it may be noted that the shorter the aliphatic chain of the APG surfactant and its concentration was, the better the quality measures of fabricated emulsions, i.e., the lower particle diameter, more uniform PDI and higher general stability (low TSI). Moreover, the second process factor, i.e., homogenization pressure, also strongly influenced the physicochemical properties of the given w/o nanoemulsion systems, resulting in a strong positive correlation: higher pressure made it possible to produce a nanoemulsion system with high kinetic stability. Thus, a general conclusion derived from the optimization results is that the APGs with chains C_{10} and C_{12} (see Fig. 4S) should be neglected as surfactants since they resulted in the formation of a w/o emulsion with a particle diameter that was too high and had poor stability. However, other parameters, such as the concentration and homogenization pressure, should be maximized. To conclude, three fabricated emulsion candidates, i.e., NE no. 15, NE no. 6, and NE no. 3, were proposed by D-optimal model optimization with corresponding predicted and actual values, followed by desirability function measure [42], and are presented in Table 3.

The principal target of the optimization was to obtain a highly stable w/o nanoemulsion with an average particle diameter on the nanoscale (less than 500 nm) and as low a monodispersity as possible while maintaining the effectiveness of removing graffiti coatings from surfaces sensitive to mechanical cleaning. The goal was achieved for three formulations, as mentioned above, which possessed a high ability to dispose of the unwanted coatings, as described in more details in further sections (see Results 3.4–3.7). However, the best emulsion turned out to be NE no. 6 (APG C_8, concentration 0.1 mol dm^{-3}, produced under 150 MPa), which was later used in the outside-the-laboratory test, as explained in further sections.

The design of experiments (DoE) and quality by design (QbD) solutions resulting from mathematical and statistical computations are typically used in formulation optimization and other processes. The ANOVA evaluation of the quadratic response surfaces forecasted by a coordinate-exchange D-optimal plan for response factors Y_1 – Y_4 revealed that the quadratic model provided the best matching in all instances, as is common for RSM methods [14,18,43,44]. The obtained best-fit model had pronounced parameters, i.e., an insignificant lack of fit with an appropriate number of degrees of freedom and highly matched R^2 coefficients (experimental, adjusted, and predicted). For all the dependent variables studied in the current contribution, the model fitting *p values* were less than 0.05, implying that the D-optimal model terms and their intercepts were significant. The outcome of the ANOVA is summarized in Table 4S. For response Y_1 (diameter), the linear effect of homogenization pressure (B) and the selected APG (C) had the strongest impact; however, a combined influence could also be noted for the mixed concentration (A) and type of APG (B). For responses Y_2 and Y_3 (PDI, TSI 0 days, respectively), a similar influence of independent variables was observed. In brief, both HPH pressure (B) and type of APG (C) had a linear effect on the dispersity and initial stability, both combined (BC) and separately. Lastly, response Y_4 (emulsion stability after 7 days) was similar under the linear influence of process parameters B, C, and mixed BC; however, a combined effect of the concentration (A) together with the type of APG surfactant (C), followed by the quadratic effect of homogenization pressure (B^2), could also be observed. This result evidently indicates that the type of saccharide surfactant and high homogenization pressure, along with the secondary effect of the stabilizing agent concentration, ensures the formation of a stable w/o nanoemulsion with extensive efficiency for graffiti coating removal.

As a result of the ANOVA evaluation, the resulting polynomial regression equations from the D-optimal model fitted to the experimental values of the response factors were as follows:

$$\textbf{Diameter} = +5.52 - 0.1619A - 2.90B - 2.29C[1] - 3.78\,C[2] + 4.23C[3] + 5.68C[4] - 0.0241AB - 0.0062AC - 0.5481AC[2] - 0.3617AC[3] + 1.61AC[4] + 0.5084BC[1] + 1.62BC[2] - 3.61BC[3] - 0.5040BC[4] \quad (2)$$

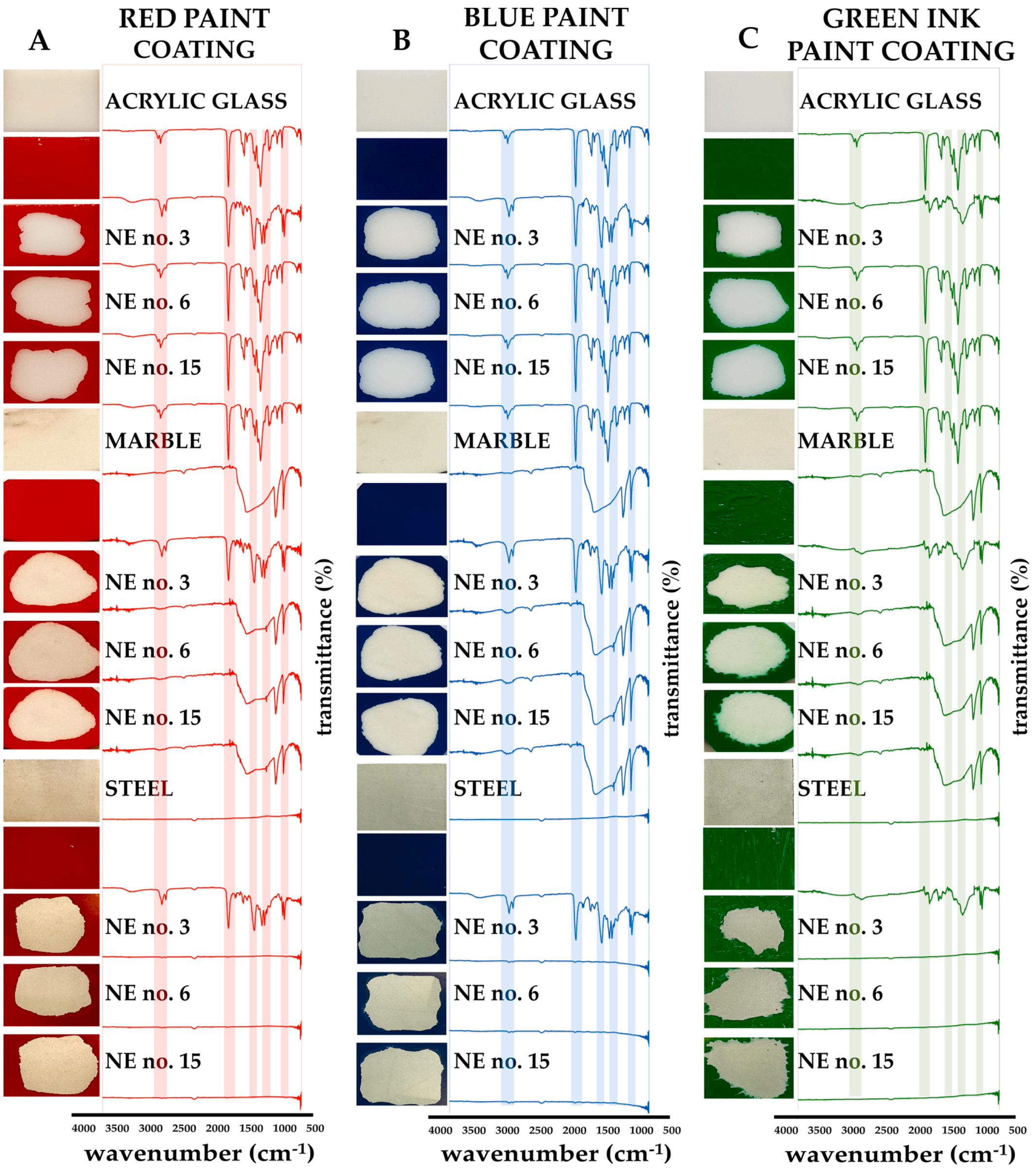


Fig. 4. Results of selective laboratory paint coating removal tests (A) red paint, (B) blue paint, (C) green ink paint, on the selected reference materials of acrylic glass, marble, steel, followed by appropriate samples after the cleaning procedure, i.e., NE no. 3, no. 6 and no. 15, respectively, as studied by ATR FT-IR spectral analysis. The ranges on spectra shaded with color represent particular bands characteristic of the studied paints and surfaces.

$$\textbf{PDI} = +0.2497 - 0.0064A - 0.0503B - 0.2116C[1] - 0.2181C[2] + 0.1830C[3] + 0.4704C[4] - 0.0073AB + 0.0047AC[1] + 0.0053AC[2] + 0.0042AC[3] - 0.0031AC[4] + 0.0475BC[1] + 0.0429BC[2] - 0.0928BC[3] - 0.0598BC[4] - 0.0131A^2 + 0.0174B^2 \quad (3)$$

$$\textbf{TSI (0 days)} = +8.97 + 0.4708A - 3.70B - 3.44C[1] - 1.80C[2] + 7.57C[3] + 3.10C[4] - 0.3406AB - 0.1883AC[1] - 0.4626AC[2] - 0.0024AC[3] + 1.22AC[4] + 2.65BC[1] + 1.27\,BC[2] - 3.09BC[3] - 3.85BC[4] \quad (4)$$

$$\textbf{TSI (7 days)} = +39.06 + 0.7008A - 11.33B - 19.06C[1] - 14.93C[2] + 29.81C[3] + 24.78C[4] + 0.1226AB - 1.70AC[1] - 2.27AC[2] - 2.86AC[3] + 5.55AC[4] + 6.19BC[1] + 4.04BC[2] - 6.24BC[3] - 8.98BC[4] + 0.3716A^2 - 9.94B^2 \quad (5)$$

This demonstrates the relationship between the independent and response factors in the optimized process. Three formulations were selected based on the examination of the three–dimensional response surfaces (Figs. 3 and 4S), the candidate characteristics, and the desirability measure. APG C_6, in particular, APG C_8 and APG C_8-C_{10}, have been indicated by RSM as appropriate surfactants to create thermokinetically stable nanoemulsion systems but were also found to be stable over time, for at least 3 months, at room temperature. Therefore, only the optimized and long-term kinetically stable water-in-oil nanoemulsion systems (NE no. 15, NE no. 6, and NE no. 3 formulations) were chosen for the assessment of selective paint removal under laboratory conditions and for determining the wetting ability of graffiti coatings.

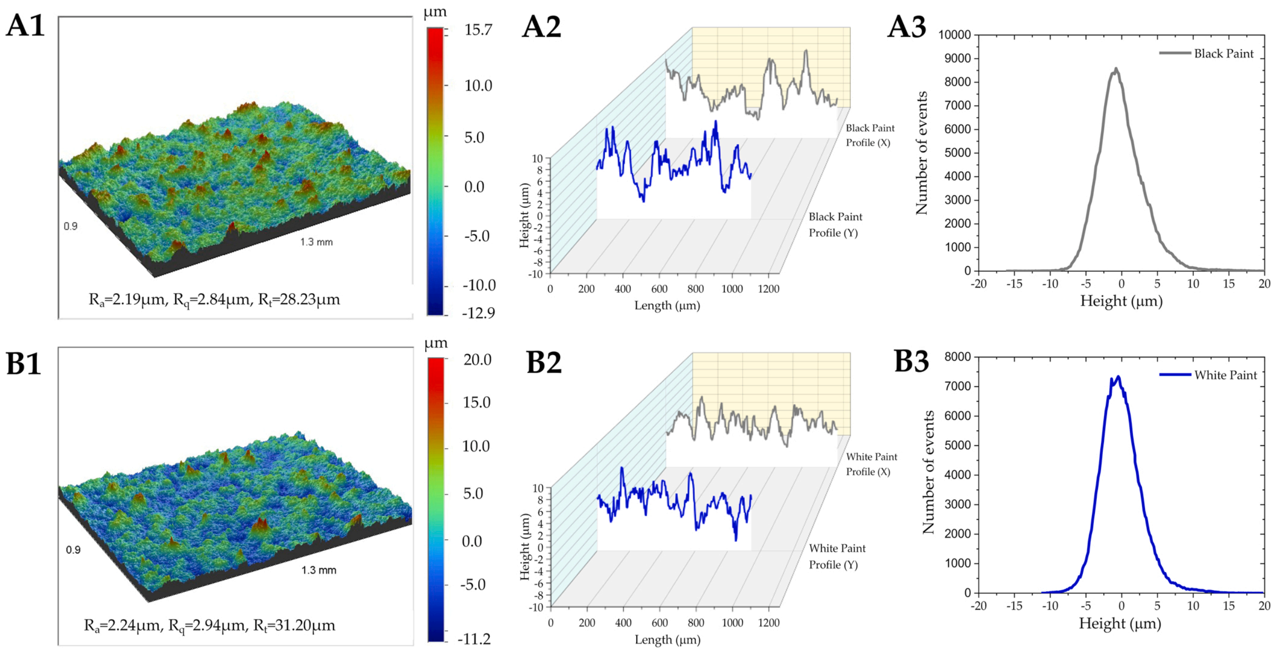


Fig. 5. Evaluation of the surface optical topography, i.e., (A1) the optical profilometer image of black paint coating together with the roughness parameters, (B1) the optical profilometer image of white paint coating together with the roughness parameters, (A2) profile of changes in the height of irregularities on the surface of black paint along the X and Y axes, (B2) profile of changes in the height of irregularities on the surface of white paint along the X and Y axes, (A3) distribution of the height of irregularities on a surface of black paint with dimensions of 0.94 mm × 1.3 mm, (B3) distribution of the height of irregularities on a surface of white paint with dimensions of 0.94 mm × 1.3 mm.

3.4. Interactions of optimal w/o nanoemulsions with paint and ink coatings

As a preliminary test, the selected w/o nanoemulsions were tested using cotton swabs soaked with the biobased graffiti remover formulation. As expected, selective removal of paint and ink with each rational w/o nanoemulsion from sensitive surfaces was successful through the mechanical cleaning process. This success was achieved due to the strong control over the penetration and spreading of the cleaning detergent on the treated materials [8,10,45,46]. Fig. 4 depicts the entire set of cleaned samples. Small squares are apparent on the surface of the sample, although the red, blue, and green ink paints were completely erased in the middle part (Fig. 4A-C). After each application of the graffiti remover on the paint or ink coating, when the contact time of the formulation with the surface was too short, poor penetration of the preparation into the structure of different graffiti paints was observed, which prevented effective surface cleaning. As observed during laboratory tests, the minimum rational time of contact was 10 min, when the acrylic paints or inks were quite easily removed from acrylic glasses, steels, or marbles without significant mechanical force required to remove the damaged graffiti paint coating. A longer single application was found to be more effective than repeated short applications of the w/o nanoemulsion-based remover agents. The rational contact time of the paint remover is individually selected for each type of nanostructured fluid [1,4,8–13], because the effectiveness of the process of cleaning the surface from unwanted coatings depends on the form (gel or liquid), solvent composition, and surface compounds.

ATR-FTIR analyses and the micrographs provided here confirm that the acrylic red, blue or green ink paint layer was completely removed, while the surface underneath was not damaged or significantly altered. The vibrations generated by the paint coatings placed on the evaluated sensitive surfaces are presented in Fig. 4A-C below. The signals between approximately 2950 and 2800 cm^{-1} are caused by the asymmetric and symmetric stretching of hydrocarbon bonds in the alkyl chain of the analyzed paints. Along with C-O stretching at 1250–1050 cm^{-1}, an intense and narrow signal at approximately 1715–1680 cm^{-1} shows the stretching of the carbonyl moiety, i.e., a carbon-oxygen double bond. Vibrations in the range of low frequency, i.e., between 800 and 700 cm^{-1}, are likely created by phthalate dyes or plasticizers, which are typical of spray paints used for graffiti drawings. Specifically, based on the FT-IR spectra presented in Fig. 4A-C, it can be observed that the reflectance profiles of the reference surface and the area after being cleaned of graffiti paint are comparable. Even though the spectra of the red, blue, and green ink paints varied significantly, paint residues were either absent or imperceptible at the resolution of the instrument. Using the proposed w/o nanoemulsions as graffiti remover is effective in the selective removal of paint or ink from surfaces that are sensitive to the mechanical cleaning process, without causing significant damage to these surfaces.

3.5. Wettability studies of fabricated graffiti removers

Wettability is tendency of a fluid to preferentially adhere to a solid surface due to intermolecular interactions when brought together. The aging graffiti coatings are heterogeneous in nature, exhibiting different wetting affinities. For example, a greater affinity for oil than for water (oil-wet), or contrary, higher affinity for water than for oil (water-wet), or an intermediate wetting (in between the cases mentioned above) [26,47]. In particular, wettability of the graffiti coatings plays a dominant role on their removal efficiency and is strongly associated with the degradation or dissolution of vinyl, acrylic, or alkyd coatings by solvents assisted with surfactants [12,45,46].

In reality, the physical wettability of a surface is determined by the interacting surface forces, as well as the surface roughness, which also affects the adhesion strength. Therefore, it should be taken into account while removing the undesired graffiti coatings, particularly when employing the "brush on, wipe off" technique. In the cleaning process of the sensitive surfaces, the roughness of the coating can essentially

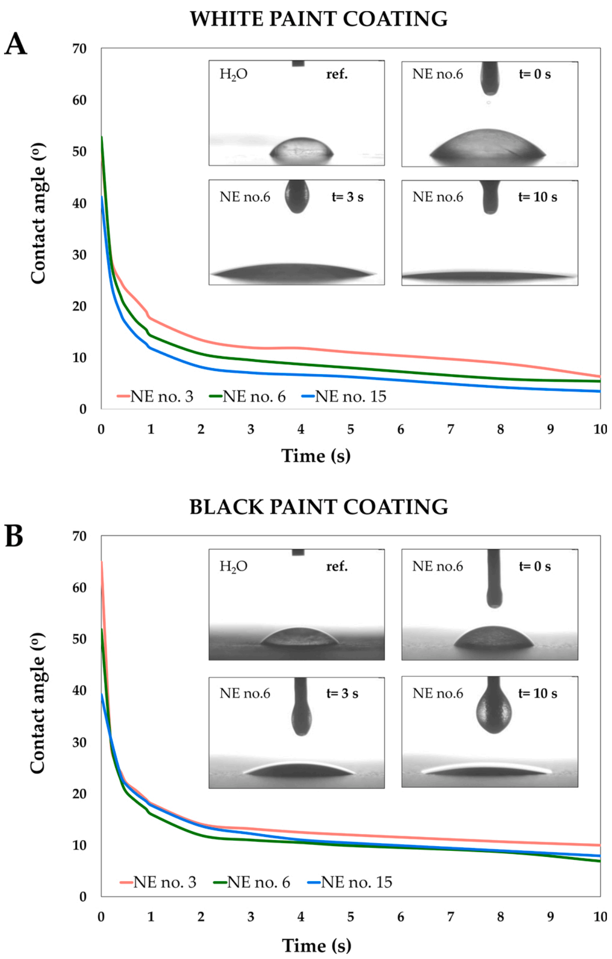


Fig. 6. Dynamic contact angle observation of the nanoemulsion along with the sessile drop images of the optimized w/o nanoemulsion on: (A) White paint coating. (B) Black paint coating. INSET: The images reflect the behavior of the NE no. 6 formulation represented by the green line on the graph.

influence the penetration of the graffiti remover liquid into the cleaned surface. Models by Wenzel or Cassie-Baxter describe the relationship between the topographic characteristics of surfaces and their wettability [48].

Changes in the wettability of the paint surface and the solid surface underneath the coating significantly increase the effectiveness of the paint removal without the need of using mechanical force for cleaning. However, wettability is affected by numerous factors, i.e., the type of surfactant used for emulsion stabilization, the properties of the paint coating surface and its wetting behavior, as well as the solid-liquid interactions [26]. Therefore, knowledge of the graffiti paint coating structure and its wetting propensity is important for the formulation and fabrication of an appropriate graffiti removal agent to achieve a satisfactory effect of removing graffiti coatings without the need to use mechanical cleaning tools.

To learn about the ability of the w/o nanoemulsion, which is based on different alkyl polyglucoside surfactant systems, to change wettability of the paint coatings, the contact angle measurements were performed using white or black paint-covered steel surfaces [49,50]. These colors were chosen because they are the most commonly used graffiti spray paints.

First the contact angle between the acrylic paint surface and deionized distilled water was measured at 25 °C and relative humidity 40 %. It varied between 89° and 94°, which confirmed that the white and black paints were poorly wetted. Afterwards, the contact angles measurements were repeated with the optimal w/o nanoemulsion.

In addition, the surface structure of these paints was evaluated by using the technique of optical surface topography (see Fig. 5). The topography of the studied acrylic paint surfaces was determined by an optical profilometer, by performing analysis under the same conditions as the measurement of the contact angles.

Evaluation of the roughness parameters (Fig. 5) showed that the white and black paint surfaces were rough and heterogeneous. Moreover, there were considerable variances in the surface roughness along the X and Y directions. As expected, the paint surfaces are neither smooth nor even. Furthermore, based on the changes in amplitude parameters of the surface roughness and the high-magnification images (×100) of the paint surface (Fig. 5S), a large number of pores can be observed that come deep below the paint surface (>10.0 μm) and are not wider than several tens of nanometers. The presence of pores is related to the fact that the highly volatile components of the paint, after being applied to the substrate, rapidly evaporate from it, which initiates the formation of pores on its surface. Therefore, it can be concluded that the surface of acrylic paints in commonly used graffiti paints is rough and has a varied texture [51].

The results are shown in Fig. 6 A-B. Through a sessile drop investigation, it was found that the contact angle dropped from 40° to less than 10° for each tested formulation at t = 10 s at 25 °C. Fig. 6 A-B shows the images of the solution droplets on the white or black paint surfaces at their initial state and the state at which they have reached a constant contact angle. The effective alteration in the wettability of the paint surface from poorly-wetting to the intensely water-wetting, which is due to surfactant molecule interactions of nanoemulsions with the nonpolar/organic components of graffiti coatings [47,52].

After a short contact time, the graffiti eco-removing fluid successfully dissolved the destroyed paint coating, resulting in the formation of a liquid-like film on the substrate surface. The thickness of the polymer coating decreases with time because of the enhanced interaction of surfactant molecules with solvents, paint molecules, and the substrate surface. Ultimately, molecules of the paint coating detach from the steel surface.

As mentioned above, Wenzel's and Cassie-Baxter's approaches take into account the surface properties in aspect of its wettability. It helps to understand a dependence between the structure and chemical nature of the paint coating in order to describe relationship between the liquid/vapor and liquid/solid interfaces [53] In the context of the "brush on, wipe off" cleaning method, it is crucial to guarantee the correct distribution of the cleaning solution on the surface, irrespective of the substrate's structure. On the surface of the dried paint, as depicted in Fig. 5 A2-B2, pores of varying sizes are evident, which serve as penetration places for the molecules, including the dispersed water nanodroplets surrounded by the surfactants. In effect, this allows the surfactants to reach the surface underneath the paint layer and begin the process of detaching the paint from the substrate.

The creation of an interfacial gradient between the paint and solvent oil phases by the diffusion of surfactant molecules at the paint-solvents interface, which is known as the Gibbs-Marangoni effect, is attributed to a change in the wettability of the removed coating [52]. At the time of contact of the graffiti remover liquid (w/o nanoemulsion), with application on the surfaces of graffiti coating, the degradation of the polymer coating initiates.

When the nanodetergent can effectively reduce the effects of physical adhesive forces such as of the van der Waals nature (dispersion, dipole-dipole, dipole-induced dipole), electron-donor and electron-acceptor (including hydrogen bonding), π-electrons, and electrostatics (or possibly the chemical ones, too) [54] the process of removing the paint coating from the sensitive substrate is feasible and most effective.

Fig. 7. Exemplary samples of surfaces sensitive to mechanical cleaning as evaluated by in situ detergent tests: (A) acrylic glass, (B) steel, and (C) ceramic tile.

3.6. Removal of graffiti coatings by the "brush on, wipe off" approach

Subsequently, after the laboratory paints were subjected to selective removal and wettability tests, the decision was made that NE formulation number 6 proposed as "brush on, wipe off" detergent would be assessed in situ on some "real" pieces of surface, which were initially covered with black and white graffiti paints. In addition, to better represent the reference surfaces (acrylic glass, steel, ceramic tile substrates) covered with paints, they were specifically aged under laboratory conditions (room temperature and relative humidity of 40 %) to assess the effectiveness of the rational w/o nanoemulsion in paint removal and ensure that the cleaning action did not damage the surface. The samples of real surfaces with dimensions of 40 × 40 cm reported in Fig. 7 were a perfect case study to test the w/o nanoemulsion proposed here. Fig. 7 shows the results of laboratory tests on graffiti removal from the automatic surfaces mentioned before.

NE no. 6, as graffiti coating eco-remover spread very quickly over the entire central part of the tested samples. This confirms finding the excellent wetting properties of w/o nanoemulsions for aged paints. As soon as five minutes after the application of the w/o nanoemulsion to the white and black paint on the surface, the destruction of the paint structure was observed, which increased its area each subsequent minute. As mentioned previously, as soon as 10 min after applying the eco-graffiti remover to the paint's surface, similarly to other research groups [8,9,12,45], we were able to remove the damaged graffiti coating structure quickly and effectively from the tested reference substrates. During the cleaning process, no swelling phenomenon was observed in the acrylic graffiti paints used, which is characteristic of the dewetting process described in earlier works [9,12,20–22], where nanostructured liquids were tested for pure film-forming polymers. The very high effectiveness of the interaction of the w/o nanoemulsion with the paint components made the removal of graffiti from the surface possible without the need to use mechanical force to tear or detach it. The pictures provided here show the selective removal of the graffiti paints from only the area to which the graffiti remover was applied. These tests represent a reliable assessment on the applicability of the w/o nanoemulsion as a "brush on, wipe off" detergent for safe graffiti removal under real street conditions.

3.7. Application of the NSF detergents under real conditions

Lastly, after the aged graffiti coating-selective removal tests, the proposed w/o nanoemulsion was assessed in situ on real surfaces sensitive to mechanical cleaning, which were vandalized with different writings and tags. The graffiti paintings reported in Fig. 7 were an ideal case study to test the "brush on, wipe off" detergents proposed in the current study. Using formulation NE no. 6, the efficacy of removing graffiti paints from sensitive substrates in Wroclaw (Poland) was investigated in real-life situations.

The tests on the effectiveness of removing graffiti coatings from surfaces such as painted steel, specially painted steel, road infrastructure signs, and facade ceramic tiles, were tested as follows: NE no. 6 was applied by spraying from a distance of 100 mm onto the test area. Then, after approximately 10 min, gentle mechanical removal of the graffiti paint coating from the substrate was started with a humid sponge. After the unwanted graffiti coating was removed, a damp microfiber cloth was used to clean the sensitive surface. As shown in Fig. 8, old graffiti coatings were completely removed from various painted steel items (see Fig. 8A, B) and ceramic tiles (see Fig. 8C).

From the beginning to the end of cleaning, the pictures provided here

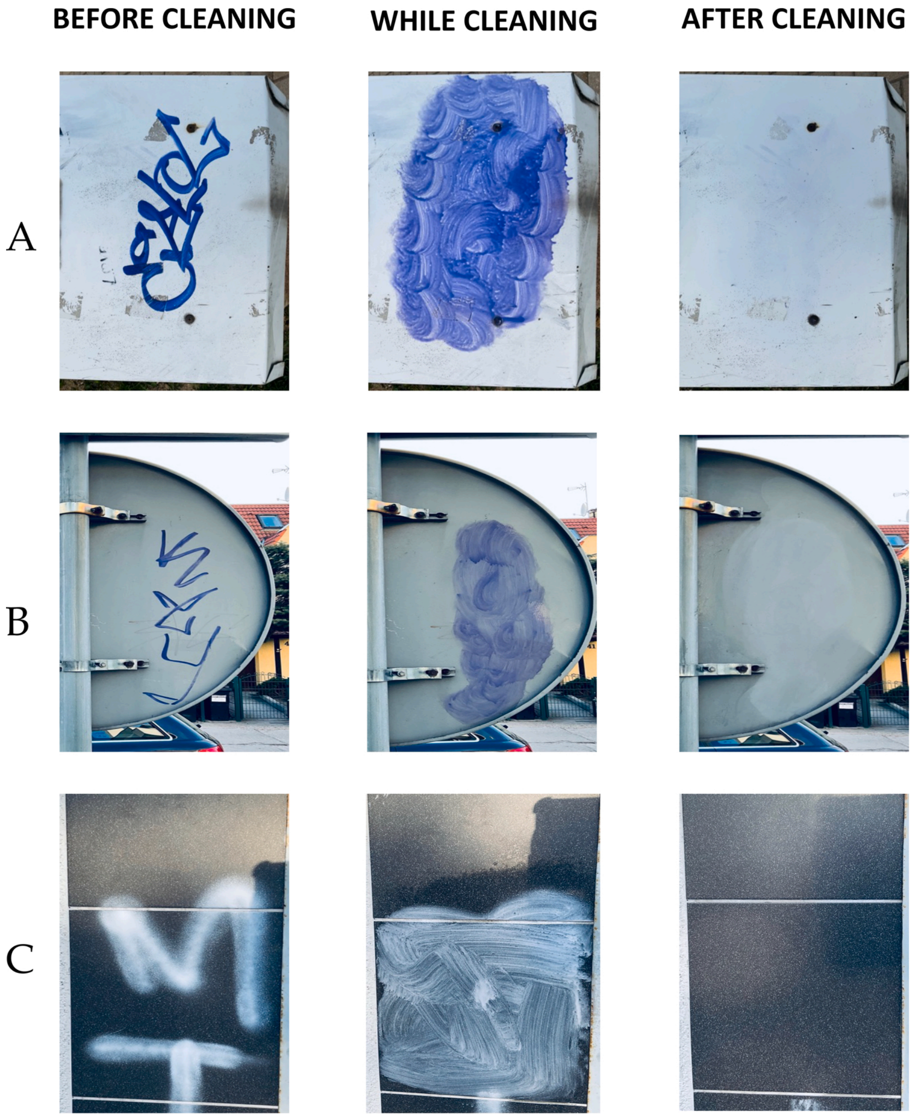


Fig. 8. Different sensitive surfaces were cleaned with w/o nanoemulsion formulation number 6 in the city of Wrocław. (A) Painted steel surface on a parking lot. (B) Special steel surface of a road sign. (C) Ceramic tile surface of the facade.

show the gradual removal of the graffiti coatings, as performed by a single application of the w/o nanoemulsion on the covered surfaces. It is important to note the complexity of graffiti coating removal, which is the consequence of a large number of variables, such as the age of the paint, weathering, chemical composition, roughness, and porosity of the substrate, among others [2,14]. Furthermore, despite the many above-mentioned variables that significantly affect the cleaning process, our developed rational w/o nanoemulsion was able to remove old graffiti coatings quickly and selectively without affecting the underlying paint layers or basic substrates.

The nanotechnological detergent we propose for removing graffiti coatings created by us complements the group of modern NSFs [8,12,45,46], as "brush on, wipe off" detergents intended for specialized actions in removing graffiti coatings from various surfaces. Basically, these tests represent a reliable assessment on the applicability of this w/o nanoemulsion containing 'green' solvents stabilized with ecological surfactants, such as alkyl polyglucosides, as an eco-friendly graffiti remover for the selective removal of paint/ink coatings from surfaces sensitive to mechanical cleaning.

4. Conclusions

Our investigations showed the high potential of using w/o nanoemulsions stabilized by alkyl polyglucosides as an ecological graffiti coating remover. The first step consisted of optimization studies for different commercial types of APGs. These experiments allowed us to show that the length of the alkyl chain in the APG molecule (i.e., R not greater than C_{10}) is clearly crucial to stabilizing w/o nanoemulsion systems fabricated using the convenient process of high-pressure homogenization (HPH). Moreover, the pressure of homogenization and the concentration of surfactant in use played a key role in determining the optimal process conditions. RSM studies performed by the D-optimal model, followed by ANOVA, resulted in the selection of the three most desired graffiti eco-remover formulations, i.e., NE no. 15, NE no. 6, and NE no. 3, which were later used in interaction studies with graffiti coatings by evaluating their surface properties (topography, wettability). It turned out that the optimal graffiti coating eco-remover, as "brush on, wipe off" detergent, exhibits high efficiency in the disposal of unwanted hydrophobic paints and inks, which form heterogeneous and rough surface structures. They are different from the nanostructured fluids [9,12,20–22] used so far, which were selected as non-solvents of polymers in order to swell the film they created on the surface and then separate them from it in the process of dewetting. The NSF developed by us penetrates through the porous structure of the paint surface into its interior, initiating the dissolution of the polymer while reducing its chemical and/or physical adhesion forces with the substrate. The present contribution may introduce an opportunity to further develop "brush on, wipe off" cleaning methods based on renewable raw materials, thus enabling the further development of more efficient nanotechnological water-in-oil nanoemulsion fluids for commercial applications such as graffiti coating removers, without the need for excessive mechanical cleaning, which is of great importance from the point of view of handling sensitive surfaces.

CRediT authorship contribution statement

Marcin Bartman: conceptualization, methodology, validation, investigation, formal analysis, visualization, project administration, resources, and writing – original draft. **Sebastian Balicki:** validation, formal analysis, supervision, project administration, and writing – review & editing. **Lucyna Hołysz:** methodology, validation, formal analysis, supervision, and writing – review & editing. **Kazimiera A. Wilk:** methodology, supervision, funding acquisition, and writing – review & editing.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Data availability

Data will be made available on request.

Acknowledgments

This research was funded by a statutory activity subsidy from the Polish Ministry of Science and Higher Education for the Faculty of Chemistry at the Wroclaw University of Science and Technology.

Appendix A. Supporting information

Supplementary data associated with this article can be found in the online version at doi:10.1016/j.colsurfa.2022.130792.

References

[1] V. Gomes, A. Dionísio, J.S. Pozo-Antonio, Conservation strategies against graffiti vandalism on cultural heritage stones: protective coatings and cleaning methods, Prog. Org. Coat. 113 (2017) 90–109, https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2017.08.010.
[2] K. Wilhelm, J. Longman, S.A. Orr, H. Viles, Stone-built heritage as a proxy archive for long-term historical air quality: a study of weathering crusts on three generations of stone sculptures on Broad Street, Oxford, Sci. Total Environ. 759 (2021), 143916, https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143916.
[3] C. García-Florentino, M. Maguregui, C. Ciantelli, A. Sardella, A. Bonazza, I. Queralt, J.A. Carrero, C. Natali, H. Morillas, J.M. Madariaga, G. Arana, Deciphering past and present atmospheric metal pollution of urban environments: the role of black crusts formed on historical constructions, J. Clean. Prod. 243 (2020), 118594, https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118594.
[4] C. Ricci, F. Gambino, M. Nervo, A. Piccirillo, A. Scarcella, F. Zenucchini, J.S. Pozo-Antonio, Enhancement of graffiti removal from heritage stone by combining laser ablation and application of a solvent mixture, Constr. Build. Mater. 262 (2020), 119934, https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119934.
[5] I.M. Cortea, L. Ratoiu, R. Radvan, Characterization of spray paints used in street art graffiti by a non-destructive multi analytical approach, Color Res. Appl. 46 (2021) 183–194, https://doi.org/10.1002/col.22561.
[6] R. Snethlage, K. Sterflinger, Stone conservation, in: S. Siegesmund, R. Snethlage (Eds.), Stone in Architecture, Springer, Berlin, Heidelberg, 2011, https://doi.org/10.1007/978-3-642-14475-2_7.
[7] M.A. Iglesias-Campos, J.L. Prada Pérez, S.G. Fortes, Microblasting cleaning for facade repair and maintenance: selecting technical parameters for treatment efficiency, Constr. Build. Mater. 94 (2015) 605–612, https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.07.033.
[8] M. Baglioni, G. Poggi, R. Giorgi, P. Rivella, T. Ogura, P. Baglioni, Selective removal of over-paintings from "Street Art" using an environmentally friendly nanostructured fluid loaded in highly retentive hydrogels, J. Colloid Interface Sci. 595 (1) (2021) 187–201, https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.03.054.
[9] M. Baglioni, Y.J. Benavides, A. Desprat-Drapela, R. Giorgi, Amphiphile-based nanofluids for the removal of styrene/acrylate coatings: cleaning of stucco decoration in the Uaxactun archeological site (Guatemala), J. Cult. Herit. 16 (2015) 862–868, https://doi.org/10.1016/j.culher.2015.03.008.
[10] G. Germinario, I.D. van der Werf, G. Palazzo, J.L.R. Ros, R.M. Montes-Estelles, L. Sabbatini, Bioremoval of marker pen inks by exploiting lipase hydrolysis, Prog. Org. Coat. 110 (2017) 162–171, https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2017.02.019.
[11] P.N. Maravelaki, Surface cleaning: implications from choices & future perspectives, in: F. Gherardi, P.N. Maravelaki (Eds.), Conserving Stone Heritage. Cultural Heritage Science, Springer, Cham., 2022, https://doi.org/10.1007/978-3-030-82942-1_2.
[12] M. Baglioni, F.H. Sekine, T. Ogura, S.-H. Chen, P. Baglioni, Nanostructured fluids for polymeric coatings removal: surfactants affect the polymer glass transition temperature, J. Colloid Interface Sci. 606 (2022) 124–134, https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.07.078.
[13] N. Manfredda, P. Buscaglia, P. Gallo, M. Borla, S. Aicardi, G. Poggi, P. Baglioni, M. Nervo, D. Scalarone, A. Borghi, et al., An ancient Egyptian multilayered polychrome wooden sculpture belonging to the Museo Egizio of Torino: characterization of painting materials and design of cleaning processes by means of highly retentive hydrogels, Coatings 11 (2021) 1335, https://doi.org/10.3390/coatings11111335.
[14] S. Balicki, Unit process optimization in the organic technology, Przem. Chem. 100 (2021) 490–497, https://doi.org/10.15199/62.2021.5.10.
[15] R. Sowada, J.C. McGowan, Calculation of HLB Values / Berechnung von HLB-Werten einiger Struktureinheiten von Emulgatoren, Tenside Surfact. Deterg. 29 (1992) 109, https://doi.org/10.1515/tsd-1992-290208.
[16] M. Danaei, M. Dehghankhold, S. Ataei, F. Hasanzadeh Davarani, R. Javanmard, A. Dokhani, S. Khorasani, M.R. Mozafari, Impact of particle size and polydispersity index on the clinical applications of lipidic nanocarrier systems, Pharmaceutics 10 (2018) 57, https://doi.org/10.3390/pharmaceutics10020057.
[17] O.S. Alade, M. Mahmoud, D.A. Al Shehri, A.S. Sultan, Rapid determination of emulsion stability using turbidity measurement incorporating artificial neural network (ANN): experimental validation using video/optical microscopy and kinetic modeling, ACS Omega 18 (6) (2021) 5910–5920, https://doi.org/10.1021/acsomega.1c00017.
[18] S. Balicki, I. Pawlaczyk-Graja, R. Gancarz, P. Capek, K.A. Wilk, Optimization of ultra-sound-assisted extraction of functional food fiber from Canadian Horseweed (Erigeron canadensis L.), ACS Omega 5 (33) (2020) 20854–20862, https://doi.org/10.1021/acsomega.0c02181.
[19] P. Baglioni, D. Chelazzi, R. Giorgi, G. Poggi, Colloid and materials science for the conservation of cultural heritage: cleaning, consolidation, and deacidification, Langmuir 29 (2013) 5110–5122, https://doi.org/10.1021/la304456n.
[20] M. Baglioni, T. Guaragnone, R. Mastrangelo, F.H. Sekine, T. Ogura, P. Baglioni, Nonionic surfactants for the cleaning of works of art: insights on acrylic polymer films dewetting and artificial soil removal, ACS Appl. Mater. Interfaces 12 (23) (2020) 26704–26716, https://doi.org/10.1021/acsami.0c06425.
[21] M. Baglioni, C. Montis, F. Brandi, T. Guaragnone, I. Meazzini, P. Baglioni, D. Berti, Dewetting acrylic polymer films with water/propylene carbonate/surfactant mixtures–implications for cultural heritage conservation, Phys. Chem. Chem. Phys. 19 (2017) 23723–23732, https://doi.org/10.1039/C7CP02608K.
[22] C. Montis, K. Koynov, A. Best, M. Baglioni, H.-J. Butt, D. Berti, P. Baglioni, Surfactants mediate the dewetting of acrylic polymer films commonly applied to works of art, ACS Appl. Mater. Interfaces 11 (2019) 27288–27296, https://doi.org/10.1021/acsami.9b04912.
[23] K.A. Wilk, L. Syper, D. Burczyk, I. Maliszewska, M. Jon, B.W. Domagalska, Preparation and properties of new lactose – derived surfactants, J. Surf. Deterg. 4 (2001) 155–161, https://doi.org/10.1007/s11743-001-0169-1.
[24] U. Komorek, K.A. Wilk, Surface and micellar properties of new nonionic gemini aldonamide-type surfactants, J. Colloid Interface Sci. 271 (1) (2004) 206–211, https://doi.org/10.1016/j.jcis.2003.09.020.
[25] K.A. Wilk, K. Zielińska, A. Jezierski, Structural aspects in saccharide-derived micelles studied by a spin probe technique, Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp. 343 (2009) 64–69, https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2009.01.030.
[26] J. Krawczyk, Solid wettability modification via adsorption of antimicrobial sucrose fatty acid esters and some other sugar-based surfactants, Molecules 23 (7) (2018) 1597, https://doi.org/10.3390/molecules23071597.
[27] M. Piętka-Ottlik, A. Lewińska, A. Jaromin, A. Krasowska, K.A. Wilk, Antifungal organoselenium compound loaded nanoemulsions stabilized by bifunctional cationic surfactants. Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp. 510 (2016) 53–62, https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.07.062.
[28] V.K. Rai, N. Mishra, K.S. Yadav, N.P. Yadav, Nanoemulsion as pharmaceutical carrier for dermal and transdermal drug delivery: formulation development, stability issues, basic considerations and applications, J. Control Release 27 (2018) 203–225, https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2017.11.049.

[29] A. Gupta, H.B. Eral, T.A. Hatton, P.S. Doyle, Nanoemulsions: formation, properties and applications, Soft Matter 12 (2016) 2826, https://doi.org/10.1039/C5SM02958A.
[30] Nur Haziqah Che Marzuki, Roswanira Abdul Wahab, Mariani Abdul Hamid, An overview of nanoemulsion: concepts of development and cosmeceutical applications, Biotechnol. Biotechnol. Equip. 33 (1) (2019) 779–797, https://doi.org/10.1080/13102818.2019.1620124.
[31] Y.S. Nam, J.W. Kim, J. Park, J. Shim, J.S. Lee, S.H. Han, Tocopheryl acetate nanoemulsions stabilized with lipid–polymer hybrid emulsifiers for effective skin delivery, Colloids Surf. B: Biointerfaces 94 (2012) 51–57, https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2012.01.016.
[32] J.S. Komaiko, D.J. Mcclements, Formation of food-grade nanoemulsions using low-energy preparation methods: a review of available methods, Compr. Rev. Food Sci. Food Saf. 15 (2) (2016) 331–352, https://doi.org/10.1111/1541-4337.12189.
[33] G. Ruiz-Montanez, J.A. Ragazzo-Sanchez, L. Picart-Palmade, M. Calderón-Santoyo, D. Chevalier-Lucia, Optimization of nanoemulsions processed by high-pressure homogenization to protect a bioactive extract of jackfruit (Artocarpus heterophyllus Lam), Innov. Food Sci. Emerg. Technol. 40 (2017) 35–41, https://doi.org/10.1016/j.ifset.2016.10.020.
[34] L. Ricaurte, M.J. Perea-Flores, A. Martinez, M.X. Quintanilla-Carvajal, Production of high-oleic palm oil nanoemulsions by high-shear homogenization (microfluidization), Innov. Food Sci. Emerg. Technol. 35 (2016) 75–85, https://doi.org/10.1016/j.ifset.2016.04.004.
[35] S. Neen, U. Utra, A. Karim, T. Boon, C. Ping, N. Shari, Physical, morphological and antibacterial properties of lime essential oil nanoemulsions prepared via spontaneous emulsification method, LWT 128 (2020), 109388, https://doi.org/10.1016/j.lwt.2020.109388.
[36] P. Pongsumpun, S. Iwamoto, U. Siripatrawan, Response surface methodology for optimization of cinnamon essential oil nanoemulsion with improved stability and antifungal activity, Ultrason Sonochem. 60 (2020), 104604, https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.05.021.
[37] C.L. Yap, S. Gan, H.K. Ng, Evaluation of solubility of polycyclic aromatic hydrocarbons in ethyl lactate/water versus ethanol/water mixtures for contaminated soil remediation applications, J. Environ. Sci. 24 (6) (2012) 1064–1075, https://doi.org/10.1016/S1001-0742(11)60873-5.
[38] W. Kang, B. Xu, Y. Wang, Y. Li, X. Shan, F. An, J. Liu, Stability mechanism of W/O crude oil emulsion stabilized by polymer and surfactant, Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp. 384 (2011) 555–560, https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.05.017.
[39] Q. Liu, H. Huang, H. Chen, J. Lin, Q. Wang, Food-grade nanoemulsions: preparation, stability and application in encapsulation of bioactive compounds, Molecules 24 (23) (2019) 4242, https://doi.org/10.3390/molecules24234242.
[40] T.A. Pereira, C.M. Guerreiro, M. Maruno, M. Ferrari, P.A. Rocha-Filho, Exotic vegetable oils for cosmetic O/W nanoemulsions: In vivo evaluation, Molecules 21 (3) (2016) 248, https://doi.org/10.3390/molecules21030248.
[41] N. Mat Hadzir, M. Basri, M.B. Abdul Rahman, A.B. Salleh, R.N.Z. Raja Abdul Rahman, H. Basri, Phase behaviour and formation of fatty acid esters nanoemulsions containing piroxicam, AAPS PharmSciTech 14 (2013) 456–463, https://doi.org/10.1208/s12249-013-9929-1.
[42] A.F.A. Hakiem, A.K. Hamdy, H.R.H. Ali, M. Gomaa, A.S. Aboraia, In depth investigation of the retention behavior of structurally related β-blockers on RP-HPLC column: Quality by design and quantitative structure-property relationship complementary approaches for optimization and validation, J. Chromatogr. B 1166 (2021), 122549, https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2021.122549.
[43] J. Feng, R. Wang, Z. Chen, S. Zhang, S. Yuan, H. Cao, S.M. Jafari, W. Yang, Formulation optimization of D-limonene-loaded nanoemulsions as a natural and efficient biopesticide, Colloid Surf. A 596 (2020), 124746, https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.124746.
[44] P. Khwanmuang, C. Naparswad, S. Archakunakorn, C. Waicharoen, C. Chitichotpanya, Optimization of in situ synthesis of Ag/PU nanocomposites using response surface methodology for self-disinfecting coatings, Prog. Org. Coat. 110 (2017) 104–113, https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2017.03.002.
[45] M. Baglioni, G. Poggi, Y.J. Benavides, F. Martínez Camacho, R. Giorgi, P. Baglioni, Nanostructured fluids for the removal of graffiti – a survey on 17 commercial spray-can paints, J. Cult. Herit. 34 (2018) 218–226, https://doi.org/10.1016/j.culher.2018.04.016.
[46] S. Alcala, M. Baglioni, S. Alderson, M. Neiman, S.C. Tallio, R. Giorgi, The use of nanostructured fluids for the removal of polymer coatings from a Nuxalk monumental carving – exploring the cleaning mechanism, J. Cult. Herit. 55 (2022) 18–29, https://doi.org/10.1016/j.culher.2022.02.002.
[47] N. Kumar, A. Mandal, Wettability alteration of sandstone rock by surfactant stabilized nanoemulsion for enhanced oil recovery – a mechanistic study, Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp. 601 (2020), 125043, https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125043.
[48] A. Marmur, A guide to the equilibrium contact angles maze, in: K.L. Mittal (Ed.), Contact Angle, Wettability and Adhesion vol. 6, Koninklijke Brill NV, 2009, pp. 3–18, https://doi.org/10.1201/b12247.
[49] K. Babu, N. Pal, A. Bera, V.K. Saxena, A. Mandal, Studies on interfacial tension and contact angle of synthesized surfactant and polymeric from castor oil for enhanced oil recovery, Appl. Surf. Sci. 353 (2015) 1126–1136, https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.06.196.
[50] A. Zdziennicka, B. Janczuk, The relationship between the adhesion work, the wettability and composition of the surface layer in the systems polymer/aqueous solution of anionic surfactants and alcohol mixtures, Appl. Surf. Sci. 257 (2010) 1034–1042, https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.08.012.
[51] P.M. Carmona-Quiroga, R.M.J. Jacobs, S. Martinez-Ramirez, H.A. Viles, Durability of anti-graffiti coatings on stone: natural vs. accelerated weathering, PLOS One 12 (2017), e0174347, https://doi.org/10.1371/journal.pone.0172347.
[52] L.L. Shramm. Surfactants: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry, first ed., Cambridge University Press, New York, 2000.
[53] J. Drelich, A. Marmur, Physics and applications of superhydrophobic and superhydrophilic surfaces and coatings, Surf. Innov. 2 (4) (2014) 211–227, https://doi.org/10.1680/si.13.00017.
[54] H.Y. Erbil, Dependency of contact angles on three-phase contact line: a review, Colloids Interfaces 5 (1) (2021) 8, https://doi.org/10.3390/colloids5010008.

SUPPLEMENTARY MATERIAL

Graffiti coating eco-remover developed for sensitive surfaces by using an optimized high-pressure homogenization process

Marcin Bartman[a)], Sebastian Balicki[a)], Lucyna Hołysz[b)] Kazimiera A. Wilk[a*)]

[a] Department of Engineering and Technology of Chemical Processes. Wrocław University of Science and Technology. Wybrzeże Wyspiańskiego 27. 50-370 WRocław. Poland; marcin.bartman@pwr.edu.pl. sebastian.balicki@pwr.edu.pl. kazimiera.wilk@pwr.edu.pl

[b)] Institute of Chemical Sciences, Faculty of Chemistry, Maria Curie-Skłodowska University, Plac M. Curie-Skłodowska 3, 20-031 Lublin, Poland: lucyna.holysz@mail.umcs.pl

* Corresponding authors. *E-mail addresses: kazimiera.wilk@pwr.edu.pl; Tel. +48 71 320 2828: (K. A. W.)*

Table of Contents

Table 1S. Physicochemical characteristic of product after atmospheric homogenization (P = 0.1 MPa. 700 RPM)

APGs	APG C_6			APG C_8			APG C_{10}			APG C_{12}			APG C_8-C_{10}		
NE no.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Concentration [mol/dm3]	0.05	0.075	0.1	0.05	0.075	0.1	0.05	0.075	0.1	0.05	0.075	0.1	0.05	0.075	0.1
0 days storage															
DH [µm]	5.387	5.397	5.557	4.624	2.459	1.804	15.551	16.882	16.148	12.553	14.375	21.036	4.511	2.545	1.490
DH S,D, ± [µm]	1.142	1.132	1.161	0.961	0.519	0.374	11.557	13.162	13.358	10.875	13.277	20.269	0.764	0.431	0.254
PDI	0.045	0.044	0.044	0.043	0.045	0.043	0.552	0.608	0.684	0.751	0.853	0.928	0.029	0.029	0.029
TSI 0 days (60 minutes)	5.75	6.90	7.19	9.60	9.68	8.68	21.31	23.70	25.18	19.45	20.24	21.44	3.88	4.21	5.51
TSI 7 days storage	19.68	14.82	14.64	21.76	21.53	22.22	78.23	75.04	74.02	69.59	74.11	77.11	15.48	15.16	16.98
TSI 1 months storage	21.71	15.61	15.15	28.36	32.38	24.47	-[1]	-	-	-	-	-	31.92	28.52	29.26
TSI 3 months storage	22.34	16.96	16.18	33.94	33.21	25.23	-	-	-	-	-	-	32.01	19.26	29.41

[1] No data collected, due to lack of time-dependent stability.

Table 2S. Physicochemical characteristic of product after HPH (P = 100 MPa. five cycles homogenization)

APGs	APG C_6			APG C_8			APG C_{10}			APG C_{12}			APG C_8-C_{10}		
NE no.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Concentration [mol/dm3]	0.05	0.075	0.1	0.05	0.075	0.1	0.05	0.075	0.1	0.05	0.075	0.1	0.05	0.075	0.1
0 days storage															
DH [µm]	3.210	2.892	1.624	2.226	1.224	0.881	8.574	7.020	6.475	8.973	10.127	12.197	2.382	1.019	1.490
DH S,D, ± [µm]	0.865	0.588	0.317	0.439	0.224	0.157	5.130	4.36	4.014	14062	8.464	9.785	0.513	0.198	0.114
PDI	0.073	0.041	0.038	0.039	0.033	0.032	0.358	0.386	0.384	0.676	0.699	0.644	0.046	0.038	0.038
TSI 0 days (60 minutes)	5.23	5.53	5.41	7.29	7.26	7.99	14.14	15.43	13.75	7.04	8.96	9.25	3.55	3.28	3.16
TSI 7 days storage	12.87	12.44	12.43	24.02	21.49	17.05	68.11	69.73	73.76	50.18	60.53	62.91	12.72	12.19	10.35
TSI 1 months storage	15.33	14.47	14.15	27.70	23.53	18.5	-[1]	-	-	-	-	-	14.44	13.56	10.55
TSI 3 months storage	17.31	16.65	15.43	28.66	24.41	20.19	-	-	-	-	-	-	15.25	14.74	10.86

[1] No data collected, due to lack of time-dependent stability.

Table 3S. A quadratic D-Optimal randomized design experimental matrix of three independent variables with their corresponding values and analyzed response factors Y1 – Y4: particle diameter. PDI. TSI after 0 days and TSI after 7 days. respectively.

Run	A: Concentration of APG [mol dm^{-3}]	B: Pressure [atm]	C: APG type	Y_1: diameter [μm]	Y_2: PDI	Y_3: TSI (0 days)	Y_4: TSI (7 days)
1	0.075	1	C10	16.882	0.608	23.7	75.04
2	0.05	1	C8	4.624	0.043	9.6	21.76
3	0.1	1000	C8	0.881	0.032	7.99	17.05
4	0.075	1	C12	14.375	0.853	20.24	74.11
5	0.075	1000	C10	7.02	0.386	15.43	69.73
6	0.075	1000	C6	2.892	0.041	5.53	12.44
7	0.075	1	C8-C10	2.545	0.029	4.21	15.16
8	0.05	1500	C8	0.801	0.034	4.652	8.432
9	0.1	1	C8	1.804	0.043	8.68	22.22
10	0.05	1000	C8-C10	2.382	0.046	3.55	12.72
11	0.075	1000	C6	2.892	0.041	5.53	12.44
12	0.1	1500	C6	0.475	0.032	4.319	5.931
13	0.075	1	C8	2.459	0.045	9.68	21.53
14	0.05	1000	C12	8.973	0.676	7.04	50.18
15	0.05	1	C10	15.551	0.552	21.31	78.23
16	0.075	1	C12	14.375	0.853	20.24	74.11
17	0.05	1000	C8-C10	2.382	0.046	3.55	12.72
18	0.075	1	C10	16.882	0.608	23.7	75.04
19	0.1	1	C6	5.557	0.044	7.19	14.64
20	0.1	1000	C12	12.197	0.644	9.25	62.91
21	0.05	1	C6	5.387	0.045	5.75	19.68
22	0.075	1500	C8	0.428	0.029	4.405	7.673
23	0.075	1	C8-C10	2.545	0.029	4.21	15.16
24	0.075	1500	C12	6.886	0.649	7.034	33.207
25	0.1	1500	C10	2.525	0.277	9.419	38.457
26	0.05	1500	C6	0.963	0.041	4.412	7.912
27	0.05	1000	C10	8.574	0.358	14.14	68.11
28	0.1	1500	C8-C10	0.171	0.032	2.481	2.882
29	0.05	1000	C8	2.226	0.039	7.29	24.02
30	0.075	1500	C8-C10	0.285	0.031	2.787	5.123
31	0.05	1000	C12	8.973	0.676	7.04	50.18
32	0.1	1500	C10	2.525	0.277	9.419	38.457
33	0.05	1500	C10	4.201	0.332	9.686	38.522
34	0.05	1500	C8	0.801	0.034	4.652	8.432
35	0.075	1500	C8	0.428	0.029	4.405	7.673
36	0.1	1500	C8	0.291	0.027	4.265	5.361
37	0.1	1500	C6	0.475	0.032	4.319	5.931
38	0.1	1500	C6	0.475	0.032	4.319	5.931

Table 4S. ANOVA results for *D*-optimal randomized design quadratic model. for dependent variables of graffiti remover w/o nanoemulsion formulations.

Source	Sum of sq.	Term df	F-value	p-value
dependent variable: diameter				
Model	976.48	15	182.55	< 0.0001
A - concentration	1.94	1	5.44	0.0292
B - pressure	206.83	1	580.01	< 0.0001
C - APGs	500.09	4	350.59	< 0.0001
AB	0.0001	1	1.54	0.2218
AC	0.0006	1	10.87	0.0020
BC	2.804E-06	1	0.0484	0.8269

Lack of fit	7.85	11		
S.D. = 0.5972. Mean = 4.84. R^2 = 0.992. Adj. R^2 = 0.9866. Pred. R^2 = 0.9648				
Mathematical correlation between response factor and independent variables: diameter = *+5.52 - 0.1619A - 2.90B - 2.29C[1] - 3.78C[2] + 4.23C[3] + 5.68C[4] - 0.0241AB - 0.0062AC - 0.5481AC[2] - 0.3617AC[3] + 1.61AC[4] + 0.5084BC[1] + 1.62BC[2] - 3.61BC[3] - 0.5040BC[4]*				
dependent variable: PDI				
Model	2.86	17	610.01	< 0.0001
A - concentration	0.0007	1	2.38	0.1385
B - pressure	0.0442	1	160.35	< 0.0001
C - APGs	2.41	4	2183.69	< 0.0001
AB	0.0006	1	2.23	0.1511
AC	0.0006	4	0.5447	0.7048
BC	0.0912	4	82.65	< 0.0001
A^2	0.0011	1	4.02	0.0587
B^2	0.0014	1	4.92	0.0383
Lack of fit	0.0055	9		
S.D. = 0.0166. Mean = 0.2270. R^2 = 0.9981. Adj. R^2 = 0.9964. Pred. R^2 = 0.9863				
Mathematical correlation between response factor and independent variables: PDI = +0.2497 - 0.0064A - 0.0503B - 0.2116C[1] - 0.2181C[2] + 0.1830C[3] + 0.4704C[4] - 0.0073AB + 0.0047AC[1] + 0.0053AC[2] + 0.0042AC[3] - 0.0031AC[4] + 0.0475BC[1] + 0.0429BC[2] - 0.0928BC[3] - 0.0598BC[4] - 0.0131A^2 + 0.0174B^2				
dependent variable: TSI (0 days)				
Model	1305.48	15	85.85	< 0.0001
A - concentration	1.31	1	1.29	0.2683
B - pressure	307.81	1	303.62	< 0.0001
C - APGs	681.70	4	168.11	< 0.0001
AB	1.38	1	1.36	0.2555
AC	6.45	4	1.59	0.2123
BC	180.73	4	44.57	< 0.0001
Lack of fit	22.30	11		
S.D. = 1.01. Mean = 8.56. R^2 = 0.9832. Adj. R^2 = 0.9717. Pred. R^2 = 0.9208				
Mathematical correlation between response factor and independent variables: TSI (0 days) = +8.97 + 0.4708A - 3.70B - 3.44C[1] - 1.80C[2] + 7.57C[3] + 3.10C[4] - 0.3406AB - 0.1883AC[1] - 0.4626AC[2] - 0.0024AC[3] + 1.22AC[4] + 2.65BC[1] + 1.27BC[2] - 3.09BC[3] - 3.85BC[4]				
dependent variable: TSI (7 days)				
Model	23727.28	17	136.04	< 0.0001
A - concentration	0.6865	1	0.0669	0.7985
B - pressure	2077.03	1	202.44	< 0.0001
C - APGs	16450.34	4	400.84	< 0.0001
AB	0.1723	1	0.0168	0.8982
AC	159.37	4	3.88	0.0171
BC	801.92	4	19.54	< 0.0001
A^2	0.8884	1	0.0866	0.7716
B^2	443.16	1	43.19	< 0.0001
Lack of fit	205.20	9		
S.D. = 3.20. Mean = 29.45. R^2 = 0.9914. Adj. R^2 = 0.9841. Pred. R^2 = 0.9601				
Mathematical correlation between response factor and independent variables: TSI (7 days) = +39.06 + 0.7008A - 11.33B - 19.06C[1] - 14.93C[2] + 29.81C[3] + 24.78C[4] + 0.1226AB - 1.70AC[1] - 2.27AC[2] - 2.86AC[3] + 5.55AC[4] + 6.19BC[1] + 4.04BC[2] - 6.24BC[3] - 8.98BC[4] + 0.3716A^2 - 9.94B^2				

Fig. 1S. Microfluidics LV1 device as an air-operated laboratory-scale high-pressure homogenizer.

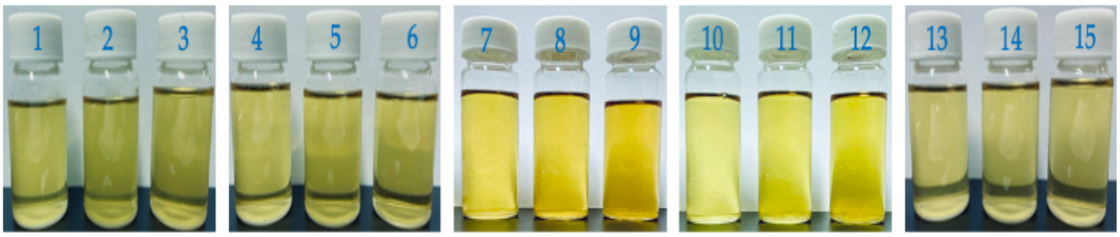


Fig. 2S. Sample of w/o nanoemulsion fabricated by HPH

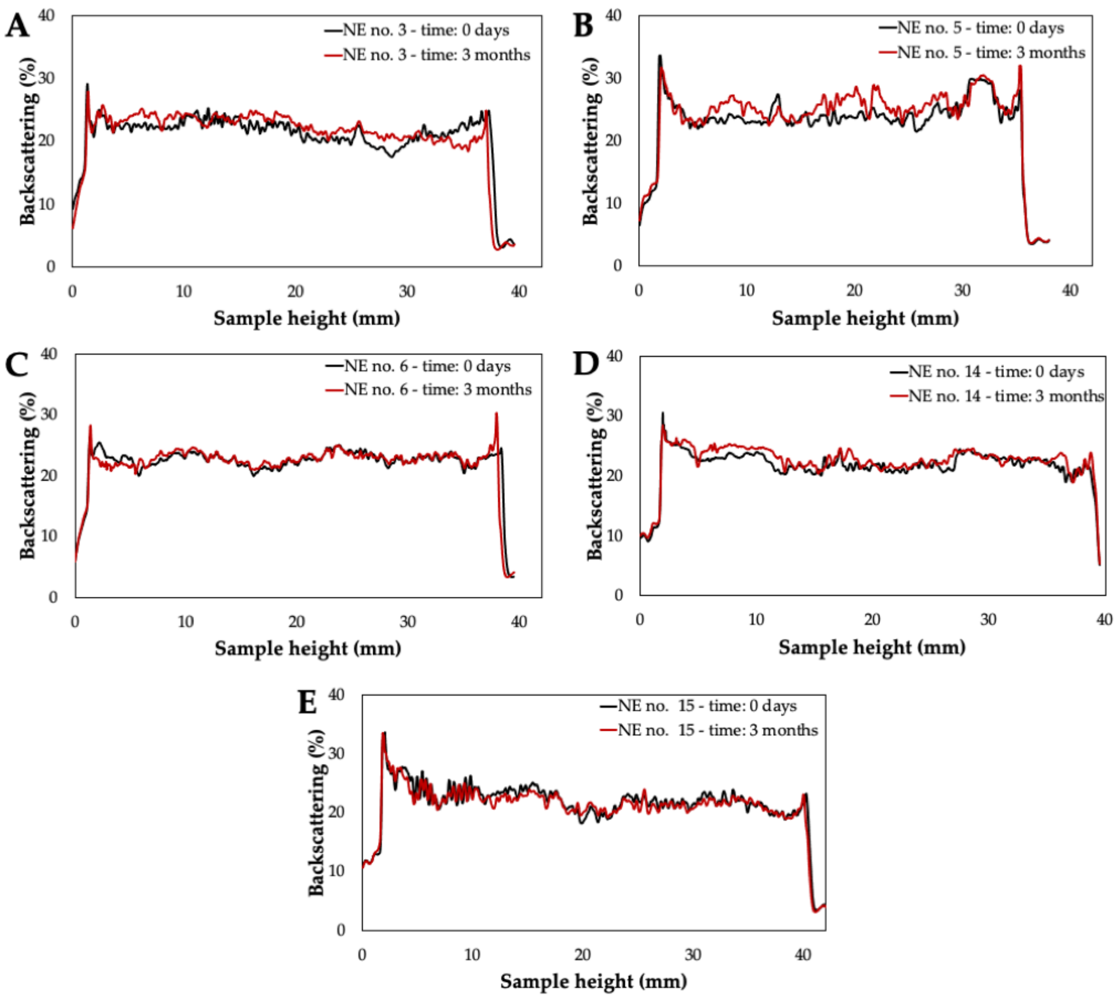


Fig. 3S. Backscattered profiles recorded for freshly prepared NE that were stored for 3 months (Temperature storage: 25 °C). (A) NE no.3, (B) NE no.5, (C) NE no.6, (D) NE no.14, (E) NE no.15.

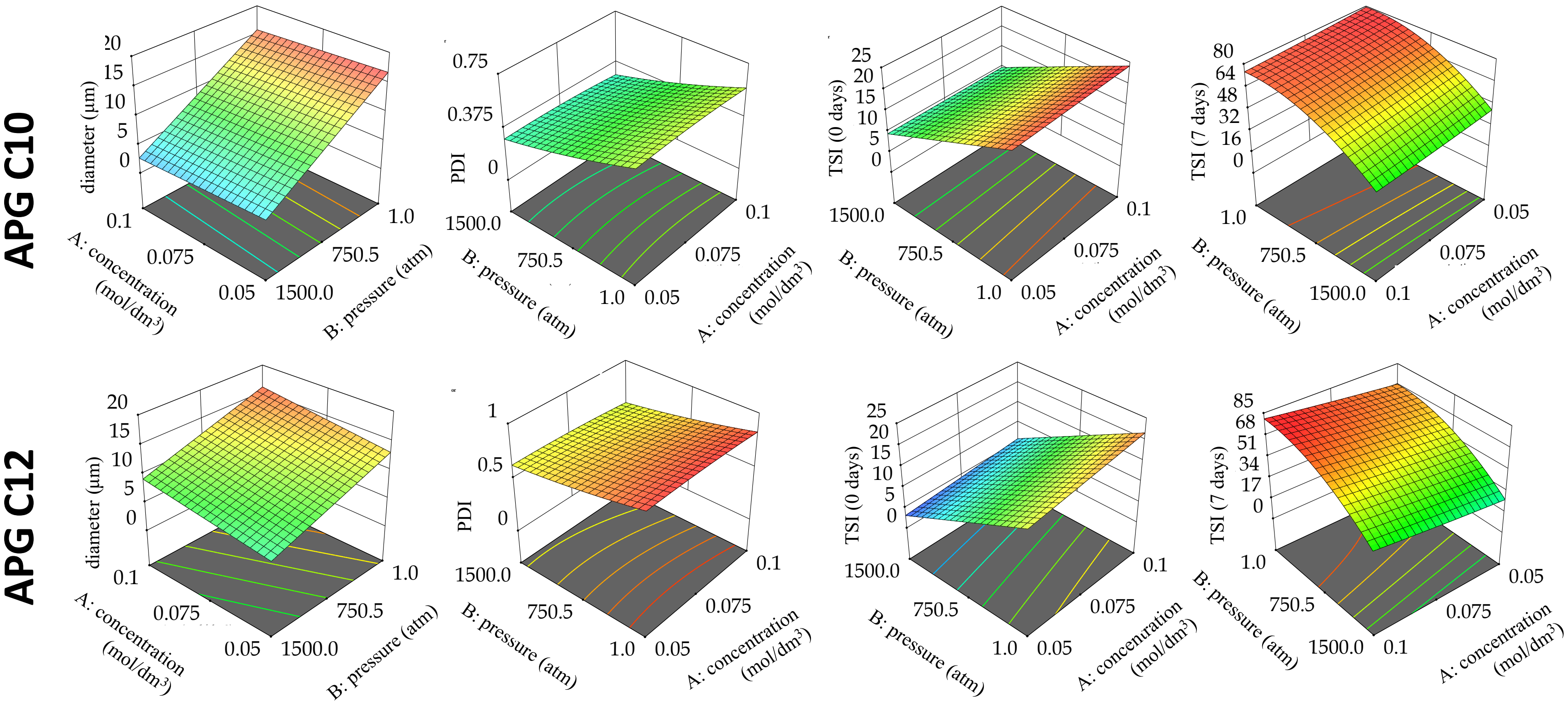


Fig. 4S Graphical representation of the randomized quadratic *D*-optimal design response surfaces for the dependent variables Y_1 = diameter, Y_2 = PDI, Y_3 = TSI (0 days) and Y_4 = TSI (7 days) vs. independent variables (concentration of APG (A), HPH pressure (B) in the function of APGs type used: C_{10}.

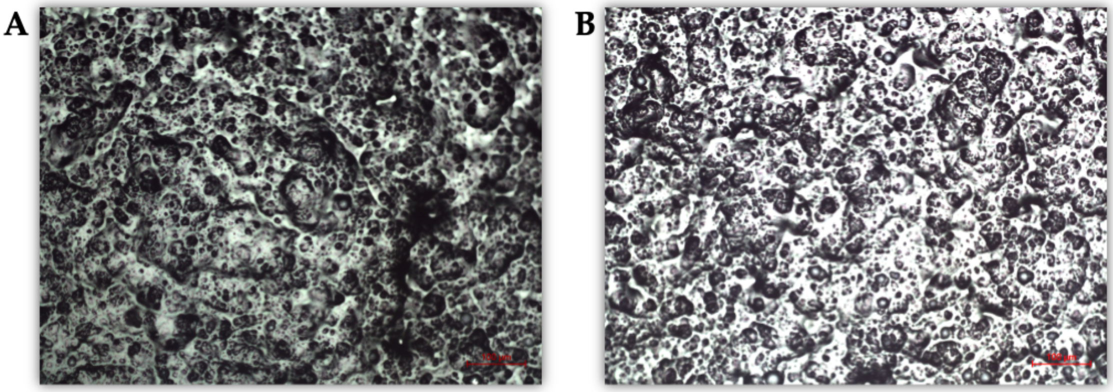


Fig. 5S. Pictures taken with an optical microscope in x100 magnification. (A) Black paint, (B) White paint.

molecules

MDPI

Article

Surface Properties of Graffiti Coatings on Sensitive Surfaces Concerning Their Removal with Formulations Based on the Amino-Acid-Type Surfactants

Marcin Bartman [1], Sebastian Balicki [1], Lucyna Hołysz [2] and Kazimiera A. Wilk [1,*]

[1] Department of Engineering and Technology of Chemical Processes, Wrocław University of Science and Technology, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, Poland
[2] Department of Interfacial Phenomena, Institute of Chemical Sciences, Faculty of Chemistry, Maria Curie-Skłodowska University in Lublin, M. Curie-Skłodowska sq. 3, 20-031 Lublin, Poland
* Correspondence: kazimiera.wilk@pwr.edu.pl; Tel.: +48-71-320-2828

Abstract: Water-in-oil (w/o) nanoemulsions stabilized with amino acid surfactants (AAS) are one example of nanotechnology detergents of the "brush on, wipe off"-type for removing graffiti coatings from different sensitive surfaces. The high-pressure homogenization (HPH) process was used to obtain the nanostructured fluids (NSFs), including the non-toxic and eco-friendly components such as AAS, esterified vegetable oils, and ethyl lactate. The most effective NSF detergent was determined by response surface methodology (RSM) optimization. Afterwards, several surface properties, i.e., topography, wettability, surface free energy, and the work of water adhesion to surfaces before and after their coverage with the black graffiti paint, as well as after the removal of the paint layers by the eco-remover, were determined. It was found that the removal of graffiti with the use of the NSF detergent is more dependent on the energetic properties and microporous structure of the paint coatings than on the properties of the substrates on which the layers were deposited. The use of NSFs and knowledge of the surface properties could enable the development of versatile detergents that would remove unwanted contamination from various surfaces easily and in a controlled way.

Keywords: ecological graffiti remover; sensitive surfaces; amino-acid-type surfactants; surface roughness; wettability; contact angle; surface free energy; work of adhesion; work of spreading

Citation: Bartman, M.; Balicki, S.; Hołysz, L.; Wilk, K.A. Surface Properties of Graffiti Coatings on Sensitive Surfaces Concerning Their Removal with Formulations Based on the Amino-Acid-Type Surfactants. *Molecules* **2023**, *28*, 1986. https://doi.org/10.3390/molecules28041986

Academic Editor: Bronisław Jańczuk

Received: 30 January 2023
Revised: 15 February 2023
Accepted: 17 February 2023
Published: 20 February 2023

1. Introduction

Due to their durability, attractiveness, and availability, materials such as glass, aluminum alloys, stone, and marble are extensively utilized in architecture, in both public and private buildings. Nevertheless, because of their popularity, vandalism is common on the surfaces of these materials. For the most part, this means that the objects lose their aesthetic value, and after extended exposure to physical factors, their surfaces can experience a shift in their own qualities [1,2]. Traditionally, chemicals, physical methods, and more recently, biological approaches have been used to strip off undesired graffiti coatings [3–7]. Furthermore, chemical cleaning in conjunction with mechanical action is by far the most common method of removing graffiti from a surface. However, the fundamental issue with these actions is the threat to the surface integrity by the visible alteration of the substrate color, the removal of some of the mineral particles, and the formation of gaps on the surface, considerably altering the surface roughness [8]. The coatings durability depends upon the adhesion strength paint/surface [9]. Strong adhesion allows the materials to function properly as coatings on the substrates [10,11]. In many cases, adhesion is a desirable phenomenon, but on the other hand, the adhesion of food products to the surface of oil contaminants or paints on various surfaces (graffiti) is unfavorable because it increases the surface cleaning cost [3].

Adhesion is a phenomenon involving the attachment of two surfaces of different phases as a result of the action of chemical and/or physical adhesive forces such as van der Waals (dispersion, dipole−dipole, dipole-induced dipole), electron–donor and electron–acceptor (including hydrogen bonding), π-electrons and electrostatic forces. The DLVO theory describes the interactions of forces acting on a surface [12,13]. The work of adhesion, whose value is a measure of the intermolecular attraction between two distinct phases, may be used to characterize the strength of the contacts between two surfaces. In the case of a solid and a liquid, the work of adhesion (W_A) can be expressed by the relation [12,14]:

$$W_A = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \quad (1)$$

where γ_{SV}, γ_{LV} and γ_{SL} are the liquid–vapor, solid–vapor, and solid−liquid interfacial surface free energies, respectively.

In the absence of any chemical interactions, the adhesion strength is determined by the molecular physical interactions. The surface roughness also plays an important role [13,15–18]. The adhesion of a liquid to a solid surface is commonly investigated via the contact angle measurements, and then by the determination of the solid surface free energy and the thermodynamic work of adhesion. In the case of a smooth, homogeneous, and isotropic solid surface, the contact angle (θ_Y) is described by the Young's equation [19,20]:

$$cos\theta_Y = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (2)$$

In the case of rough and/or heterogeneous solid surfaces, the contact angle is described by the Wenzel equation on the rough surface and the Cassie–Baxter equation on the heterogeneous surface [21]. The Wenzel equation is given by [22]:

$$cos\theta_W = r\frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} = rcos\theta_Y \quad (3)$$

where *r* is the roughness parameter that expresses the ratio of the true solid surface to its horizontal projection.

As the r value is always greater than 1, the surface roughness enhances the hydrophilicity of the wetted surfaces or the hydrophobicity of the non-wettable surfaces. The Cassie–Baxter equation describes the contact angle of a liquid droplet that is in contact partly with the surface of the solid and partly with the air in its cavities [23]:

$$cos\theta_{CB} = \frac{f_1(\gamma_{SV} - \gamma_{SL}) - f_2\gamma_{LV}}{\gamma_{LV}} = f_1 cos\theta_Y + f_2 \quad (4)$$

where f_1 and f_2 are the coefficients representing the fractions of the liquid droplet contact area at the solid–liquid and liquid–air interfaces, respectively.

Having determined the contact angle, it is possible to calculate the thermodynamic work of adhesion [14]:

$$W_A = \gamma_{LV}\ (1 + cos\theta) \quad (5)$$

The combination of wettability and adhesion force is expressed by the work of spreading W_S, which can be derived from the work of adhesion W_A and the work of cohesion W_C:

$$W_S = W_A - W_C = \gamma_{LV}\ (cos\theta - 1) \quad (6)$$

where $W_C = 2\gamma_{LV}$.

This allows characterization of the competition between the liquid/solid adhesions with a variety of liquids or substrates differing in their polarities [24]. W_S is the thermodynamic quantity that relates the wettability to the mechanical strength of adhesion. It enables the characterization of the competition between the solid–liquid adhesions with different liquids [25].

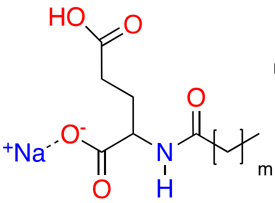
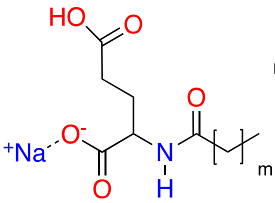
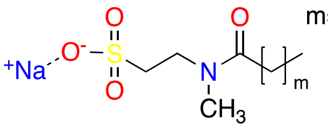
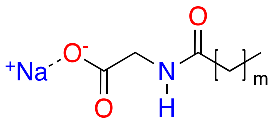
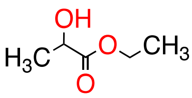
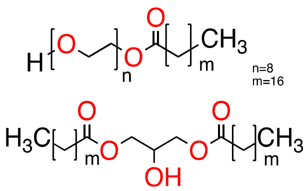
For the determination of the solid surface free energy, there are different theoretical approaches to the nature of the interfacial interactions [26–28]. One of the approaches uses the advancing (θ_a) and receding (θ_r) contact angles of only one liquid [29–31]. The advancing contact angle is measured for a liquid drop whose volume increases upon the contact with the solid surface. After reducing the droplet volume for almost every solid/liquid/gas system, the three-phase contact line is receded, and the receding contact angle under the equilibrium conditions is smaller than the advancing contact angle. The receding contact angle shows the strength of liquid/solid adhesion [32–34]. The difference between these two contact angles is called the hysteresis of the contact angle, and its origin, among others, is due to the surface roughness, the chemical heterogeneity of solids [32,35] and/or the liquid film left behind the retreating droplet. Chibowski [29–31] proposed the quantitative interpretation of the contact angle hysteresis (CAH), assuming that the difference between the advancing and receding contact angles results from the presence of a liquid film behind the droplet. Hence, the total surface free energy of a solid (γ_S) can be obtained from the three measurable parameters: the probe liquid surface tension (γ_{LV}) and the advancing and receding contact angles measured on the investigated solid surface.

$$\gamma_S = \frac{\gamma_{LV}(1 + cos\theta_a)^2}{2 + cos\theta_r + cos\theta_a} \tag{7}$$

The real solid surfaces are more or less rough; therefore, the surface free energies calculated from Equation (7) should be considered apparent. Nevertheless, changes in the surface free energy due to a given surface treatment provide interesting information about the paint adhesion to the surface and its removal.

The aim of this study was to determine the surface properties (topography, wettability, surface free energy, and work of adhesion) of sensitive surfaces, i.e., different commercial decorative tiles (glass, aluminum, stone, and marble) before and after the black paint treatment and after the selective removal of the graffiti coatings from these surfaces using the ecological graffiti remover. For this purpose, water-in-oil (w/o) nanoemulsions were developed, which are nanotechnological "brush on, wipe off" detergents. To maintain the integrity of the nanoemulsion formed during the high-pressure homogenization, a variety of commercially available, mild, and environmentally friendly anionic surfactants of the amino-acid-type (AAS) were chosen and utilized (their structures and abbreviations are shown in Table 1). Currently, there are only a few studies [36–40] that examine the possibility of using AAS to manufacture nanostructured fluids (NFs) to be used as graffiti cleaners. One of the criteria for selecting a suitable AAS was the presence of a glycine molecule or its direct analog in the structure of the amino acid composing the AAS. The D-optimal design model followed by the response surface methodology (RSM) was applied to select an optimal w/o nanoemulsion, which was then used as a "brush on, wipe off" nanotechnological detergent for the selective removal of graffiti coatings and verification of the effect of this type of detergent on the surface properties of sensitive substrates. In fact, the physical and/or chemical adhesion of nanostructural fluid to the surface of graffiti paints is crucial for their effective removal [41–45]. Therefore, in addition to assessing the spreading effectiveness of the NFs fabricated by our team on the surface of selected sensitive surfaces coated with the black paint, experiments were also performed to monitor changes in the wettability of the graffiti-painted surface, taking the simplicity of removal into account.

Table 1. Structures and abbreviations for the amino-acid-type surfactants (AAS) and biosolvents.

No.	Structure	INCI	Abb.	M_w (M)	γ_{LV} [1] (mN/m)	HLB_m [2]
		Amino-acid-type surfactants (AAS)				
1		Sodium Lauroyl Glutamate	SLG	356	35.7	9.7
2		Sodium Cocoyl Glutamate	SCCG	359	29.9	8.3
3		Sodium Methyl Cocoyl Taurate	SMCT	363	35.3	6.1
4		Sodium Cocoyl Glycinate	SCG	273	26.4	7.5
		Solvents				
1		Ethyl lactate	EL	118.1	28.7	8.3
2		UCO-Oil-PEG 8	UCO-Oil-PEG 8	636.9 625.0	32.6	3.5 0.9

[1] Measured by the sessile drop methods (see 2.4.1) [2] Calculated according to the universal McGowan scale [46].

2. Results and Discussion

Currently, there is a significant demand for "brushed on, wiped off" nanodetergents to remove undesirable paint coats due to the growing awareness of the need to save water and reduce dependence on petrochemical raw materials. In this paper, we describe the water-in-oil (w/o) nanoemulsions stabilized with the amino acid surfactants (AAS), formed due to the process of high-pressure homogenization (HPH), resulting in the formation of w/o nanoemulsion droplets with the size in the range of approximately 200–500 nm, as part of our ongoing research on the development of this class of nanodetergents [42].

Quick and safe removal of graffiti coatings without the need for specialized equipment and excessive amounts of energy and water is an integral part of the technology of cleaning sensitive surfaces with NSF detergents. In Section 3.1, the proposed AAS-based NSF detergents were discussed in detail. The previous research [42] highlighted the importance of using nonionic surfactants of the alkyl polyglucosides (APG) type in the formulation of the eco-graffiti remover, which effectively reduced surface tension [47,48]. Surfactants play an important role because they initiate the process of reducing the polymer (paint)–surface and polymer–polymer interfacial tension, thus promoting the detachment of the film from the substrate. The main function of the surfactant is to weaken the chemical and/or physical forces of all paint components adhered to the substrate. In addition, the NSF developed by our group can go through the paint porous surface and inside, where it can start dissolving the polymer [42].

However, it is worth mentioning that the film-forming coats of polymers typically employed to preserve, maintain, and renew the surfaces of the works of art or the monuments against the deterioration caused by weather conditions are removed using the nanostructured liquids in the extensive studies by the other authors [43–45,49–52]. The mechanism for removing this type of coating, so-called "dewetting", has been well-described by Baglioni et al. [51,52].

2.1. Preparation, Characterization and RSM Optimization of w/o Nanoemulsions

Our study showed that, using the high-pressure homogenization technology [53,54], it is possible to produce water-in-oil nanoemulsions stabilized by the amino-acid-type surfactants. As a result, transparent, yellowish, and homogeneous w/o nanoemulsions were obtained (as shown in Figure 1) which were then subjected to the long-term thermokinetic stability study that lasted at least 90 days and carried out at room temperature (20 ± 5 °C). To observe changes in the droplets size (D_H), the polydispersity index (PDI) and the physical stability of the preparation, as determined by the Turbiscan stability index (TSI), were measured in each stage of the technological manufacturing process [53,55]. As expected, using the non-pressure homogenization technology and various types of AAS as the emulsion stabilizers, the pre-emulsion that had the average droplets size between 1.1 and 11.0 µm and the polydispersity index ranging from 0.024 to 0.140 were produced (see Table S1), characterized by the short-term thermokinetic stability TSI (60 min) < 5.1. Surprisingly, the NE formulations based on the amino acid surfactant SCG showed good thermokinetic stability during the storage for 90 days (TSI (90 days) <9.0). Then, the obtained pre-emulsions were subjected to the high-pressure homogenization process at the working pressure of 100 MPa or 150 MPa. As a result, at the working pressure of P = 100 MPA the pre-emulsions decreased their average droplets size by approximately 35–49%, and at the pressure of P = 150 MPA by approximately 75–86%; furthermore, their physical stability, defined by the TSI parameter, was significantly improved (see Table S2 and Table 2). As a result of the high pressure at P = 150 MPa, nanoemulsion structures were produced for NE No. 7, NE No. 10 and NE No. 11 at the amino acid surfactant concentrations of 0.05 mol/dm^3 SCMT and 0.05 and 0.075 mol/dm^3 SCG. The obtained colloidal nanoemulsion structures were characterized by the average droplets size in the range of 186–478 nm while maintaining a similar range of PDI <0.1 (PDI = 0.037–0.049) which proves very good homogeneity of the obtained nanoemulsion systems (see Table 2). Our research has also proven that the obtained narrow distributions of monodisperse water droplets in the oil phase were very thermokinetically stable during long-term storage at room temperature. As a result, only slight changes in the TSI parameter (TSI (0 days) = 0.06–0.86 and TSI (90 days) = 0.15–1.51) and the average droplets size (D_H (0 days) = 186–478 nm and D_H (90 days) = 205–533 nm) were observed for 90 days (see Table 2). In addition, very time-stable colloidal systems were obtained, for which typical aggregation phenomena such as coalescence, sedimentation, or flocculation of droplets were not observed [55]. Surprisingly, the NE formulations based on SLG and SCCG, i.e., amino acid surfactants based on glutamine, were not able to form nanoemulsion structures. At the same time, it was found that all preparations based on SCCG exhibited only short-term thermokinetic stability, while in the case of long-term storage at room temperature, they were characterized by very high instability of the emulsion system (TSI (7 days) >30), which was visible in the form of coalescence and the sedimentation of droplets.

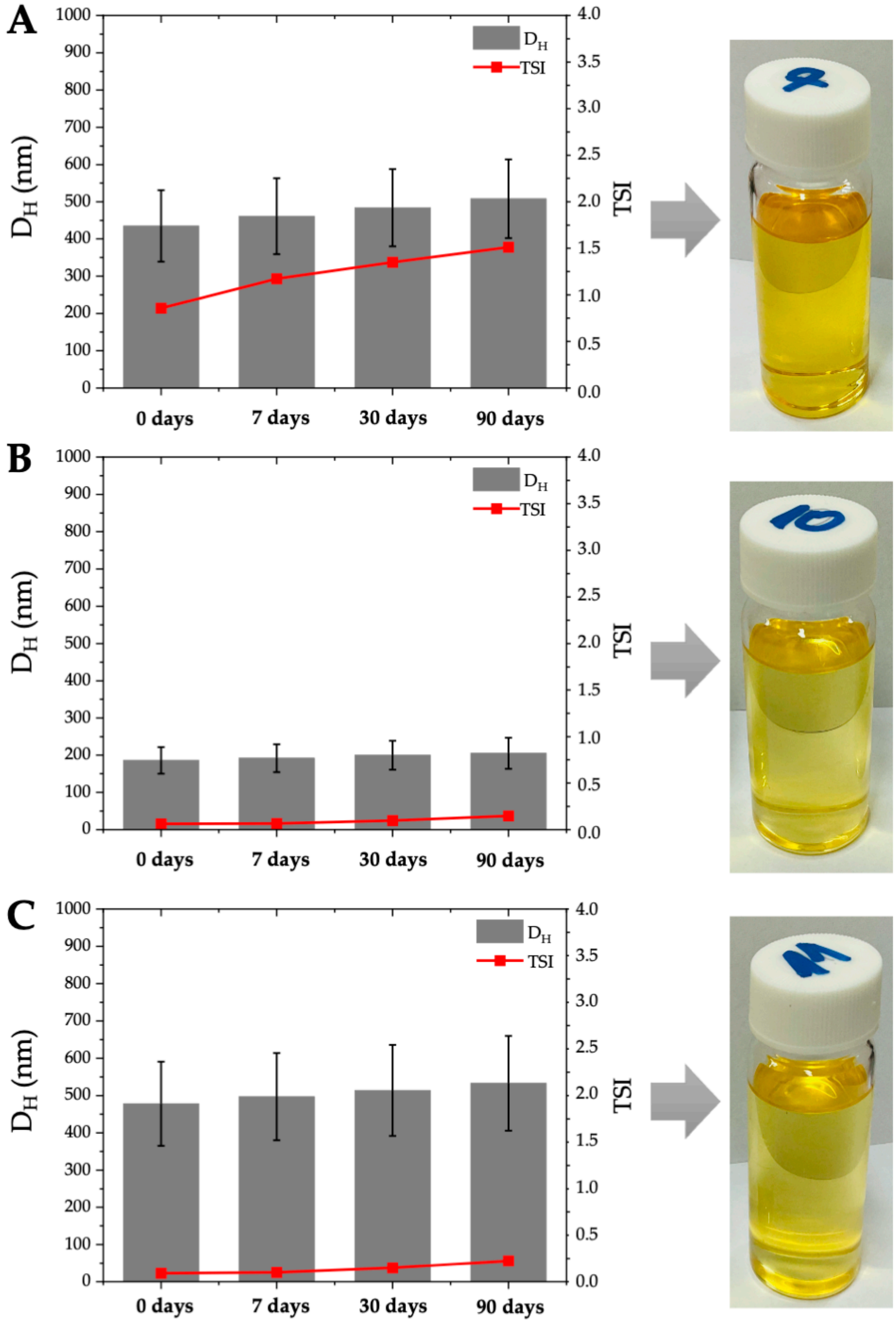


Figure 1. Changes in the key parameters (DH and TSI) to characterize the stability of nanoemulsions during the 3-month storage period. (**A**) NE No. 7. (**B**) NE No. 10. (**C**) NE No. 11.

Table 2. Physicochemical characterization of the products after HPH at P = 150 MPa and after five cycles of homogenization.

Type of AAS:	**SLG**			**SCCG**			**SCMT**			**SCG**		
NE No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Concentration (mol/dm^3)	0.05	0.075	0.1	0.05	0.075	0.1	0.05	0.075	0.1	0.05	0.075	0.1
0 days storage												
D_H (nm)	749	1042	1424	1328	1963	2247	**435** [1]	776	817	**186**	**478**	761
D_H S.D. ± (nm)	143	190	253	297	460	695	96	150	152	36	113	198
PDI	0.036	0.033	0.032	0.050	0.055	0.096	0.049	0.037	0.035	0.037	0.056	0.068
TSI	1.01	1.57	2.40	1.74	1.89	2.27	0.86	1.53	1.56	0.06	0.09	0.11
7 days storage												
D_H (nm)	779	1137	1524	- [2]	-	-	461	864	906	192	497	799
D_H S.D. ± (nm)	144	209	281	-	-	-	102	167	175	38	117	208
PDI	0.034	0.034	0.034	-	-	-	0.049	0.037	0.037	0.038	0.055	0.068
TSI	1.67	3.05	5.04	31.32	34.02	31.78	1.17	2.74	2.84	0.07	0.10	0.20
1 month storage												
D_H (nm)	812	1194	1618	-	-	-	484	916	961	200	514	833
D_H S.D. ± (nm)	146	215	292	-	-	-	104	178	187	39	122	219
PDI	0.032	0.032	0.033	-	-	-	0.046	0.038	0.038	0.038	0.057	0.069
TSI	2.12	4.69	8.42	-	-	-	1.35	3.39	3.80	0.10	0.15	0.78
3 months storage												
D_H (nm)	843	253	1681	-	-	-	508	971	1018	205	533	868
D_H S.D. ± (nm)	147	221	304	-	-	-	106	91	209	42	127	238
PDI	0.030	0.031	0.033	-	-	-	0.044	0.039	0.042	0.042	0.057	0.075
TSI	2.35	5.44	10.02	-	-	-	1.51	4.17	4.76	0.15	0.22	1.64

[1] Bold values represent the products obtained at the nanoscale. [2] No data collected due to the lack of time-dependent stability.

The amino acid surfactants used in our study, SCMT and SCG, characterized by the HLB of 6.1–7.5 and the surface tension (γ_{LV}) of 26.4–35.3 mN/m, tended to produce more stable colloidal systems in their emulsions or nanoemulsions than SLG (HLB = 9.7, γ_{LV} = 35.7 mN/m) or SCCG (HLB = 8.3, γ_{LV} = 29.9 mN/m) (see Table 1). Therefore, the amino acids comprising the AAS structure [56] were of key importance to producing time-stable colloidal systems, such as water droplets dispersed in the oil phase produced in the process of high-energy homogenization. During the high-pressure homogenization process, AAS are adsorbed at the oil–water interface, reducing the interfacial energy, and providing a mechanical barrier to the coalescence processes or other physical destabilization processes of the nanoemulsion [57–59]. The obtained results indicated that the simpler the structure of the amino acid was (in our study this was an amino acid based on glycine), the easier it was to produce a stable long-term structure of the nanoemulsive fluid. In general, the results obtained during the long-term stability studies of w/o nanoemulsions prepared using the HPH technology indicate that the obtained SCG-based NSFs were long-term thermokinetically stable, which allows them to be commercially used as the "brush on, wipe off" detergents.

The optimal conditions of the HPH process for the fabrication of AAS-based NSFs, together with the desirable amino acid surfactants and their concentrations, were studied using the quadratic D-optimal design model. The existing relationship between the input variables, i.e., AAS concentration (A), HPH pressure applied (B), and type of AAS (C) and the response variables, i.e., particle diameter (Y_1), PDI (Y_2), TSI after 0 days (Y_3), TSI after 7 days (Y_4), and TSI after 30 days (Y_5), was evaluated. The randomized 38-run experimental matrix of the D-optimal design, with the numerical values of the corresponding independent and dependent variables, is shown in Table S4. The 3D response surface plots, based on the multiple regression model (D-optimal), graphically represent the potential interactions between the process and response factors (see Figures S2 and S3). The main goal of the optimization was to determine the conditions that allow for the creation of the AAS-based NSF system with great kinetic stability (minimized TSI values), uniform monodispersity (PDI as low as possible), an average particle size within the nanoscale (500 nm and less), and preserved effectiveness in removing unwanted paint coatings from the sensitive surfaces. The results of the D-optimal design evaluation allowed to describe the most desirable fabrication parameters. The ANOVA metrics, followed by multiple regression analysis (see Text S1 and Table S5), pointed out that the most efficient parameters for production of AAS NSFs are in the 3D response surfaces (Figures S2–S5) within a combination of the lowest concentration of AAS (A), the highest homogenization pressure (B), and the amino acid surfactants exhibiting lower HLB values: SCMT and SCG (C). The discussed surfaces correspond to the interactions between factors A and B (in the function of the factor C) and the dependent variables Y_1–Y_5. In general, AAS with lower HLB, especially the one derived from glycine (SCG), followed by its lower concentration in the NSF system, noticeably increased the quality of fabricated w/o nanoemulsions, i.e., they exhibited the smallest droplet diameter, highly uniform dispersity (the smaller PDI), and great kinetic stability (TSI values in the range of 0.06–1.51). On the other hand, the homogenization pressure (B) also had a strong positive influence on the quality of the prepared NSFs, where within the highest-pressure values it was possible to achieve the production of greatly stable w/o nanoemulsions. To summarize, the D-optimal design optimization pointed out that SLG- and SCCG-based NSFs should not be considered in further analyses due to their poor stability and micrometric size of particles. Secondly, the combination of the highest pressure of HPH and the lowest concentrations of AAS gave satisfactory formulations. As a conclusion, the SCG-based system with the concentration of AAS between 0.05 and 0.075 mol/dm^3 was suggested by the D-optimal model optimization, which refers to the formulations NE No. 10 and No. 11. The characteristics of NE No. 10 and No. 11, with predicted values from the RSM model and actual values of response factors, followed by the desirability function measure [41,42] are presented in Table 3. However, of the two candidates, NE No. 10 turned out to be the optimal one, due to its approximately

50% better stability index (up to 90 days of storage), the average particle diameter of less than 220 nm (vs. 478 nm), and noticeably smaller PDI values. Therefore, formulation NE No. 10 was subjected to further studies as described in the following sections.

Table 3. Candidates proposed by the D-optimal model optimization for the best AAS-based w/o nanoemulsion graffiti eco-remover based on the desirability function and the correlation of the observed and predicted values.

No.	NE No.	Type of AAS	Diameter (nm)		PDI		TSI (0 Days)		TSI (7 Days)		TSI (30 Days)		Desirability
			P [3]	A [4]	P	A	P	A	P	A	P	A	
1	10 [1]	SLG	207	186	0.042	0.037	0.06	0.06	1.66	0.07	0.34	0.10	0.964
2	11 [2]	SLG	380	478	0.043	0.057	0.20	0.09	1.56	0.10	5.53	0.15	0.950

[1] As presented in Table 2, obtained at the 0.05 mol/dm^3 AAS concentration under the HPH pressure of 150 MPa.
[2] As presented in Table 2, obtained at the 0.75 mol/dm^3 AAS concentration under the HPH pressure of 150 MPa.
[3] Values predicted by the D-optimal model. [4] Actual experimental values.

2.2. Surface Properties of Sensitive Surfaces

Graffiti can be seen on the facades of both private and public buildings, underground passages, viaducts, and railway stations. Inscriptions and signs are often painted with easily available spray paints. The durability of such coatings depends on the surface properties of the substrates on which they were used, i.e., the type of substrate, its surface layer structure, and the adhesion strength of oil or acrylic paints. Considering the practical aspects related to the graffiti coatings removal, various materials that are often used in architecture were chosen to study considering their durability, aesthetics, availability, and ease of implementation. For these purposes, sensitive surfaces obtained from man-made materials (glass (G), aluminum alloy (Al)) and natural materials (stone-travertine (S) as well as marble (M)) were used (Figure 2). These surfaces are applied as decorative wall tiles. Evaluation of the removal of the Montana paint coating from the sensitive surface substrates was made using wettability measurements of the advancing and receding water contact angles, determination of adhesion work and surface free energy, as well as surface roughness parameters.

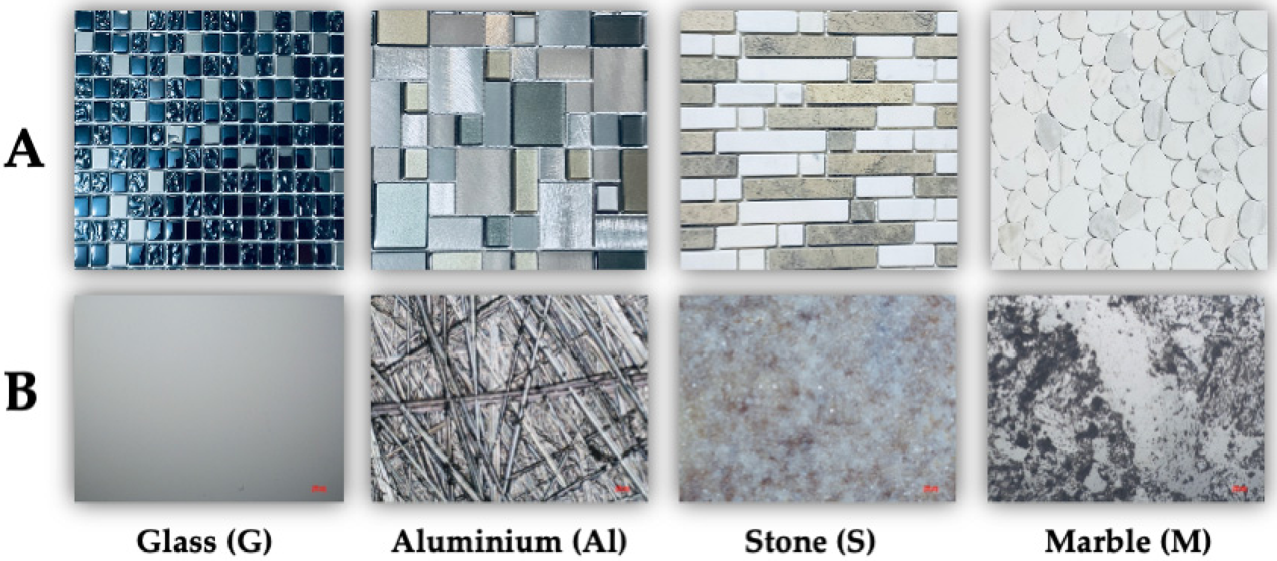


Figure 2. Photographs of the reference sensitive surfaces available on the commercial market (**A**). Images of the reference sensitive surfaces at 40× magnification (**B**).

2.2.1. Surface Structure Analysis

Surface roughness is an important parameter affecting the bond strength between the paint coatings and the substrates [60]. In view of the mechanical theory of adhesion, an increase in the microroughness has a beneficial effect on increasing the actual surface area at the coating–substrate interface. The paint fills micro-irregularities and, after hardening creates mechanical anchors, promoting its bond strength. Surface topography plays an important role in the study of surface properties of solids because roughness can affect wettability [61–64].

Therefore, optical profilometry was used to obtain information about the structure of the tested sensitive surfaces before and after the black paint treatment and selective removal of the graffiti coatings from these surfaces using an ecological graffiti remover. In addition, the effect of the ecological removal on the clean bare surfaces cleaning and their surface properties was investigated.

Figure 3 shows the 3D and 2D images of the tested sensitive surfaces. On each plate, an area of 0.94 × 1.3 mm^2 was scanned in three places, and the images corresponding to the average value of the roughness parameters are shown.

Analyzing the surface images, the amplitude parameters of the surface roughness were determined using the Vision 4.20 Veeco image processing software. The arithmetic means of the absolute height (R_a), the root-mean-square value (rms) of the ordinate values within the sampling area (R_q) and the differences between the peak values (R_t) are summarized in Table 4. These parameters were calculated over the entire measured array, and they quantitatively characterized the roughness of the surfaces [65,66].

Table 4. Roughness parameters of the sensitive bare surfaces: glass (G-B), aluminum alloy (Al-B), stone (S-B), marble (M-B), painted (B-P), after removal of paint coating (B-Pc) and cleaning the bare surface with nanoemulsion (Bc).

Sample	R_a	R_q	R_t
		(nm)	
G-B	0.37 ± 0.02	0.62 ± 0.07	28.9 ± 17.1
G-B-P	1.16 ± 0.02 µm	1.48 ± 0.01 µm	19.2 ± 4.5 µm
G-B-Pc	0.74 ± 0.07	1.60 ± 0.39	99.5 ± 52.2
G-Bc	0.73 ± 1.63	1.34 ± 0.29	47.6 ± 16.7
		(µm)	
Al-B	3.95 ± 0.39	5.01 ± 0.56	46.0 ± 4.1
Al-B-P	1.36 ± 0.07	1.69 ± 0.04	14.3 ± 0.9
Al-B-Pc	5.42 ± 0.24	6.72 ± 0.22	44.4 ± 4.5
Al-Bc	3.97 ± 0.24	5.69 ± 0.38	179.0 ± 19.5
S-B	3.78 ± 1.40	5.08 ± 1.90	49.2 ± 9.7
S-B-P	1.62 ± 0.04	2.05 ± 0.06	17.1 ± 0.7
S-B-Pc	2.72 ± 0.30	3.50 ± 0.38	51.8 ± 8.3
S-Bc	6.55 ± 0.82	8.56 ± 1.04	72.4 ± 1.4
M-B	1.12 ± 0.20	1.86 ± 0.13	32.8 ± 12.8
M-B-P	1.50 ± 0.16	1.92 ± 0.22	20.8 ± 3.70
M-B-Pc	0.69 ± 0.05	1.38 ± 0.26	23.2 ± 5.50
M-Bc	0.81 ± 0.05	1.27 ± 0.35	20.1 ± 17.2

Comparing the roughness parameters of the bare sensitive surfaces, glass with a rms value of 0.62 nm and the average roughness R_a of 0.37 nm possessed the smoothest surface which was similar to the values obtained by other authors [67–69]. Significantly greater roughness occurred on the other three surfaces, with the surface roughness parameters being virtually the same for the bare surfaces of aluminum alloy (Al-B) and stone (S-B). Nevertheless, on the aluminum alloy, they were artificially produced while the stone was composed of minerals, empty spaces, pores, or fissures whose volume and distribution significantly affect the stone's behavior [70].

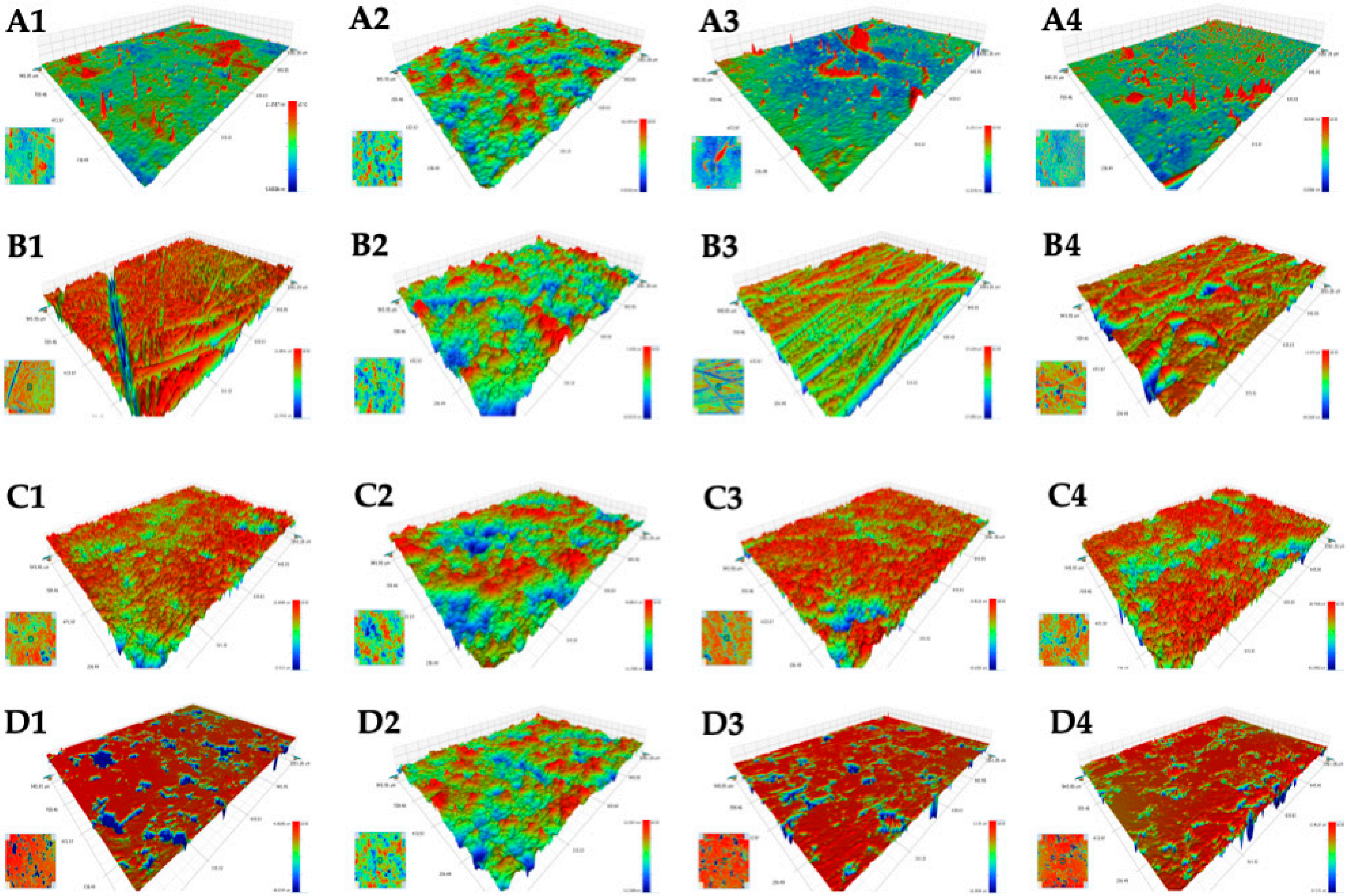


Figure 3. Optical profilometer images of 0.94 × 1.3 mm^2 surface areas of **A**—glass (G), **B**—aluminum (Al), **C**—stone (S), **D**—marble (M), 1—bare surface sample, 2—surface covered with paint, 3—surface after removal paint coating with NE No. 10 removal, and 4—bare surface after cleaning with NE No. 10.

The roughness height distribution on these surfaces differed slightly as seen in Figure 4B,C. On the Al-B surface, there were 52.5% hills and 32.5% holes up to 5 mm, whereas there were 50.6% hills and 36.4% holes on the S-B surface. The original Al alloys roughness was between 0.1 and 1 µm [71–74], depending on the surface composition. Several chemical and physical methods were used to increase the surface roughness of aluminum alloys and enhance their wetting properties. Torrisi et al. [72] used six methods of surface treatment to change the aluminum structure (polishing, sanding, acid etching, laser ablation, ion implantation and nanoparticle deposition). Polishing the surface with the abrasive micro- to submicro-silicate grains dispersed in the solution resulted in the mirror surface. In turn, such surface treatments of aluminum resulted in the decrease in the R_a value from 0.1 to 0.028 µm and a slight increase in the water contact angle from 95 to 99°. On the other hand, sandblasting, consisting in spraying SiO_2 particles with a diameter < 10 µm in air onto the Al surface, caused a significant increase in roughness to 3 µm and 4.5 µm after 30 s and 3 min of treatment, respectively. In this case, an increase in the hydrophobicity of the surface was observed, appearing as a decrease in the water contact angles to 83° and 63°, respectively. It was postulated that on the modified Al surfaces, the water contact angle was practically proportional to the average roughness which can be expressed by the almost linear relationship $\theta_y = 14R\ (\mu\text{m}) + 100$ [72]. Kubiak et al. [62] investigated the effect of surface roughness on the wettability of engineering materials (aluminum, titanium, steel, copper alloys, ceramic and PMMA). In the case of the A7064 aluminum alloy, a significant effect of the surface roughness on the contact angle of water was found. On the surface with an average roughness of 0.22 µm, the water contact angle was 78.9° whereas at R_a = 3.48 µm it was already 86.9°.

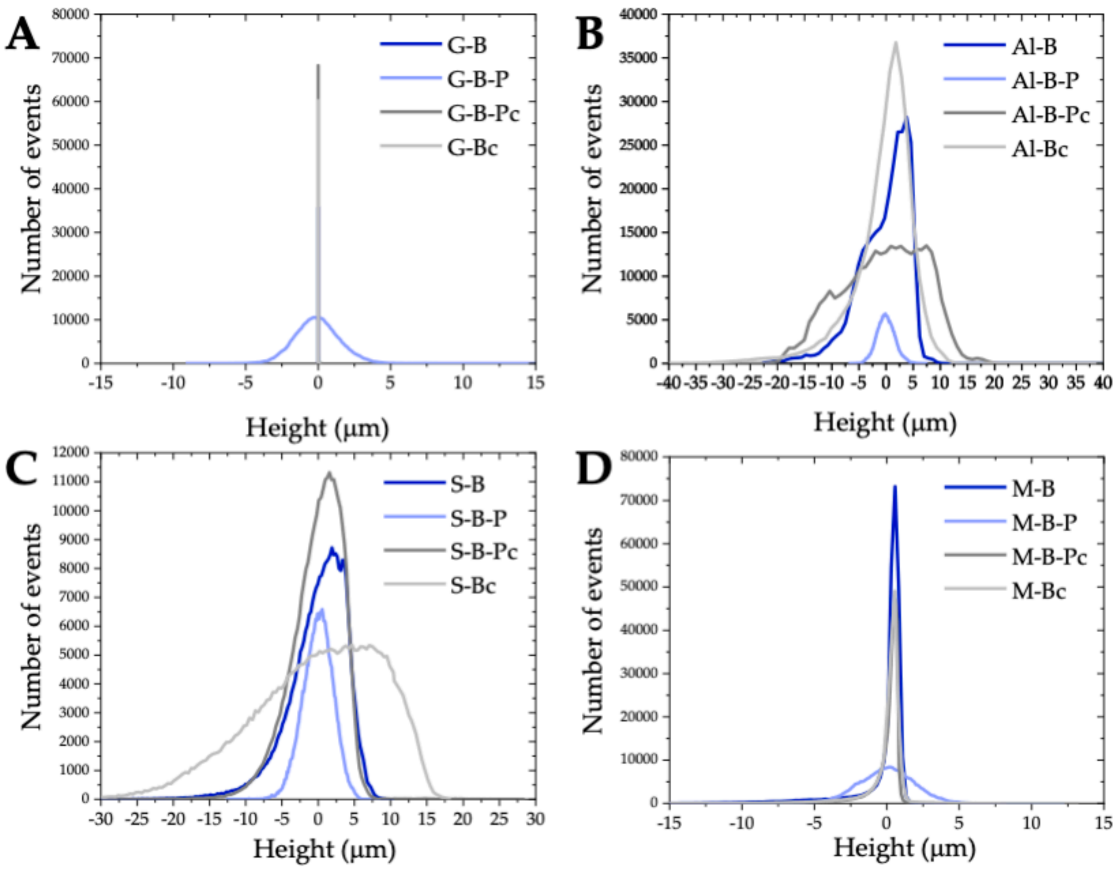


Figure 4. Roughness height distribution on the surfaces of glass (**A**), aluminum (**B**), stone (**C**) and marble (**D**) of the dimensions of 0.94 × 1.3 mm^2.

Natural stones comprised two other substrates that were covered with the graffiti. For ages, they have been used in the construction of various buildings in all architectural forms. Currently architects turn back to the use of natural stone for the interior design, e.g., wall cladding. As already mentioned, tiles made of natural stone (travertine) and marble were used in our research. They belong to limestone sedimentary rocks, with travertine being more porous. In the past travertines were applied as both a building material and decorative stones. The natural stones are mostly prepared as tiles or slabs for the internal use and for the terraces. Travertine is always offered in the "open-pore" or "trowelled version". Marble is an extremely common decorative stone willingly applied for architectural and sculptural purposes. Its advantage is that it is relatively easy to grind and polish, especially in the process of finishing glossy decorative materials. Compared to the tiles made of stone, its surface is smoother. The average roughness on the bare marble surface was 1.12 ± 0.2 µm, and approximately 78% of its surface was covered with hills, up to 1 µm (Figure 4). In the case of the stone (S-B), the R_a was 3.78 ± 1.4 µm with 51.6% of its surface being holes up to 5.3 µm and hills up (37%) to 5.9 µm.

Çıra et al. [75] studied the effects of the physico-mechanical and mineralogical properties as well as the chemical contents of four limestones on their final glossiness and roughness values. They carried out polishing tests which allowed to determine the effect of material properties and these parameters on the quality of their surface. Their study revealed that coarse abrasives (from 60 to 320) had a more pronounced effect on the decrease in the surface roughness (from 2.4 to 0.3 µm) without a significant increase in glossiness. An increase in the glossiness values was found when abrasives above 360 were used for the limestone polishing. Moreover, a good correlation between the final glossiness values and the surface roughness (R = 0.92) was found.

From the data presented in Table 3 and Figure 4, a smoothing effect of the black acrylic paint on the surface roughness of aluminum alloy (Al-B-P) and stone (S-B-P) was evident. In the case of glass–paint (G-B-P) and marble–paint (M-B-P), the presence of the paint coating increased the R_a and R_q parameters. The basic components of acrylic paint are acrylic resins formed through polymerization. In the water-borne acrylic paints the binder component is present in the form of an aqueous suspension of acrylic polymers. Due to its characteristics, acrylic paints form an aesthetic smooth surface on the substrate immediately after drying, which does not change its color even after long periods of time. The advantage of this type of paint is the fastness of drying, covering strength, flexibility and resistance to water, light, and chemical agents. On all substrates with different surface properties and topography, the paint coatings with a similar microstructure were obtained (Figure 3A2–D2). Analyzing the roughness height distribution curves (Figure 4), a symmetrical relationship between the number of events vs. height was observed. For the heights ranging from −3.5 µm to 3.5 µm, it was found that on the surfaces of G-B-P, Al-B-P, S-B-P, and M-B-P, the irregularities occupy 97.5, 96.6, 91.9, and 94.4% of the surfaces, respectively. Nevertheless, there constituted deeper pores on the paint layers as evidenced by the R_t parameter values. During the drying of the paint on the substrate, volatile solvents quickly evaporated, initiating pore formation.

The next stage of the study involved the removal of the graffiti from the investigated sensitive surfaces using the w/o nanoemulsion and the assessment of their surface topography in terms of wettability. Analyzing the amplitude roughness parameters (Table 4) for the two smoothest surfaces, i.e., glass and marble, the microstructure of their surface changed slightly after removing the 500–600 µm thick paint layer. For the glass surface (G-B-Pc) the roughness parameters marginally increased, similarly to the bare glass after cleaning with the eco-cleaner (G-Bc). These minor changes were difficult to attribute unambiguously to the mentioned processes. The flat glass manufactured with the float technique congeals in contact with air and molten tin during the cooling process. The surface of the glass on the tin side is smoother than that on the air side. In practice, it is difficult to distinguish between the two sides of the glass because the roughness on these surfaces is at the nanoscale. In the case of marble after removing the paint coating and cleaning the bare surface (M-B-Pc and M-Bc), the surface was slightly smoothed with a similar distribution of roughness height (Figure 4D).

After removing the graffiti coating from the Al surface (Al-B-Pc), the R_a and R_q parameters increased while the value of R_t remained unchanged. The roughness height distribution (Figure 4) proved that 97% of the surface was covered with hills (48.1%) and holes (48.9%) $\leq$ 15 µm. The influence of surface cleaning on its structure was also examined. The purpose of such a surface treatment was to remove impurities and residues, i.e., deposits, dust, fats, oxides, or microorganisms and to increase the surface roughness which in turn, increases the adhesion of the coating and its strength bonding with the substrate [21]. It appeared that after cleaning the aluminum surface (Al-Bc) was slightly rougher than the bare surface (Al-B), which is evidenced by the increase in the R_q parameter and the almost 4-fold increase in R_t (Table 4).

After removing the paint a slightly different distribution of roughness was observed on the stone surface form than on the marble. Almost the entire surface of S-B-Pc had holes (37%) and hills (53%) up to 5 µm. Pores with a depth of up to 15 µm (7.9%) were also exposed, which was clearly visible on the surface roughness profile of the running band (1.2 mm). The process of stone cleaning with the nanoemulsion revealed its porous structure as evidenced by a significant increase in the surface roughness parameters (Table 4 and Figure 5). The roughness height distribution curve on the 1.222 mm^2 stone surface was flattened (Figure 4), indicating roughness of various dimensions. As follows from the obtained results, the w/o nanoemulsion stabilized by the amino-acid-type surfactants can be used as an ecological remover for graffiti. In addition, it can also serve as an ecological cleaner for various substrates. In the case of stone it should be remembered that these processes uncover pores which can be exposed to the destructive effects of moisture, dirt, and other weather conditions. Therefore, such surface should be protected using an appropriate impregnation process.

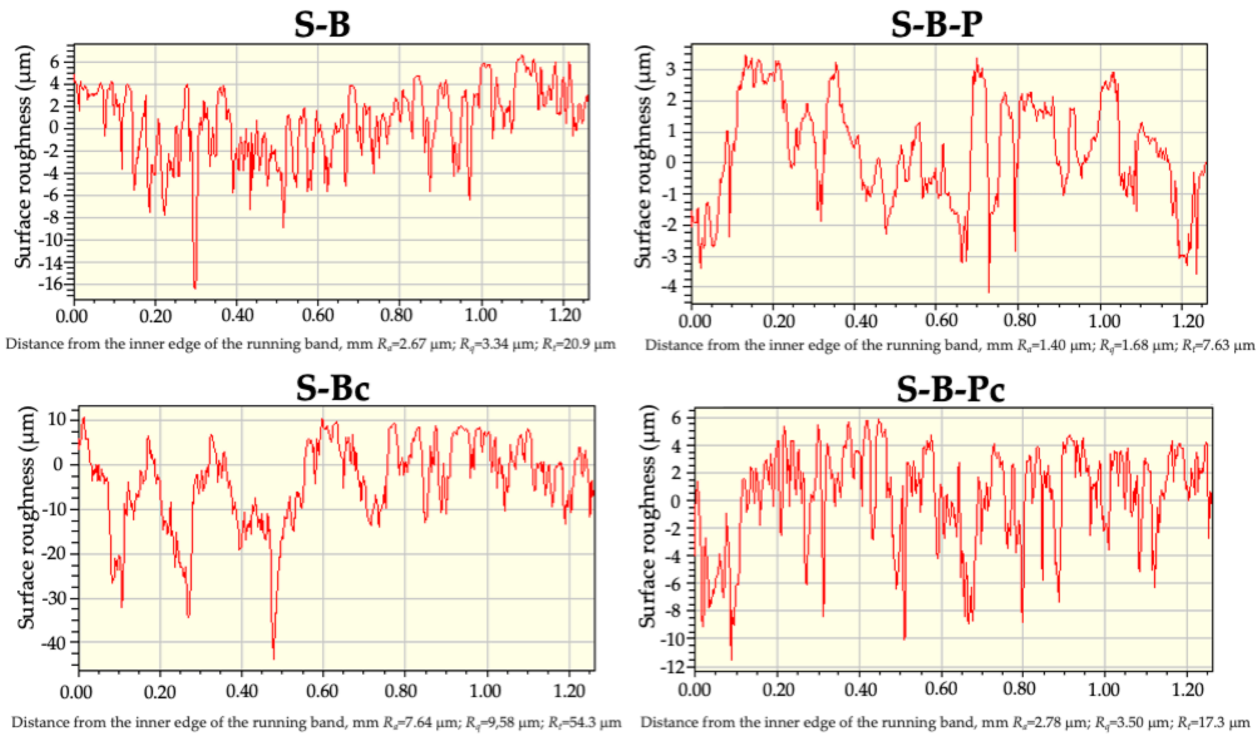


Figure 5. Surface roughness profiles of the running band on the bare stone (S-B), covered with the paint (S-B-P) after its removal and cleaning the bare surface (S-B-Pc). The figure also shows the values of the roughness parameters along the profile curve.

2.2.2. Wettability and Surface Free Energy

As mentioned above, the wettability of solids with water provides essential information about the surface properties of materials and this is an important parameter for many industrial processes, e.g., in the metallurgical industry, especially in the corrosion processes of metals, or in the oil industry in the separation of water–oil systems and others [76]. The commonly used parameter for wetting characterization is the contact angle which can range from 0 to 180°. In the physical sense, for the same liquid the value of the contact angle depends on the type of solid and the magnitude of interfacial interactions [77].

Figure 6 shows the advancing and receding contact angles of water on the bare plates of the man-made materials (glass: G-B and aluminum alloy: Al-B) and on the natural materials (stone: S-B and marble M-B), covered with the black acrylic paint and after removing the paint layers using the ecological remover. Moreover, the contact angles of water on the bare plates after cleaning with the w/o nanoemulsion were measured. Generally, the reproducibility of the measured contact angles was quite good. However, in the case of the bare surfaces of glass, stone, and marble, the contact angle was significantly greater after removal of the paint coating (G-B-Ps, S-B-Ps and M-B-Ps). Obviously significant differences in the structure and chemical composition of natural materials (stone and marble) are found in any measured property. For example, the contact angle values measured on the surface of different specimens originating from the same rock taken from the same quarry are often different [24]. The sensitive bare surfaces were not cleaned to maintain the natural conditions for applying graffiti coatings; hence their surfaces can be energetically heterogeneous. Removal of the graffiti was made by applying the w/o nanoemulsion on the paint coating surface for 10 min and the swelling and dissolving paint was removed using a wet sponge. After the cleaning process, the samples were washed with only demineralized water. It can be assumed that there are areas of different wettability on a visually clean surface which is shown by the measured water contact angles.

The type of material, its surface treatment, the surface roughness, and its hydrophobic/hydrophilic properties determine the wettability of the surface with water [24,61]. The smallest water contact angles on the bare plates were obtained on the glass surface (G-B) which is the smoothest of all the tested bare materials. The reproducibility of the advancing and receding contact angle values was very good (vertical bars show standard deviations). The glass surface, the main component of which is SiO_2, is preferentially wetted by water because of its hydrophilic character due to the presence of hydroxyl groups and siloxane bridges. The hydroxyl (silanol) groups represent strong adsorption sites that interact specifically with water molecules by hydrogen bonding. Water is a polar liquid with a surface tension of 72.8 mN/m at 20 °C whose apolar component is 21.8 mN/m and polar one is 51 mN/m. Hence, the interactions across the water–solid interface are of a dispersive nature and exhibit a polar acid–base character (electron–donor and electron–acceptor). Strong intermolecular interactions occurring at the nanoscale usually lead to strengthening of the interfacial interactions at the solid−liquid interface. At the macroscale, this results in a decrease in the contact angle. On the three studied glass samples: bare glass (G-B), after removing the paint (G-B-Pc) and after cleaning the bare glass (G-Bc), similar water contact angles were obtained. The average advancing contact angle of water was $31.4 \pm 1.0°$, and the receding one $21.4 \pm 1.5°$. Analyzing the water contact angles on the smooth glass surface one can observe that the contact angle hysteresis ($H = \theta_a - \theta_r$) was relatively high (8.2–11.1°). It seems difficult to relate these values of hysteresis with only those of the surface roughness which were only a few nanometers high (Table 4). Starow and Velarde [78] proved that the static advancing contact angle does not depend on the roughness of the solid surface below ∼10–30 nm. Chibowski and Jurak [79] postulated that the hysteresis of the contact angle can result from the presence of the liquid film behind the three-phase solid/liquid drop/gas (vapor) contact line after its withdrawal via the droplet volume reduction as well as the presence of Deriaguin's disjoining pressure. Obviously, the value of the contact angle hysteresis depends on the intermolecular interactions at the interface, i.e., between the solid surface and liquid. Additional information about the solid surface–liquid interactions can be obtained from the apparent surface free energy calculated from the advancing and receding contact angles and the surface tension of water (Equation (7)) [29–31]. Using the measured contact angles (Figure 6) the surface free energies were calculated for the bare sensitive surfaces, those covered with the acrylic paint, after removal of the graffiti coating and after cleaning the bare surfaces with an ecological remover/cleaner as plotted in Figure 7. The obtained total surface free energy values of the glass samples (G-B, G-B-Pc, G-Bc) were similar to those obtained by other authors [80–82].

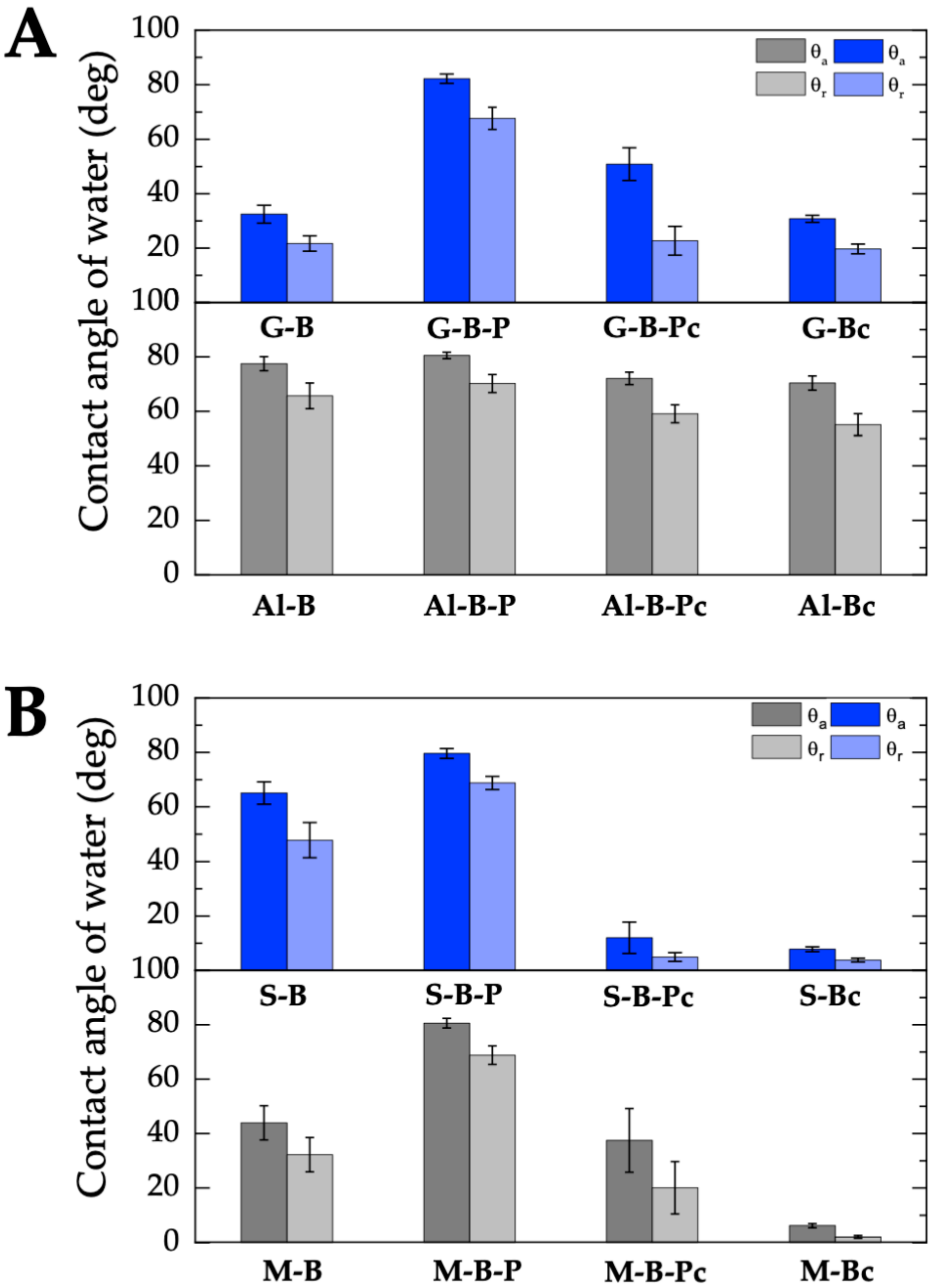


Figure 6. Advancing and receding contact angles of water on the bare sensitive surfaces, covered with paint, after the removal of the paint coating with NE No. 10, and after cleaning the bare surface with NE No. 10. (**A**) Surfaces from the man-made materials. (**B**) Surfaces from the natural materials.

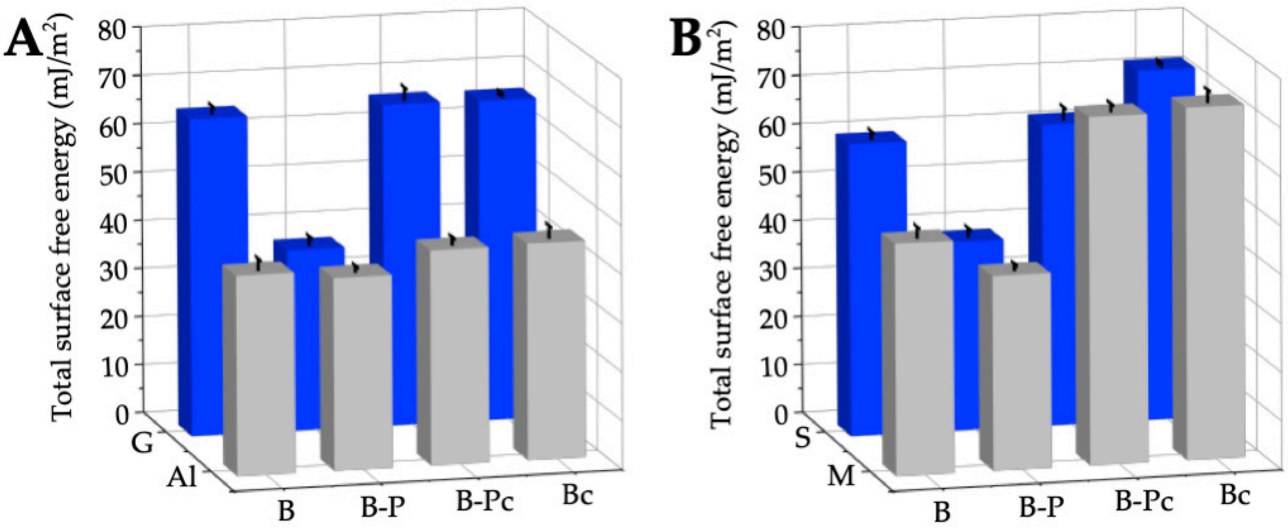


Figure 7. Surface free energy calculated from the CAH approach of bare sensitive surfaces, covered with the paint (B-P), after its removal (B-Pc), and cleaning the bare surfaces with NE No. 10 (Bc). (**A**) The surfaces produced from the man-made materials. (**B**) The surfaces produced from the natural materials.

Higher values of water contact angles were obtained on the other rougher sensitive surfaces. As already mentioned, the above wettability of metals and their alloys depend on the surface treatment, e.g., adsorption, chemisorption and/or generally interactions of gases present in the environment [25]. Like most metals, aluminum undergoes a natural oxidation process when in contact with atmospheric oxygen, which leads to the formation of a thin layer of aluminum oxide on its surface. The passivation process depends on the smoothness of the aluminum and the created film helps to prevent corrosion. The analysis of XPS results showed that there was about 12.7% aluminum oxide on the surface of the aluminum alloy AMS 4049 [71]. The presence of such a layer should affect the hydrophilic properties of Al and its alloys as well as the surface free energy. On the bare aluminum alloy investigated here, the advancing contact angle of water was 77.5 ± 2.6°, which indicates the hydrophilic nature of the surface [25,62,71,73,74,76]. On the Al-B surface with the average roughness R_a = 3.95 ± 0.39 µm, the contact angle hysteresis was 11.8° while the surface free energy determined from Equation (7) was much lower than that of glass amounting to 41.0 ± 2.1 mJ/m^2 (Figure 6). The smoothing of the roughness of Al-B-P (R_a = 1.36 ± 0.07 µm), caused by the black acrylic paint layer increased its hydrophobic properties (θ_a = 80.5 ± 1.2°), and slightly decreased the total surface free energy (γ_s = 39.5 mJ/m^2) in comparison to the bare surface.

Pogorzelski et al. [25] carried out a similar study of the wettability of metallic surfaces (Fe, Al, Cu, and a brass alloy) covered with the layers of four paints of different colors (colorless, white, black, and red). They measured the Young's equilibrium contact angle (θ_Y), and the advancing (θ_a) and receding (θ_r) contact angles of water using the tilting plate method. Based on these experimental data, several surface wettability parameters, such as the contact angle hysteresis (CAH), the film pressure (π), the total surface free energy (γ_{SV}) calculated from the CAH approach [29–31], the work of adhesion (W_A), and spreading (W_S), were determined. Pogorzelski et al. [25] found an increase in the hydrophobic properties of the paint-treated metallic surfaces when compared to the bare untreated surfaces. This resulted from the increase in θ_Y, θ_a, θ_r, CAH and a decrease in γ_{SV} and W_A, and a less negative W_S. The increase in the apolar interactions (dispersive component γ_{SV}^d) in relation to the total surface free energy γ_{SV} also indicated the surface hydrophobization after its painting. For the untreated metallic surfaces, the $\gamma_{SV}^d/\gamma_{SV}$ ratio changed in the range (0.74–0.77)γ_{SV} while for the paint-treated surfaces it decreased to (0.62–0.69)γ_{SV}. Moreover, the spatial evolution of the data point distribution in the space of CAH vs. W_S allowed the authors to distinguish the processes simultaneously occurring, i.e., micro-roughness smoothing, chemical paint component distribution and mixing at the outermost surface; and found them to be base substratum specific. They associated the surface wettability changes with the compositional changes at the interface but not with the surface roughness. It was because the CAH remained almost the same for both the un-treated and paint-treated metal surfaces. The authors concluded that the CAH methodology using the three measurable quantities, θ_a, θ_r, and the liquid surface tension, γ_{LV}, is a useful tool in the studies of such processes as lubrication, liquid coating and thermoflow [25].

In our studies, after removing the black paint (Al-B-Pc) and cleaning the bare aluminum alloy (Al-Bc), the θ_a decreased from 77.5 ± 2.6° to 72.1 ± 2.3°, and 70.2 ± 2.6°, respectively. This shows a minimal increase in the hydrophilicity of these surfaces and a slight increase in their surface free energy (Figure 6). However, no functional relationship was found between the surface roughness (Table 4), wettability (Figure 5) and the surface free energy (Figure 6).

The advancing water contact angle on such a surface (S-B) was 65.1 ± 4.1° which means that the surface was slightly hydrophilic. It can be assumed that the tiles made of stone were covered with impregnate to protect them against water absorption and dirt penetration. The contact angle decreased to 12 ± 5.8° and 7.8 ± 0.9° after removing the paint (S-B-Pc) and after cleaning the stone (S-Bc), respectively (Figure 6), which exhibits its hydrophilic character, but the roughness height distribution shows that pores of various depths were uncovered (an increase in the roughness parameters) (Table 4 and Figure 4). Generally, according to the Wenzel theory [22], an increase in roughness of the hydrophilic surface ($\theta < 90°$) will enhance its wettability (a decrease in the contact angle), i.e., increase the hydrophilicity. Nevertheless, in the case of the porous materials, the surface roughness can only have a partial effect on the surface wettability, because the imbibition of liquid into the absorbing material is also important [61,83]. On the less porous marble the θ_a of water decreased from 43.9 ± 6.3° (M-B) to 37.5 ± 11.7° (M-B-Pc) and 6.2 ± 0.8° (M-Bc) despite the decrease in the amplitude parameters of surface roughness.

Regardless of the type of sensitive surfaces (G-B, Al-B, S-B and M-B), the surfaces roughness (R_a from 0.37 ± 0.02 nm (G-B) to 3.95 ± 0.39 µm (Al-B)) and their surface free energy (γ_S from 41.0 ± 2.1 mJ/m^2 (Al-B) to 65.5 ± 1.4 mJ/m^2 (G-B)) after being covered with a thick layer of black acrylic paint, the same energetic properties of the solid/paint systems were obtained. The surface free energy of G-B-P, Al-B-P, S-B-P, and M-B-P changed in a narrow range from 37.4 to 39.9 mJ/m^2. This is consistent with γ_S = 39.7 mJ/m^2 of the acrylic paint determined from the advancing contact angles of two polar (water and formamide), and apolar (diiodomethane) liquids based on the acid–base approach of van Oss et al. [28,84]. The main component of acrylic paint is poly(methyl methacrylate) (PMMA), whose monomer contains $-C = O$ and $-O-$ bonds in the molecule, showing electron–donor interactions. Hence, the PMMA and acrylic paint indicate some weak polar interactions with the predominance of the base ones [84–86]. The surface free energy of all the investigated sensitive surfaces–paint layers was relatively low and similar to PMMA [80,87–89]. The greatest changes in the surface wettability and surface free energy after removing the paint and cleaning the bare surfaces were found for stone (S-B-Pc and S-Bc) and marble (M-B-Pc and M-Bc), which is related to the hydrophilic nature of natural materials, their porosity and/or the surface treatment (impregnation, or grinding).

2.2.3. Work of Adhesion

The changes in the surfaces wettability and surface free energies of the investigated sensitive surfaces can also be well depicted by the changes in the thermodynamic work of adhesion W_A, which was calculated from the advancing contact angles of water based on the Young–Dupré equation (Equation (5)) (Figure 8). The work of water adhesion is an important parameter because these surfaces are in contact with the water molecules present in the w/o nanoemulsion used to remove the graffiti coating and clean the bare surfaces.

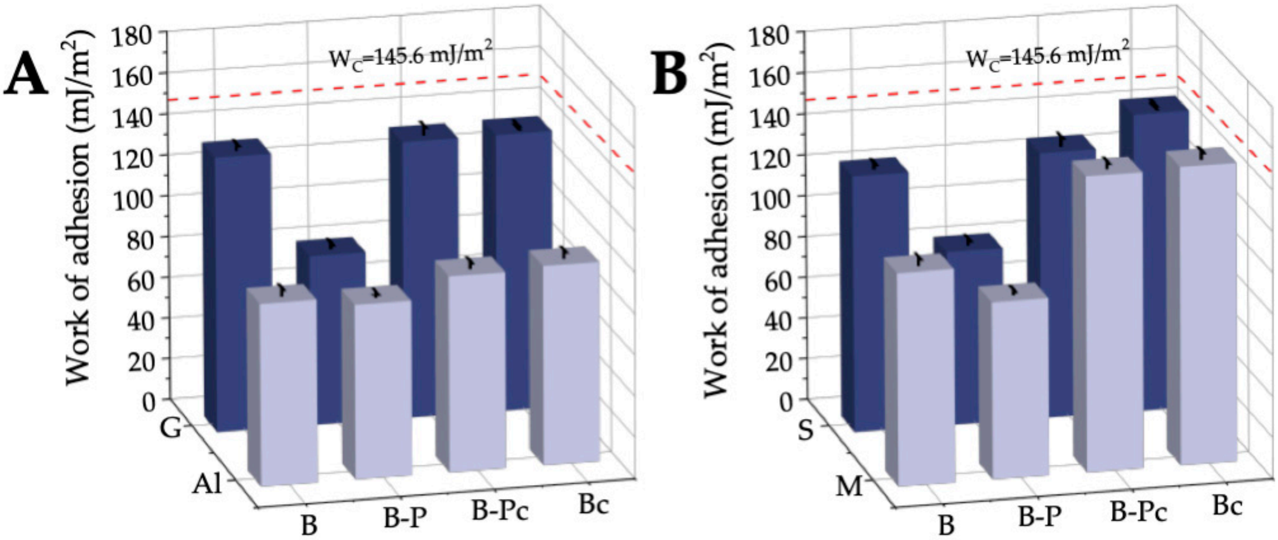


Figure 8. Work of adhesion of water to the bare sensitive surface samples, covered with paint (B-P), after paint removal (B-Pc), and cleaning bare surfaces with NE No. 10 (Bc). (**A**) The surfaces produced from man-made materials. (**B**) The surfaces produced from natural materials.

As can be seen in Figure 8, all the values of the work of water adhesion W_A were lower than that of the work of water cohesion. Water interacts most strongly with the porous stone surface after removing the paint (S-B-Pc) and after cleaning the bare stone and marble surfaces with the nanoemulsion (S-Bc and M-Bc). For these systems W_A was only a little smaller than the work of water cohesion $W_C = 2\gamma_L = 2 \cdot 72.8 = 145.6$ mJ/m^2. This indicates the strong hydrophilic character of these surfaces having high surface free energies, greater than those of γ_S of the hydrophilic bare surfaces (S-B and M-B). In the case of polar glass tiles (G-B, G-B-Pc and G-Bc), the work of water adhesion was lower, amounting to 134.8 $\pm$ 0.7 mJ/m^2. This means that after removing the paint from the smooth glass surface and after cleaning the bare glass, the surface properties of this material did not changed. However, in the case of the other man-made materials, i.e., aluminum, the work of adhesion W_A increased slightly, from 88.6 $\pm$ 3.2 mJ/m^2 (Al-B) to 95.2 $\pm$ 2.7 mJ/m^2 (Al-B-Pc) and 96.8 $\pm$ 3.3 mJ/m^2 (Al-Bc). The greatest increase in the work of water adhesion occurred after painting all the sensitive surfaces with the black acrylic paint. The values of W_A were from 82.7 $\pm$ 2.2 mJ/m^2 (G-B-P) to 86.2 $\pm$ 2.3 mJ/m^2 (S-B-P) and in the range of the acrylic enamel (84.1 mJ/m^2) and PMMA (90.3 mJ/m^2). Hence, the studied layers of graffiti coating on the sensitive surfaces were sufficiently thick to possess properties similar to those of acrylic enamel and PMMA. Therefore, it can be concluded that when removing black acrylic paint from the different sensitive surfaces with w/o nanoemulsion, the kind of substrate should not significantly affect this process.

2.3. *"Brush on, Wipe off" Method for Testing Graffiti Removers*

The contact angle values of the w/o nanoemulsion are helpful in determining the wettability and adhesion of the graffiti remover to the undesirable paint layers on the sensitive surfaces. A good parameter describing the changes in wettability of paint coatings by nanoemulsion is the work of spreading W_S, which is expressed by the difference between the work of adhesion, W_A, and the work of liquid cohesion, W_C, as expressed by Equation (6). This is a crucial criterion for understanding how the graffiti remover works.

Figure 9A illustrates the changes in the contact angles as a function of time from the moment when the w/o nanoemulsion droplets of nanotechnological detergent, NE No. 10 were deposited on the acrylic black paint layers on different sensitive surfaces (G-B-P, Al-B-P, S-B-P and M-B-P). On all surface–paint systems the contact angles of nanoemulsion decreased sharply during the first 5 s, most extensively on the M-B-P surface (from 58.3 to

14.4°), and least extensively on the Al-B-P surface (from 38.9 to 21.2°). During the next 35 s the reduction in the contact angles was much smaller, and the changes on the surfaces of Al-B-P and S-B-P, and M-B-P and G-B-P were similar.

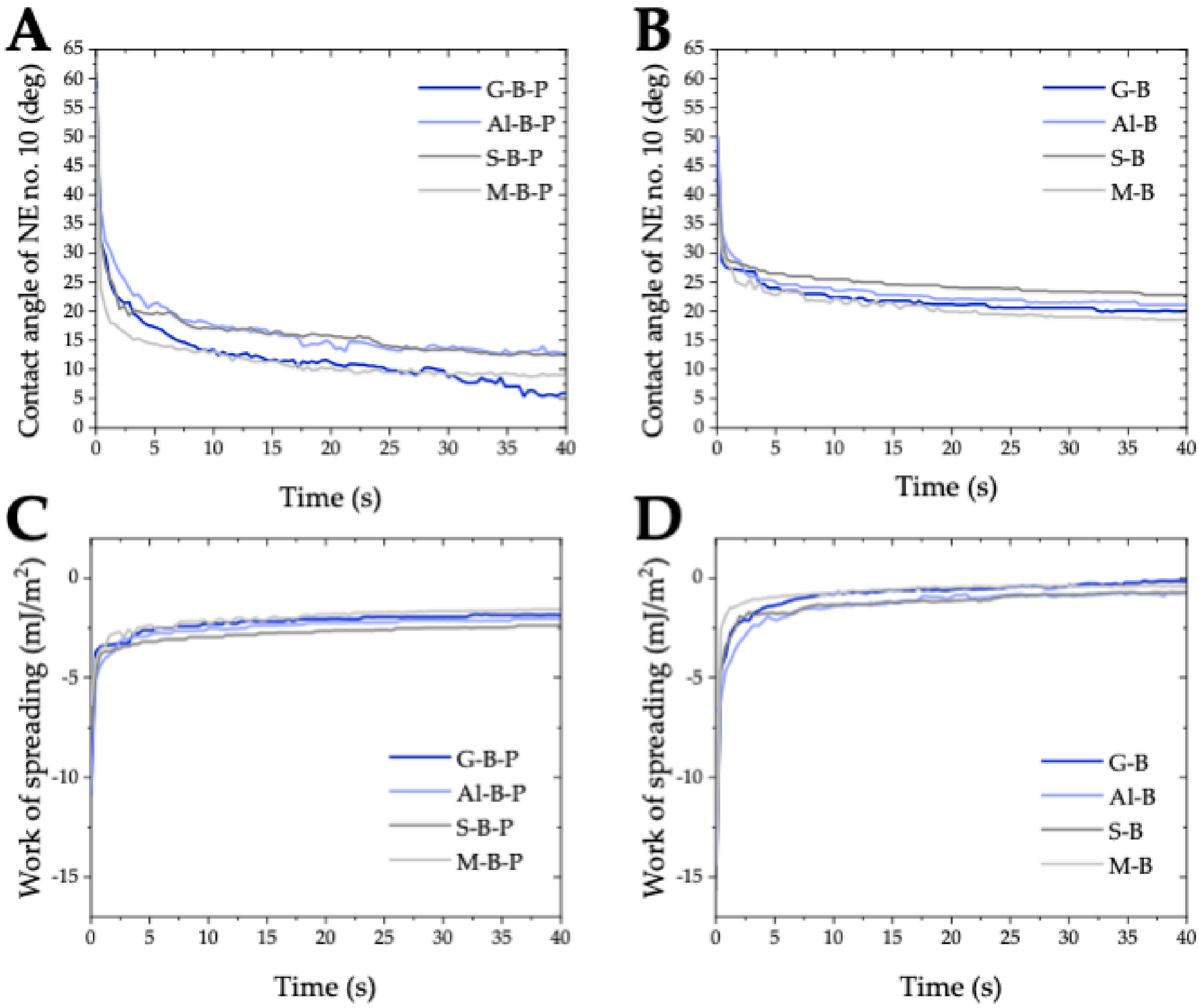


Figure 9. Dynamic contact angles of nanoemulsion No. 10 versus the time contact with the paint covered (**A**) and bare sensitive surfaces (**B**) and its work of spreading on the paint covered (**C**) and bare sensitive surfaces (**D**).

Similar experiments were conducted on all the studied bare sensitive surfaces (Figure 9B). Irrespective of the nature of the surface, differences in the surface topography (surface roughness) and free surface energies of the sensitive surfaces, the changes in the nanoemulsion dynamic contact angles were similar. During the first few seconds, the contact angles decreased by about 50%, and then the changes were smaller, in the range from 20 to 25°. Thus, already within 5 s the contact angles of the nanoemulsion droplets on the black acrylic paint layers decreased below the values of the contact angles on bare sensitive surfaces.

Based on the dynamic contact angles of the nanoemulsion and its surface tension, the work of spreading was calculated (Figure 9C,D). During the first few seconds the work of spreading of the graffiti remover on all tested surfaces, both unpainted and covered with the black paint, was smaller than –5.0 mJ/m^2. Nevertheless, the values of W_S of the w/o nanoemulsion on all the bare surfaces with hydrophilic properties approached zero very quickly, while on more hydrophobic acrylic paint layers they reached the values of about –2.5 mJ/m^2 within 5 s. This proves the excellent wetting properties of the framed graffiti remover (NE No. 10) sodium cocoyl glycinate stabilized (See Figure 9) on the surfaces characterized by different surface properties.

According to the Shi and Gardner model [90,91], the process of adhesive wetting of porous materials, such as wood, assessed from the measurements of the contact angle, also includes the spreading of the liquid and its penetration into the pores. Hence, contact angle changes as a function of time are observed. The rate at which the liquid penetrates and spreads across the surface of the solid is proportional to the rate at which the contact angle changes. They presented the wetting model of a systems in which the changes in the dynamic contact angles can be quantitatively related to penetration and spreading during the adhesive wetting process by the parameter *K* (the contact angle change rate constant) [90].

$$\theta_x = \frac{\theta_i \theta_e}{\theta_i + (\theta_e - \theta_i) exp\left[K\left(\frac{\theta_e}{\theta_e - \theta_i}\right)t\right]} \tag{8}$$

where θ_x is the contact angle at a given moment, θ_i is the initial contact angle, and θ_e is the equibibrium contact angle.

The constant *K* value allows to assess how fast the liquid spreads over the surface and penetrates into the solid pores. If the *K*-value is higher than zero, then the contact angle will approach its equilibrium value more quickly, and the liquid will penetrate and spread across the surface more quickly as well. There will be no penetration or spreading of the liquid over the surface when *K* is equal to zero and the equilibrium contact angle is equal to the initial contact angle. On the other hand, when *K* approaches high values, it is safe to assume that the liquid quickly wets the surface of the solid (this means that the contact angle is 0) [90]. In addition to evaluating the spreading of adhesives on the surface of the wood, this model can also be used to evaluate the efficacy of a given graffiti remover and to determine whether or not it is suitable for removing particular paint coatings.

In our study, the droplets of the nanotechnological detergent (NE No. 10) were spread on the bare sensitive surfaces but did not penetrate into the pores of natural materials as shown by the achievement of a stable equilibrium contact angle after 5 s. This confirms that the detergent does not destroy the natural materials. However, the interactions of this ecological preparation with the porous coats of graffiti paint additionally results in the penetration of the nanoemulsion into the porous structure of the paint (see Figure S1).

The majority of the previous studies on the thermodynamics of the interaction between the apolar paint coats and nanostructured liquid showed the usefulness of the temporary or equilibrium contact angles [49,92]. This is due to the fact that these contact angles are easier to measure. Therefore, the process of liquid entering and spreading was not taken into consideration. However, the capacity to penetrate in addition to the graffiti remover's exceptional spreading is a vital factor for assessing the capability and efficiency of removing undesired coatings from sensitive surfaces. This property was determined by the graffiti remover spreading ability. Hence, having knowledge of the adhesive wetting process of the nanostructured paint surface fluid, including all the data regarding the formation of drops, their spreading on the surface, and ability to penetrate into the coating structure, allows to develop a new generation of graffiti removal agents that are based on nanotechnological detergents. They could be designed to remove paint safely without causing any surface damage.

3. Materials and Methods

3.1. Materials

All the studied amino-acid-type surfactants were obtained as commercial reagents from Clariant Produkte (Frankfurt am Main. Germany) (for the abbreviation, see Table 1). Ethyl lactate (Purasolv EL, Corbion) was purchased from Envolab (Długołomice, Poland). Our research team manufactured the used cooking oil PEG-8 ester solvent [41]. The surface samples were purchased from DellArte Group Sp. z o.o. (Robakowo, Poland) (for the abbreviation, see Figure 2). The spray paint Montana Black was purchased from Montana

Cans™ (MONTANA-CANS. Heidelberg. Germany). The organic solvents, acids, and hydroxides were of analytical grade and were obtained from Avantor™ and delivered by VWR™ (Gliwice, Poland).

3.2. Fabrication of NSFs

The formulation was prepared using the selected amino acid surfactants (AAS structures 1–4, Table 1) at different concentrations. The continuous phase (78.5%) was composed of biosolvents, i.e., the cooking Oil-PEG-8 ester (38.5%) and ethyl lactate (40%). The dispersed phase included water (14%), and different types of amino acid (0.05; 0.075; 0.1 mol/dm^3) surfactants were used. Twelve sets of 250 mL pre-emulsions (see Table S1) were prepared by normal-pressure mechanical homogenization at 700 rpm for 5 min with the rotor-stator stirrer (IKA Works GmbH & Co. KG, Staufen, Germany) equipped with the 4-bladed propeller stirrer at 25 °C. The resulting w/o nanoemulsions were prepared according to the high-energy method, i.e., high-pressure homogenization. The abovementioned pre-emulsions were passed through the air-operated laboratory-scale high-pressure LV1 homogenizer (Microfluidics, Newton, MA, USA). Its basic construction includes the orifice-type valve (1.0 mm diameter). The homogenized fluid escapes the device head after impacting a cone-shaped metallic piece. The maximum shear rate generated by LV1 at 150 MPa pressure was 9.23·106 s^{-1}. The inlet temperature of the w/o nanoemulsion (100 mL sample volume) was maintained at 25 ± 2 °C, and the homogenization pressure was set to either 100 MPa or 150 MPa. Each of the prepared emulsions was passed through the head of the LV1 microfluidizer in five separate cycles (1 cycle: inlet, high shear rate, and outlet of the fluid).

3.3. Physicochemical Characterization Measurements and RSM Optimization

3.3.1. Surface Tension Measurements

The surface tension of NSF at 20 ± 1 °C was determined using the Theta Lite optical tensiometer based on the hanging drop shape analysis and the Young–Laplace equation.

3.3.2. Contact Angle Measurements

The advancing (θ_a) and receding (θ_r) contact angles of water on the studied sensitive surfaces were measured using a GBX contact angle meter (France) equipped with a digital camera and chamber enabling the adjustment of temperature and relative humidity. The contact angles were determined based on the deposited drop shape analysis using the WinDrop software. The measurements of the advancing contact angle were performed using the water droplet of 6 µL, which was settled on the surface of the plate with a microsyringe. The receding angle was measured after removing 2 µL of water from the droplet on the surface. The measurements were made at the temperature of 20 ± 1 °C and 50% humidity. The figures show the mean values of contact angles on both sides from 10 to 15 water droplets. For each series of measurements, the standard deviation from the mean value was determined.

3.3.3. Surface Free Energy Determination

The total surface free energy (γ_S) of the studied solid support was determined from the contact angle hysteresis (CAH) model proposed by Chibowski [29–31] based on the measured advancing and receding contact angles of water and its surface tension (γ_{LV}) at 20 °C.

3.3.4. Surface Topography

The topography of the studied surfaces was estimated by the optical profilometer (Contour GT-K1, Bruker, Germany) using the VXI measurement mode or the extended vertical scanning interferometry (VSI).

3.3.5. Dynamic Light Scattering (DLS)

The droplets size was investigated using the dynamic light scattering (DLS) by means of the Malvern Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments, UK). Five measurements were performed at room temperature (20 ± 5 °C) to obtain a single average result. Each sample was evaluated in its undiluted form.

3.3.6. Turbidimetric Measurements

After the high-pressure homogenization treatment, the stability of the nanoemulsion was examined in the Turbiscan LabExpert (Formulaction, Smart Scientific Analysis, Toulouse, France) for 3 months at 20 °C. The w/o nanoemulsion sample in a glass vial was placed in the thermostatic chamber. The electroluminescence diode emitted a collimated light beam (λ = 880 nm) passing through the sample. The transmission detector recorded the light passing through the sample at the angle of 0° in the incident light direction. The other diode acted as a backscattering detector recording the light scattered at the angle of 135°. In addition, the Turbiscan stability index (TSI) values were computed using the Turbiscan Easy Soft (Formulaction, Smart Scientific Analysis, Toulouse, France).

3.3.7. RSM Optimization

The response surface methodology (RSM) was utilized to determine the optimal parameters for fabrication of w/o nanoemulsion-based graffiti removers by the high-pressure homogenization process. The Design Expert software (ver. 13.0.12.0, State-Ease, Minneapolis, MI, USA) was employed to study the randomized quadratic D-optimal model in the coordinate exchange mode through the response surface exploration [41,42]. To find out the best combination of process parameters, a custom-built $(3–4)^3$ factorial D-optimal design (shown in ESI Table S3) was applied. In this study the independent variables, with their corresponding levels, were as follows: the concentration of AAS (A) at 3 levels ((–1) 0.050 mol/dm^3; (0) 0.075 mol/dm^3; (+1) 0.100 mol/dm^3); the homogenization pressure (B) at 3 levels ((–1) 1 atm; (0) 1000 atm; (+1) 1500 atm) and the type of AASs used in the w/o nanoemulsion at 4 levels ((–2) SLG; (–1) SCCG; (0) SMCT; (+1) SCG). In the presented investigation 12 candidate experiments (see Table 2) served as a library to form the 32-run D-optimal experimental matrix. The RSM study was used to determine the existing relationship between the independent input variables and the response factors of the optimized homogenization process. The crucial physical characteristics of the fabricated nanoemulsions, i.e., particle diameter, PDI, and emulsion stability (TSI after 0, 7 and 30 days), were used as the response factors: (Y_1), (Y_2), (Y_3), (Y_4), and (Y_5). The existing correlation between the independent and dependent variables is defined by the second-order polynomial formula derived from the D-optimal design, (see Equation (S1)) [42]. The analysis of variance (ANOVA), followed by the resulting statistical metrics (p- and F-values, and R^2), allowed for evaluation of the selected optimization model and fitting of the predicted and actual experimental data. The optimal region of parameters for preparing AAS-based w/o nanoemulsions was determined using the 3D response surfaces modeled from the Y_1–Y_5 polynomial equations (Equations (S2)–(S6)).

3.3.8. Optical Microscopy Analysis

The surface and microstructure of the sensitive surfaces were examined using an Eclipse E600POL polarizing optical microscope (Nikon, Tokyo, Japan) at magnifications of 40× and 100×.

3.3.9. Laboratory "Brush on, Wipe off" Detergent Tests

A laboratory "brush on, wipe off" detergent assessment was made with the proposed optimal w/o nanoemulsion graffiti remover formulation. The tests were performed on distressed black paint under laboratory conditions (20 ± 5 °C, 40 ± 5% RH, 30 days) applied to reference surfaces, i.e., glass, aluminum, marble, and stone. Small droplets of the selected formulation (4–5 mL) were overlaid on the surface of the paint coating (coating layer thickness: 500–600 µm), and interaction with the painted layer was allowed for 10 min. Afterward, the w/o nanoemulsion with a swelling and dissolving paint coating was gently removed by performing mechanical abrasion with a humid sponge. After the cleaning process was completed, the sample surfaces were washed with fully demineralized water. The cleaning procedure was repeated for reference on sensitive surfaces that were not covered with paint.

4. Conclusions

These investigations were aimed at demonstrating some key aspects of the interactions between graffiti paint coatings applied to various sensitive surfaces (glass tiles, aluminum, stone, and marble) and the w/o nanoemulsion stabilized with AAS. The nature of sensitive surfaces and graffiti coatings that must be removed and the effect of the nanoemulsion on bare and black acrylic paint-coated plates were the main issues considered in this present contribution. Optimization through the RSM was performed and allowed to formulate the most effective eco-graffiti remover identified as NE No. 10. These experiments proved that the type of amino acid in the AAS molecule (with the simplest structure, i.e., glycine) is crucial for the stabilization of nanoemulsion systems. Based on the wettability of paint coatings with a graffiti remover, it seems that the action of this type of agent was due to the intermolecular interactions of the w/o nanoemulsion and the apolar surface of the paint. Additionally, the emulsion spreading and its penetration rate into the pores formed during the graffiti coating drying played the most significant role.

However, regardless of the size of the surface roughness, after coating them with a relatively thick layer of black acrylic paint, the obtained solid–paint systems possessed practically the same surface properties and topography. Depending on the kind of substrate and its polarity, the surface free energies after coating with the paint decreased by about 4% (Al-B-P) to 43% (G-B-P), thus reaching the value typical of acrylic paints (37.4–39.9 mJ/m^2). It seems that the removal of graffiti coatings from sensitive surfaces with the use of a nanotechnological detergent initially was more dependent on the energetic properties and microporous structure of the paint layer than on the properties of substrates on which the layer was deposited. Moreover, the graffiti coating eco-remover proposed by us ensures that the original substrate is not affected during the removal of the undesirable coating. It is believed that this work can be an opportunity for the further study and development of "brush on, wipe off" cleaning methods. Using nanostructured fluids and applying knowledge about the properties of the surfaces could enable one to develop efficient detergents that would remove easily the unwanted contaminants from different surfaces in a fully controlled way.

Supplementary Materials: The following supporting information can be downloaded at: https://www.mdpi.com/article/10.3390/molecules28041986/s1. Figure S1. Image of the painted sensitive surfaces with black paint enlarged by 100×. Table S1. Physicochemical characteristics of the product after atmospheric homogenization (P = 0.1 MPa. 700 RPM). Table S2. Physicochemical characterization of the products after HPH at P = 100 MPa and after five cycles of homogenization. Equation (S1). The second-order polynomial function derived from the D-optimal design model. Table S3. The custom built $(3–4)^3$ factorial D-optimal design with corresponding variables and their levels. Table S4. A quadratic D-optimal randomized design experimental matrix of three independent variables with their corresponding values and analyzed response factors, Y_1–Y_5: particle diameter, PDI, TSI after 0 days, TSI after 7 days, and TSI after 30 days, respectively. Text S1. Description of the ANOVA evaluation of the D-optimal model fitting of the experimental results, followed by analysis of the relationship between the independent and dependent variables. Equations (S2)–(S6). Polynomial regression equations that emerged from the ANOVA analysis of the D-optimal model for particular response factors. Table S5. ANOVA results for the D-optimal randomized design quadratic model for dependent variables of the graffiti remover w/o nanoemulsion formulations. Figure S2. A graphical representation of the randomized quadratic D-optimal design response surfaces for the dependent variables Y_1 = diameter, Y_2 = PDI, Y_3 = TSI (0 days), Y_4 = TSI (7 days), and Y_5 (TSI 30 days) vs. the independent variables (concentration of AAS (A), HPH pressure (B) as a function of the AAS type used: SLG). Figure S3. A graphical representation of the randomized quadratic D-optimal design response surfaces for the dependent variables Y_1 = diameter, Y_2 = PDI, Y_3 = TSI (0 days), Y_4 = TSI (7 days), and Y_5 (TSI 30 days) vs. the independent variables (concentration of AAS (A), HPH pressure (B) as a function of the AAS type used: SCCG). Figure S4. A graphical representation of the randomized quadratic D-optimal design response surfaces for the dependent variables Y_1 = diameter, Y_2 = PDI, Y_3 = TSI (0 days), Y_4 = TSI (7 days), and Y_5 (TSI 30 days) vs. the independent variables (concentration of AAS (A), HPH pressure (B) as a function of the AAS type used: SCMT). Figure S5. A graphical representation of the randomized quadratic D-optimal design response surfaces for the dependent variables Y_1 = diameter, Y_2 = PDI, Y_3 = TSI (0 days), Y_4 = TSI (7 days), and Y_5 (TSI 30 days) vs. the independent variables (concentration of AAS (A), HPH pressure (B) as a function of the AAS type used: SCG) [93–95].

Author Contributions: Conceptualization: M.B.; methodology: M.B., L.H. and K.A.W.; validation: M.B., S.B. and L.H.; formal analysis: M.B., S.B. and L.H.; investigation: M.B.; resources: M.B.; data curation: M.B. and S.B.; writing—original draft preparation: M.B.; writing—review and editing: S.B., L.H. and K.A.W.; visualization: M.B.; supervision: L.H. and K.A.W.; project administration: M.B. and S.B.; funding acquisition: L.H and K.A.W. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research was funded by a statutory activity subsidy from the Polish Ministry of Science and Higher Education for the Faculty of Chemistry at the Wroclaw University of Science and Technology–8211104160.

Informed Consent Statement: Not applicable.

Data Availability Statement: Data will be available upon request.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

Sample Availability: All samples are available from the authors.

References

1. Wilhelm, K.; Longman, J.; Orr, S.A.; Viles, H. Stone-built heritage as a proxy archive for long-term historical air quality: A study of weathering crusts on three generations of stone sculptures on Broad Street, Oxford. *Sci. Total Environ.* **2021**, *759*, 143916. [CrossRef] [PubMed]
2. García-Florentino, C.; Maguregui, M.; Ciantelli, C.; Sardella, A.; Bonazza, A.; Queralt, I.; Carrero, J.A.; Natali, C.; Morillas, H.; Madariaga, J.M.; et al. Deciphering past and present atmospheric metal pollution of urban environments: The role of black crusts formed on historical constructions. *J. Clean. Prod.* **2020**, *243*, 118594. [CrossRef]
3. Sanmartín, P.; Cappitelli, F.; Mitchell, R. Current methods of graffiti removal: A review. *Constr. Build. Mater.* **2014**, *71*, 363–374. [CrossRef]
4. Sanmartín, P.; Mitchell, R.; Cappitelli, F. Evaluation of cleaning methods for graffiti removal. In *Urban Pollution and Changes to Materials and Building Surfaces*; Brimblecombe, P., Ed.; Imperial College Press: London, UK, 2016; Chapter 11; pp. 291–312. [CrossRef]
5. Feltes, J.; Borsoi, G.; Caiado, P.; Dionísio, A.; Parracha, J.; Flores-Colen, I. Graffiti removal on external thermal insulation composite systems through chemical-mechanical methods: A feasible protocol? *J. Build. Eng.* **2023**, *66*, 105872. [CrossRef]
6. Ricci, C.; Gambino, F.; Nervo, M.; Piccirillo, A.; Scarcella, A.; Zenucchini, F.; Ramil, A.; Pozo-Antonio, J.S. Enhancement of graffiti removal from heritage stone by combining laser ablation and application of a solvent mixture. *Constr. Build. Mater.* **2020**, *262*, 119934. [CrossRef]
7. Cattò, C.; Sanmartín, P.; Gulotta, D.; Troiano, F.; Cappitelli, F. Bioremoval of graffiti using novel commercial strains of bacteria. *Sci. Total Environ.* **2021**, *756*, 144075. [CrossRef]
8. Bechikh, A.; Klinkova, O.; Maalej, Y.; Tawfiq, I.; Nasri, R. Sandblasting parameter variation effect on galvanized steel surface chemical composition, roughness and free energy. *Int. J. Adhes. Adhes.* **2020**, *102*, 102653. [CrossRef]
9. Wicks, Z.W., Jr.; Jones, F.N.; Pappas, S.P.; Wicks, D.A. Adhesion. Chapter 6. In *Organic Coatings: Science and Technology*, 4th ed.; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2017; pp. 121–136. ISBN 13: 9780471698067.
10. Weldon, D.G. Why coatings work? In *Failure Analysis of Paints and Coatings*; John Wiley and Sons, Ltd.: PA, New York, USA, 2009; pp. 9–23. ISBN 978-0-470-69753-5.
11. Emelyanenko, K.A.; Emelyanenko, A.M.; Boinovich, L.B. water and ice adhesion to solid surfaces: Common and specific, the impact of temperature and surface wettability. *Coatings* **2020**, *10*, 648. [CrossRef]
12. Yoon, R.-H.; Mao, L. Application of Extended DLVO Theory, IV. Derivation of Flotation Rate Equation from First Principles. *J Colloid Interface Sci* **1996**, *181*, 613–626. [CrossRef]

13. Gomez-Flores, A.; Bradford, S.A.; Hwang, G.; Heyes, G.W.; Kim, H. Particle–bubble Interaction Energies for Particles with Physical and Chemical Heterogeneities. *Min. Eng.* **2020**, *155*, 106472. [CrossRef]
14. Adamson, A.W.; Gast, A.P. *Physical Chemistry of Surfaces*, 6th ed.; Wiley and Sons: New York, NY, USA, 1997; ISBN 0471148733.
15. van Dam, J.P.B.; Abrahami, S.T.; Yilmaz, A.; Gonzalez-Garcia, Y.; Terryn, H.; Mol, J.M.C. Effect of surface roughness and chemistry on the adhesion and durability of a steel-epoxy adhesive interface. *Int. J. Adhes. Adhes.* **2020**, *96*, 102450. [CrossRef]
16. Wang, X.; Zhang, Q. Insight into the Influence of Surface Roughness on the Wettability of Apatite and Dolomite. *Minerals* **2020**, *10*, 114. [CrossRef]
17. Zhu, Z.; Fu, Y.; Yin, W.; Sun, H.; Chen, K.; Tang, Y.; Yang, B. Role of surface roughness in the magnesite flotation and its mechanism. *Particuology* **2022**, *62*, 63–70. [CrossRef]
18. Vineeth, P.; Peethan, A.; George, S.D. Special wettability for sensing: Drawing inspiration from nature. *J. Chem. Eng.* **2023**, *459*, 141615. [CrossRef]
19. Cheng, Y.-T.; Chu, K.-C.; Tsao, H.-K.; Sheng, Y.-J. Size-dependent behavior and failure of young's equation for wetting of two-component nanodroplets. *J. Colloid Interface Sci.* **2020**, *578*, 69–76. [CrossRef]
20. Drelich, J.W.; Boinovich, L.; Chibowski, E.; Della Volpe, C.; Hołysz, L.; Marmur, A.; Siboni, S. Contact angles: History of over 200 years of open questions. *Surf. Innov.* **2020**, *8*, 3–27. [CrossRef]
21. Marmur, A. A guide to the equilibrium contact angles maze. In *Contact Angle, Wettability and Adhesion*; Mittal, K.L., Ed.; Koninklijke Brill NV: Leiden, The Netherlands, 2009; Volume 6, pp. 3–18. ISBN 9780429088384.
22. Shardt, N.; Elliott, J.A.W. Gibbsian Thermodynamics of Wenzel Wetting (Was Wenzel Wrong? Revisited). *Langmuir.* **2020**, *36*, 435–446. [CrossRef]
23. Ali, N.; Bilal, M.; Khan, A.; Ali, F.; Ibrahim, M.N.M.; Gao, X.; Zhang, S.; Hong, K.; Iqbal, H.M.N. Engineered Hybrid Materials with Smart Surfaces for Effective Mitigation of Petroleum-Originated Pollutants. *Engineering* **2021**, *7*, 1492–1503. [CrossRef]
24. Bruel, C.; Queffeulou, S.; Darlow, T.; Virgilio, N.; Tavares, J.R.; Patience, G.S. Experimental methods in chemical engineering: Contact angles. *Can. J. Chem. Eng.* **2019**, *97*, 832–842. [CrossRef]
25. Pogorzelski, S.; Boniewicz-Szmyt, K.; Grzegorczyk, M.; Rochowski, P. Wettability of metal surfaces affected by paint layer covering. *Materials* **2022**, *15*, 1830. [CrossRef]
26. Wang, Y.; Wang, Q.; Wang, B.; Tian, Y.; Di, J.; Wang, Z.; Jiang, L.; Yu, J. Modulation of solid surface with desirable under-liquid wettability based on molecular hydrophilic–lipophilic balance. *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 6136–6142. [CrossRef]
27. Parvate, S.; Dixit, P.; Chattopadhyay, S. Superhydrophobic Surfaces: Insights from Theory and Experiment. *J. Phys. Chem. B* **2020**, *124*, 1323–1360. [CrossRef]
28. van Oss, C.J.; Good, R.J.; Chaudhury, M.K. Additive and nonadditive surface-tension components and the interpretation of contact angles. *Langmuir* **1988**, *4*, 884–891. [CrossRef]
29. Chibowski, E.; Perea-Carpio, R. Problems of contact angle and solid surface free energy determination. *Adv. Colloid Interf. Sci.* **2002**, *98*, 245–264. [CrossRef] [PubMed]
30. Chibowski, E. Surface free energy of a solid from contact angle hysteresis. *Adv. Colloid Interf. Sci.* **2003**, *103*, 149–172. [CrossRef] [PubMed]
31. Chibowski, E. On some relations between advancing, receding and Young's contact angles. *Adv. Colloid Interf. Sci.* **2007**, *133*, 51–59. [CrossRef] [PubMed]
32. Bormashenko, E.Y. *Wetting of Real Surfaces*; De Gruyter: Berlin, Germany, 2013; ISBN 987-3-1-025853-0.
33. Erbil, H.Y. The debate on the dependence of apparent contact angles on drop contact area or 3-phase contact line: A review. *Surf. Sci. Rep.* **2014**, *69*, 325–365. [CrossRef]
34. Erbil, H.Y. Dependency of contact angles on three-phase contact line: A review. *Colloids Interfaces* **2021**, *5*, 8. [CrossRef]
35. Law, K.-Y. Contact Angle Hysteresis on Smooth/Flat and Rough Surfaces. Interpretation, Mechanism, and Origin. *Acc. Mater. Res.* **2022**, *3*, 1–7. [CrossRef]
36. Baghishov, I.; Abeykoon, G.A.; Wang, M.; Oyenowo, O.P.; Argüelles-Vivas, F.J.; Okuno, R. A mechanistic comparison of formate, acetate, and glycine as wettability modifiers for carbonate and shale formations. *Colloids Surf. A* **2022**, *652*, 129849. [CrossRef]
37. Wang, Z.; Yu, S.; Wei, J.; Qiao, W. Cleaning efficiency of amino-acid surfactants with polyoxyethylene ether and isopropanol in liquid carbon dioxide. *J. Surfactants Deterg.* **2018**, *21*, 723–731. [CrossRef]
38. Freese, S.; Diraoui, S.; Mateescu, A.; Frank, P.; Theodorakopoulos, C.; Jonas, U. Polyolefin-supported hydrogels for selective cleaning treatments of paintings. *Gels* **2020**, *6*, 1. [CrossRef] [PubMed]
39. Atta, D.Y.; Negash, B.M.; Yekeen, N.; Habte, A.D.; Abdul Malik, A.B. Influence of natural L-amino acids on the interfacial tension of an oil-water system and rock wettability alterations. *J. Petrol. Sci. Engin.* **2021**, *199*, 108241. [CrossRef]
40. Lara Orozco, R.A.; Abeykoon, R.A.; Wang, M.; Arguelles-Vivas, F.; Okuno, R.; Lake, L.W.; Ayirala, S.C.; AlSofi, A.M. Amino acid as a novel wettability modifier for enhanced waterflooding in carbonate reservoirs. *SPE Res. Eval. & Eng.* **2020**, *23*, 741–757. [CrossRef]
41. Bartman, M.; Balicki, S.; Wilk, K.A. Formulation of environmentally safe graffiti remover containing esterified plant oils and sugar surfactant. *Molecules* **2021**, *26*, 4706. [CrossRef] [PubMed]
42. Bartman, M.; Balicki, S.; Hołysz, L.; Wilk, K.A. Graffiti coating eco-remover developed for sensitive surfaces by using an optimized high-pressure homogenization process. *Colloid Surf. A* **2023**, *659*, 130792. [CrossRef]

43. Baglioni, M.; Sekine, F.H.; Ogura, T.; Chen, S.-H.; Baglioni, P. Nanostructured fluids for polymeric coatings removal: Surfactants affect the polymer glass transition temperature. *J. Colloid Interface Sci.* **2022**, *606*, 124–134. [CrossRef]
44. Baglioni, M.; Poggi, G.; Giorgi, R.; Rivella, P.; Ogura, T.; Baglioni, P. Selective removal of over-paintings from "Street Art" using an environmentally friendly nanostructured fluid loaded in highly retentive hydrogels. *J. Colloid Interface Sci.* **2021**, *595*, 187–201. [CrossRef]
45. Baglioni, M.; Poggi, G.; Benavides, Y.J.; Martínez Camacho, F.; Giorgi, R.; Baglioni, P. Nanostructured fluids for the removal of graffiti–A survey on 17 commercial spray-can paints. *J. Cult. Herit.* **2018**, *34*, 218–226. [CrossRef]
46. Nie, H.; Liu, X.-M.; Yang, Q.-X.; Luo, X.-D.; Zhao, Y.; Zhang, S.-Y. Effect of hydrophile–lipophile balance of the linker in Gal/GalNAc ligands on high-affinity binding of galactosylated liposomes by the asialoglycoprotein receptor. *Int. J. Pharm.* **2022**, *624*, 121967. [CrossRef]
47. Wilk, K.A.; Syper, L.; Burczyk, B.; Maliszewska, I.; Jon, M.; Domagalska, B.W. Preparation and Properties of New Lactose–Derived Surfactants. *J. Surf. Deterg.* **2001**, *4*, 155–161. [CrossRef]
48. Wilk, K.A.; Zielińska, K.; Jezierski, A. Structural aspects in saccharide-derived micelles studied by a spin probe technique. *Colloid Surf. A* **2009**, *343*, 64–69. [CrossRef]
49. Baglioni, M.; Alterini, M.; Chelazzi, D.; Giorgi, R.; Baglioni, P. Removing polymeric coatings with nanostructured fluids: Influence of substrate, nature of the film, and application methodology. *Front. Mater.* **2019**, *6*, 311. [CrossRef]
50. Manfredda, N.; Buscaglia, P.; Gallo, P.; Borla, M.; Aicardi, S.; Poggi, G.; Baglioni, P.; Nervo, M.; Scalarone, D.; Borghi, A.; et al. An ancient Egyptian multilayered polychrome wooden sculpture belonging to the museo Egizio of Torino: Characterization of painting materials and design of cleaning processes by means of highly retentive hydrogels. *Coatings* **2021**, *11*, 1335. [CrossRef]
51. Baglioni, M.; Guaragnone, T.; Mastrangelo, R.; Sekine, F.H.; Ogura, T.; Baglioni, P. Nonionic surfactants for the cleaning of works of art: Insights on acrylic polymer films dewetting and artificial soil removal. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 26704–26716. [CrossRef]
52. Baglioni, M.; Montis, C.; Brandi, F.; Guaragnone, T.; Meazzini, I.; Baglioni, P.; Berti, D. Dewetting acrylic polymer films with water/propylene carbonate/surfactant mixtures–implications for cultural heritage conservation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 23723–23732. [CrossRef]
53. Yue, M.; Huang, M.; Zhu, Z.; Huang, T.; Huang, M. Effect of ultrasound assisted emulsification in the production of Pickering emulsion formulated with chitosan self-assembled particles: Stability, macro, and micro rheological properties. *LWT* **2022**, *154*, 112595. [CrossRef]
54. Yukuyama, M.N.; Ghisleni, D.D.M.; Pinto, T.J.A.; Bou-Chacra, N.A. Nanoemulsion: Process selection and application in cosmetics—A review. *Int. J. Cosmet. Sci.* **2016**, *38*, 13–24. [CrossRef]
55. Kumari, N.; Singh, M.; Om, H.; Sachin, K.M.; Sharma, D. Study of surface and bulk physicochemical properties of biocompatible nanoemulsions at T = (293.15, 303.15 and 313.15 K). *J. Mol. Liq.* **2020**, *305*, 112744. [CrossRef]
56. Ananthapadmanabhan, K.P. Amino-acid surfactants in personal cleansing (Review). *Tenside Surfactants Deterg.* **2019**, *56*, 378–386. [CrossRef]
57. Piętka-Ottlik, M.; Lewińska, A.; Jaromin, A.; Krasowska, A.; Wilk, K.A. Antifungal organoselenium compound loaded nanoemulsions stabilized by bifunctional cationic surfactants. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* **2016**, *510*, 53–62. [CrossRef]
58. Fuentes, K.; Matamala, C.; Martínez, N.; Zúñiga, R.N.; Troncoso, E. Comparative Study of physicochemical properties of nanoemulsions fabricated with natural and synthetic surfactants. *Processes* **2021**, *9*, 2002. [CrossRef]
59. Fujii, M.; Inoue, M.; Fukami, T. Novel amino acid-based surfactant for silicone emulsification and its application in hair care products: A promising alternative to quaternary ammonium cationic surfactants. *Int. J. Cosmet. Sci.* **2017**, *39*, 556–563. [CrossRef] [PubMed]
60. Croll, S.G. Surface roughness profile and its effect on coating adhesion and corrosion protection: A review. *Prog. Org. Coat.* **2020**, *148*, 105847. [CrossRef]
61. Prakash, C.G.J.; Prasanth, R. Approaches to design a surface with tunable wettability: A review on surface properties. *J. Mater. Sci.* **2021**, *56*, 108–135. [CrossRef]
62. Kubiak, K.J.; Wilson, M.C.T.; Mathia, T.G.; Carval, P. Wettability versus roughness of engineering surfaces. *Wear* **2011**, *271*, 523–528. [CrossRef]
63. Rudawska, A.; Miturska-Barańska, I.; Doluk, E.; Olewnik-Kruszkowska, E. Assessment of surface treatment degree of steel sheets in the bonding process. *Materials* **2022**, *15*, 5158. [CrossRef]
64. Liu, M.; Wang, S.; Jiang, L. Nature-inspired superwettability systems. *Nat. Rev. Mater.* **2017**, *2*, 17036. [CrossRef]
65. Edachery, V.; Swamybabu, V.; Adarsh, D.; Kailas, S.V. Influence of surface roughness frequencies and roughness parameters on lubricant wettability transitions in micro-nano scale hierarchical surfaces. *Tribol. Int.* **2022**, *165*, 107316. [CrossRef]
66. Yuan, C.Q.; Yan, X.P.; Peng, Z. Prediction of surface features of wear components based on surface characteristics of wear Derbis. *Wear* **2007**, *263*, 1513–1517. [CrossRef]
67. Jurak, M.; Gołąbek, M.; Hołysz, L.; Chibowski, E. Properties of Langmuir and solid supported lipid films with sphingomyelin. *Adv. Colloid Interf. Sci.* **2014**, *222*, 385–397. [CrossRef] [PubMed]
68. Szymczyk, K.; Zdziennicka, A.; Jańczuk, B. Adsorption and wetting properties of cationic, anionic and nonoionic surfactants in the glass-aqueous solution of surfactant-air system. *Mater. Chem. Phys.* **2015**, *162*, 166–176. [CrossRef]

69. Terpiłowski, K.; Rymuszka, D. Surface properties of glass plates activated by air, oxygen, nitrogen and argon plasma. *Glass Phys. Chem.* **2016**, *42*, 53–541. [CrossRef]
70. Charola, A.E. Stone deterioration in historic buildings and monuments. In Proceedings of the 10th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, ICOMOS, Stockholm, Sweden, 27 June 27–2 July 2004; Kwiatkowski, D., Löfvendahl, R., Eds.; pp. 3–14.
71. Terpiłowski, K.; Rymuszka, D.; Hołysz, L.; Ilnicki, M. Surface properties of metal alloys used in aviation after plasma treatment. *Surf. Interface Anal.* **2017**, *49*, 647–653. [CrossRef]
72. Torrisi, L.; Scolaro, C. Treatment techniques on aluminum to modify the surface wetting properties. *Acta Phys. Pol. A* **2015**, *128*, 48–53. [CrossRef]
73. Rahimi, M.; Fojan, P.; Gurevich, L.; Afshari, A. Effects of aluminium surface morphology and chemical modification on wettability. *Appl. Surf. Sci.* **2014**, *296*, 124–132. [CrossRef]
74. Rahimi, M.; Afshari, A.; Thormann, E. Effect of aluminum substrate surface modification on wettability and freezing delay of water droplet at subzero temperatures. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 11147–11153. [CrossRef]
75. Çıra, S.C.; Daĝ, A.; Karakuş, A. Investigation of the effects of marble material properties on the surface quality. *Adv. Mater. Sci. Engin.* **2018**, *2018*, 6514785. [CrossRef]
76. Somlyai-Sipos, L.; Baymli, P. Wettability of metals by water. *Metals* **2022**, *12*, 1274. [CrossRef]
77. Chibowski, E.; Hołysz, L.; Szcześ, A. Wettability of powders. In *Adhesion in Pharmaceutical, Biomedical and Dental Fields*; Mittal, K., Etzler, F., Eds.; Scrivener Publishing LLC: New York, NY, USA, 2017; Chapter 2; pp. 23–49. [CrossRef]
78. Starov, V.M.; Velarde, M.G. Surface forces and wetting phenomena. *J. Phys. Condens. Matter* **2009**, *21*, 464121. [CrossRef]
79. Chibowski, E.; Jurak, M. Comparison of contact angle hysteresis of different probe liquids on the same solid surface. *Colloid Polym. Sci.* **2013**, *291*, 391–399. [CrossRef] [PubMed]
80. Radelczuk, H.; Hołysz, L.; Chibowski, E. Comparison of the Lifshitz-van der Waals/acid-base and contact hysteresis approaches for determination of solid surface free energy. *J. Adhes. Sci. Technol.* **2002**, *16*, 1547–1568. [CrossRef]
81. Chibowski, E.; Jurak, M.; Hołysz, L. Preparation, investigation techniques, and surface free energy of solid-supported phospholipid layers. In *The Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, 2nd ed.; Somasundaran, P., Ed.; Taylor & Francis Group: Boca Raton, FL, USA, 2011; pp. 1–22. ISBN 0-8493-9615-8.
82. Gołąbek (Mirosław), M.; Hołysz, L. Changes in wetting and energetic properties of glass caused by deposition of different lipid layers. *Appl. Surf. Sci.* **2010**, *256*, 5463–5469. [CrossRef]
83. Krainer, S.; Hirn, U. Contact angle measurement on porous substrates: Effect of liquid absorption and drop size. *Colloids Surf. A* **2021**, *619*, 126503. [CrossRef]
84. van Oss, C.J.; Good, R.J.; Busscher, H.J. Estimation of dipolar surface tension parameters of glycerol and formamide for use in contact angle measurements on polar solids. *J. Dispers. Sci. Technol.* **1990**, *11*, 75–81. [CrossRef]
85. van Oss, C.J.; Giese, R.F.; Wu, W. On the degree to which the contact angle is affected by the adsorption onto a solid surface of vapor molecules originating from the liquid drop. *J. Dispers. Sci. Technol.* **1998**, *19*, 1221–1236. [CrossRef]
86. Chibowski, E.; Carpio, R.; Ontiveros–Ortega, A. On the interpretation of contact angle hysteresis. *J. Adhes. Sci. Technol.* **2002**, *16*, 1283–1286. [CrossRef]
87. Kamińska, A.; Kaczmarek, H.; Kowalonek, J. The influence of side groups and polarity of polymers on the kind and effectiveness of their surface modification by air plasma action. *Eur. Polym. J.* **2002**, *38*, 1915–1919. [CrossRef]
88. Chai, J.; Lu, F.; Li, B.; Kwok, D.Y. Wettability interpretation of oxygen plasma modified poly(methyl methacrylate). *Langmuir* **2004**, *20*, 10919–10927. [CrossRef]
89. Chibowski, E.; Hołysz, L.; Terpiłowki, K.; Jurak, M. Investigation of super–hydrophobic effect of PMMA layers with different fillers deposited on glass support. *Colloids Surf. A* **2006**, *291*, 181–190. [CrossRef]
90. Basri, E.; Martha, R.; Damayanti, R.; Rahayu, I.; Darmawan, W.; Gerardin, P. Durability and wettability of varnishes on the modified and aged surfaces of short rotation teak wood. *Pigm. Resin. Technol.* **2022**. [CrossRef]
91. Yuningsih, I.; Rahayu, I.S.; Dumasari, L.; Darmawan, W. Wettability and adherence of acrylic paints on long and short rotation teaks. *Wood Mater. Sci. Eng.* **2020**, *15*, 229–236. [CrossRef]
92. Rossi, S.; Fedel, M.; Petrolli, S.; Deflorian, F. Behaviour of different removers on permanent anti-graffiti organic coatings. *J. Build. Eng.* **2016**, *5*, 104–113. [CrossRef]
93. Khwanmuang, P.; Naparswad, C.; Archakunakorn, S.; Waicharoen, C.; Chitichotpanya, C. Optimization of in situ synthesis of Ag/PU nanocomposites using response surface methodology for self-disinfecting coatings. *Prog. Org. Coat.* **2017**, *110*, 104–113. [CrossRef]
94. Balicki, S. Unit process optimization in the organic technology. *Przem. Chem.* **2021**, *100*, 490–497. [CrossRef]
95. Balicki, S.; Pawlaczyk-Graja, I.; Gancarz, R.; Capek, P.; Wilk, K.A. Optimization of Ultrasound Assisted Extraction of Functional Food Fiber from Canadian Horseweed (*Erigeron canadensis* L.). *ACS Omega* **2020**, *5*, 20854–20862. [CrossRef]

SUPPLEMENTARY MATERIAL

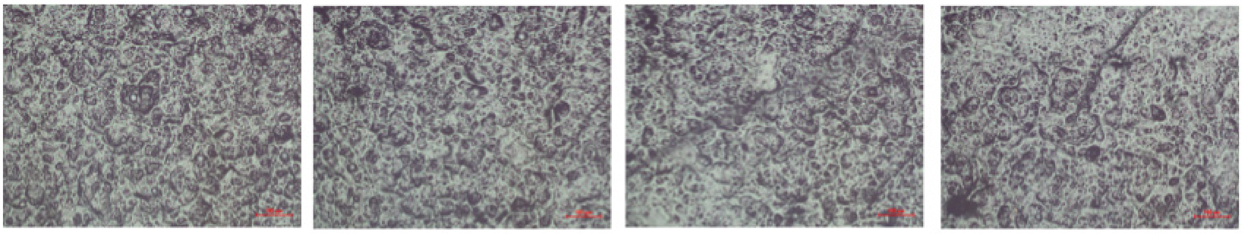
Article

Surface properties of graffiti coatings on sensitive surfaces concerning their removal with formulations based on the amino-acid type surfactants

Marcin Bartman [1]. Sebastian Balicki [1]. Lucyna Hołysz [2] and Kazimiera A. Wilk [1,*]

[1] Department of Engineering and Technology of Chemical Processes. Wrocław University of Science and Technology. Wybrzeże Wyspiańskiego 27. 50-370 Wrocław. Poland
[2] Institute of Chemical Sciences. Faculty of Chemistry. Maria Curie-Skłodowska University. Plac M. Curie-Skłodowska 3. 20-031 Lublin. Poland
* Correspondence: kazimiera.wilk@pwr.edu.pl; Tel. +48 71 320 2828

Table of Contents



Surface: Glass (G-B-P) | Surface: Aluminium (Al-B-P) | Surface: Stone (S-B-P) | Surface: Marble (M-B-P)

Figure S1. Image of the painted with black paint of sensitive surfaces with a enlargement of 100x

Table S1. Physicochemical characteristic of the product after atmospheric homogenization (P = 0.1 MPa. 700 RPM).

	SLG			SCCG			SCMT			SCG		
Pre-emulsion no.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Concentration (mol/dm^3)	0.05	0.075	0.1	0.05	0.075	0.1	0.05	0.075	0.1	0.05	0.075	0.1
0 days storage												
D_H (μm)	4.768	6.537	8.322	5.213	9.372	11.013	3.523	4.824	5.152	1.162	3.389	5.151
D_H S.D. ± (μm)	0.942	1.046	1.288	0.877	2.573	4.124	0.772	0.887	0.976	0.232	0.693	0.886
PDI	0.039	0.026	0.024	0.028	0.075	0.140	0.048	0.034	0.036	0.040	0.042	0.030
TSI (60 min storaged)	1.41	2.09	3.64	2.74	3.47	5.13	1.35	2.43	2.52	0.11	0.13	0.16
TSI 7 days storage	2.54	5.17	8.58	25.45	45.27	79.64	3.19	5.09	6.68	2.70	2.83	3.35
TSI 1 months storage	5.02	7.06	10.69	x	x	x	6.71	8.46	10.54	4.91	5.93	6.90
TSI 3 months storage	8.88	12.56	18.61	x	x	x	9.66	12.19	15.28	6.14	7.29	8.70

Table S2. Physicochemical characterization of the products after HPH at P = 100 MPa and after five cycles of homogenization.

	SLG			SCCG			SCMT			SCG		
NE no.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Concentration (mol/dm^3)	0.05	0.075	0.1	0.05	0.075	0.1	0.05	0.075	0.1	0.05	0.075	0.1
0 days storage												
D_H (nm)	2537	3580	4696	2710	4790	5763	1696	2401	2473	746	1984	2720
D_H S.D. ± (nm)	494	648	803	631	1312	2103	297	479	498	109	318	462
PDI	0.038	0.033	0.029	0.054	0.075	0.133	0.031	0.040	0.041	0.021	0.026	0.029
TSI (60 min storaged)	1.51	2.26	3.35	1.82	2.26	3.31	1.02	1.95	2.21	0.09	0.11	0.14
TSI 7 days storage	2.73	4.75	8.05	25.41	36.15	57.99	2.40	4.97	5.84	0.84	1.10	1.56
TSI 1 months storage	6.54	13.29	26.55	x	x	x	6.01	15.40	18.68	2.36	3.19	4.68
TSI 3 months storage	7.20	15.15	31.60	x	x	x	6.37	16.93	20.92	3.07	4.28	6.55

The existing relationship between response factors and independent variables is represented by the second-order polynomial function derived from the D-optimal design model:

$$Y_1, Y_2, Y_3, Y_4 \text{ or } Y_5 = \beta_0 + \beta_1 A + \beta_2 B + \beta_3 C + \beta_{1,2} AB + \beta_{1,3} AC + \beta_{2,3} BC + \beta_{1,1} A^2 + \beta_{2,2} B^2 + \beta_{3,3} C^2 \quad \textbf{(Eq. S1):}$$

where $Y_1 - Y_5$ are the dependent variables; A, B and C are independent variables; β_0 is an intercept term; β_1, β_2 and β_3 are the linear coefficients; $\beta_{1,2}$, $\beta_{1,3}$ and $\beta_{2,3}$ are the interaction coefficients; and $\beta_{1,1}$, $\beta_{2,2}$ and $\beta_{3,3}$ are the quadratic coefficients.

Table S3. The custom built (3–4)^3 factorial D-optimal design, with corresponding variables and their levels.

Independent variables	Level			
	-2	**– 1**	**0**	**+ 1**
(A) = concentration of amino acid based surfactant (mol/dm^3)	-	0.050	0.075	0.100
(B) = homogenization pressure (atm)	-	1	1000	1500
(C) = type of surfactant used	SLG	SCCG	SCMT	SCG
Dependent variables	**Goal**			
Y_1 = particle diameter (μm)	Minimalize			
Y_2 = PDI	Minimalize			
Y_3 = TSI (0 days)	Minimalize			
Y_4 = TSI (7 days)	Minimalize			
Y_5 = TSI (30 days)	Minimalize			

Table S4. A quadratic D-Optimal randomized design experimental matrix of three independent variables with their corresponding values and analyzed response factors Y_1 – Y_5: particle diameter, PDI, TSI after 0 days, TSI after 7 days, and TSI after 30 days respectively.

Run	A: Concentration of AAS [mol/dm^3]	B: Pressure [atm]	C: AAS type	Y_1: diameter [μm]	Y_2: PDI	Y_3: TSI (0 days)	Y_4: TSI (7 days)	Y_5: TSI (30 days)
1	0.05	100	SCCG	2.71	0.0542151	1.81525	25.4135	25.4135
2	0.1	0.1	SCG	5.151	0.0295859	0.16	3.35256	6.9033
3	0.075	150	SCG	0.478	0.0558858	0.090688	0.0997568	0.149635
4	0.1	150	SMCT	0.817	0.0346218	1.56	2.8392	3.80453
5	0.05	100	SCG	0.746	0.0213489	0.08558	0.842107	2.3579
6	0.1	0.1	SCCG	11.013	0.140225	5.13	79.637	79.637
7	0.05	150	SMCT	0.435	0.0487039	0.856417	1.17329	1.34929
8	0.075	0.1	SCG	5.151	0.0295859	0.16	3.35256	6.9033
9	0.1	150	SCCG	2.247	0.0956673	2.27014	31.7819	31.7819
10	0.075	100	SMCT	2.401	0.0398003	1.94752	4.96618	15.3952
11	0.075	100	SLG	3.58	0.032763	2.26	4.746	13.2888
12	0.075	100	SCCG	4.79	0.0750234	2.25916	36.1466	36.1466
13	0.075	150	SCG	0.478	0.0558858	0.090688	0.0997568	0.149635
14	0.05	150	SCCG	1.328	0.0500169	1.74	31.32	31.32
15	0.1	100	SLG	4.696	0.0292398	3.35235	8.04565	26.5507
16	0.1	100	SCG	2.72	0.02885	0.1352	1.55886	4.67657
17	0.1	150	SLG	1.424	0.0315661	2.4	5.04	8.4168
18	0.05	0.1	SLG	4.768	0.0390328	1.41	2.54	5.02
19	0.05	150	SLG	0.749	0.0364509	1.01	1.6665	2.11646
20	0.1	0.1	SLG	8.322	0.0239539	3.64386	8.5774	10.6937
21	0.05	0.1	SCCG	5.213	0.0283024	2.73571	25.4486	25.4486
22	0.1	0.1	SMCT	5.152	0.0358879	2.52335	6.68001	10.539
23	0.1	150	SCCG	2.247	0.0956673	2.27014	31.7819	31.7819
24	0.05	0.1	SCG	5.151	0.0295859	0.16	3.35256	6.9033
25	0.05	150	SLG	0.749	0.0364509	1.01	1.6665	2.11646
26	0.075	0.1	SMCT	4.824	0.033809	2.43	5.09155	8.46323
27	0.1	150	SMCT	0.817	0.0346218	1.56	2.8392	3.80453
28	0.05	0.1	SMCT	3.523	0.0480186	1.35	3.19415	6.71116
29	0.1	0.1	SCCG	11.013	0.140225	5.13	79.637	79.637
30	0.075	0.1	SLG	6.537	0.0256039	2.09	5.17	7.06
31	0.05	150	SCG	0.186	0.037461	0.0620756	0.0651794	0.0977691
32	0.05	150	SCG	0.186	0.037461	0.0620756	0.0651794	0.0977691

Text S1.

The main goal of the optimization was to obtain a w/o nanoemulsion with an average particle diameter on the nanoscale (less than 500 nm, then better) and as low a monodispersity as possible, while maintaining very high stability over time period of 30 days. The goal was achieved for two formulations, i.e., NE no. 10 and NE no. 11, which fulfilled the given requirements. Nonetheless, the best emulsion turned out to be NE no. 10 (the best solution: SCG AAS, concentration 0.1 mol/dm^3, fabricated under 1500 atm), which was later used in surface properties evaluation. In formulation optimization and other processes, it is common practice to make use of the answers produced by mathematical and statistical calculations using the design of experiments (DoE) and quality by design (QbD) approaches.

As is typical for RSM approaches, the ANOVA evaluation of the quadratic response surfaces predicted by a coordinate-exchange D-optimal plan for response variables Y_1 – Y_5 indicated that the quadratic model offered the best matching in every instance. [S1-S3]. The derived best-fit model had significant parameters, i.e., a negligible discrepancy between the experimental, adjusted, and forecasted R^2 coefficients, and a suitable number of degrees of freedom. All p-values for model fitting were less than 0.05, indicating that the terms and intercepts of the D-optimal model were significant for all dependent variables examined in this contribution. Table S5 summarizes the analysis of variance findings.

All three independent variables, i.e., concentration of AAS (A), homogenization pressure (B), and type of AAS (C), exhibited a two-factor interaction (2FI) and had the equivalent impact on the response Y_1 (particle diameter), both in individual and combined effects ((A), (B), (C), and (AB), (AC), and (BC)). Therefore, an appropriate combination of process parameters at desirable levels can ensure that the produced formulation will meet the criteria for an effective w/o nanoemulsion. From the point of view of response Y_2 (PDI), the main effect was observed also in terms of 2FI; however, in this case, concentration and type of AAS employed had the greatest influence on maintaining the lowest PDI values (both (A) and (B), as well as (AC). In the case of the response factors Y_3 and Y_4, the influence of independent variables (A) – (C) was exactly the same as for response Y_1. The exhibited a 2FI relationship with response factor, where all three process parameters had the same equivalent impact on the TSI values after 0 and 7 days, both individually and combined, i.e., (A), (B), and (C), as well as (AB), (AC), and (BC). Finally, for the response Y_5 (TSI after 30 days), only the linear influence of all three process parameters (A), (B), and (C) was observed, with equivalent impact (p-value: <0.0001).

Those results clearly demonstrate that the type of amino-acid based (AAS) surfactant and high homogenization pressure, in conjunction with the effect of the stabilizing agent concentration, ensure the formation of a stable w/o nanoemulsion that is exceptionally effective for the removal of graffiti coating. Therefore, appropriate selection of process parameters is crucial.

The polynomial regression equations that emerged from the ANOVA analysis after fitting the experimental values of the response factors with the D-optimal model were as follows:

Diameter (Y_1) = $+3.62 +0.9311A -2.57B +0.4048C[1] +1.50C[2] -0.9558C[3] -0.5726AB +0.2668AC[1] +0.6730AC[2] -0.4083AC[3] -0.0533BC[1] -0.7567BC[2] +0.6963BC[3]$ **(Eq. S2)**

PDI (Y_2) = $+0.0469 +0.0076A +0.0004B -0.0155C[1] +0.0340C[2] -0.0062C[3] -0.0039AB -0.0111AC[1] +0.0290AC[2] -0.0136AC[3] +0.0012BC[1] -0.0098BC[2] +0.0012BC[3]$ **(Eq. S3)**

TSI (0 days) (Y_3) = $+1.72 +0.5610A -0.4643B +0.4359C[1] +1.19C[2] +0.0123C[3] -0.2115AB +0.4481AC[1] +0.1991AC[2] -0.0952AC[3] +0.1743BC[1] -0.6030BC[2] +0.0537BC[3]$ **(Eq. S4)**

TSI (7 days) (Y_4) = $+12.88 +4.72A -4.61B -8.44C[1] +29.01C[2] -8.66C[3] -4.24AB -1.29AC[1] +8.94AC[2] -2.94AC[3] +3.31BC[1] -9.00BC[2] +3.72BC[3]$ **(Eq. S5)**

TSI (30 days) (Y_5) = $+16.02 +5.88A -5.04B -6.19C[1] +26.31C[2] -9.47C[3]$ **(Eq. S6)**

Table S5. ANOVA results for D-optimal randomized design quadratic model for dependent variables of graffiti remover w/o nanoemulsion formulation.

Source	Sum of sq.	Term df	F-value	p-value
dependent variable: diameter				
Model	258.96	12	52.08	< 0.0001
A- concentration	20.03	1	48.32	< 0.0001
B - pressure	164.74	1	397.54	< 0.0001
C – AAS type	31.91	3	25.67	< 0.0001
AB	5.95	1	14.35	0.0012
AC	5.66	3	4.55	0.0144
BC	6.42	3	5.17	0.0088
Lack of Fit	7.87	13		
S.D. = 0.6437, Mean = 3.43, R^2 = 0.9705, Adj. R^2 = 0.9519, Pred. R^2 = 0.8748				
dependent variable: PDI				
Model	0.0260	12	18.46	< 0.0001
A- concentration	0.0019	1	16.61	0.0006
B - pressure	3.311E-06	1	0.0282	0.8684
C – AAS type	0.0139	3	39.44	< 0.0001
AB	0.0003	1	2.33	0.1436
AC	0.0074	3	20.92	< 0.0001
BC	0.0009	3	2.59	0.0833
Lack of fit	0.0022	13		
S.D. = 0.0108, Mean = 0.0480, R^2 = 0.9210, Adj. R^2 = 0.8711, Pred. R^2 = 0.6761				
dependent variable: TSI (0 days)				
Model	57.54	12	65.73	< 0.0001
A - concentration	7.39	1	101.34	< 0.0001
B - pressure	5.31	1	72.75	< 0.0001
C - APGs	30.53	3	139.48	< 0.0001
AB	0.8110	1	11.12	0.0035
AC	3.04	3	13.88	< 0.0001
BC	3.16	3	14.46	< 0.0001
Lack of fit	1.39	13		
S.D. = 0.2701, Mean = 1.68 R^2 = 0.9765, Adj. R^2 = 0.9616, Pred. R^2 = 0.9127				
dependent variable: TSI (7 days)				
Model	12556.06	12	30.64	< 0.0001
A - concentration	559.76	1	16.39	0.0007
B - pressure	544.36	1	15.94	0.0008
C - APGs	8865.84	3	86.54	< 0.0001
AB	325.95	1	9.54	0.0060
AC	702.26	3	6.85	0.0026
BC	650.94	3	6.35	0.0036
Lack of fit	0.0000	6		
S.D. = 5.84 Mean = 13.07 R^2 = 0.9509, Adj. R^2 = 0.9198, Pred. R^2 = 0.7490				
dependent variable: TSI (30 days)				
Model	9606.87	5	17.55	< 0.0001
A - concentration	800.38	1	7.31	0.0119
B - pressure	639.40	1	5.84	0.0230
C - APGs	7430.44	3	22.63	< 0.0001
Lack of fit	0.0000	6		
S.D. = 10.46, Mean = 15.46, R^2 = 0.7714, Adj. R^2 = 0.7275, Pred. R^2 = 0.6455				

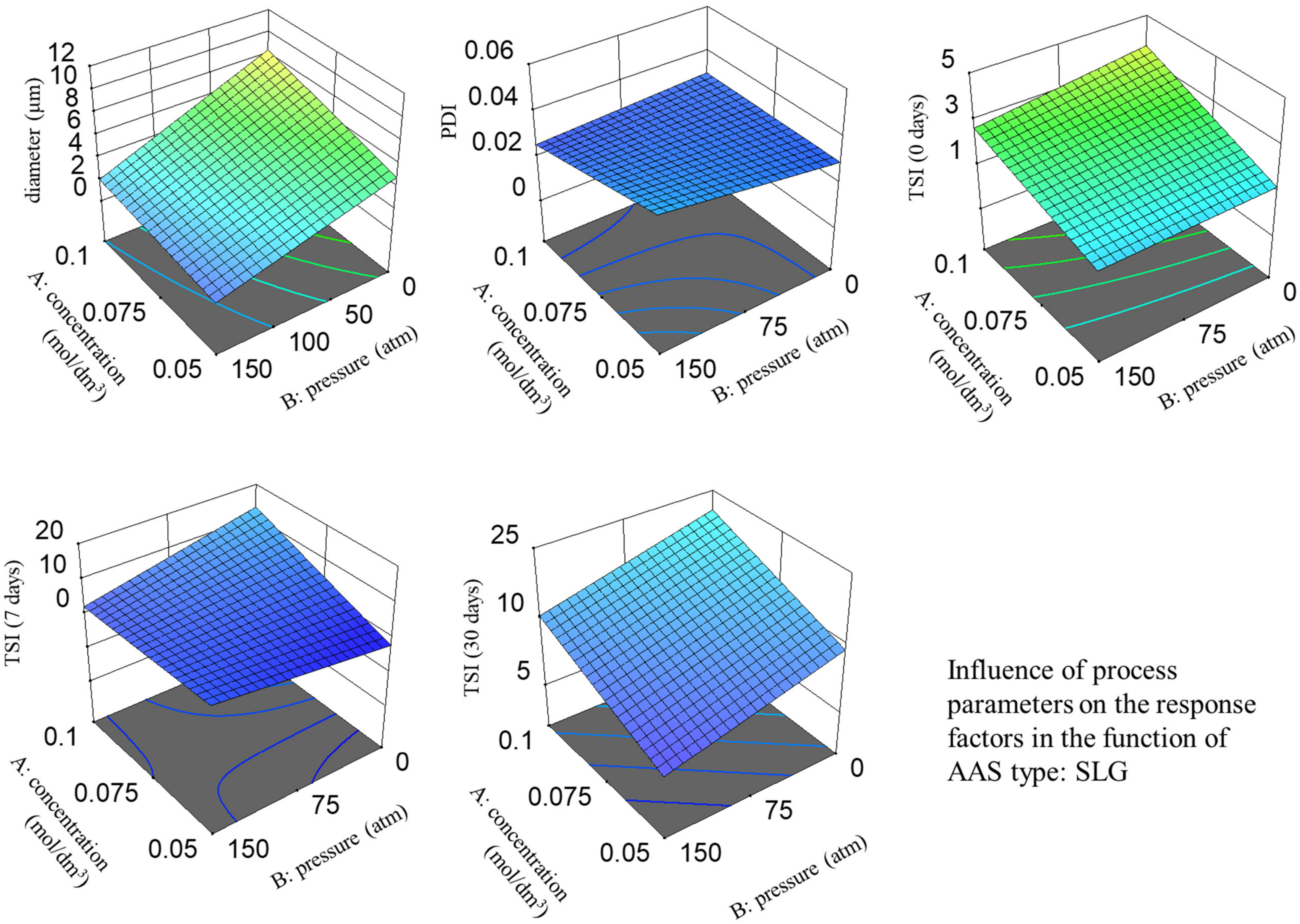


Figure S2. A graphical representation of the randomized quadratic *D*-optimal design response surfaces for the dependent variables Y_1 = diameter, Y_2 = PDI, Y_3 = TSI (0 days), Y_4 = TSI (7 days), and Y_5 (TSI 30 days) vs. independent variables (concentration of AAS (A), HPH pressure (B) as a function of AAS type used: SLG).

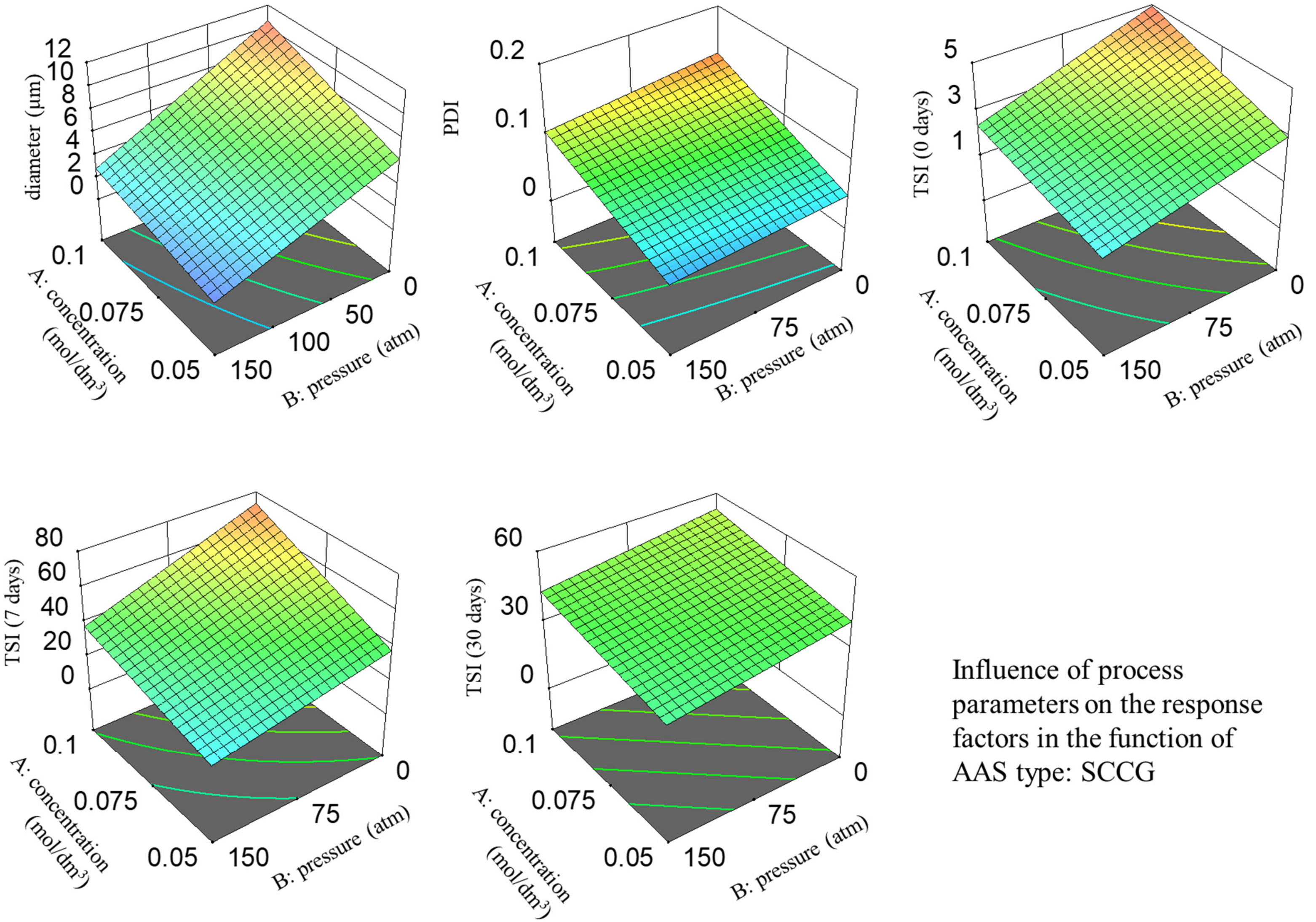


Figure S3. A graphical representation of the randomized quadratic *D*-optimal design response surfaces for the dependent variables Y_1 = diameter, Y_2 = PDI, Y_3 = TSI (0 days), Y_4 = TSI (7 days), and Y_5 (TSI 30 days) vs. independent variables (concentration of AAS (A), HPH pressure (B) as a function of AAS type used: SCCG).

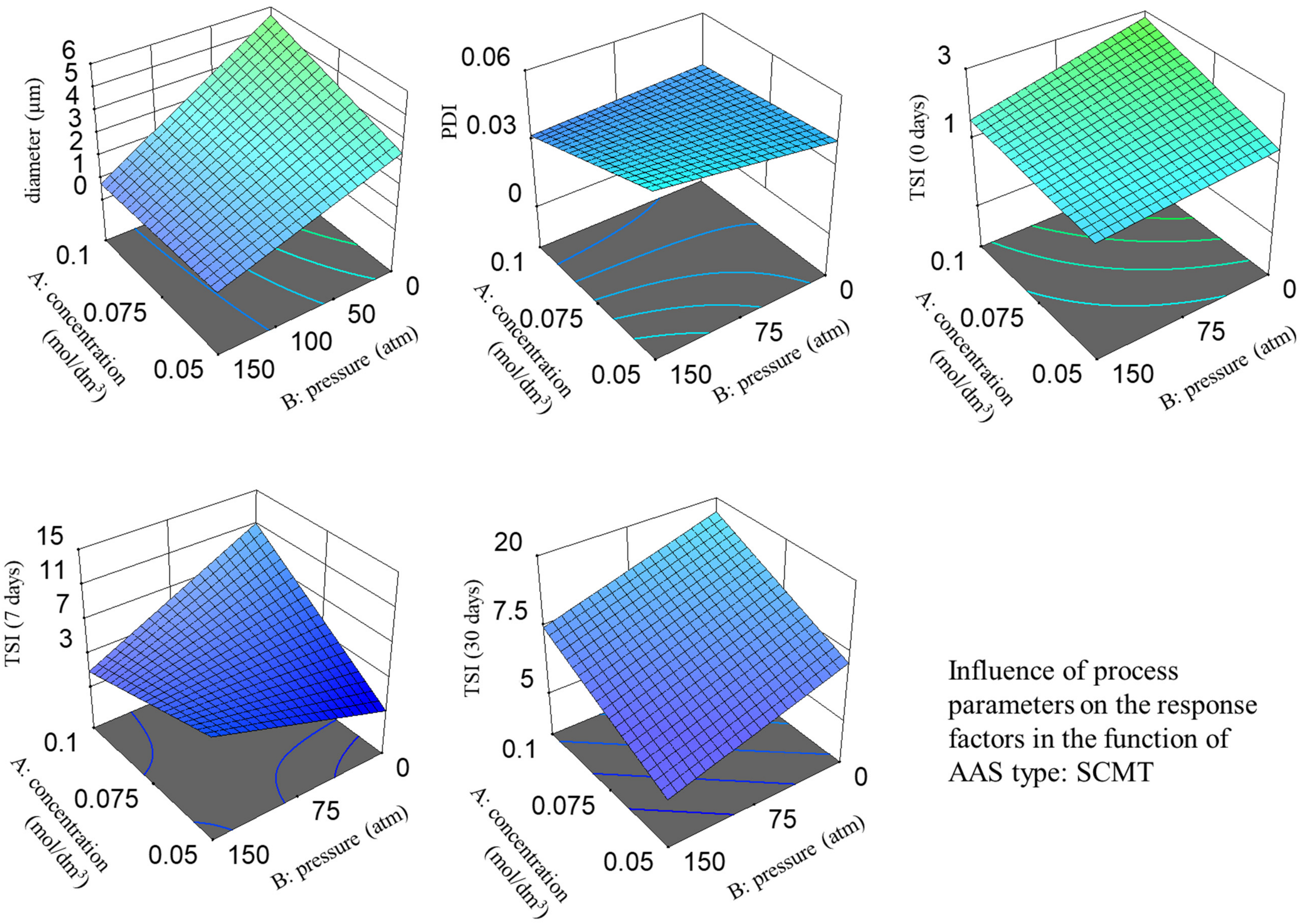


Figure S4. A graphical representation of the randomized quadratic *D*-optimal design response surfaces for the dependent variables Y_1 = diameter, Y_2 = PDI, Y_3 = TSI (0 days), Y_4 = TSI (7 days), and Y_5 (TSI 30 days) vs. independent variables (concentration of AAS (A), HPH pressure (B) as a function of AAS type used: SCMT).

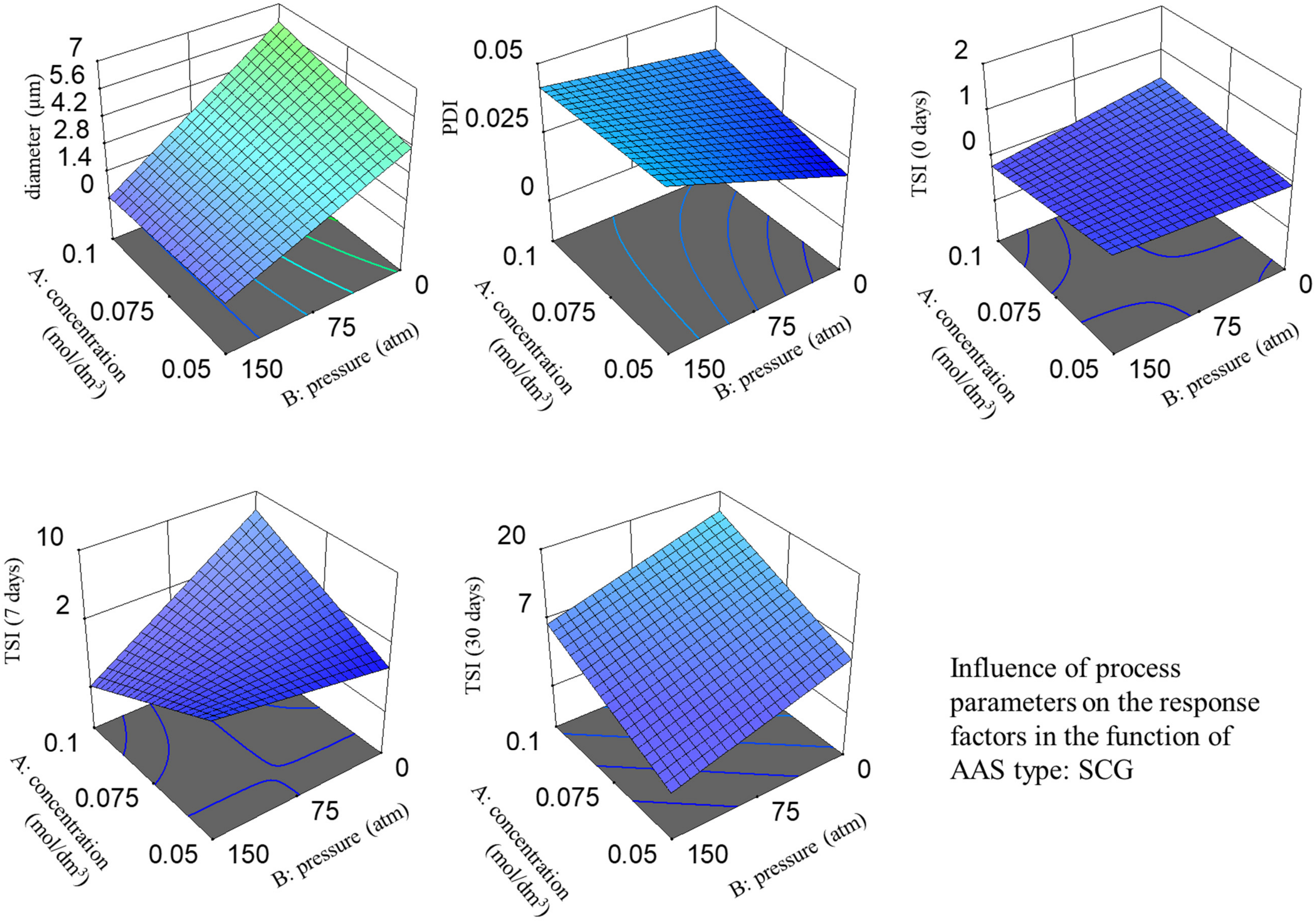


Figure S5. A graphical representation of the randomized quadratic *D*-optimal design response surfaces for the dependent variables Y_1 = diameter, Y_2 = PDI, Y_3 = TSI (0 days), Y_4 = TSI (7 days), and Y_5 (TSI 30 days) vs. independent variables (concentration of AAS (A), HPH pressure (B) as a function of AAS type used: SCG).

Bibliography

[S1] P. Khwanmuang, C. Naparswad, S. Archakunakorn, C. Waicharoen, C. Chitichotpanya, Optimization of in situ synthesis of Ag/PU nanocomposites using response surface methodology for self-disinfecting coatings, Prog. Org. Coat. 110 (2017) 104-113 https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2017.03.002

[S2] S. Balicki, Unit process optimization in the organic technology, Przem. Chem. 100 (2021) 490-497. https://doi.org/10.15199/62.2021.5.10

[S3] S. Balicki, I. Pawlaczyk-Graja, R. Gancarz, P. Capek, K.A Wilk, Optimization of Ultrasound Assisted Extraction of Functional Food Fiber from Canadian Horseweed (Erigeron canadensis L.), ACS Omega, 5(33) (2020) 20854-20862. https://doi.org/10.1021/acsomega.0c02181

Received: 3 March 2023 | Revised: 19 April 2023 | Accepted: 19 April 2023

DOI: 10.1002/jsde.12677

ORIGINAL ARTICLE

Benefits of using nonionic saccharide surfactant-based detergents for nanostructured fluids as stubborn graffiti paint remover

Marcin Bartman[1] | Sebastian Balicki[1] | Lucyna Hołysz[2] | Kazimiera A. Wilk[1]

[1]Department of Engineering and Technology of Chemical Processes, Faculty of Chemistry, Wrocław University of Science and Technology, Wrocław, Poland

[2]Institute of Chemical Science, Faculty of Chemistry, Maria Curie-Skłodowska University, Lublin, Poland

Correspondence
Kazimiera A. Wilk, Department of Engineering and Technology of Chemical Processes, Faculty of Chemistry, Wrocław University of Science and Technology, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, Poland.
Email: kazimiera.wilk@pwr.edu.pl

Funding information
Ministerstwo Edukacji i Nauki, Grant/Award Number: 8211104160/K24W03D05

Abstract

Examples of nanostructured fluids (NSFs) used as highly specialized “brush-on, wipe-off” detergents for the removal of graffiti coatings resistant to removal are water-in-oil nanoemulsions that have been stabilized with nonionic saccharide surfactants. Nanodetergents with safe, ecofriendly ingredients were produced using high-pressure homogenization (HPH). These ingredients included D-limonene or 3-methoxy-3-methyl-1-butanol, esterified vegetable oils, and alkyl polyglucosides (APG). Responsive surface methodology (RSM) optimization was used to identify the most efficient detergents for removing stubborn graffiti coatings. Two different types of black paint containing nitrocellulose or bitumen as components to strengthen the paint properties were used to create a stubborn graffiti coating on a marble surface. The effectiveness of the nanodetergents in removing the stubborn graffiti coatings was evaluated, and the results revealed a considerable variation in the pace at which the coatings could be removed by the nanodetergents, despite the fact that both paints strengthened with different additives showed similar surface properties. It was found that alkyl polyglucosides are highly efficient in stabilizing water-in-oil nanoemulsion systems, including diverse solvent types. These nanoemulsions can be used as specialized “brush-on, wipe-off” detergents for the precise removal of different graffiti coatings, which require a specified action period to prevent destroying the underlying original substrate.

KEYWORDS
graffiti remover, nanostructured detergent, saccharide-based surfactant, surface properties

INTRODUCTION

It is possible to discover graffiti in the majority of metropolitan settings around the globe. Therefore, graffiti removal is a common challenge faced by the owners and administrators of commercial and residential properties. On the other hand, they are usually unable to remove the graffiti in a way that does not damage the original surface. It should be emphasized that it is an extremely difficult task to clean painted and coated surfaces using so-called “brush-on, wipe-off” detergents (Baglioni et al., 2021; Bartman et al., 2023a; García-Florentino et al., 2020). This includes the cleaning of painted walls, ceramic tiles, stainless steel, aluminum, vinyl fences, signs, transparent acrylic, plastics, windows, and a wide variety of other surfaces. In addition, the removal of stubborn graffiti coatings can be a difficult process due to a number of factors, such as the substrates (chemical composition, texture, porosity, hardness, etc.), the aging process of the paint (and the substrate), and the amount of time that has passed between applications and removals (Bartman et al., 2023a, 2023b; Wilhelm et al., 2021).

Research groups are currently facing a significant obstacle in the form of the creation of a new generation of graffiti cleaning preparations that are both extremely effective and nontoxic in equal measure (Bartman et al., 2021; Gomes et al., 2017). As of right now, the most important thing to focus on is applying a sustainable approach to the eco-design of professional goods, with a particular emphasis on the principles of green chemistry. Therefore, the formulation selection criteria should take into account the following: the necessity of using biodegradable raw materials, which are produced from renewable resources and are not subject to accumulation in the environment, a high efficiency of cleaning the surface from graffiti while preserving all of its functional properties, and product safety (Bartman et al., 2021; Zhang et al., 2021). In addition, the formulation should be easy to manufacture and use. Due to the application of nanostructured fluids (NSFs), major advancements have been made in recent years in the process of removing undesirable paint coats from the urban surrounding or historical monuments (Baglioni et al., 2022; Gomes et al., 2017). The formulations of ecological surfactants based on saccharides highlight the unique spectrum of nanostructured fluids used as nanotechnological detergents for the eradication of graffiti (Baglioni et al., 2021; Bartman et al., 2021, 2023a; Chelazzi et al., 2020).

Nanostructured fluids (NSFs), such as water-in-oil nanoemulsions (NEs), are among the most effective nanodetergents for removing graffiti coatings, especially when using the "brush-on, wipe-off" approach (Bartman et al., 2023a, 2023b; Maravelaki, 2022). These cutting-edge formulations outperform the conventional organic solvent-based preparations when it comes to eradicating the stubborn graffiti coatings, especially on the delicate surfaces that cannot withstand mechanical cleaning and become destroyed (Bechikh et al., 2020; Sanmartín et al., 2014). The fundamental basis for the effectiveness of the "brush-on, wipe-off" nanodetergents in removing graffiti coating is that they have unique properties that allow them to spread and permeate the painted surface until they reach the original substrate (Bartman et al., 2023b). Hence, removing the coating is a straightforward cleaning operation. These formulations are also among the most innovative achievements in the field of colloid engineering.

The purpose of the study was to develop new environmentally friendly professional products for removing graffiti coatings by utilizing nanodetergents of the "brush-on, wipe-off" range. High-pressure homogenization (HPH) was used to produce water-in-oil nanoemulsions (Bartman et al., 2023a, 2023b) that included nontoxic and ecofriendly components such as esterified vegetable oils, alkyl polyglucosides (APG), and biosolvents such as D-limonene (LIM) and 3-methoxy-3-methyl-1-butanol (MMB). In order to determine the most efficient cleansers, an optimization method known as the design of experiments (DoE) was utilized. Afterward, these detergents were used in the process of removing graffiti coatings from delicate surfaces such as marble. In addition, the surface characteristics of a variety of strengthened black paints that are typically utilized as graffiti paints were investigated in this study.

In order to obtain further information on the makeup of these paints, attenuated total reflectance Fourier-transform infrared spectroscopy tests were also carried out. Additionally, several experimental studies on the surface topography, wettability, surface free energy, and the work of water adhesion to the paint surfaces were made. It is not easy to determine which detergents are going to be the most successful for removing a particular type of graffiti. There are a number of different components and variables at play, such as the chemical nature of the paint used for graffiti and how it ages, as well as the chemical nature, surface morphology, and porosity of the substrate from which the graffiti has to be removed. However, by making the use of nanostructured fluids and having an understanding of the characteristics of paint surfaces, one could create effective nanodetergents that would quickly remove undesired and tenacious pollutants from a variety of surfaces in a manner that can be fully controlled.

EXPERIMENTAL PROCEDURE

Materials

The solvent used to test new formulations, namely, 3-methoxy-3-methyl-1-butanol (MMB), was supplied by Kuraray CO (Tokyo, Japan), while D-limonene (LIM) was kindly provided by HSH Chemie GmbH (Hamburg, Germany). The nonionic surfactant alkyl polyglucosides (APG C_8–C_{10}) were kindly supplied by Nouryon (Amsterdam, Netherlands).

The Montana paint sprays were purchased from Montana Cans™ (European Aerosols GmbH/MONTANA-CANS, Heidelberg, Germany). The organic solvents, acids, and hydroxides were of analytical grade and were purchased from Avantor (Gliwice, Poland). Black graffiti paints were applied to marble plates from mosaic tiles purchased from a commercial supermarket.

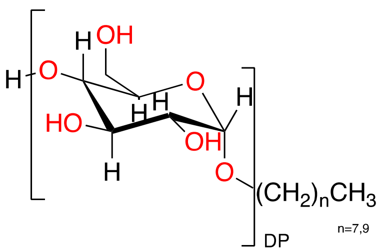
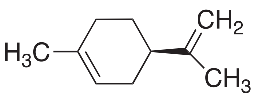
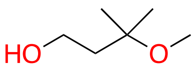
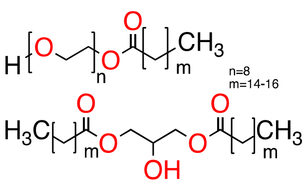
Preparation of biosolvents

The used cooking oil PEG-8 ester (UCO-Oil-PEG 8) and the rapeseed oil PEG-8 ester (RO-Oil-PEG 8) solvents were synthesized by our research group (Bartman et al., 2021). Fatty acid carbon chains can range in length from C_{12} to C_{20} in typical vegetable oils. The rapeseed oil that we were using for the synthesis process included over 90% by weight of C_{18} carbon chains, whereas the used cooking oil contained up to 80% by weight of C_{18} carbon chains and up to 20% by weight of C_{16} carbon chains, which is usual for these oils (Cardenas et al., 2021). The method that we described in our previous work (Bartman et al., 2021) for the synthesis of biosolvents based on vegetable oils is assumed to be a waste-free method that provides a product in the form of a mixture of esters of various types and compounds that are not subject to esterification or transesterification as a result of the use of catalysts that are based on organometallic compounds that are based on tin and titanium. Our technique of synthesis is an alternate approach to the processing of vegetable oils, which are treated primarily in industry using the ethoxylation process in order to make non-ionic surfactants.

Preparation of removers

The detergent was produced using the saccharide surfactant of preference (APG structure, Table 1) in three different concentrations (0.05, 0.075, and 0.1 mol/dm^3) throughout the manufacturing process. The continuous phase was made up of biosolvents (structure shown in Table 1), namely, D-limonene or 3-methoxy-3-methyl-1-butanol (40%), and cooking oil PEG-8 ester or rapeseed oil PEG-8 ester (38.5%). This phase included 78.5% of biosolvents overall. In the dispersed phase, water made up about 14% of the total volume, and the APG surfactant was utilized. There are many various methods reported in the literature for the fabrication of nanoemulsions, including high-shear homogenization and ultrasound, solvent emulsification/evaporation, hot/cold high-pressure homogenization (HPH), and the microemulsion approach. However, HPH technology is the most suitable and reliable, and, contrary to the above-mentioned approaches, in most cases scaling up reveals no problem. Other advantages of HPH comprise the unnecessity of organic solvents usage and the small particles production of a low polydispersity index (Estanqueiro et al., 2015; Severino et al., 2012). Therefore, in accordance with our previous work (Bartman et al., 2023a, 2023b), a two-stage homogenization process was used to generate w/o nanoemulsion particles with a size between 200 and 500 nm: first, mechanical homogenization under normal pressure was used, resulting in emulsion particles that are not thermokinetically stable, and then high-pressure homogenization (HPH) was used to obtain a very high

TABLE 1 Structures and abbreviations for the nonionic surfactants and biosolvents

APGs						
No.	**Structure**	**R**	**DP**[a]	**HLB$_m$**[b]	**γ_{LV}**[c]**(mN/m)**	**Abb.**
1		C_8H_{17}; $C_{10}H_{21}$	1.4	9.3	29.5	APG C_8–C_{10}
Biosolvents						
No.	Structure	Molecular formula	M_w (M)	HLB$_m$[b]	γ_{LV}[c](mN/m)	Abb.
1		$C_{10}H_{16}$	136.2	2.32	32.3	LIM
2		$C_6H_{14}O_2$	118.2	6.39	31.2	MMB
3[d,e,f]		$C_{32}H_{64}O_{10}$ $C_{34}H_{68}O_{10}$ $C_{35}H_{68}O_5$ $C_{39}H_{76}O_5$	608.8 ÷ 636.9 568.0 ÷ 625.0	3.5 0.9	32.6 32.8	UCO-Oil-PEG 8 RO-Oil-PEG 8

[a]Degree of polymerization.
[b]Calculated according to the universal McGowan scale (Nie et al., 2022).
[c]Measured using pendant drop methods.
[d]Exemplary dominant components of the biosolvent mixture.
[e]n—The average number of EO units in the molecule.
[f]m—The average number of CH_2 units in the alkyl chain of the carboxylic acid.

TABLE 2 Physicochemical characterization of the products after HPH at $P = 150$ MPa and after five cycles of homogenization

Biosolvent system	UCO-MMB			UCO-LIM			RO-MMB			RO-LIM		
NE no.	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**	**11**	**12**
Conc. APG C_8–C_{10} (mol/dm^3)	**0.05**	**0.075**	**0.1**	**0.05**	**0.075**	**0.1**	**0.05**	**0.075**	**0.1**	**0.05**	**0.075**	**0.1**
0 days storage												
DH (nm)	609	**416**	**335**	505	**312**	**233**	671	632	**497**	636	**427**	**346**
DH SD ± (nm)	99	65	52	76	47	34	111	104	79	97	65	50
PDI	0.026	0.024	0.024	0.023	0.022	0.022	0.027	0.027	0.025	0.023	0.023	0.021
TSI	2.41	2.32	2.25	2.09	1.25	1.16	2.58	2.44	2.23	2.24	2.07	1.92
7 days storage												
DH (nm)	663	**450**	**362**	565	**343**	**249**	745	703	552	655	**444**	**364**
DH SD ± (nm)	100	71	57	77	47	38	118	115	91	101	67	53
PDI	0.023	0.025	0.025	0.018	0.019	0.023	0.025	0.027	0.027	0.024	0.023	0.021
TSI	3.23	2.90	2.70	2.61	1.55	1.42	4.02	3.59	3.19	3.02	2.57	2.34
1 month storage												
DH (nm)	690	**472**	**380**	588	**360**	**259**	768	745	585	688	**462**	**374**
DH SD ± (nm)	101	73	59	80	49	40	120	123	97	105	70	56
PDI	0.021	0.024	0.024	0.018	0.018	0.024	0.025	0.027	0.028	0.023	0.023	0.022
TSI	3.84	3.42	3.19	2.98	1.77	1.58	5.07	4.48	3.92	3.69	3.11	2.811
3 months storage												
DH (nm)	717	**496**	**399**	605	**372**	**270**	806	790	620	708	**477**	**390**
DH SD ± (nm)	102	76	62	80	50	42	123	132	104	109	073	058
PDI	0.020	0.023	0.024	0.018	0.018	0.024	0.023	0.028	0.028	0.024	0.023	0.022
TSI	4.30	3.80	3.536	3.306	1.961	1.76	5.781	5.111	4.471	4.169	3.510	3.176

Bold values represent the products obtained at the nanoscale.

thermokinetic stability of the nanoemulsion with specific particle sizes. In the first stage, 12 sets of emulsions were prepared in 250 cm^3 (see Table S1) at a temperature of 25°C using a rotor-stator stirrer (IKA Works GmbH & Co. KG, Staufen, Germany) equipped with a four-blade propeller. The process was conducted at 700 rpm for 5 min. The aforementioned emulsions were homogenized using the laboratory-scale, air-operated LV1 high-pressure homogenizer (Microfluidics, Newton, Massachusetts, USA), which applied a pressure of 100 MPa (see Table S1) or 150 MPa (see Table 2), depending on the experiment. Each of the produced emulsions was passed five times through the head of the LV1 microfluidizer (inlet, high shear rate, and outlet of the fluid) to obtain nanoemulsions.

Experiments of formula primary selection of nanodetergent

Surface tension measurements

Using the pendant drop shape analysis and the Young–Laplace equation, a measurement of the surface tension of NSF was performed using the Theta Lite optical tensiometer at a temperature of 20 ± 1°C.

Dynamic light scattering

Dynamic light scattering (DLS) on the Malvern Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments, UK) was used to assess the size of the droplets. In order to get a single result that is representative of the whole, five separate measurements were made at the temperature of 20 ± 5°C.

Turbidimetric measurements

A cylindrical glass vial with a volume of 20 cm^3 was used to carry out the stability test on the manufactured nanodetergents. The samples were scanned while they were at room temperature. The Turbiscan LabExpert (Formulaction, Smart Scientific Analysis, Toulouse, France), which is outfitted with two synchronous optical sensors (transmission and backscattering detectors), was used to observe changes in the turbidity in order to determine the stability of the nanodetergent, which was expressed by the so-called Turbiscan Stability Index (TSI). The calculations for the Turbiscan stability index (TSI) were made with the assistance of Turbiscan Easy Soft (Formulaction, Smart Scientific Analysis, Toulouse, France). After 7 days, 1 month, and 3 months of storage at 25°C, the identical samples were analyzed for all three time periods.

RSM optimization

Response surface methodology (RSM) was used to find the best configurations for the high-pressure homogenization production process of w/o nanoemulsion-based graffiti removers. Through the response surface exploration, the randomized nonlinear D-optimal model in the coordinate exchange mode was studied using the Design Expert program (ver. 13.0.12.0, State-Ease USA; Bartman et al., 2023a, 2023b). The (3–4) 3 fractional factorial D-optimal design (as indicated in ESI Table S2) was used to determine the optimum range for the process variables. The following sets of values were selected for the independent variables in this analysis: the concentration of APG C_8–C_{10} surfactant (A) at three levels ([−1] 0.050 mol/dm^3; [0] 0.075 mol/dm^3; [+1] 0.100 mol/dm^3), the homogenization pressure (B) at three levels ([−1] 1 atm; (0) 1000 atm; [+1] 1500 atm), and the type of biosolvent mixture used in the w/o nanoemulsions at four levels ([−2] UCO-MMB; [−1] UCO-LIM; [0] RO-MMB; [+1] RO-LIM). The 30-run D-optimal experimental matrix used in this study was generated from 12 potential trials (see Table 2). The RSM analysis was performed to establish a relationship between the input and dependent variables of the homogenization process. The particle diameter, polydispersity index (PDI), and emulsion stability (TSI after 0, 7, and 30 days) were employed as the response factors Y1, Y2, Y3, Y4, and Y5, respectively. The D-optimal design yielded a second-order polynomial formula (see Equation S1; Bartman et al., 2023a) that described the preexisting correlation between the independent and dependent variables. Using the *p*-values, *F*-values, and R^2 coefficients of determination from the ANOVA evaluation, it was possible to assess the quality of the fit between the expected and actual experimental data and to determine the best optimization model to be used. The optimum range of parameters for manufacturing the APG-based w/o nanoemulsions was established using the 3D response surfaces modeled from the Y1–Y5 polynomial formulae (see Equations S2–S6).

Surface properties

Contact angle measurements

The advancing (θ_a) and receding (θ_r) contact angles of water were measured using the GBX contact angle meter from France. This instrument was equipped with a digital camera and a chamber that allowed for the temperature and relative humidity to be adjusted. Applying the WinDrop program, the contact angles were determined from the geometry of the deposited drops. The advancing contact angle of water (Milli-Q) was measured after gently settling a 6 μL droplet on the plate surface with the help of an automatic deposition system. Then, after sucking 2 μL from the droplet into the syringe, the receding contact angle was measured. The measurements of contact angles were taken at 20 ± 1°C and 50% humidity.

Surface free energy determination

On the basis of the measured advancing and receding contact angles of water and its surface tension (γ_{LV}) at 20°C, the total surface free energies of the studied paint layers deposited on the marble plates were calculated using the contact angle hysteresis (CAH) model proposed by Chibowski (Chibowski, 2003; Chibowski, 2007).

Optical microscopy analysis

At the magnifications of ×40 and ×100, the surface and microstructure of the paint surfaces were analyzed with the use of an Eclipse E600POL polarizing optical microscope that was manufactured by Nikon in Tokyo, Japan.

ATR-FTIR analysis

The spectra of the paint layer surface and surface-cleaned samples were analyzed by Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR) performed using an IR Spirit spectrophotometer (manufactured by the Shimadzu Corporation in Tokyo, Japan) equipped with an attenuated total reflectance (ATR) sampling accessory that contained a diamond crystal. The spectra were captured with a resolution of 2 cm^{-1} and 64 scans when the circumstances were ambient. The recording range was from 4000 to 400 cm^{-1}. LabSolutions IR software (Shimadzu Corporation, Tokyo, Japan) was used to conduct an analysis of the spectra of absorption in the range 3800–700 cm^{-1}. This was accomplished first by subtracting the baseline and then by smoothing the data by decreasing the noise caused water and carbon dioxide.

Efficiency of removers

Graffiti paint removal

On the marble samples, which were all cleaned before the experiments and painted with one of several types of black paint (the drying period for the paint was 72 h), a few milliliters of nanodetergent (3–5 cm^3) was spread out, and the interactions with the painted layers were allowed to take place for at least 10 min. After that, the nanodetergent and the swelled paint were removed from the substrates using dry cotton swabs, and the surface was rinsed in the deionized water.

RESULTS AND DISCUSSION

Primary selection of nanodetergent

The previous studies showed that not every saccharide-type nonionic surfactant is suitable for producing nanodetergents of w/o nanoemulsion type for graffiti removal (Bartman et al., 2023a). Furthermore, compared to the formulations with the amino acid-based anionic surfactants (AAS; Bartman et al., 2023b), these nanodetergents were slightly less effective at spreading on the surface of black acrylic paints than the nanodetergents containing alkyl polyglucosides. In order to evaluate the efficacy of nanodetergents containing C_8–C_{10} alkyl polyglucosides when combined with other biosolvents, D-limonene (LIM) and 3-methoxy-3-methyl-1-butanol (MMB), both of which are known to be environmentally friendly, were chosen as the test compounds. In our previous studies, we developed several kinds of "brush on, wipe off" nanodetergents that were based on ethyl lactate (Bartman et al., 2023a, 2023b), which is one of the most widely used and accessible biosolvents that are now on the market (Pereira et al., 2021). Other chemical compounds, such as gamma-valerolactone, which was reported by Kerkel et al. (2021) or dihydrolevoglucosenone, which was described by Milescu et al. (2023) are known in the literature. Both of these compounds have the potential to be categorized as biosolvents. The limited availability of these compounds on the market, however, may prove to be a substantial barrier to the commercialization of nanodetergents derived from this category of removers in the future.

A high-pressure homogenization technique was used to manufacture all of the water-in-oil nanoemulsions stabilized by APG C_8–C_{10}; the pressure used during the preparation was 150 MPa. As predicted, the obtained nanodetergents constituted clear, yellowish, and homogeneous fluids. These preparations were subjected to the long-term thermokinetic stability tests at room temperature (20 ± 5°C), which lasted for at least 90 days. Droplet size (D_H), polydispersity index (PDI), and physical stability as defined by the Turbiscan stability index (TSI) were investigated in order to observe changes in the colloidal system of nanodetergents. The aim of these tests was to determine how stable these preparations would be over time. As a result of high-pressure $P = 150$ MPa, nanoemulsion structures were prepared for NE nos. 2, 3, 5, and 6, and NE nos. 9, 11, and 12 at the concentrations of sugar surfactant (APG C_8–C_{10}) of 0.075 or 0.01 mol/dm^3, respectively. The produced colloidal structures of the nanoemulsion containing D-limonene were characterized by an average droplet size in the range of 233–427 nm while maintaining a comparable range of PDI <0.1 (PDI = 0.021–0.023). In comparison, the nanodetergents containing 3-methoxy-3-methyl-1-butanol contained droplets of the sizes in the range of 335–497 nm with PDI <0.1 (PDI = 0.024–0.025; see Table 2). In addition, the results of the thermokinetic stability tests revealed that the narrow distribution of monodisperse water droplets formed in the oil phase was extremely stable over the extended periods of storage. This is an important characteristic of nanodetergents that are designed for the use in the professional settings. Thus, the TSI parameter (TSI (0 days) = 1.16–2.32 and TSI (90 days) = 1.76–3.80) and the mean droplets size (D_H (0 days) = 233–497 nm and D_H (90 days) = 270–496 nm) exhibited a relatively small change over the course of the last 90 days (see Table 2). Surprisingly, regardless of the chemical nature of the type of used solvent specifically cyclic (LIM) or aliphatic (MMB), nanoemulsions were created that were characterized by a very time-stable colloidal system with comparable characteristics. In these nanoemulsions, conventional aggregation processes such as coalescence, sedimentation, or flocculation of droplets were not observed (Kumari et al., 2020).

At this point, it should be emphasized that the addition of a surfactant type of APG in nanodetergents used as graffiti removers is extremely significant (Carnero Ruiz, 2008; Stubbs et al., 2022). By energetically lowering the polymer (paint)/biosolvent interfacial tension, as well as polymer (paint)/solid system, it supports the optimum distribution of the detergent on the surface of the paint layer, while also encouraging optimal penetration into its depth (Laska et al., 2006; Wilk et al., 2009). Our experiments showed that the chosen C_8–C_{10} alkyl polyglucosides as a stabilizing ingredient for the "brush-on, wipe-off" nanodetergents were extremely versatile and effective. Thus, they can be used in professional detergents for removing graffiti.

Using the quadratic D-optimal design model, the circumstances in which the HPH method for the production of APG C_8–C_{10} based NSFs yields the best results were investigated. The existing association between the input factors [APG concentration (A), HPH pressure (B), and type of biosolvents mixture (C)] and the response variables, that is, Y_1 (particle size), Y_2 (PDI), Y_3 (TSI after 0 days), Y_4 (TSI after 7 days), and Y_5 (TSI after 30 days), was assessed. Table S3 displays the D-optimal design randomized experimental matrix for 30 runs, complete with the numerical values of the input and output variables. The 3D response surface plots (Figures S1 and S2) reveal the potential interactions between the process and response variables according to the multiple regression model (D-optimal). The primary objective of the optimization procedure was to identify the conditions that must be satisfied in order to produce the APG C_8–C_{10}-based NSF system that possesses excellent kinetic stability (the smallest possible TSI values), sustained monodispersity (minimal PDI values), an average droplet size of 500 nm or less, and a level of effectiveness that is maintained when it comes to removing graffiti coatings from sensitive substrates. The D-optimal design assessment results allowed for the description of the best manufacturing settings. The ANOVA metrics, followed by the multiple regression analysis (see Appendix S1 and Table S4), showed that the most efficient parameters for the production of APG C_8–C_{10} NSFs are located on the 3D response surfaces (Figures S1 and S2) within the combination of the highest concentration of APG (A), the highest homogenization pressure (B), and the UCO-LIM and UCO-MMB solvent systems (C). The described surfaces represent the interplay between the dependent variables Y_1 through Y_5 and the independent variables A and B (as a function of factor C). In general, the solvent systems based on the used-cooking oil (both UCO-LIM and UCO-MMB) combined with the highest concentration of APG C_8–C_{10} in the NSF system evidently enhanced the physiochemical character of the obtained w/o nanoemulsions, that is, they demonstrated the smallest droplet size (233–335 nm), very high monodispersity (PDI of 0.025 and less), and noticeably large kinetic stability (TSI from 1.16 to 3.54, within up to 90 days). Nevertheless, the homogenization pressure also had a significant beneficial impact on the quality of the created NSFs; within the highest-pressure values, largely stable w/o nanoemulsions could be made.

To sum up, the D-optimal design optimization revealed that the RO-LIM and RO-MMB solvent system-based NSF formulations, as well as those based on the reduced APG content should not be explored further. In addition, the formulations were successful when the greatest pressure of HPH and the highest concentration of APG C_8–C_{10} were combined. To conclude, formulations NE nos. 6 and 3 were proposed by the D-optimal model, which refers to the preparation conditions of NSF graffiti removers based on the solvent systems UCO-LIM and UCO-MMB combined with 0.1 mol/dm^3 APG concentration and 1500 atm (HPH) pressure. As a consequence, the formulations in question were investigated further, as detailed in the subsequent sections. To emphasize the selection of NE nos. 6 and 3, only those exhibited the lowest possible diameter in the nanoscale as well as the greatest stability over time, which were the main goals of the optimization, as stated in Table S2 (score of importance: 5 out of 5).

Table 3 presents the information on NEs 6 and 3, including their estimated and observed values for response variables and the desirability function measure (Bartman et al., 2023a, 2023b).

Characterization and removal of stubborn graffiti paints

In the case of graffiti coatings that are difficult to be removed, the effectiveness of the agents cleaning the undesired coatings can be greatly increased by carefully selecting biosolvents, including surfactants, which is not possible when using commercial solvents such as nitro solvent or petroleum ether (Bartman et al., 2021). There are several varieties of graffiti paints, each suitable for a certain purpose or activity. Each type of paint has its own individual characteristics and attributes. Currently, in often rather complicated spray paint formulas, in addition to the binders and dyes, solvents, fillers, emulsifiers, antioxidants, and plasticizers, light stabilizers, biocides, and other similar substances are frequently used (Wills et al., 2022). The precise makeup of these paints is frequently unclear since their preparation follows proprietary formulas, which prevents the disclosure of such information by the producer. Several research teams have attempted to evaluate the paint compositions using different methods, such as ATR FT-IR or Raman spectroscopy (Baglioni et al., 2018; Germinario et al., 2016; Marazioti et al., 2023), but had some problems evaluating the recorded spectra due to the complicated paint compositions. In this paper, spray paints from the alkyd group were evaluated, comprising the following components according to the producer: (1) modified alkyd resin with nitrocellulose, and (2) modified alkyd resin with bitumen. Adding nitrocellulose to the paint composition improves the paint layer gloss, adhesion, and hardness, while adding bitumen improves the paint hardness and adhesiveness to the substrate and creates a matte hue (Germinario et al., 2016).

Figure 1a shows the ATR-FTIR spectrum of black spray paints based on the nitrocellulose-modified alkyd resin, and Figure 1b illustrates the spectrum of bitumen-modified alkyd resin. Both spectra can be found in the figures.

The most characteristic signals derived from the paints present on the studied surfaces can be found in Figure 2. Regarding the black paint containing nitrocellulose (Figure 2a), a series of characteristic bands could be observed (marked in Figure 2a). An intensive double signal with a small shoulder in the range of

TABLE 3 The most suitable detergents formulations proposed by the D-optimal model optimization based on the desirability function and the correlation of the observed and predicted values

No.	NE no.	Type of solvent system	Diameter (nm) P[a]	Diameter (nm) A[b]	PDI P	PDI A	TSI (0 days) P	TSI (0 days) A	TSI (7 days) P	TSI (7 days) A	TSI (30 days) P	TSI (30 days) A	Desirability
1	6[c]	UCO-LIM	314	**233**	0.021	**0.022**	1.25	**1.16**	1.59	**1.42**	0.87	**1.58**	0.992
2	3[c]	UCO-MMB	389	**335**	0.026	**0.024**	2.13	**2.25**	2.45	**2.70**	2.29	**3.19**	0.842

[a]Values predicted by the D-optimal model.
[b]Actual experimental values are indicated in bold.
[c]As presented in Table 2, obtained at the 0.1 mol/dm^3 APG C_8–C_{10} concentration under the HPH pressure of 150 MPa.

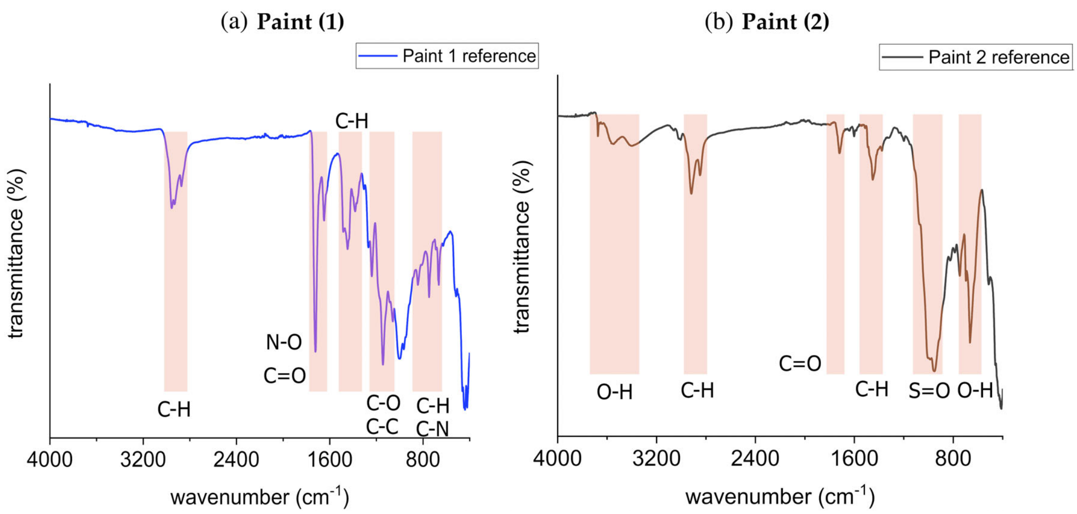


FIGURE 1 Attenuated total reflectance-Fourier-transform infrared spectroscopy spectra of the black spray paint samples: nitrocellulose-modified alkyd resin (a) and bitumen-modified alkyd resin (b)

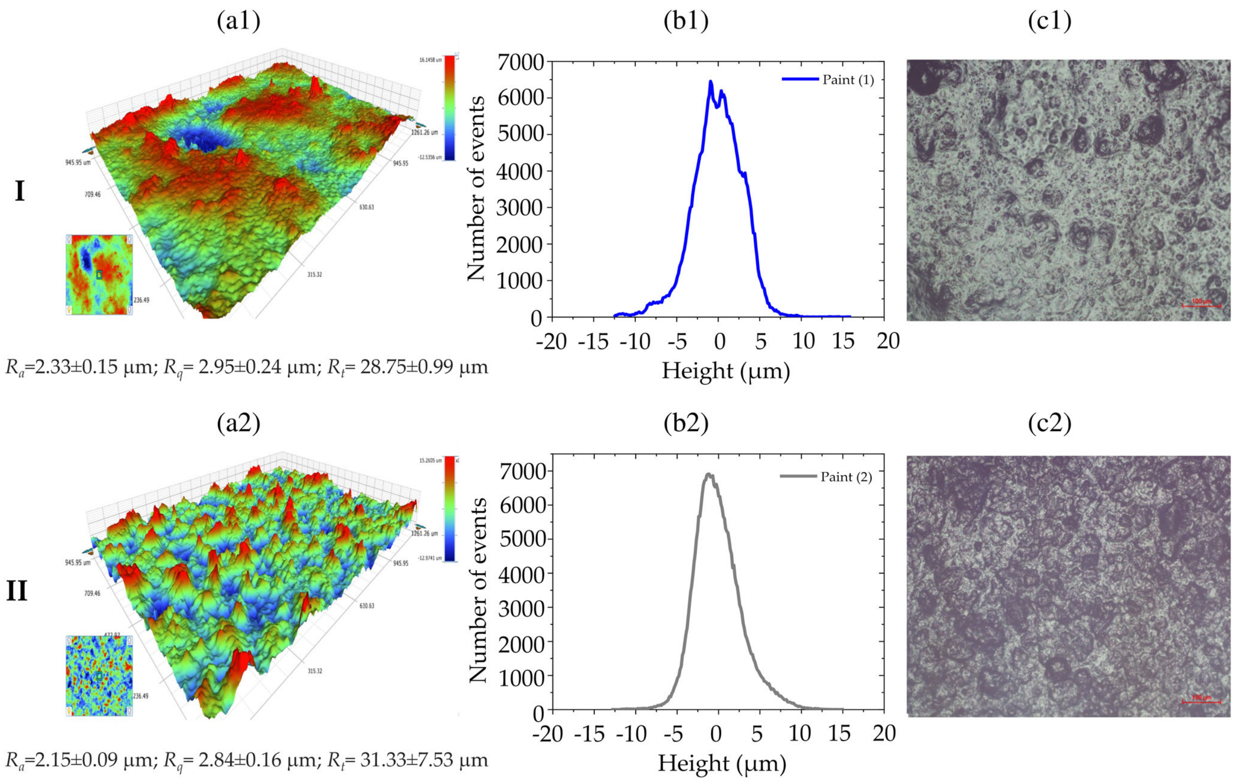


FIGURE 2 Evaluation of the surface optical topography: (a) optical profilometer images of 0.94 × 1.3 mm^2 surface areas of (I) paint (1) and (II) paint (2) with the roughness parameters; (b) roughness height distribution on the surfaces of paints (1) and (2) with dimensions of 0.94 × 1.3 mm^2; (c) images of the paint surface at ×100 magnification

2950–2850 cm^{-1} was due to the presence of stretching vibrations (both symmetric and asymmetric) of the C—H bond in the aliphatic chains of the paint constituents (possibly from both alkyd and nitrocellulose side-chains). The strong and narrow bands at approximately 1730 and 1650 cm^{-1} correspond to the carbonyl C═O and N—O stretching vibrations, respectively. The C—H bending vibrations can be observed in the region (group of signals) between ca. 1490 and 1370 cm^{-1}. Lastly, for nitrocellulose, the C—N bond vibrations, together with C—H rocking, can be found at 850 and 815–750 cm^{-1}, respectively (Marazioti et al., 2023; Obidiegwu et al., 2016). In the case of the black paint with the bitumen-derived binders and dyes, the studied IR spectra showed characteristic peaks for both alkyd resins and bituminous binders (see Figure 2b). The absorption peaks at ca. 3400 and 1700 cm^{-1} were responsible for the presence of O—H stretching vibrations, as well as those derived from the carboxylic acid moieties (carbonyl). Furthermore, as in the case of Paint (1), the bands at approximately 2950–2800 cm^{-1} were due to the symmetric and asymmetric stretching of the CH groups in the aliphatic chains (both alkyd and bitumen derivatives), and the bands at approximately 1490–1370 cm^{-1} were caused by the bending of C—H bonds. Lastly, signals between 1050 and 950 cm^{-1} and around 750 cm^{-1} were due to the presence of sulfoxide (S═O) and O—H vibrations in the paint (2) components, indicating the presence of alkyd resin and bitumen binders (Hofko et al., 2018; Marazioti et al., 2023; Obidiegwu et al., 2016).

The wettability measurements of the advancing and receding water contact angles, as well as the determination of the work of water adhesion, surface free energy, and the surface roughness parameters, were performed in order to obtain a better understanding of the surface properties of coatings formed by black paints containing nitrocellulose or bitumen. The surface roughness of the graffiti paint layers added to the original sensitive substrate is a crucial characteristic that influences the spreading of nanodetergents over the paint surface, as well as their ability to penetrate it (Bartman et al., 2023b; Edachery et al., 2022).

The study of surface topography is an essential part of the research carried out on paint surface attributes since the appearance and structure of a surface can have an influence on its wettability. Images of the surfaces of paint sample (1) and paint sample (2) are shown in Figure 2c1,c2, where the difference in their structures can be seen quite clearly when viewed at ×100 magnification. The selected images of the surfaces are presented in Figure 2a1,a2, along with the following roughness parameters calculated for the surface on the basis of the entire measured array: R_a, average roughness; R_q, root-mean-square roughness; R_t, peak–valley difference.

When the surface roughness characteristics of the tested paints were compared, it was found that they were almost identical. Paint (1), which contained nitrocellulose, had an average roughness of 2.33 μm, whereas paint (2), which contained bitumen, had an average roughness of 2.15 μm. On the other hand, as shown in Figure 2b1,b2, there was a large amount of variation in the distribution of roughness heights throughout the paint layers. On the surface of paint (1), there were 43.2% peaks and 41.4% depressions up to 4 μm, whereas, on the surface of paint (2), there were 37.0% peaks and 49.4% depressions. It was also noted that paint (1) containing nitrocellulose had a much higher percentage of pits, 8.5% above 4 μm, in comparison to paint (2), which contained only 5.4% pits. It is interesting to note that paint (2), which contained bitumen, had 1.3% more summits over 4 μm, for a total of 8.3%. The images and data make it evident that the surfaces of the investigated paints had deep pores and high elevations, as demonstrated by the values of the R_t parameter, which were similar to those obtained by other authors (Pogorzelski et al., 2022; Ribeiro et al., 2013). The drying process of the paint on the substrate might result in structural differences between different coats of paint (Ploeger et al., 2008; Pozo-Antonio et al., 2022). According to the sheets of characteristics provided by the manufacturer, in addition to nitrocellulose, paint (1) consisted mainly of xylene, acetone, 2-methoxy-1-methylethyl acetate, and kerosene, whereas paint (2) containing bitumen consisted mainly of dimethyl ether, xylene, cyclohexane, and ethyl acetate. Depending on the additive modifying the paint, the composition of highly volatile solvents found in the original paint composition varies dramatically, which, after applying the paint to a surface, influences the structure of the developing layers of graffiti coatings (Germinario et al., 2016; Ploeger et al., 2008).

As mentioned above, the wettability of solids with water provides essential information about the surface properties of materials, and this is an important parameter for many cleaning processes (Al-Yaseri et al., 2022). The contact angle, which can range from 0° to 180° is the parameter that is most often used for wetting assessment. The value of the contact angle for a given liquid changes depending on the kind of solid and the intensity of the physical interactions at the interface (Chibowski et al., 2017). The average advancing contact angle of water was 85.6° ± 0.9° and the average receding contact angle was 71.6° ± 3.5° for paint (1), whereas, for paint (2), these values were $\theta_a = 82.5° \pm 2.2°$ and $\theta_r = 65.3° \pm 1.1°$, respectively (Figure 3a). In analyzing the water contact angles on rough paint surfaces, the hysteresis of the contact angle ($H = \theta_a - \theta_r$) was found to be rather considerable (14.0°–17.1°). As the values of the average advancing contact angle of water were comparable for both types of paint, the degree of the contact angle hysteresis depended primarily on the intermolecular interactions at the interface between the paint surface (roughness) (Loganina et al., 2023) and the liquid rather than on the black paint composition. Additional information about the solid surface/liquid interactions could be obtained from the apparent surface free energy calculated from the advancing and receding contact angles and the surface tension of water (Chibowski, 2003, 2007; Figure 3b). The values of the total surface free energy obtained for the paint layers are comparable to those determined in our earlier study for acrylic paint without any additives (Bartman et al., 2023b). The surface free energy of paint (1) and paint (2) changed in a narrow range, from 35.7 to 37.0 mJ/m^2. This is consistent with $\gamma_S = 39.7$ mJ/m^2 of the acrylic paint determined from the advancing contact angles of polar and apolar liquids based on the acid–base approach of van Oss et al. (van Oss et al., 1988; van Oss et al., 1990). In general, an increase in the roughness of the hydrophilic surface ($\theta < 90°$) will improve its wettability (a decrease in the contact angle), that is, increase the hydrophilicity,

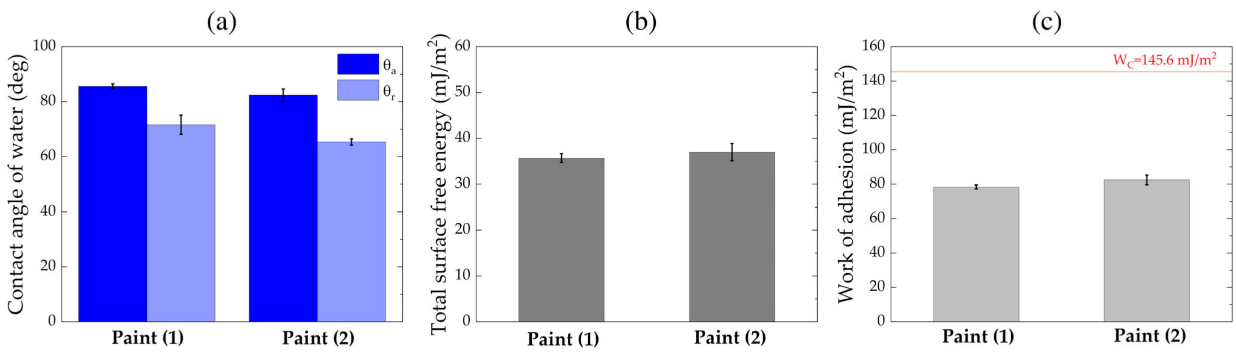


FIGURE 3 Evaluation of the surface properties: (a) advancing and receding contact angles of water on the paint layer surfaces; (b) surface free energy calculated from the CAH approach; (c) work of water adhesion to the paint layers

according to the Wenzel theory (Shardt & Elliott, 2020). However, in the case of graffiti coatings, surface roughness can have only a limited effect on the surface wettability because liquid (nanodetergent) penetration into the structure paint layer is also important (Krainer & Hirn, 2021; Prakash & Prasanth, 2021). The changes in the thermodynamic work of adhesion (W_A) can provide changes in both the surface wettability and the surface free energy for the paint surfaces being investigated. As follows from Figure 3c, all values of the work of water adhesion were smaller than those of the work of water cohesion: paint (1) $W_A = 78.4$ mJ/m^2, and paint (2) $W_A = 82.4$ mJ/m^2.

As part of the performance assessment, the optimized "brush-on, wipe-off" nanodetergents were used to remove paints containing nitrocellulose or bitumen from a painted natural surface such as marble. As expected, water-in-oil nanoemulsions containing UCO-LIM (NE no. 6) and UCO-MMB (NE no. 3) solvent systems stabilized with alkyl polyglucosides (APG C_8–C_{10}) spread very fast across the whole surface of the tested samples, which enabled the samples to be completely wet. Nevertheless, when the nanodetergent maintained its contact with the paint surface for a longer period, the amount of liquid remaining on the paint surface was reduced, evidencing the process of penetrating the paint coating. It was possible to remove a layer of paint completely from the marble surface by applying a suitable nanostructured liquid (3–5 cm^3) directly to the surface of suitably fortified acrylic paints (paint thickness: 500–600 mm) within the specified contact time. For detergent NE no. 6, which contained the UCO-LIM solvent system, the time necessary to remove black paint (1) and paint (2) layers was 15 min from the moment of application, while for detergent NE no. 3, which contained the UCO-MMB solvent system, the time was 15 min for paint (1) and 60 min for paint (2). Figure 4 reports the complete set of samples with the cleaning results. The tests of effectiveness in removing the stubborn graffiti coatings revealed significant differences in the speed of their removal by the developed nanodetergents. The UCO-MMB solvent system could remove paints containing nitrocellulose as quickly as the UCO-LIM system. However, for paints containing bitumen, detergent NE no. 3 was four times slower but could completely remove this type of paint. In fact, the results demonstrated that the efficacy of the nanotechnological preparation for removing graffiti paints constituting w/o nanoemulsions is determined by two factors: a biosolvent system that is stabilized with an appropriate surfactant, and components that modify the properties of acrylic paint. As reported in our previous works (Bartman et al., 2023a, 2023b), particularly, the water molecules behave mainly as a transport medium for surfactants, which penetrates directly into the structure of the porous graffiti paint through the pores on its surface (see Figure 2). The droplets of the nanoemulsion interact directly with the porous channels of the paint layer, which initiates the process of solubility and widening of the mentioned channels. Thus, the nanodroplets are able to reach the paint/substrate interface, and that enables the paint residues to be detached (Bartman et al., 2023b).

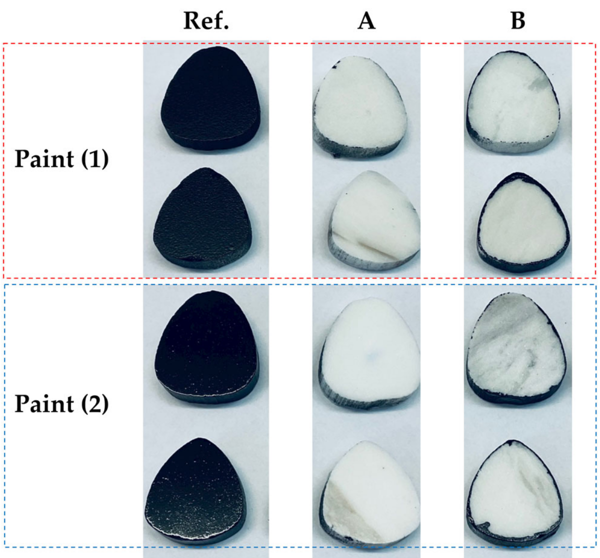


FIGURE 4 Evaluation of paint removal efficiency. Results of selective laboratory paint layer removal tests: (a) paint layer removal with NE no. 6; (b) paint layer removal with NE no. 3

High-resolution imaging and ATR FT-IR measurements were also used for further characterization of each test surface. The results of an analysis of the effectiveness in removing paints (1) and (2) using ATR FT-IR measurements and high-resolution images seen at ×100 magnification are presented in Figure 5. In particular, it can be observed from the FT-IR spectra in Figure 5a1,a2 that the reflection profiles of the reference surface and the graffiti-cleaned region were comparable. Even though the spectra of the black paints were not observed, the resolution of the equipment revealed that any paint remains were either nonexistent or impossible to detect. At the magnification of ×100, the attached images (Figure 5b,c) demonstrate that the stubborn black paints were practically removed from the whole region treated with the graffiti removal nanodetergent. On the other hand, as a result of the large surface roughness of the marble, minute particles of black paint residue were found in the regions of the marble that had the largest depression (below 8 μm; the areas of paint are marked red). On the basis of these microphotographs, it could be confirmed that nanodetergent NE no. 6, which was composed of the UCO-LIM solvent system, demonstrated a significantly larger capacity for removing the enhanced black graffiti paint than nanodetergent NE

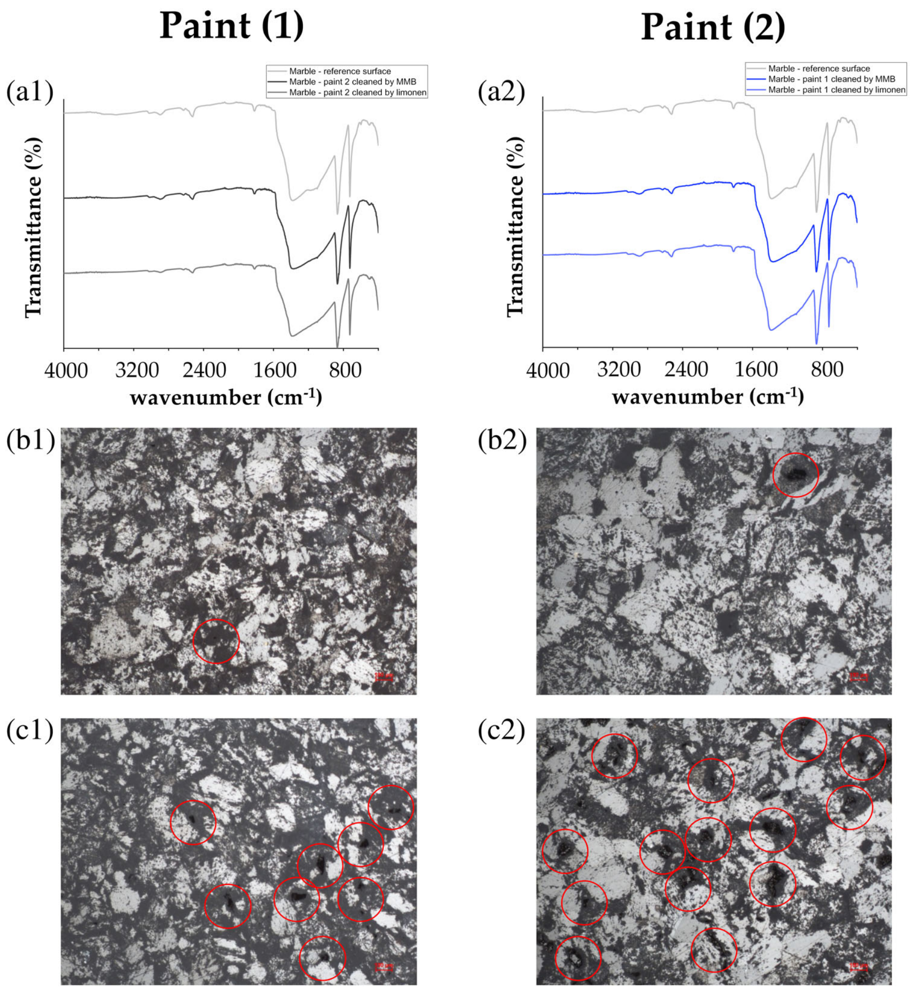


FIGURE 5 Evaluation of paint removal efficiency: (a) results of selective laboratory paint layer removal tests, as studied by attenuated total reflectance-Fourier-transform infrared spectroscopy spectral analysis; images of the reference marble sensitive surface at ×100 magnification after paint removal with (b) NE no. 6 and (c) NE no. 3

no. 3 with the UCO-MMB solvent system. The results of these experiments demonstrated that both of these reasonable preparations were capable of efficiently removing strengthened acrylic paint containing nitrocellulose or bitumen from a rough surface without damaging it.

CONCLUSIONS

Studies were carried out to develop nanostructured fluids that can be used as professional "brush-on, wipe-off" removers for the elimination of graffiti coatings resistant to removal. Two different black paints that contained either nitrocellulose or bitumen were used as additives to the alkyd resin that altered the paint characteristics. As an example, the nanodetergent designed specifically for the careful and risk-free removal of persistent graffiti coatings was a water-in-oil nanoemulsion stabilized with nonionic saccharide surfactants. The efficiency of the nanodetergents in removing stubborn graffiti coatings was evaluated, and the findings showed that there was a significant difference in the rate at which the coatings were removed by the produced nanodetergents. The paints including nitrocellulose could be removed using either the UCO-LIM system or the UCO-MMB solvent system (NE no. 3). Both systems needed approximately the same amount of time to accomplish the task (NE no. 6). However, although detergent NE no. 3 acted four times more slowly on paints including bitumen, it was still capable of completely removing all residues of this type of paint. The findings of our study proved that nanotechnological detergents stabilized with saccharide surfactants are particularly successful in the removal of tenacious graffiti paint. These detergents were designed specifically for this purpose. However, the use of alkyl polyglucosides makes it possible to compose w/o nanoemulsions containing various solvent systems. These nanoemulsions can be used as specialized detergents for the accurate removal of various graffiti coatings which require a specific action time to avoid damaging the original substrate located under the paint surface.

AUTHOR CONTRIBUTIONS

Marcin Bartman: Conceptualization (lead); Investigation (lead) data curation (lead); formal analysis (lead); project administration (lead); methodology (lead); visualization (lead); writing—original draft (lead). **Sebastian Balicki:** Formal analysis (lead); data curation (equal); visualization (equal); project administration (equal); writing—review and editing (equal). **Lucyna Hołysz:** Funding acquisition (lead); methodology (equal); validation (equal); formal analysis (equal); writing—review and editing (equal). **Kazimiera A. Wilk:** Funding acquisition (lead); writing—reviewing and editing (lead); methodology (equal).

ACKNOWLEDGEMENT

This research was funded by a statutory activity subsidy from the Polish Ministry of Science and Higher Education for the Faculty of Chemistry at the Wroclaw University of Science and Technology, 8211104160/K24W03D05.

CONFLICT OF INTEREST STATEMENT

The authors declare that they have no conflict of interest.

ETHICS STATEMENT

No human or animal subjects were used in this research.

ORCID

Sebastian Balicki https://orcid.org/0000-0001-5173-319X
Lucyna Hołysz https://orcid.org/0000-0001-6479-0919
Kazimiera A. Wilk https://orcid.org/0000-0002-2020-1761

REFERENCES

Al-Yaseri A, Abbasi GR, Yekeen N, Al-Shajalee F, Giwelli A, Xie Q. Effects of cleaning process using toluene and acetone on water-wet-quartz/CO_2 and oil-wet-quartz/CO_2 wettability. J Pet Sci Eng. 2022;208:109555. https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.109555

Baglioni M, Poggi G, Benavides YJ, Martínez Camacho F, Giorgi R, Baglioni P. Nanostructured fluids for the removal of graffiti—A survey on 17 commercial spray-can paints. J Cult Herit. 2018;34:218–26. https://doi.org/10.1016/j.culher.2018.04.016

Baglioni M, Poggi G, Giorgi R, Rivella P, Ogura T, Baglioni P. Selective removal of over-paintings from "Street Art" using an environmentally friendly nanostructured fluid loaded in highly retentive hydrogels. J Colloid Interface Sci. 2021;595:187–201. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.03.054

Baglioni M, Sekine FH, Ogura T, Chen S-H, Baglioni P. Nanostructured fluids for polymeric coatings removal: surfactants affect the polymer glass transition temperature. J Colloid Interface Sci. 2022;606:124–34. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.07.078

Bartman M, Balicki S, Hołysz L, Wilk KA. Graffiti coating eco-remover developed for sensitive surfaces by using an optimized high-pressure homogenization process. Colloids Surf A Physicochem Eng Asp. 2023a;659:130792. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.130792

Bartman M, Balicki S, Hołysz L, Wilk KA. Surface properties of graffiti coatings on sensitive surfaces concerning their removal with formulations based on the amino-acid type surfactants. Molecules. 2023b;26:4706. https://doi.org/10.3390/molecules28041986

Bartman M, Balicki S, Wilk KA. Formulation of environmentally safe graffiti remover containing esterified plant oils and sugar surfactant. Molecules. 2021;26:4706. https://doi.org/10.3390/molecules26154706

Bechikh A, Klinkova O, Maalej Y, Tawfiq I, Nasri R. Sandblasting parameter variation effect on galvanized steel surface chemical composition, roughness and free energy. Int J Adhes Adhes. 2020;102:102653. https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2020.102653

Cardenas J, Orjuela A, Sanchez DL, Narvaez PC, Katryniok B, Clark JH. Pre-treatment of used cooking oils for the production of green chemicals: a review. J Clean Prod. 2021;289:125–9. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.125129

Carnero Ruiz C, editor. Sugar-based surfactants: fundamentals and applications. 1st ed. Boca Raton: CRC Press; 2008. https://doi.org/10.1201/9781420051674

Chelazzi D, Bordes R, Giorgi R, Holmberg K, Baglioni P. The use of surfactants in the cleaning of works of art. Curr Opin Colloid Interface Sci. 2020;45:108–23. https://doi.org/10.1016/j.cocis.2019.12.007

Chibowski E. Surface free energy of a solid from contact angle hysteresis. Adv Colloid Interf Sci. 2003;103:149–72. https://doi.org/10.1016/S0001-8686(02)00093-3

Chibowski E. On some relations between advancing, receding and Young's contact angles. Adv Colloid Interf Sci. 2007;133:51–9. https://doi.org/10.1016/j.cis.2007.03.002

Chibowski E, Hołysz L, Szcześ A. In: Mittal K, Etzler F, editors. Wettability of powders. In adhesion in pharmaceutical, biomedical and dental fields. New York, NY, USA: Scrivener Publishing LLC; 2017. p. 23–49.

Edachery V, Swamybabu V, Adarsh D, Kailas SV. Influence of surface roughness frequencies and roughness parameters on lubricant wettability transitions in micro-nano scale hierarchical surfaces. Tribol Int. 2022;165:107316. https://doi.org/10.1016/j.triboint.2021.107316

Estanqueiro M, Amaral MH, Conceição J, Sousa Lobo JM. Nanotechnological carriers for cancer chemotherapy: the state of the art. Colloids Surf B Biointerfaces. 2015;126:631–48. https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2014.12.041

García-Florentino C, Maguregui M, Ciantelli C, Sardella A, Bonazza A, Queralt I, et al. Deciphering past and present atmospheric metal pollution of urban environments: the role of black crusts formed on historical constructions. J Clean Prod. 2020;243:118594. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118594

Germinario G, Dorothé van der Werf I, Sabbatini L. Chemical characterization of spray paints by a multi-analytical (Py/GC–MS, FTIR, μ-Raman) approach. Microchem J. 2016;124:929–39. https://doi.org/10.1016/j.microc.2015.04.016

Gomes V, Dionísio A, Pozo-Antonio JS. Conservation strategies against graffiti vandalism on cultural heritage stones: protective coatings and cleaning methods. Prog Org Coat. 2017;113:90–109. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2017.08.010

Hofko B, Porot L, Falchetto Cannone A, Poulikakos L, Huber L, Lu X, et al. FTIR spectral analysis of bituminous binders: reproducibility and impact of ageing temperature. Mater Struct. 2018;51(2):1-16. https://doi.org/10.1617/s11527-018-1170-7

Kerkel F, Markiewicz M, Stolte S, Müller E, Kunz W. The green platform molecule gamma-valerolactone—ecotoxicity, biodegradability, solvent properties, and potential applications. Green Chem. 2021;23:2962–76. https://doi.org/10.1039/D0GC04353B

Krainer S, Hirn U. Contact angle measurement on porous substrates: effect of liquid absorption and drop size. Colloids Surf A

Physicochem Eng Asp. 2021;619:126503. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.126503
Kumari N, Singh M, Om H, Sachin KM, Sharma D. Study of surface and bulk physicochemical properties of biocompatible nanoemulsions at T = (293.15, 303.15 and 313.15 K). J Mol Liq. 2020;305:112744. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.112744
Laska U, Wilk KA, Maliszewska I, Syper L. Novel glucose-derived gemini surfactants with a 1,1′-ethylenebisurea spacer: preparation, thermotropic behavior, and biological properties. J Surfactant Deterg. 2006;9:115–24. https://doi.org/10.1007/s11743-006-0380-0
Loganina V, Fediuk R, Lesovik V, Amran M, Qader DN, Litvinets O, et al. Evaluation of some composite paint coatings' appearance quality using fractal dimension. J Compos Sci. 2023;7(1):9. https://doi.org/10.3390/jcs7010009
Maravelaki PN. Surface cleaning: implications from choices & future perspectives. In: Gherardi F, Maravelaki PN, editors. Conserving stone heritage. Cultural heritage science. Cham: Springer; 2022. https://doi.org/10.1007/978-3-030-82942-1_2
Marazioti V, Douvas AM, Katsaros F, Koralli P, Chochos C, Gregoriou VG, et al. Chemical characterisation of artists' spray-paints: a diagnostic tool for urban art conservation. Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc. 2023;291:122375. https://doi.org/10.1016/j.saa.2023.122375
Milescu RA, Farmer TJ, Sherwood J, McElroy CR, Clark JH. Cyrene™, a sustainable solution for graffiti paint removal. Sustain Chem. 2023;4(2):154–70. https://doi.org/10.3390/suschem4020012
Nie H, Liu X-M, Yang Q-X, Luo X-D, Zhao Y, Zhang S-Y. Effect of hydrophile–lipophile balance of the linker in Gal/GalNAc ligands on high-affinity binding of galactosylated liposomes by the asialoglycoprotein receptor. Int J Pharm. 2022;624:121967. https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2022.121967
Obidiegwu MU, Uzoma PC, Ezeh VO, Nwanonenyi SC, Usifoh I, Moneke UU. Structural characterization of sandbox seed oil-modified alkyd resin. Int Res J Pure Appl Chem. 2016;12(3):1–8. https://doi.org/10.9734/IRJPAC/2016/28997
Pereira CSM, Silva VMTM, Rodrigues AE. Ethyl lactate as a solvent: properties, applications and production processes-a review. Green Chem. 2021;23:2658–71. https://doi.org/10.1039/D0GC04353B
Ploeger R, Scalarone D, Chiantore O. The characterization of commercial artists' alkyd paints. J Cult Herit. 2008;9(4):412–9. https://doi.org/10.1016/j.culher.2008.01.007
Pogorzelski S, Boniewicz-Szmyt K, Grzegorczyk M, Rochowski P. Wettability of metal surfaces affected by paint layer covering. Materials. 2022;15(5):1830. https://doi.org/10.3390/ma15051830
Pozo-Antonio JS, Rivas T, González N, Alonso-Villar EM. Deterioration of graffiti spray paints applied on granite after a decade of natural environment. Sci Total Environ. 2022;826:154169. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.154169
Prakash CGJ, Prasanth R. Approaches to design a surface with tunable wettability: a review on surface properties. J Mater Sci. 2021;56:108–35. https://doi.org/10.1007/s10853-020-05116-1
Ribeiro CC, Pinto JD d S, Godoy GC, Buono VTL, Starling T. Microstructural and topographic characterization of concrete protected by acrylic paint. Mater Res. 2013;16(4):817–23. https://doi.org/10.1590/S1516-14392013005000042
Sanmartín P, Cappitelli F, Mitchell R. Current methods of graffiti removal: a review. Constr Build Mater. 2014;71:363–74. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.08.093
Severino P, Santana MHA, Souto EB. Optimizing SLN and NLC by 22 full factorial design: effect of homogenization technique. Mater Sci Eng C. 2012;32(6):1375–9. https://doi.org/10.1016/j.msec.2012.04.017
Shardt N, Elliott JAW. Gibbsian thermodynamics of Wenzel wetting (was Wenzel wrong? Revisited). Langmuir. 2020;36:435–46. https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b02984
Stubbs S, Yousaf S, Khan I. A review on the synthesis of bio-based surfactants using green chemistry principles. DARU J Pharm Sci. 2022;30:407–26. https://doi.org/10.1007/s40199-022-00450-y
van Oss CJ, Good RJ, Busscher HJ. Estimation of dipolar surface tension parameters of glycerol and formamide for use in contact angle measurements on polar solids. J Dispers Sci Technol. 1990;11:75–81. https://doi.org/10.1080/01932699008943237
van Oss CJ, Good RJ, Chaudhury MK. Additive and nonadditive surface-tension components and the interpretation of contact angles. Langmuir. 1988;4:884–91. https://doi.org/10.1021/la00082a018
Wilhelm K, Longman J, Orr SA, Viles H. Stone-built heritage as a proxy archive for long-term historical air quality: a study of weathering crusts on three generations of stone sculptures on broad street. Oxford Sci Tot Environ. 2021;759:143916. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143916
Wilk KA, Zielińska K, Jezierski A. Structural aspects in saccharide-derived micelles studied by a spin probe technique. Colloids Surf A Physicochem Eng Asp. 2009;343:64–9. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2009.01.030
Wills ST, Ormsby BA, Keefe MH, Sammler RL. Key characterization efforts to support the graffiti ink removal and care of Mark Rothko's painting 'Black on Maroon' 1958. Heritage Science. 2022;10:143. https://doi.org/10.1186/s40494-022-00770-x
Zhang L, Liu C, Li F, Qioa W. Performance improvement of cleaning formulations for the exterior surface of high-speed trains. J Surfactant Deterg. 2021;24(1):99–109. https://doi.org/10.1002/jsde.12464

SUPPORTING INFORMATION

Additional supporting information can be found online in the Supporting Information section at the end of this article.

How to cite this article: Bartman M, Balicki S, Hołysz L, Wilk KA. Benefits of using nonionic saccharide surfactant-based detergents for nanostructured fluids as stubborn graffiti paint remover. J Surfact Deterg. 2023. https://doi.org/10.1002/jsde.12677

SUPPLEMENTARY MATERIAL

Article

Benefits of using non-ionic saccharide surfactant-based detergents for nanostructural fluids as stubborn graffiti paint remover

Marcin Bartman [1]. Sebastian Balicki [1]. Lucyna Hołysz [2] and Kazimiera A. Wilk [1,*]

[1] Department of Engineering and Technology of Chemical Processes. Wrocław University of Science and Technology. Wybrzeże Wyspiańskiego 27. 50-370 Wrocław. Poland; marcin.bartman@pwr.edu.pl (M.B.); sebastian.balicki@pwr.edu.pl (S.B.); kazimiera.wilk@pwr.edu.pl (K.A.W.)

[2] Institute of Chemical Sciences. Faculty of Chemistry. Maria Curie-Skłodowska University. Plac M. Curie-Skłodowska 3. 20-031 Lublin. Poland; lucyna.holysz@mail.umcs.pl (L. H)

* Correspondence: kazimiera.wilk@pwr.edu.pl; Tel. +48 71 320 2828: (K.A.W.)

Table of Contents

.

Table S1. Physicochemical characteristic of the product after homogenization.

	UCO-MMB			UCO-LIM			RO-MMB			RO-LIM		
Pre-Emulsion no.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Concentration APG C8-C10 (mol/dm^3)	0.05	0.075	0.1	0.05	0.075	0.1	0.05	0.075	0.1	0.05	0.075	0.1
0 days storage	Homogenization pressure (P = 0.1 MPa)											
DH (μm)	5.241	3.684	2.913	4.712	2.912	2.142	5.433	3.925	3.135	4.845	3.025	2.342
DH S.D. ± (μm)	0.784	0.563	0.442	0.714	0.452	0.331	1.121	0.881	0.632	0.913	0.556	0.424
PDI	0.022	0.023	0.023	0.023	0.024	0.024	0.043	0.050	0.041	0.036	0.034	0.033
TSI (60 min storaged)	3.14	2.85	2.35	2.85	2.56	2.35	3.23	2.95	2.44	3.12	2.68	2.55
TSI 7 days storage	7.42	6.42	6.12	5.23	4.98	4.69	7.75	6.83	6.21	6.36	6.12	5.98
TSI 1 months storage	11.23	10.23	9.42	7.15	7.04	6.93	12.99	11.34	10.40	8.35	8.21	7.94
TSI 3 months storage	16.45	16.26	15.44	11.26	11.04	10.35	18.53	17.54	16.59	12.46	12.21	12.06
0 days storage	Homogenization pressure (P = 100 MPa)											
DH (μm)	2.725	1.883	1.524	2.508	1.595	1.209	2.615	1.954	1.505	2.544	1.771	1.237
DH S.D. ± (μm)	0.458	0.323	0.265	0.371	0.231	0.169	0.432	0.330	0.237	0.402	0.274	0.187
PDI	0.028	0.029	0.030	0.022	0.021	0.020	0.027	0.028	0.025	0.025	0.024	0.023
TSI 0 days (60 minut)	2.01	1.94	1.90	1.62	1.59	1.48	2.43	2.37	2.13	2.43	2.20	2.15
TSI 7 days storage	2.91	2.72	2.66	2.35	2.23	2.07	4.37	4.14	3.77	3.50	3.12	3.10
TSI 1 months storage	6.99	5.98	5.85	5.64	4.90	4.56	10.93	10.14	8.66	9.80	9.06	9.30
TSI 3 months storage	8.39	7.17	6.44	6.77	5.88	5.01	15.31	13.59	11.26	11.07	10.14	10.41

The existing relationship between response factors and independent variables is represented by the second-order polynomial function derived from the D-optimal design model:

$$Y_1, Y_2, Y_3, Y_4 \text{ or } Y_5 = \beta_0 + \beta_1 A + \beta_2 B + \beta_3 C + \beta_{1,2} AB + \beta_{1,3} AC + \beta_{2,3} BC + \beta_{1,1} A^2 + \beta_{2,2} B^2 \quad \textbf{(Eq. S1):}$$

where $Y_1 - Y_5$ are the dependent variables; A, B and C are independent variables; β_0 is an intercept term; β_1, β_2 and β_3 are the linear coefficients; $\beta_{1,2}$, $\beta_{1,3}$ and $\beta_{2,3}$ are the interaction coefficients; while $\beta_{1,1}$ and $\beta_{2,2}$ are the quadratic coefficients.

Table S2. The customized (3–4)^3 fractional factorial D-optimal design, with corresponding variables and their levels.

Independent variables	**Level**			
	-2	**– 1**	**0**	**+ 1**
(A) = concentration APG C_8-C_{10} surfactant (mol/dm^3)	-	0.050	0.075	0.100
(B) = homogenization pressure (atm)	-	1	1000	1500
(C) = type of solvents mixture	UCO-MMB	UCO-LIM	RO-MMB	RO-LIM
Dependent variables	**Goal[a]**			
Y_1 = particle diameter (μm)	Minimalize (5/5)			
Y_2 = PDI	Minimalize (3/5)			
Y_3 = TSI (0 days)	Minimalize (3/5)			
Y_4 = TSI (7 days)	Minimalize (4/5)			
Y_5 = TSI (30 days)	Minimalize (5/5)			

[a] importance of a given goal on a scale from 1 to 5 (1 – the least important; 5 – the most important)

Table S3. A quadratic D-Optimal randomized design experimental matrix of three independent variables with their corresponding values and analyzed response factors $Y_1 - Y_5$: particle diameter, PDI, TSI after 0 days, TSI after 7 days, and TSI after 30 days respectively.

Run	A: Concentration of APG $C_8 - C_{10}$ [mol/dm^3]	B: Pressure [atm]	C: solvents mixture type	Y_1: diameter [µm]	Y_2: PDI	Y_3: TSI (0 days)	Y_4: TSI (7 days)	Y_5: TSI (30 days)
1	0.075	0.100	RO-LIM	3.025	0.03378	2.68	6.12	8.21
2	0.05	100	UCO-LIM	2.508	0.02192	1.62	2.35	5.64
3	0.05	0.100	RO-LIM	4.845	0.03551	3.12	6.36	8.35
4*	0.075	0.100	RO-MMB	3.925	0.05038	2.95	6.83	11.34
5	0.075	150	UCO-LIM	0.31209	0.02233	1.25	1.55	1.77
6*	0.05	0.100	UCO-LIM	4.712	0.02296	2.85	5.23	7.15
7*	0.05	0.100	UCO-MMB	5.241	0.02238	3.14	7.42	11.23
8	0.1	100	UCO-LIM	1.2087	0.01951	1.48	2.07	4.56
9	0.1	150	RO-MMB	0.4971	0.02516	2.23	3.19	3.92
10	0.05	150	RO-MMB	0.6714	0.02746	2.58	4.03	5.07
11*	0.075	0.100	UCO-LIM	2.912	0.02409	2.56	4.98	7.04
12*	0.075	150	UCO-LIM	0.3121	0.02233	1.25	1.55	1.767
13*	0.05	150	RO-LIM	0.6360	0.02319	2.24	3.02	3.69
14*	0.075	150	UCO-MMB	0.4160	0.02437	2.32	2.90	3.42
15*	0.05	0.100	RO-MMB	5.433	0.04257	3.23	7.75	12.99
16	0.1	0.100	RO-LIM	2.342	0.03278	2.55	5.98	7.94
17*	0.1	0.100	RO-MMB	3.135	0.04064	2.44	6.21	10.40
18*	0.1	150	UCO-MMB	0.3351	0.02363	2.25	2.70	3.19
19	0.075	100	RO-MMB	1.954	0.02846	2.37	4.14	10.14
20*	0.1	150	RO-LIM	0.3460	0.02116	1.92	2.34	2.81
21*	0.1	0.100	UCO-LIM	2.142	0.02388	2.35	4.69	6.93
22*	0.05	150	UCO-MMB	0.6090	0.02622	2.41	3.23	3.84
23*	0.1	150	RO-MMB	0.4974	0.02516	2.23	3.19	3.92
24*	0.1	100	UCO-MMB	1.524	0.03027	1.90	2.66	5.85
25*	0.05	150	RO-LIM	0.6360	0.02319	2.24	3.02	3.69
26*	0.1	150	RO-LIM	0.3460	0.02116	1.92	2.34	2.81
27*	0.075	100	RO-LIM	1.771	0.02397	2.20	3.12	9.06
28*	0.1	0.100	UCO-MMB	2.913	0.02302	2.35	6.12	9.42
29*	0.075	0.100	UCO-MMB	3.684	0.02336	2.85	6.42	10.23
30*	0.05	150	RO-MMB	0.6714	0.02746	2.58	4.03	5.07

* Repetition points selected for the D-Optimal model, in order to maintain an appropriate level of degrees of freedom of the model.

Table S4. ANOVA results for D-optimal randomized design quadratic model for dependent variables of graffiti remover w/o nanoemulsion formulation.

Source	Sum of sq.	Term df	F-value	p-value
dependent variable: diameter				
Model	79.55	14	473.94	< 0.0001
A- concentration	7.58	1	632.22	< 0.0001
B - pressure	64.11	1	5347.43	< 0.0001
C – solvents mixture type	0.9798	3	27.24	< 0.0001
AB	4.57	1	381.36	< 0.0001
AC	0.0704	3	1.96	0.1637
BC	0.7949	3	22.10	< 0.0001
A^2	0.4981	1	41.54	< 0.0001
B^2	0.6102	1	50.90	< 0.0001
Lack of Fit	0.1798	10		
S.D. = 0.1095, Mean = 1.99, R^2 = 0.9977, Adj. R^2 = 0.9956, Pred. R^2 = 0.9911				
dependent variable: PDI				
Model	0.0014	12	17.55	< 0.0001
A- concentration	6.459E-06	1	0.9915	0.3333
B - pressure	0.0004	1	64.33	< 0.0001
C – solvents mixture type	0.0006	3	29.69	< 0.0001
AB	7.343E-07	1	0.1127	0.7412
AC	0.0000	3	0.5142	0.6780
BC	0.0004	3	21.69	< 0.0001
Lack of fit	0.0001	12		
S.D. = 0.0026, Mean = 0.0271, R^2 = 0.9253, Adj. R^2 = 0.8726, Pred. R^2 = 0.7901				
dependent variable: TSI (0 days)				
Model	7.45	14	92.68	< 0.0001
A- concentration	1.02	1	177.12	< 0.0001
B - pressure	3.37	1	587.71	< 0.0001
C – solvents mixture type	1.88	3	109.05	< 0.0001
AB	0.1902	1	33.13	< 0.0001
AC	0.0659	3	3.83	0.0322
BC	0.6510	3	37.80	< 0.0001
A^2	0.0008	1	0.1326	0.7209
B^2	0.1412	1	24.59	0.0002
Lack of fit	0.0861	10		
S.D. = 0.0758, Mean = 2.34 R^2 = 0.9886, Adj. R^2 = 0.9779, Pred. R^2 = 0.9515				
dependent variable: TSI (7 days)				
Model	97.74	14	220.22	< 0.0001
A- concentration	3.27	1	103.15	< 0.0001
B - pressure	78.69	1	2482.15	< 0.0001
C – solvents mixture type	14.35	3	150.91	< 0.0001
AB	0.1140	1	3.60	0.0773
AC	0.4713	3	4.96	0.0138
BC	0.1680	3	1.77	0.1966
A^2	0.0372	1	1.17	0.2960
B^2	1.65	1	52.08	< 0.0001
Lack of fit	0.4755	10		
S.D. = 17.80 Mean = 4.19 R^2 = 0.9952, Adj. R^2 = 0.9906, Pred. R^2 = 0.9757				
dependent variable: TSI (30 days)				
Model	285.83	14	51.59	< 0.0001
A- concentration	7.70	1	19.46	0.0005
B - pressure	208.34	1	526.48	< 0.0001
C – solvents mixture type	58.21	3	49.03	< 0.0001
AB	0.1442	1	0.3644	0.5551
AC	1.34	3	1.13	0.3701
BC	5.72	3	4.82	0.0152
A^2	1.59	1	4.03	0.0631
B^2	20.89	1	52.79	< 0.0001
Lack of fit	5.94	10		
S.D. = 0.6291, Mean = 6.38, R^2 = 0.9797, Adj. R^2 = 0.9607, Pred. R^2 = 0.9176				

Comments to the Table S4:

From the point of view of ANOVA analysis of the PDI response factor, the model was reduced from quadratic to 2FI (two-factor interaction), since interactions in the quadratic form, i.e., A^2 or B^2, were aliased due to unreasonable agreement between predicted and adjusted R^2 coefficients (the difference was higher than 0.2), which highly affected the adequate precision of the model. Furthermore, since the independent variable C (type of the solvent system) was non-numerical (categorical), it was not possible to implement the evaluation of the responses with D-Optimal in a multivariate way, i.e., an ABC interaction. The influence of the C factor was determined in a non-direct way, as represented in the **Eqs. 2 – 6** by coefficients C[1], C[2], C[3], AC[1], AC[2], AC[3], BC[1], BC[2], and BC[3], respectively. Finally, the non-significant factors resulting from the ANOVA evaluation (with a p-value > 0.05) were still maintained in the final formulas for the given response factors. It was necessary from the point of view of maintaining the appropriate robustness of the implemented D-optimal model as well as increasing the forecasting capability of the explored response surfaces. Therefore, even though the non-significant factors, e.g., A^2 in some cases, had a minor influence on the predicted values of response factors, their presence ensured an appropriate level of noise-to-ratio, increasing the adequate precision. This approach is typical for custom-designed Optimal models applied in the RSM technique [1-6].

Text S1.

The primary objective of the optimization was to produce a w/o nanoemulsion with a nanoscale average particle diameter (less than 500 nm, if feasible) and as low a monodispersity as possible while maintaining very high stability over a 30-day period. The objective was met for two formulations, NE no. 6 and NE no. 3, which met the specified conditions. Both formulations were obtained under a pressure of 1500 atm in the HPH method, with an APG content of 0.1 mol/dm3, and in the solvent systems UCO-LIM and UCO-MMB, respectively. Design of experiments (DoE) and quality by design (QbD) techniques are frequently utilized in formulation optimization and other procedures to obtain answers from mathematical and statistical computations.

The ANOVA evaluation of the quadratic response surfaces predicted by a coordinate-exchange D-optimal plan for dependent factors Y_1–Y_5 revealed that the quadratic model provided the best matching in every case, as is common for RSM techniques. The best-fit model produced has significant parameters, i.e., a small difference between the experimental, adjusted, and predicted R^2 values, and an appropriate number of degrees of freedom. All model fitting p-values were less than 0.05, suggesting that the D-optimal model terms and intercepts were significant for all dependent variables studied in this contribution. Table S4 presents the results of the variance analysis.

All three independent variables, i.e., concentration of APG C_8 – C_{10} (A), homogenization pressure (B), and type of solvent system (C), exhibited a quadratic interaction and had the equivalent impact on the response Y_1 (particle diameter), both in individual and combined effects ((A), (B), (C), (A^2), (B^2), and (AB), (AC), and (BC)). As a result, a suitable combination of process parameters can guarantee that the resulting formulation meets the criteria for an effective w/o nanoemulsion. From the point of view of response Y_2 (PDI), the main effect was observed in terms of two-factor interaction (2FI); however, in this case, HPH pressure (B) and solvent system (C) employed had the greatest influence on maintaining the lowest PDI values (both (B) and (C), as well as (AC) and (BC). In terms of the response variables Y_3, Y_4, and Y_5, the impact of the independent variables A–C was precisely the same as it was for response Y_1. The exhibited a quadratic relationship with response factor, where all three process parameters had the same equivalent impact on the TSI values after 0, 7, and 30 days, both individually and combined, i.e., (A), (B), and (C), as well as (AB), (AC), and (BC).

These findings make it abundantly evident that the kind of solvent system and a high homogenization pressure, in conjunction with the influence of the stabilizing agent concentration, guarantee the production of a stable w/o nanoemulsion that is highly efficient for the removal of graffiti coating. Thus, it is essential to carefully determine the proper process parameters. Upon fitting the experimental values of the response factors with the D-optimal model, the polynomial regression equations that resulted from the ANOVA analysis were as follows:

Diameter (Y_1) = $+2.33 -0.6923A -1.62B +0.1117C[1] -0.2114C[2] +0.2552C[3] +0.5263AB +0.0205AC[1] -0.0993AC[2] +0.0758AC[3] -0.1324BC[1] +0.2363BC[2] -0.2203BC[3] +0.2993A^2 -0.4544B^2$ **(Eq. S2)**

PDI (Y_2) = $+0.0274 -0.0005A -0.0037B -0.0028C[1] -0.0051C[2] +0.0075C[3] -0.0002AB +0.0011AC[1] +0.0000AC[2]-0.0006AC[3] +0.0049BC[1] +0.0028BC[2] -0.0055BC[3]$ **(Eq. S3)**

TSI (0 days) (Y_3) = $+2.18 -0.2290A -0.3699B +0.1460C[1] -0.4539C[2] +0.2525C[3] +0.1074AB -0.0394AC[1] +0.1051AC[2] -0.0561AC[3] +0.1363BC[1] -0.2960BC[2] +0.1379BC[3] -0.0117A^2 +0.2186B^2$ **(Eq. S4)**

TSI (7 days) (Y_4) = $+3.64 -0.3983A -1.74B +0.3079C[1] -1.12C[2] +0.8376C[3] +0.0831AB -0.1381AC[1] +0.2213AC[2] -0.1644AC[3] -0.1330BC[1] +0.0751BC[2] +0.0672BC[3] +0.0818A^2 +0.7475B^2$ **(Eq. S5)**

TSI (30 days) (Y_5) = $+9.26 -0.6029A -3.03B +0.4728C[1] -2.13C[2] +1.94C[3] +0.0935AB -0.2757AC[1] +0.3091AC[2] -0.2431AC[3] -0.4360BC[1] +0.1569BC[2] -0.4107BC[3] -0.5354A^2 -2.66B^2$ **(Eq. S6)**

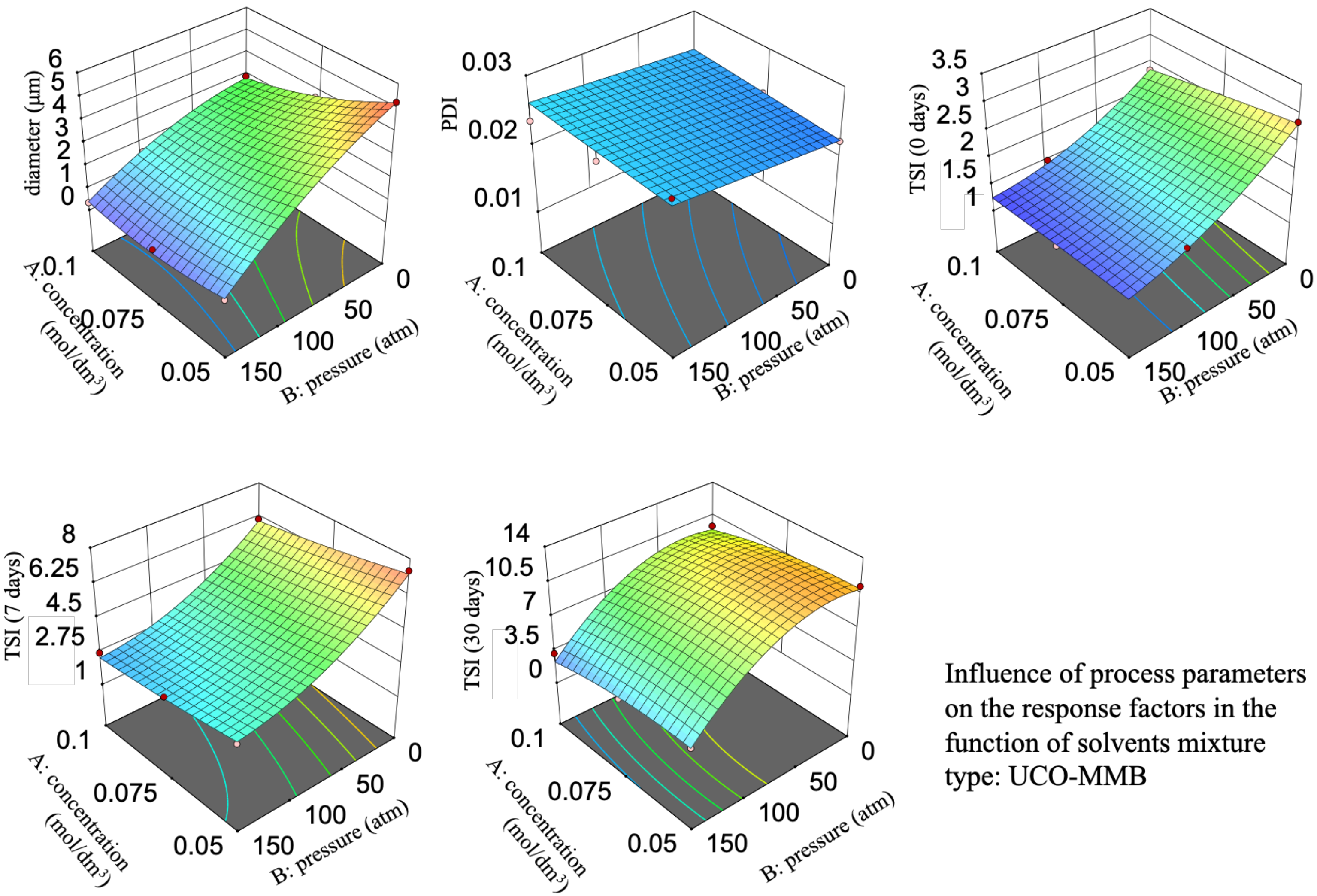


Figure S1. A graphical illustration of the response surfaces of the randomized quadratic D-optimal design for the dependent factors Y_1 = diameter, Y_2 = PDI, Y_3 = TSI (0 days), Y_4 = TSI (7 days), and Y_5 = TSI (30 days) vs. independent variables (concentration of APG (A) and HPH pressure (B) as a function of solvents mixture type used: UCO-MMB).

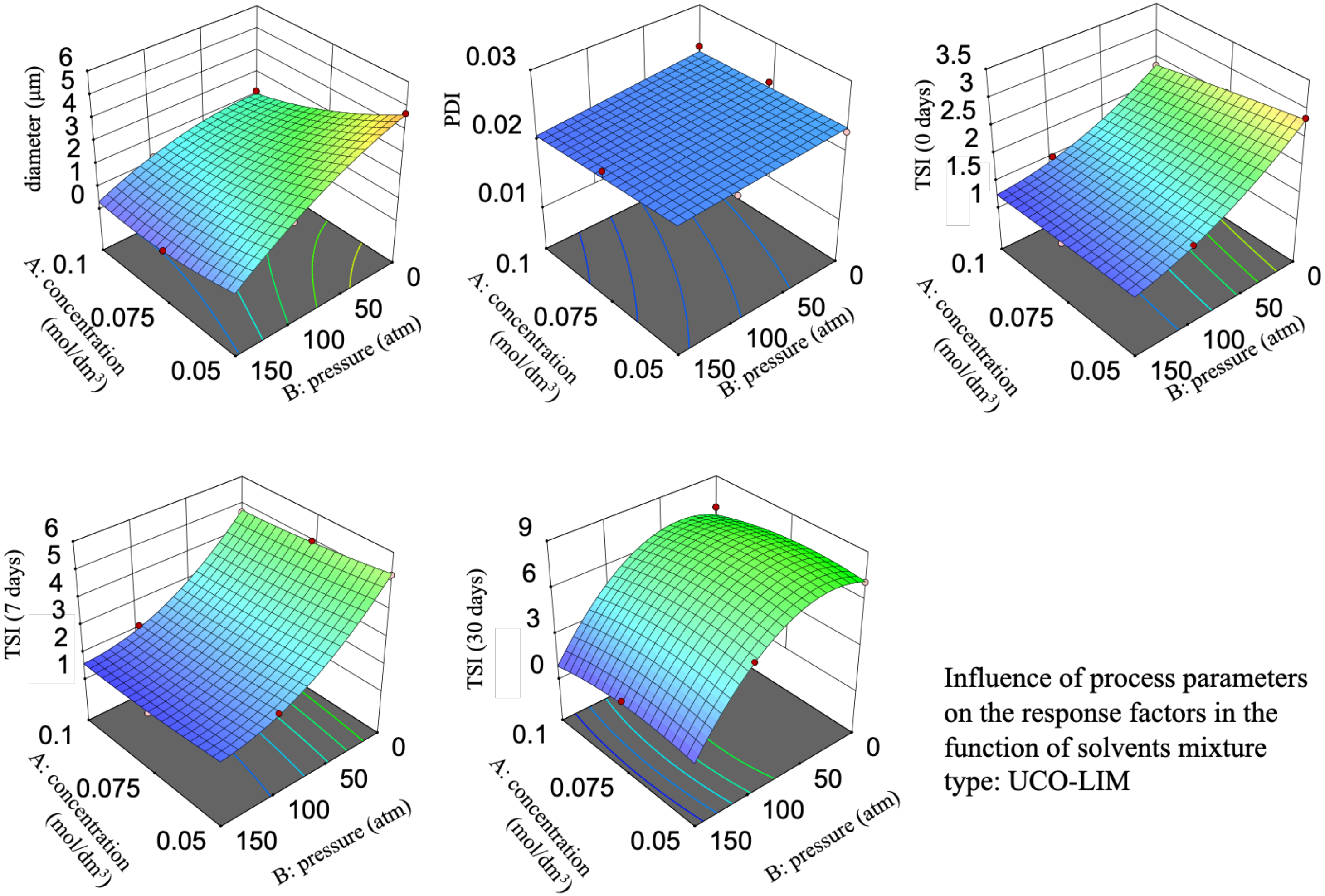


Figure S2. A graphical illustration of the response surfaces of the randomized quadratic D-optimal design for the dependent factors Y_1 = diameter, Y_2 = PDI, Y_3 = TSI (0 days), Y_4 = TSI (7 days), and Y_5 = TSI (30 days) vs. independent variables (concentration of APG (A) and HPH pressure (B) as a function of solvents mixture type used: UCO-LIM).

REFERENCES

[1] Bartman, M., Balicki, S., Wilk, K.A. (2021) Formulation of environmentally safe graffiti remover containing esterified plant oils and sugar surfactant. *Molecules,* 26:4706. https://doi.org/10.3390/molecules26154706

[2] Bartman, M., Balicki, S., Hołysz, L., Wilk, K.A. (2023) Graffiti coating eco-remover developed for sensitive surfaces by using an optimized high-pressure homogenization process. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 659:130792, https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.130792

[3] Bartman, M., Balicki, S., Hołysz, L., Wilk, K.A. (2023) Surface properties of graffiti coatings on sensitive surfaces concerning their removal with formulations based on the amino-acid type surfactants. *Molecules*, 26:4706 https://doi.org/10.3390/molecules28041986

[4] Balicki, S., Pawlaczyk-Graja, I., Gancarz, R., Capek, P., Wilk, K.A., (2020). Optimization of ultra-sound-assisted extraction of functional food fiber from Canadian Horseweed (Erigeron canadensis L.). ACS Omega 5(33), 20854-20862.

[5] Klapiszewska I., Ławniczak, Ł., Balicki, S., Gapiński, B., Wieczorowski, M., Wilk, K.A., Jesionowski, T., Klapiszewski, Ł., Ślosarczyk, A., (2023). Influence of zinc oxide particles dispersion on the functional and antimicrobial properties of cementitious composites. J. Mater. Res. Technol. 24, 2239-2264.

[6] Klapiszewska I., Ławniczak, Ł., Balicki, S., Gapiński, B., Wieczorowski, M., Wilk, K.A., Jesionowski, T., Klapiszewski, Ł., Ślosarczyk, A., (2023). Influence of zinc oxide particles dispersion on the functional and antimicrobial properties of cementitious composites. J. Mater. Res. Technol. 24, 2239-2264.

ChemPhysChem

Research Article
doi.org/10.1002/cphc.202300771

Chemistry Europe
European Chemical Societies Publishing

www.chemphyschem.org

Special Collection

Wettability of Graffiti Coatings by Green Nanostructured Fluids

Marcin Bartman,*[a] Lucyna Hołysz,[b] Sebastian J. Balicki,[a] Weronika Szczęsna-Górniak,[a] and Kazimiera A. Wilk*[a]

Green nanostructured fluids (GNFs), specifically water-in-oil nanoemulsions (w/o NEs), were investigated as professional "brush on, wipe off" nanodetergents for the effective removal of various challenging graffiti coatings. The efficacy of the advanced nanodetergents in eradicating resilient graffiti coatings was evaluated using various methods to assess the surface properties of forming graffiti coatings. The surface properties of these coatings were examined by assessing their wettability by water, surface free energy, and topography to obtain information on the intermolecular interactions with the nanodetergent during the wetting and graffiti removal process. Our findings revealed significant variations in the coating removal rate and efficacy of green nanostructured fluids, which are stabilized using surfactants derived from saccharides or amino acids. A water-in-oil nanoemulsion, stabilized by caprylyl/capryl glucoside, demonstrated exceptional efficiency at cleaning graffiti paints based on alkyd resin and containing various additives such as nitrocellulose or bitumen, from any hard surface within a short time period. However, a w/o NE, stabilized by sodium cocoyl glycinate, also showed effective removal of graffiti paints containing durable bitumen, albeit at a slower rate on. These green nanostructured fluids can be used as specific nanodetergents for the comprehensive removal of various graffiti coatings, but require a specified action time to prevent damage to the original substrate beneath the paint coating.

Introduction

Among the frequently occurring irregularities in many cities, graffiti is one of the most serious problems affecting cultural heritage monuments around the world. It is worth mentioning that the spread of graffiti is also associated with crime and urban decline, as well as expenditure of financial resources. Therefore, there is an urgent need for efficient strategies to remove such graffiti.

The removal of graffiti coatings from various surfaces is a complex task that requires effective and environmentally friendly cleaning approaches. The traditional methods, such as mechanical cleaning and the use of organic solvents, often lead to surface damage and compromise the integrity of the underlying substrates.[1,2,3] Thus, new and innovative strategies should be implemented to effectively remove unwanted paintings. In the literature, nanodetergents have emerged as a promising solution, offering an improved efficiency and a reduced environmental impact.[1] Among these green nanostructured fluids, the "brush on, wipe off" approach utilizing water-in-oil nanoemulsions has shown a great potential for removing stubborn graffiti coatings.[4,5] The effectiveness of nanodetergents in removing graffiti coatings relies on their ability to spread and permeate the painted surface, ultimately reaching the original substrate.[1,6,7] Understanding the spreading dynamics of nanodetergents and their interactions with graffiti coatings is essential for developing optimal cleaning strategies.[8–10] In particular, the wettability of the surface plays a critical role in determining the efficacy of nanodetergents and their ability to remove undesired graffiti.[1,4,11]

Wettability, defined as the ability of a liquid to spread and form a thin, uniform film on a solid surface, is influenced by various factors, including surface roughness, chemical composition, and interfacial forces.[8–10] The spreading process of nanodetergents on graffiti coatings is governed by the balance between adhesive and cohesive forces, i.e., the nanodetergent surface tension and surface free energy of a solid surface.[8–10] Knowledge of these two parameters allows us to understand the mechanisms underlying the removal process and optimize the nanodetergent formulations accordingly.[1,4]

Surface free energy, which encompasses both polar and dispersive components, is a key parameter that determines the wettability of a surface.[8–10] The intermolecular forces, such as van der Waals forces and hydrogen bonding, determine the surface free energy and ultimately influence the spreading behavior of nanodetergents.[8–10] Additionally, surface roughness, which is characteristic of many graffiti coatings, can further affect the wettability by altering the contact area and increasing the surface accessible to interactions.[12]

[a] M. Bartman, S. J. Balicki, W. Szczęsna-Górniak, Prof. K. A. Wilk
Department of Engineering and Technology of Chemical Processes. Faculty of Chemistry
Wrocław University of Science and Technology
Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, Poland
E-mail: marcin.bartman@pwr.edu.pl
kazimiera.wilk@pwr.edu.pl

[b] Prof. L. Hołysz
Institute of Chemical Science. Faculty of Chemistry.
Maria Curie-Skłodowska University
Plac M. Curie-Skłodowska 3, 20-031 Lublin, Poland

Supporting information for this article is available on the WWW under https://doi.org/10.1002/cphc.202300771

An invited contribution to a Special Collection celebrating the 30th anniversary of the Physicochemistry of Interfacial Phenomena Section of the Polish Chemical Society.

The spreading dynamics of nanodetergents on graffiti coatings is influenced not only by surface characteristics but also the composition of the nanodetergent formulation itself.[13–17] The selection of suitable surfactants and solvents plays a crucial role in obtaining optimal spreading and penetration.[13,14] In previous research,[1,4,5,17] the D-Optimal model was employed for conducting Response Surface Methodology (RSM) experiments. This approach, in conjunction with ANOVA analysis, facilitated the identification of the optimal graffiti eradication preparation within the mild and environmentally benign surfactant category. In the above-mentioned studies, we analyzed saccharides (APGs)[5] containing alkyl chains with varied lengths (ranging from C_6 to C_{12}) and examined the impact of their concentration on the stability and removal efficiency of the resulting nanoemulsions. In the same aspect, we also investigated surfactants derived from amino acids (AAS),[1] such as glutamine, taurine, or glycine. Furthermore, we studied the effect of other solvents,[4] namely D-limonene and 3-methoxy-3-methyl-1-butanol, on the physicochemical properties of nanodetergents and their cleaning capabilities.

The aim of this study was to examine the kinetics in the processes occurring at the interface of a paint coating/water using different oil/air nanoemulsions. Gaining a comprehensive understanding of the mechanisms involved in the spreading of nanodetergents on different graffiti coatings that incorporate different additives, such as nitrocellulose or bitumen, is of utmost importance in achieving a thorough elimination of the paint coating from any given substrate, as these additives have a substantial impact on the overall quality and longevity of the resulting coating. For this purpose, we selected the water-in-oil nanoemulsions stabilized with a saccharide or amino acid surfactant which showed the best properties for removing graffiti coatings under controlled laboratory conditions and in real-life environments. Of the ecologically balanced saccharide or amino acid surfactants that can be combined with environmentally friendly solvents, caprylyl/capryl glucoside (also referred to as decyl octyl glucoside) and sodium cocoyl glycinate were selected as the best representative of their groups.

The surface characteristics of a variety of black paint coatings that are typically utilized as graffiti paints were investigated in this study. Additionally, several experimental studies analyzed the surface topography. The kinetics of wetting the surface of various black graffiti paint coatings with water and the w/o nanoemulsions was determined.

By analyzing the interfacial interactions between the graffiti coating structure and the original substrate, the surface free energy, the work of adhesion, and the spreading behavior, we were able to evaluate the basic principles governing the removal process.

By leveraging the properties of green nanostructured fluids and understanding the characteristics of the paint coating, we can explore the interactions between nanodetergents and graffiti coatings. This knowledge will pave the way for the creation of increasingly superior, effective, safe, and efficient cleaning methodologies. This approach not only enhances the effectiveness of cleaning processes but also contributes to maintaining the original properties of surfaces that have been harmed by undesired coatings.

Results and Discussion

Characterization of Graffiti Coatings

The wide variety of graffiti formulas and brands of commercial graffiti paints is a big issue in the field of graffiti coatings and a significant challenge for those who want to remove it.[1,4,5,18] Spray paint formulae are often complex and contain a variety of components. These can include binders which help the paint adhere to surfaces and dyes which are responsible for the color. However, these are just the basic ingredients. Many spray paints also contain solvents, which help to dissolve other substances; fillers, which give the paint structure and volume; emulsifiers, which help mix water and oils; antioxidants, which prevent the paint from oxidizing; plasticizers, which increase flexibility; light stabilizers, which protect the paint from UV radiation; and biocides, which inhibit the growth of bacteria and fungi.[18]

In this study, the focus was on alkyd group spray paints. According to the manufacturer, these paints are composed of 1) pure alkyd resin, 2) modified alkyd resin with nitrocellulose, and 3) modified alkyd resin with bitumen (Figure 1). The addition of nitrocellulose enhances the gloss, adhesion, and hardness of the paint layer. In contrast, the addition of bitumen improves the hardness and adhesion of the paint to the substrate and imparts a matte hue.[19]

Overall, the composition of spray paints can have a significant impact on their properties and behavior. Knowledge about these compositions can help researchers develop more effective graffiti paint removers. In order to gain more comprehensive knowledge of the surface properties of coatings formed by various black paints, several key measurements and determinations were performed.

Firstly, the wettability of the coatings by water was assessed. This involved measuring both the advancing θ_a and receding θ_r water contact angles. The advancing angle refers to the angle at which the three phases solid/liquid/gas contact as the droplet moves onto the solid surface, while the receding angle is that at which the droplet recedes while diminishing its volume.[11,20–22] The largest value of the average advancing contact angle was obtained for paint no. 2, while for paint no. 1, this angle was the lowest. It was observed, however, that paint no. 3 had the smallest receding contact angle (see Table 1). Analysis of the water advancing and receding contact angles found that the contact angle hysteresis was different ($H = \theta_a - \theta_r$) for different paint modifying agents (paint no. 1: H = 11.8°; paint no. 2: H = 14.0°; paint no. 3: H = 17.1°).

Secondly, the thermodynamic work of water adhesion W_A was determined. This is a measure of the amount of energy required to remove a unit area of water from a solid surface.[22–25] This is an important parameter allowing us to understand the adhesion strength of water to the surface of the coatings. Additionally, the work of spreading W_S of water on the surfaces was calculated; its value provides information on

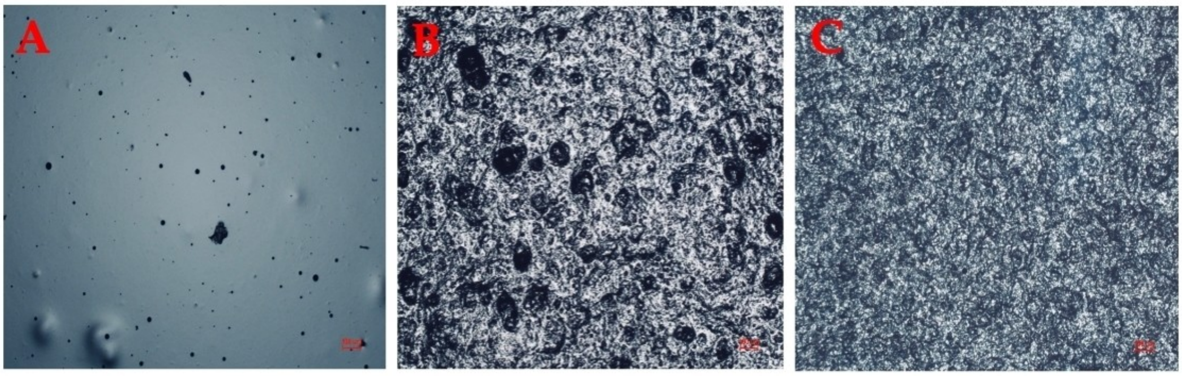


Figure 1. Image of the surface of black graffiti paint coatings at 100× magnification (a) without the addition of a modifier, (b) with nitrocellulose, (c) with bitumen.

Table 1. Characteristics of wettability by water and surface parameters of graffiti coatings.

Parameter	Paint no. 1	Paint no. 2	Paint no. 3
θ_a (deg)	80.7 ± 1.6	85.6 ± 0.9	82.4 ± 2.2
θ_r (deg)	68.9 ± 3.3	71.6 ± 3.5	65.3 ± 1.1
γ_S (mJ/m2)	39.0 ± 1.4	35.7 ± 1.0	37.0 ± 1.9
W_A (mJ/m2)	84.5 ± 2.0	78.4 ± 1.1	82.4 ± 2.8
W_S (mJ/m2)	−62.9 ± 2.8	−62.3 ± 18.0	−58.8 ± 17.1

whether the liquid spreads spontaneously on the surface (positive value) or forms a drop on it (negative value).[21,23,24] The total surface free energy γ_s of the studied coatings was also determined, which is an important surface characteristic that reflects the type and magnitude of intermolecular interactions.[25] All tested paints obtained comparable values for these parameters, which are characteristic of the surface properties of black paints:

a) W_A in the range of 78.4 ÷ 84.5 mJ/m^2;
b) W_S in the range of −62.9 ÷ −58.8 mJ/m^2;
c) γ_S in the range of 35.7 ÷ 39.0 mJ/m^2.

These measurements provide valuable insights into the interaction of water with the surface of the coatings.

Finally, the parameters related to the surface roughness of the coatings were evaluated. Surface roughness can significantly influence properties such as gloss, adhesion, and wettability.[26]

The examination of graffiti paint surface topography is a vital aspect of studying their characteristics, as the aesthetic appeal and texture of a surface can impact its wettability.[27] Figure 2A displays the images of the surfaces for paint no. 1 (I), paint no. 2 (II), and paint no. 3 (III), accompanied by the computed roughness parameters based on the entire measured matrix. The parameters include R_a, which indicates the mean roughness; R_q, which is the root-mean-square roughness; and R_t, which is the difference between the peak and valley.[28]

Comparison of the surface roughness attributes of the examined paints found that paint no. 1, which lacks additives such as nitrocellulose or bitumen, exhibited a remarkably small average roughness of 0.14 μm. This indicates that this paint forms a nearly smooth coating on material surfaces. Conversely, the other two paints displayed similar characteristics. Paint no. 2, which includes nitrocellulose, demonstrated an average roughness of 2.47 μm, while paint no. 3, containing bitumen, exhibited an average roughness of 2.24 μm.

Moreover, as depicted in Figure 2B, there is a substantial disparity in the distribution of roughness height across the layers of paint. The surface formed by paint no. 1, which serves as a reference paint devoid of additives, exhibited neither peaks nor depressions larger than 1 μm, with both peaks and depressions smaller than 1 μm equally distributed at 50 %. However, notable surface differences were identified in the coatings created by paints no. 2 and no. 3. On the surface of the paint with nitrocellulose, 23.9 % of depressions and 26.1 % of peaks were larger than 1 μm, and 12.2 % of depressions and 37.8 % of peaks were up to 1 μm. In contrast, in the paint containing bitumen, 24.2 % of depressions and 19.9 % of peaks were larger than 1 μm, and 15.3 % of depressions and 40.6 % of peaks were up to 1 μm. The images and data from the optical topography analysis indicate that the surfaces of paints no. 2 and no. 3 exhibit deep pores and significant elevations, as demonstrated by the R_t parameter values. These data align with those reported by the other researchers.[12,29] Conversely, paint no. 1, which lacks the aforementioned additives, does not form a rough graffiti coating structure during the drying phase. However, it is worth noting that structural differences between various paint layers can result not only from the paint drying process on the substrate,[30,31] but also, as our study has revealed, from its additive composition.

Due to these comprehensive measurements and determinations, a more profound understanding of the surface properties of these black paint coatings was achieved.

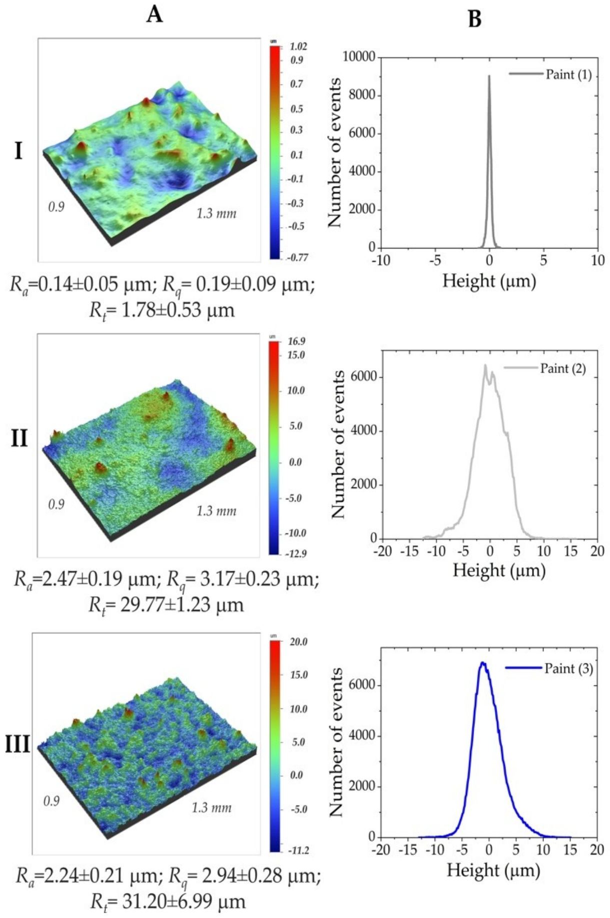


Figure 2. Evaluation of the surface optical topography: (A) optical profilometer images of 0.94×1.3 mm^2 surface areas of (I) paint no. 1, (II) paint no. 2, and (III) paint no. 3 with their roughness parameters. (B) Roughness height distribution on the surfaces of paints no. 1, 2, and 3.

possible to obtain when we used APG C_8-C_{10} surfactant at a concentration of 0.1 M and SCG surfactant at a concentration of 0.05 M to stabilize the system (see Table 2). In previous works, we also conducted laboratory experiments to determine the effectiveness of different concentrations and types of surfactants[1,4,5] and solvents[4,17] in removing various types of graffiti coatings. The results obtained proved that the type of surfactant and the length of the alkyl chain in its structure play a key role in the fabrication of kinetically stable nanoemulsions. However, the influence of the biosolvent type on stability of final nondetergent formulation was negligible. The ecological surfactants that were stated above were discovered to be the best option also according to the results of RSM calculations.

Our previous research proved that water-in-oil nanoemulsions, stabilized with a saccharide[4,5] or amino acid[1] surfactant as nanostructured fluids, have excellent cleaning properties for removing unwanted and persistent graffiti coatings from various surfaces such as glass, natural stone, marble, aluminum, steel, and acrylic glass.[1,4] Prior research has established the effectiveness of mathematical and statistical modeling-driven evaluation methods, such as the response surface methodology (RSM) and design of experiments (DoE), in accurately forecasting and verifying the functional properties of chemical formulations and the end products of optimized production processes.[1,4,5,17] Furthermore, the utilization of RSM is prevalent in evaluation studies owing to its significant effectiveness as a statistical tool for the optimization of diverse processes. This methodology has been effectively used in scenarios where it is necessary to determine the direct influence of independent variables on dependent variables. This phenomenon holds special significance in complex systems because the variables may display diverse patterns of correlation. By utilizing this methodology, it becomes feasible to ascertain the individual as well as collective impacts among these factors.[1,4,5,17] This procedure involves the generation and analysis of experiments,

Characterization of Green Nanostructured Fluids as "Brush on, Wipe off" Nanodetergents

To design an optimal cleaning formulation for the removal of graffiti coatings, several guidelines should be followed: i) the solvent must possess good affinity for the surfactant; ii) each component of the mixture should be non-toxic and environmentally friendly; and iii) the surfactant should be rapidly biodegradable and safe for aquatic organisms. The fabrication of "brush on, wipe off" nanodetergents that fulfill these criteria is an efficient approach for the quick and safe removal of undesirable graffiti. Therefore, according to our presented strategy in our previous complex research, different types of APG[5] and AAS[1] surfactants were used to stabilize and functionalize the nanoemulsions, leading to the formation of thermokinetically stable w/o nanoemulsion particles with a size range of approximately 100–500 nm.[32] We tested the optimized nanoemulsions toward their colloidal stability and droplet sizes, i.e., nanodroplets of 150–200 nm in size as the main criterion (according to RSM).[1,5,17] Such particles' sizes were

Table 2. Physicochemical characterization of selected green nanostructured fluids.

	GNF no. 1[4]	GNF no. 2[1]
Type of surfactant	(APG C8-C10)	(SCG)
Conc.	0.1 M	0.05 M
Solvents	Ethyl lactate (EL)	
	Used cooking oil PEG-8 ester (UCO-PEG-8)	
DH [μm]	0.175 ± 0.05	0.186 ± 0.04
PDI	0.030	0.037
γ_L[a] [mN/m]	30.1 ± 0.1	30.7 ± 0.3
TSI[b]	2.14 ± 0.05	0.06 ± 0.04
TSI[c]		
2 h	7.15	8.35
4 h	7.45	10.80
24 h	8.05	14.05

[a] Measured by pendant drop method. [b] Turbiscan Stability Index (TSI) determined after 1 hour at 20 °C. [c] TSI determined after 2, 4, and 24 hours at 60 °C.

the utilization of modeling approaches, and the implementation of optimization strategies.

In this study, the water-in-oil nanoemulsions stabilized with a saccharide or amino acid surfactant with the best properties for removing graffiti coatings in controlled laboratory conditions and in real-life environments (as indicated by RSM) were used for testing. The selected green nanostructured liquids (GNFs) are nanotechnology detergents. The surfactant that was responsible for maintaining a stable colloidal system of "green" solvents in GNFs was caprylyl/capryl glucoside (APG C_8-C_{10})[4,5] or sodium cocoyl glycinate (SCG).[1] The "green" solvent system consisted of a combination of ethyl lactate (EL) (40% w/w), used cooking oil-PEG-8 ester (UCO-PEG-8) (38.5%), and water (H_2O) (14% w/w). The physicochemical characterization of the selected candidates is presented in Table 2.

The aim of these studies was to determine the stability of preparations using accelerated aging tests, which involved intentional destabilization of the colloidal system[33–35] (Figure 3).

Analysis of the transmittance profiles found that despite the natural instability of water-in-oil nanoemulsions resulting from the thermal expansion of the solvent components from the moment the sample at 20 °C is placed in the chamber heated to 60 °C, no significant changes in the thermokinetic stability were observed.

However, in the case of GNF no. 2, clarification of the solution under the influence of temperature was observed (obtaining high transmittance values), which is also observed on the graph of TSI vs. time.

Wettability and Removal of Graffiti Coatings

As mentioned above, wettability depends on the intermolecular interactions between the liquid and the solid surface. They determine the adhesion strength of the liquid to the surface at the moment of contact. The aged graffiti coatings have different wetting properties due to different surface features comprising hydrophilic, hydrophobic, or both.[12,36,37] The strengths of the graffiti coatings determine how easily they can be removed, which depends on the interaction of the solvents and surfactants with the polymeric coatings.[38,39] The actual wettability of a surface also depends on its roughness, which influences its adhesion to other surfaces.

This is an important factor to consider when removing graffiti coatings from various cheap or expensive surfaces, especially with the "brush on, wipe off" method.

The roughness of the coating can affect the penetration of the graffiti remover liquid into the surface. There are mathematical models that relate the surface topography and wettability (e.g., the models by Wenzel or Cassie-Baxter).[22,40] According to the results of our study, we can claim that the black graffiti paints have many similarities in terms of their surface properties.

Nevertheless, when the structure of the graffiti coatings on flat surfaces is taken into consideration, discrepancies in the structures of their coatings can be observed. In the chosen black paints, the alkyd resin was the foundation, which can create a variety of surface textures, depending on the components that are included in the formulation of the paint, ranging from entirely smooth to quite rough.

In order to determine the efficacy of particular nanodetergents, tests were carried out to determine the amount of time the GNF was required to remain in contact with the

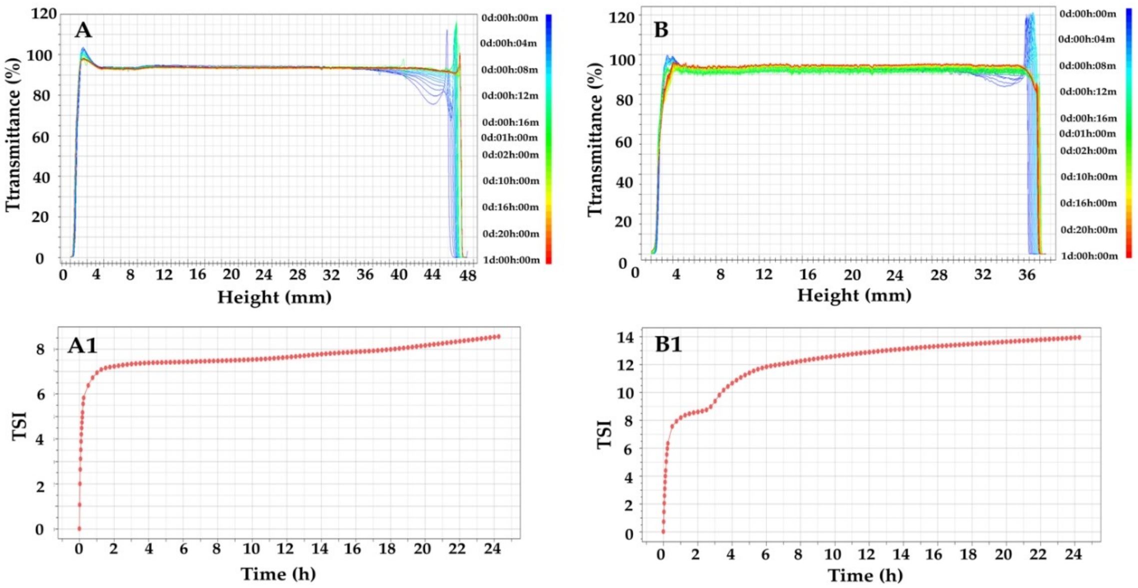


Figure 3. Transmittance profiles recorded over a 24-hour period for GNF no. 1 (A) GNF no. 2 (B) with the corresponding TSI profiles in the same period. GNF no. 1 (A1) and GNF no. 2 (B1).

surface of the paint coating before the maximum amount of paint could be removed from the surface.[41] This was performed to evaluate the effectiveness of the nanodetergents. In order to achieve this aim, plates made of glass were prepared and coated with each type of black paint in a 500 μm thick layer. After that, 2 ml of each nanodetergent was applied to the surface at regular intervals and allowed to remain there for a predetermined amount of time. Then, the drops and particles of the dissolved or degraded graffiti coating were removed with a cotton swab at the appropriate interval.[42] Figure 4 depicts the findings of this experiment.

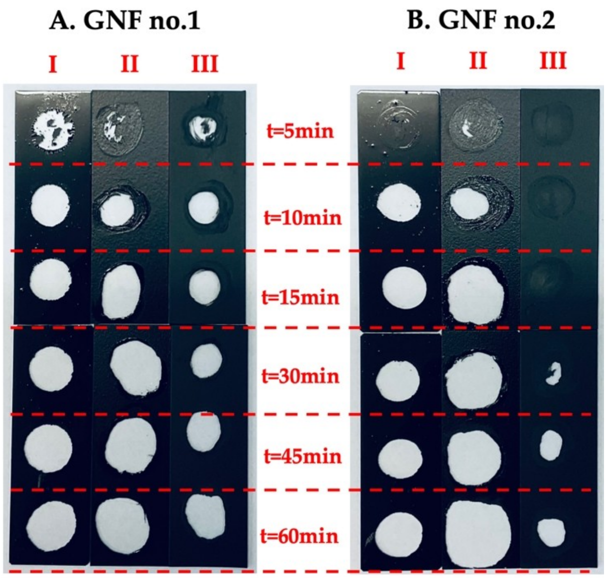


Figure 4. Effectiveness of removing graffiti coatings created by paint no. 1 (I), paint no. 2 (II), and paint no. 3 (III) using green nanostructured fluids GNF no. 1 (A) and GNF no. 2 (B).

These results revealed the kinetics of paint removal by the most effective environmentally friendly nanostructured fluids containing caprylyl/capryl glucoside or sodium cocoyl glycinate. When testing each nanodetergent, it was discovered that a contact duration of less than 5 minutes does not remove the graffiti coating from the model surface reliably. However, in the case of GNF no. 1, a more significantly impact can be seen in the degradation of specific kinds of graffiti paint. This is in contrast to the case of GNF no. 2, in which this effectiveness is barely evident. After ten minutes, noticeable improvements in the efficacy of removing various types of paint can be seen. After this amount of time passed, the nanodetergent that contains caprylyl/capryl glucoside was able to efficiently penetrate each layer of the graffiti coating and remove it.

On the other hand, GNF no. 2, which contained sodium cocoyl glycinate, was unable to penetrate paint no. 3, which had bitumen in it. It was noticed that increasing contact duration of the individual nanodetergents increased the area of the graffiti coating that was removed. This demonstrates the great penetrating capacity of these graffiti removers. It is also important to note that, using GNF no. 2, it was possible to remove paint no. 3 from the glass surface after half an hour.

Figure 5 illustrates the changes in the contact angles as a function of time from the moment when the fluid droplets of the green nanostructured detergents, GNF no. 1 (Figure 5A) and GNF no. 2 (Figure 5B), were deposited onto the black paint layers. On all surface–paint systems, the contact angles of the nanodetergents decreased sharply during the first few seconds (Figure 1s).

Nanodetergent GNF no. 1 resulted in the following dynamic changes in the contact angle (at $t = 5$ s): from 36.8° to 8.1° on the glass surface; from 53.0° to 16.0° on paint surface no. 1; from 53.3° to 9.6° on paint surface no. 2; and from 36.1° to 28.7° on paint surface no. 3. For the GNF preparation no. 2, the following dynamic changes in the contact angle (at $t = 5$ s) were observed: from 36.7° to 12.2° on the glass surface; from 59.5° to

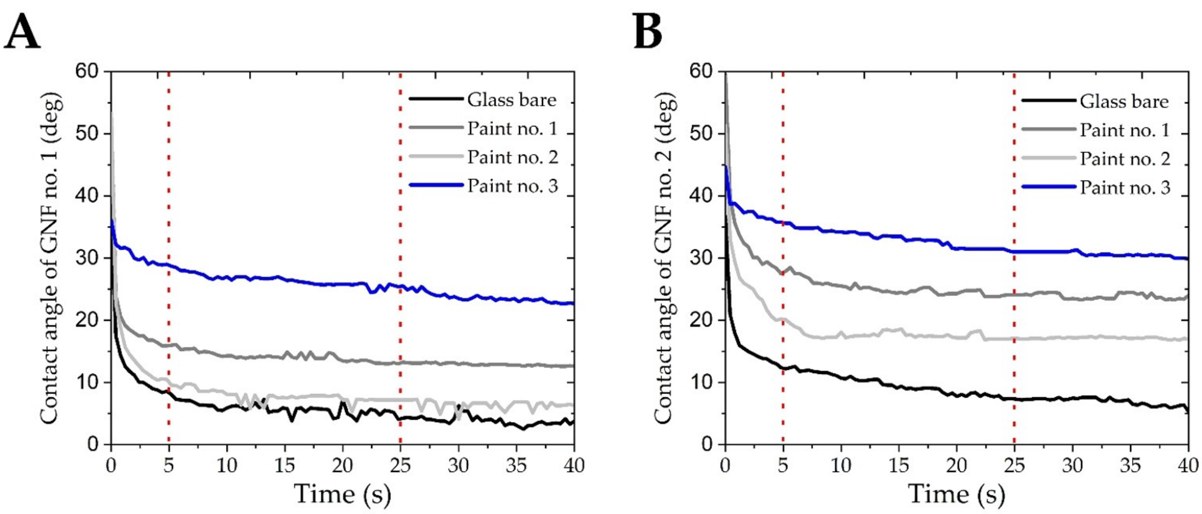


Figure 5. Dynamic contact angles of GNF no. 1 (A) and GNF no. 2 (B) versus time contact with bare glass and paints no. 1, 2 and 3.

doi.org/10.1002/cphc.202300771

27.9° on paint surface no. 1; from 51.3° to 20.1° on paint surface no. 2; and from 44.7° to 35.6° on paint surface no. 3. During the next 15 seconds, the reduction in the contact angles was much smaller, and the changes on the surfaces of graffiti coatings were also smaller. The measured contact angle within 25 seconds of placing a drop on the paint surface for GNF no. 1 were glass = 7.3°, paint no. 1 = 13.5°, paint no. 2 = 7.2°, and paint no. 3 = 25.8°, and for GNF no. 2, they were glass = 7.8°, paint no. 1 = 24.3°, paint no. 2 = 17.2°, and paint no. 3 = 31.5°.

During each stage of our study, droplets of the green nanostructured fluid GNF no. 1 or GNF no. 2 spread easily on the surfaces of all tested graffiti coatings. However, the interactions of the nanodetergents with individual graffiti paints provided detailed information on their penetrating capacities, which determine the viability and effectiveness of removing undesired coatings from surfaces.[43]

However, the nanodetergent that contained a saccharide surfactant exhibited considerably better capabilities than the one with an amino acid surfactant in terms of reducing the surface free energy of all the black graffiti paint coatings. The water-in-oil nanoemulsions stabilized by saccharide surfactants were quite successful in removing a wide variety of graffiti coatings while also being extremely versatile.

This makes it possible for them to be used in practice to remove graffiti coatings from the surfaces of urban infrastructure without conducting expensive tests to determine the type of paint that was used to deface the surface.

Figure 6. Different surfaces were cleaned with green nanostructured fluid no. 1 in the city of Wroclaw: (A) stainless steel; (B) window glass; (C) concrete floor; (D) concrete floor with protective coating; (E) aluminum facade; (F) ceramic tiles.

Usage of the Most Efficient Water-in-Oil Nanoemulsion under Real Conditions

The proposed green nanostructured fluid no. 1 was finally tested in situ on six independent real-world surfaces that had been damaged by a variety of inscriptions or paints. The graffiti artworks depicted in Figure 5 served as the ideal case study for evaluating the efficacy of the "brush on, wipe off" detergent.

The following procedures were carried out in order to evaluate the efficacy of various methods for removing graffiti coatings from surfaces including stainless steel (Figure 6A), window glass (Figure 6B), concrete floors (Figure 6C), paint-protected flooring (Figure 6D), aluminum (Figure 6E), and tile ceramic (Figure 6F). The green nanostructured liquid was applied to the tested real-world surface by spraying (exactly one dose-10 mL) this liquid through an atomizer that was 100 mm away from the surface. This is the optimal distance recommended by the atomizer manufacturer in order to obtain the best possible effect of spraying the detergent onto the cleaned surface. Then, we waited 10 minutes for the nanodetergent to effectively spread over the surface of the graffiti coating and interact with it. Then, a microfiber cloth measuring 200×300 mm and having a thickness of 3 mm was chosen for the purpose of eliminating the dissolved and deteriorated graffiti coating, together with the nanodetergent, from the surface under examination. The approach used for graffiti removal aligns with the established 6R principles,[44] which aim to mitigate environmental harm and promote resource and energy conservation. As can be seen in Figure 6, all surfaces that had been affected by graffiti had their previous graffiti coatings completely erased (see Figures 6A1–F1).

An excellent alternative to the conventional graffiti removers based on the petroleum-based solvents is provided by these green nanostructured fluids which can be used as effective and versatile nanotechnological "brush on, wipe off" detergents.

Conclusions

Our study presents new green nanostructured fluids as attractive cleaning formulations, which were successfully applied in the removal of graffiti coatings from various types of surfaces. This investigation aimed to demonstrate some important features of the interactions occurring between graffiti paint coatings and water-in-oil nanoemulsions stabilized by an ecologically friendly surfactant, such as caprylyl/capryl glucoside or sodium cocoyl glycinate. The primary concerns addressed in this article were the characterization of the coatings on the graffiti paint surface that need to be removed, as well as the effects of nanodetergents on various types of black paints containing a variety of additives, such as nitrocellulose or bitumen.

In this study, the most effective nanodetergents developed by our research team were put to the test to verify their effectiveness in removing resistant graffiti coatings in real-world environments. The conducted research allowed us to determine the best green nanostructured fluid that can be applied as a professional "brush on, wipe off" nanodetergent.

The results of this study indicated notable variations in the coating removal rate and efficacy of different green nanostructured fluids, which were stabilized by a surfactant derived from saccharide or amino acid. Using a water-in-oil nanoemulsion stabilized by caprylyl/capryl glucoside, alkyd resin-based graffiti paints with various additives and functional properties can be cleaned efficiently and effectively from any hard surface in a relatively short period of time, up to ten minutes. In addition, the w/o nanoemulsion stabilized by sodium cocoyl glycinate also proved to be extremely efficacious in removing paint. However, the pace at which it operates on paintings containing bitumen was three times slower than the speed at which it acts on paints containing other types of additives.

However, regardless of the amount of surface roughness, the effectiveness in removing graffiti coatings using nanoemulsions was primarily related to the composition, energy surface properties, and microporous structure of the graffiti paint coating.

According to the results of our study, it has been shown that the use of a saccharide surfactant to stabilize the nanodetergent produces an outstanding effectiveness in the removal of several forms of resistant graffiti paints. The significant benefits of using this detergent include its non-toxic nature, biocompatibility, biodegradability, and its environmentally friendly properties.

The designed green nanostructured fluid can be used as a specific detergent for the full removal of various graffiti coatings but require a specified action time in order to prevent damage to the original substrate found underneath the paint surface. The opportunity to evaluate the developed cleaning nanoformulation on a real-world surface was of primary importance to assess the applicability of the designed system. The knowledge about the surface properties of the green nanostructured fluids and their effectiveness combined with their eco-sustainability prove the potential of such formulations as a future detergent for the easy removal of undesirable paints from different surfaces.

Experimental Section

Fabrication on Green Nanostructured Fluids

The formulation was prepared using the best of the ecologically approved surfactants, mainly, caprylyl/capryl glucoside (APG C_8-C_{10}) and sodium cocoyl glycinate (SCG). The continuous phase of 78.5% of the applied biosolvents, consisted of the following components: the used cooking Oil-PEG-8 ester (38.5%) and ethyl lactate (40%). The dispersed phase was made up of water (14%) and the appropriate concentrations of surfactants: (APG C_8-C_{10} = 0.1 M or SCG = 0.05 M). Pre-emulsion of 300 mL was fabricated through mechanical homogenization at normal pressure, stirring at 700 rpm for 5 minutes using a rotor-stator stirrer equipped with a 4-bladed propeller one at a temperature of 20 °C. The pre-emulsion was then processed through an air-operated, laboratory-scale high-pressure LV1 homogenizer. The device of an orifice-type valve (1.0 mm diameter) makes possible to homogenize the fluids to exit the device head subsequently impacting a cone-shaped metallic entity. At a pressure of 150 MPa, the LV1 can generate a maximum shear rate of $9.23 \cdot 106\ s^{-1}$. The inlet temperature of the w/o nanoemulsion (100 mL sample volume) was kept at 20 ± 2 °C, and the homogenization pressure was set to 150 MPa. Each emulsion was passed through the head of the LV1 microfluidizer in five separate cycles (1 cycle: inlet, high shear rate, and outlet of the fluid).

Surface Tension Measurements

The surface tension of the GNFs was measured at a temperature of 20 ± 1 °C using the Theta Lite optical tensiometer and employing the pendant drop shape analysis and the Young–Laplace equation.

Dynamic Light Scattering

The size of the droplets was evaluated using dynamic light scattering (DLS) and the Malvern Zetasizer Nano ZS instrument manufactured by Malvern Instruments, UK. The results are reported as the average of five distinct measurements conducted at a temperature of 20 ± 5 °C.

Turbidimetric Measurements

A cylindrical glass vial with a volume of 20 cm^3 was used to carry out the stability tests on the manufactured nanodetergents at 60 °C. A Turbiscan LabExpert (Formulaction, Smart Scientific Analysis, Toulouse, France), outfitted with two synchronous optical sensors (transmission and backscattering detectors), was used to observe the changes in the turbidity in order to determine the stability of the nanodetergent, which was expressed by the so-called Turbiscan Stability Index (TSI). The Turbiscan Stability Index (TSI) scores were calculated using Turbiscan Easy Soft software (Formulaction, Smart Scientific Analysis, Toulouse, France).

Optical Microscopy Analysis

At a magnification of 100x, the surface and microstructure of the black paint coatings were analyzed with the use of an Eclipse E600POL polarizing optical microscope that was manufactured by Nikon (Tokyo, Japan).

Contact Angle Measurements

A GBX contact angle meter (France) was used to measure the advancing (θa) and receding (θr) contact angles of water. The device was outfitted with a digital camera and a chamber that facilitated the adjustment of temperature and relative humidity. The contact angles were determined using the WinDrop application by analyzing the geometric properties of the deposited drops. The measurement of the advancing contact angle of water (Milli-Q) was conducted by gently placing a 6 μL droplet onto the surface of the plate using an automated deposition device. Subsequently, following the aspiration of a 2μL volume from the droplet into the syringe, the receding contact angle was quantified. The contact angle measurements were conducted at a temperature of 20 ± 1 °C and a relative humidity of 50%.

Surface free energy determination

The contact angles of water and its surface tension (γ_{LV}) were measured at a temperature of 20 °C in order to determine the total surface free energy of the paint coatings deposited on the bare glass. This calculation was performed using the contact angle hysteresis (CAH) model developed by Chibowski.[21,22]

Surface Topography

The assessment of the topography of the surfaces was conducted using an optical profilometer (Contour GT-K1, Bruker, Germany) in either the VXI measurement or the extended vertical scanning interferometry (VSI) mode.

Acknowledgements

This research was funded by a statutory activity subsidy from the Polish Ministry of Science and Higher Education for the Faculty of Chemistry at the Wroclaw University of Science and Technology (8211104160/K24W03D05).

Conflict of Interests

The authors declare no conflicts of interest.

Data Availability Statement

The data that support the findings of this study are available from the corresponding author upon reasonable request.

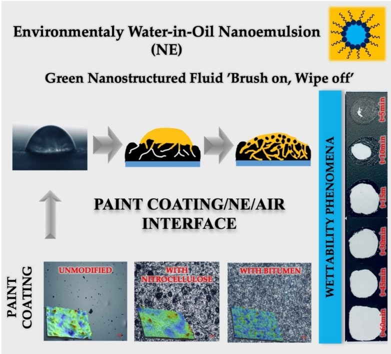
Keywords: graffiti remover · nanostructured fluid · surface properties · water-in-oil nanoemulsion · Wettability

[1] M. Bartman, S. Balicki, L. Hołysz, K. A. Wilk, *Molecules* **2023**, *28(4)*, 1986.
[2] R. A. Milescu, T. J. Farmer, J. Sherwood, C. R. McElroy, J. H. Clark, *Sustain. Chem.* **2023**, *4*, 154–170.
[3] B. C. Gil, G. Borsoi, J. L. Parracha, A. Dionisio, R. Veiga, I. Flores-Colen, *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* **2023**, *30*, 65160–65176.
[4] M. Bartman, S. Balicki, L. Hołysz, K. A. Wilk, *J. Surfactants Deterg.* **2023**,1–14.
[5] M. Bartman, S. Balicki, L. Hołysz, K. A. Wilk, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* **2023**, *659*, 130792.
[6] V. Gomes, A. Dionísio, J. S. Pozo-Antonio, *Prog. Org. Coat.* **2017**, *113*, 90–109.
[7] L. Zhang, C. Liu, F. Li, W. Qioa, *J. Surfactants Deterg.* **2021**, *24(1)*, 99–109.
[8] R. Su, X. Zhang, *J. Therm. Sci.* **2018**, *27*, 359–363.
[9] L. Bao, H. Fan, Y. Chen, J. Yan, T. Yang, Y. Guo, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 99346–99352.
[10] Q. Fang, H. W. Ciu, G. B. Du, *Wood Sci. Technol.* **2016**, *50*, 285–296.
[11] S. Pogorzelski, K. Boniewicz-Szmyt, M. Grzegorczyk, P. Rochowski, *Materials* **2022**, *15 (5)*, 1830.
[12] C. G. Jothi Prakash, R. Prasanth, *J. Mater. Sci.* **2021**, *56*, 108–135.
[13] D. Geetha, R. Tyagi, *Tenside Surfactants Deterg.* **2012**, *49 (5)*, 417–427.
[14] S. Stubbs, S. Yousaf, I. Khan, *DARU J. Pharm. Sci.* **2022**, *30*, 407–426.
[15] U. Laska, K. A. Wilk, I. Maliszewska, L. Syper, *J. Surfactants Deterg.* **2006**, *9*, 115–24.
[16] K. A. Wilk, K. Zielińska, A. Jezierski, *Colloids Surf A Physicochem. Eng. Asp.* **2009**, *343*, 64–9.
[17] M. Bartman, S. Balicki, K. A. Wilk, *Molecules* **2021**, *26*, 4706.
[18] S. T. Wills, B. A. Ormsby, M. H. Keefe, R. L. Sammler, *Herit Sci.* **2022**, *10*, 143.
[19] V. Marazioti, A. M. Douvas, F. Katsaros, P. Koralli, C. Chochos, V. G. Gregoriou, S. Boyatzis, Y. Facorellis, *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2023**, *291*, 122375.
[20] C. Bruel, S. Queffeulou, T. Darlow, N. Virgilio, J. R. Tavares, G. S. Patience, *J. Chem. Eng.* **2019**, *97*, 832–842.
[21] E. Chibowski, *Adv. Colloid Interface Sci.* **2007**, *133*, 51–59.
[22] E. Chibowski, L. Hołysz, A. Szcześ, *A. Adhesion in pharmaceutical, biomedical and dental fields.* Scrivener Publishing LLC, New York, **2017**, p. 23–49.
[23] S. Krainer, U. Hirn, *Colloids Surf A Physicochem. Eng. Asp.* **2021**, *619*, 126503.
[24] M. Conradi, T. Sever, P. Gregorčič, A. Kocijan, *Coating* **2019**, *9 (9)*, 592.
[25] C. Bistafa, D. Surblys, H. Kusudo, Y. Yamaguchi, *J. Chem. Phys.* **2021**, *155 (6)*, 064703.
[26] E. Altas, H. Gokkaya, M. A. Karatas, D. Ozkan, *Coating* **2020**, *10 (12)*,1259.
[27] S. Deng, Y. Zhang, B. He, L. Xie, *Mater. Struct.* **2023**, *56*, 102.
[28] E. S. Gadelmawla, M. M. Koura, T. M. A. Maksoud, I. M. Elewa, H. H. Soliman, *J. Mater. Process. Technol.* **2002**, *123 (1)*, 133–145.
[29] C. C. Ribeiro, J. D. da Silva Pinto, G. C. Godoy, V. T. L. Buono, T. Starling, *Mater. Res.* **2013**, *16 (4)*, 817–23.
[30] R. Ploeger, D. Scalarone, O. Chiantore, *J. Cult. Herit.* **2008**, *9(4)*, 412–9.
[31] J. S. Pozo-Antonio, T. Rivas, N. Gonzalez, E. M. Alonso-Villar, *Sci. Total Environ.* **2022**, *826*, 154169.
[32] A. Gupta, H. B. Eral, T. A Hatton, P. S. Doyle, *Soft Matter* **2016**, *12*, 2826.
[33] D. M. TeKrony, *Seed Technology* **2005**, *27(1)*, 135–146.
[34] G. Li, L. Chen, Y. Ruan, Q. Guo, X. Liao, B. Zhang, *J. Petrol. Explor. Prod. Technol.* **2019**, *9*, 2671–2680.
[35] B. N. Tackie-Otoo, M. A. Ayoub Mohammed, E. B. Owusu, *J. Petrol. Explor. Prod. Technol.* **2022**, *12*, 2785–2799.
[36] E. Basri, R. Martha, R. Damayanti, I. Rahayu, W. Darmawan, P. Gerardin, *Pigm. Resin Technol.* **2022**.
[37] R. A. E. Nhunduru, A. Jahanbakhsh, O. Shahrokhi, K. L. Wlodarczyk, S. Garcia, M. M. Maroto-Valer, *Water Resour. Res.* **2022**, *58 (6)*, e2021WR030729.
[38] M. Baglioni, F. H. Sekine, T. Ogura, S.-H. Chen, P. Baglioni, *J. Colloid Interface Sci.* **2022**, *606*, 124–134.
[39] S. Alcala, M. Baglioni, S. Alderson, M. Neiman, S. C. Tallio, R. Giorgi, *J. Cult. Herit.* **2022**, *55*, 18–29.
[40] A. Marmur, *Contact Angle, Wettability and Adhesion*; Mittal, Koninklijke Brill NV, Leiden, **2009**, pp. 3–18.
[41] B. J. Papenburg, E. D. Rodrigues, M. Wessling, D. Stamatialis, *Soft Matter* **2010**, *6*, 4377–4388.
[42] L. Zhong, Z. Guo, *Soft Matter* **2017**, *9*, 6219–6236.
[43] S. Amrutkar, A. More, S. Mestry, S. T. Mhaske, *J. Coat. Technol. Res.* **2022**, *19*, 717–739.
[44] A. E. Bonilla Hernández, T. Lu, T. Beno, C. Fredriksson, I. S. Jawahir, *Procedia Manufacturing* **2019**, *33*, 546–553.

Manuscript received: October 18, 2023
Revised manuscript received: November 21, 2023
Accepted manuscript online: November 27, 2023
Version of record online: ■■, ■■

RESEARCH ARTICLE

As an example of an innovative green nanostructured fluid, a water-in-oil nanoemulsion was proposed as a nanotechnological “brush on, wipe off” nanodetergent. The present study evaluates the efficacy of advanced nanodetergents in removing resilient graffiti coatings by assessing the surface properties of forming graffiti coatings with a focus on wettability phenomena using a variety of methodologies.



M. Bartman, Prof. L. Hołysz, S. J. Balicki, W. Szczęsna-Górniak, Prof. K. A. Wilk**

1 – 10

Wettability of Graffiti Coatings by Green Nanostructured Fluids

ChemPhysChem

Supporting Information

Wettability of Graffiti Coatings by Green Nanostructured Fluids

Marcin Bartman,* Lucyna Hołysz, Sebastian J. Balicki, Weronika Szczęsna-Górniak, and Kazimiera A. Wilk*

SUPPLEMENTARY MATERIAL

Table of Contents

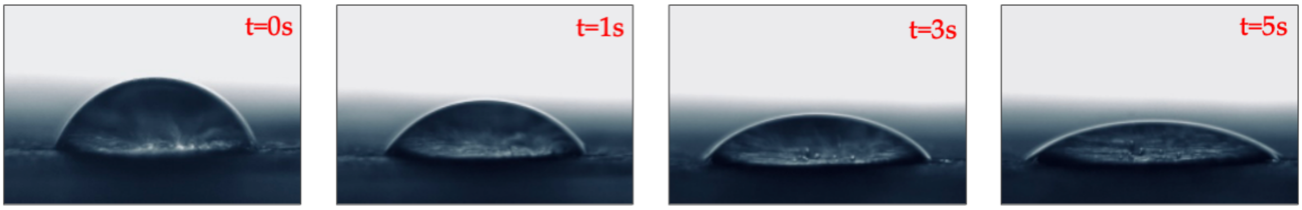
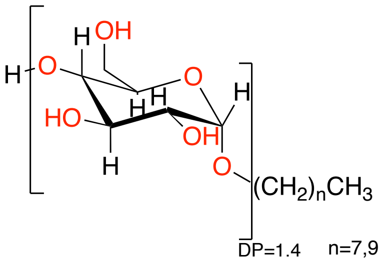
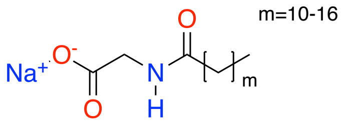
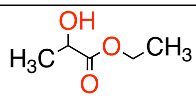
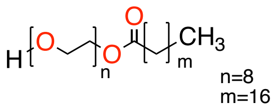
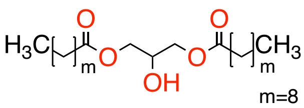


Figure S1. Dynamics of changes in the contact angle in the first phase of wetting of black graffiti paint coatings.

Table 1S. Structures for the surfactants and solvents.

No.	**Structure**	**INCI**	Abb.	γ_{LV}[1] (mN/m)	HLB_m[2]
		Surfactants			
1		**Caprylyl/Capryl Glucoside**	APG C8–C10	29.5	9.3
2		Sodium Cocoyl Glycinate	SCG	26.4	7.5
		Solvents			
1		Ethyl lactate	EL	28.7	8.3
2	 	UCO-Oil-PEG 8	UCO-Oil-PEG 8	32.6	3.5 0.9

[1] Measured by the sessile drop methods.
[2] Calculated according to the universal McGowan scale.

RZECZPOSPOLITA POLSKA

Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **234828**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **423453**

(22) Data zgłoszenia: **15.11.2017**

(51) Int.Cl.
C08G 63/78 (2006.01)
C08G 63/85 (2006.01)
C08G 63/90 (2006.01)
C08G 63/668 (2006.01)

(54) **Sposób otrzymywania nisko- i/lub średniocząsteczkowych polimerowych związków powierzchniowo-czynnych o określonej równowadze hydrofilowo-lipofilowej**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
20.05.2019 BUP 11/19

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
30.04.2020 WUP 04/20

(73) Uprawniony z patentu:
PCC MCAA SPÓŁKA Z OGRANICZONĄ ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ, Brzeg Dolny, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:
MARCIN BARTMAN, Wrocław, PL
PAULINA SZCZEPANIAK, Brzeg Dolny, PL
ANGELIKA WESOŁOWSKA-PIĘTAK, Wrocław, PL
BARTOSZ BAŃKOWSKI, Wrocław, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Rafał Witek

PL 234828 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania nisko- i/lub średniocząsteczkowych polieteroestrów stosowanych przede wszystkim jako surfaktanty polimerowe.

W ostatnich latach stale wzrasta stopień zapotrzebowania na surfaktanty w różnych dziedzinach przemysłu m.in. przemyśle spożywczym, kosmetycznym i farmaceutycznym. W związku z tym, współczesne badania naukowe koncentrują się na otrzymywaniu i badaniu związków powierzchniowo-czynnych o łagodniejszym wpływie na środowisko naturalne, mniejszej toksyczności i korozyjności, bardziej stabilnych dzięki strukturze cząsteczkowej oraz posiadających lepsze właściwości powierzchniowe i biologiczne.

Związki powierzchniowo-czynne (ZPC) określane jako surfaktanty, tenzydy, detergenty, posiadające zdolność obniżania napięcia powierzchniowego na granicy faz różnych mediów.

Wśród ZPC szczególnym zainteresowaniem cieszą się surfaktanty polimerowe, między innymi z uwagi na możliwość ścisłego sterowania ich właściwościami dobierając rodzaj składników wchodzących w skład cząsteczki oraz ich ilościowy udział. Do grupy związków zwanych surfaktantami polimerowymi możemy zaliczyć polieteroestry (PEE) nazywane kopolimerami blokowymi. Surfaktanty polimerowe są zróżnicowane pod względem budowy chemicznej poszczególnych bloków, co bezpośrednio przekłada się na ich fizyczne właściwości. W ogólności, PEE zbudowane są ze sztywnych segmentów takich jak pierścień aromatyczny i ugrupowania oligoeterowe oraz segmentów giętkich zbudowanych z cząsteczek na przykład poli(glikolu etylenowego) (PEG). Konsekwencją takiej budowy cząsteczkowej jest obserwowalna różnica w ruchliwości cząsteczkowej pomiędzy poszczególnymi segmentami i ma bezpośrednie przełożenie na właściwości tworzywa sztucznego, do którego dodawane są polimerowe surfaktanty. Na przykład obecność sztywnych segmentów w cząsteczce surfaktantu polimerowego ogranicza jego migrację w tworzywie sztucznym.

W dokumencie patentowym US 7 893 189 został opisany sposób otrzymywania polieteroestrów z estrów kwasów mono- i/lub polikarboksylowych posiadających co najmniej jedno wiązanie eterowe w wyniku reakcji grupy hydroksylowej estru z tlenkiem alkilenu np. tlenkiem etylenu w obecności podwójnych katalizatorów metalocyjankowych (DMC).

Działając na estry wyższych kwasów tłuszczowych tlenkiem etylenu w podwyższonej temperaturze i zwiększonym ciśnieniu w obecności katalizatorów DMC uzyskuje się alkoksylowane pochodne estrowe z kilkoma grupami etoksylowymi $(\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-})_n$. Otrzymane w wyniku tego procesu związki uznane są za znakomite detergenty, ze względu na ich neutralne nie uczulające działanie na skórę.

Sposób według wynalazku US 7 893 189 obejmował następujące etapy:

1. Reakcję jednego lub kilku estrów kwasów mono- lub polikarboksylowych zawierających jedną lub więcej grup hydroksylowych z jednym lub kilkoma tlenkami alkilenu z otwarciem pierścienia z wytworzeniem odpowiednich estrów kwasów monokarboksylowych lub estrów kwasów polikarboksylowych zawierających jeden lub więcej związanych łańcuchów polieterowych, w którym dodatek tlenku alkilenu prowadzi się w obecności jednego lub większej liczby dioli i/lub polioli oraz opcjonalnie, jednego lub większej liczby estrów kwasów dikarboksylowych;
2. Poddanie produktów otrzymanych w etapie pierwszym jednej z reakcji:
   - Transestryfikacja z uzyskaniem hydroksylowej grupy funkcyjnej polieteroestru w wyniku reakcji z jednym lub kilkoma diolami i/lub poliolami lub ewentualnie jednym lub kilkoma diolami kwasów dikarboksylowych lub opcjonalnie pochodnymi kwasów dikarboksylowych;
   - Transestryfikacja z estrami kwasów monokarboksylowych i/lub wielokarboksylowych zawierających wolną grupę hydroksylową prowadzącą do wytworzenia polieteroestru zawierającego grupy estrowe na końcu łańcucha;
   - Zmydlanie (hydroliza) w celu otrzymania odpowiednich kwasów mono- i wielokarboksylowych posiadających wiązanie polieterowe w łańcuchu, a następnie ich estryfikacja z ewentualnym dodatkiem kwasów mono i/lub polikarboksylowych z wolnymi grupami hydroksylowymi prowadząca do wytworzenia polieteroestru zawierającego grupy estrowe na końcu łańcucha.

W dokumencie US 4 268 410 przedstawiono sposób otrzymywania oraz zastosowanie środków powierzchniowo-czynnych jako emulgatorów. ZPC wytwarzane są w wyniku reakcji alkoksylowania estrów kwasów tłuszczowych (palmitynowego, oleinowego, laurynowego) i heksytolu. Surfaktanty według wynalazku wytwarza się przez połączenie procesów estryfikacji i eteryfikacji. Środki powierzchniowo czynne o ściśle określonym wzorze, wytwarza się w wyniku alkoksylowania estru kwasu tłuszczowego i heksytolu z dizasadową lub trizasadową pochodną kwasu karboksylowego. Otrzymane ZPC wykazują znacznie wyższą lepkość w wodnych roztworach (nawet ponad 100-krotnie) oraz w mieszaninie z innymi konwencjonalnymi surfaktantami, niż materiały niespolimeryzowane.

W dokumencie US 5 319 006 opisano sposób wytwarzania żywic polieteroestrowych w reakcji polieteru z cyklicznym bezwodnikiem takim jak bezwodnik maleinowy w obecności kwasu Lewisa jako katalizatora (np. chlorek cynku, bromek cynku). Dodatek do otrzymanej żywicy monomeru winylowego, np. styrenu powoduje jej utwardzenie.

W dokumencie US 5 436 314 ujawniono sposób otrzymywania polieteroestrów z polieterów i kwasów dikarboksylowych, poprzez losowe wstawienie cząsteczki kwasu dikarboksylowego w szkielet polieterowy. Reakcja katalizowana jest przez mocne kwasy protonowe o wartości pKa poniżej 0. Polieteroestry otrzymane zgodnie z metodami opisanymi w US 5 319 006 oraz US 5 436 314 charakteryzują się lepszymi właściwościami użytkowymi w porównaniu z ich odpowiednikami otrzymanymi w sposób konwencjonalny – poprzez estryfikację. Jednak losowy sposób dodawania bezwodnika lub kwasu w strukturę politeru nie sprawdza się w wysokich temperaturach dla kwasów aromatycznych, takich jak kwas izoftalowy i kwas tereftalowy, z uwagi na ich ograniczoną rozpuszczalność w mieszaninie reakcyjnej w wysokich temperaturach.

Dwuetapowy proces wytwarzania polieteroestrów o wysokiej zawartości jednostek estrów aromatycznych zawartych w strukturze został ujawniony w dokumencie US 5 612 444. W pierwszym etapie polieteropoliol o niskiej masie cząsteczkowej poddaje się reakcji z aromatycznym kwasem dikarboksylowym z wytworzeniem poliestru pośredniego. Następnie otrzymany produkt pośredni poddaje się reakcji z bezwodnikiem kwasu dikarboksylowego w obecności kwasów Lewisa jako katalizatora. Otrzymany produkt zawiera od około 10% wag. % powtarzalnych jednostek pochodzących z aromatycznych kwasów dikarboksylowych. Otrzymaną żywice utwardza się w reakcji z monomerem winylowym, np. styrenem. Proces sprawdza się w przypadku kwasu izoftalowego, jednak z powodu wysokiej temperatury topnienia oraz słabej rozpuszczalności w roztworach organicznych, kwas tereftalowy nie znajduje wykorzystania w tej metodzie.

Z kolei przedmiotem wynalazku opisanego w EP 1 217 022 B1 jest sposób wytwarzania żywic polieteroestrowych składających się z powtarzających aromatycznych jednostek diestrowych. Proces obejmuje reakcję estru glikolowego kwasu aromatycznego z polieterem i kwasem dikarboksylowym w podwyższonej temperaturze i w obecności kwasu Lewisa jako katalizatora. Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania nienasyconej żywicy polieteroestrowej składającej się z powtarzających jednostek tereftalowych w reakcji estru 2-metylo-1,3-propanodiolu i kwasu tereftalowego, polieteropoliolu o średniej funkcyjności hydroksylowej od 2 do 6 i liczbowo średniej masy cząsteczkowej 400–12000 oraz nienasyconego bezwodnika cyklicznego w obecności kwasu protonowego o pKa mniejszym niż 0 jako katalizatora i w temperaturze reakcji 150–250°C.

W dokumencie US 5 145 883 ujawniono sposób wytwarzania polioli polieteroestrowych zawierających reszty kwasów polikarboksylowych w wyniku reakcji poliolu polieterowego o liczbie hydroksylowej co najwyżej 400, bezwodnika kwasu polikarboksylowego i monoepoksydu, a także w obecności podwójnych katalizatorów metalocyjankowych.

W dokumencie US 7 893 189 ujawniono sposób otrzymywania poli(etero-estro)polioli o budowie blokowej w wyniku reakcji estrów kwasów mono- lub polikarboksylowych z jednym lub więcej polieteropoliolem. Związki te są stosowane do wytwarzania materiałów poliuretanowych o korzystnych właściwościach takich jak: odporność na hydrolizę, niska lepkość, wysoka odporność na ścieranie i rozpuszczalniki, wytrzymałość na rozciąganie.

Z kolei przedmiotem wynalazku opisanego w dokumencie PL 216179 jest sposób otrzymywania tereftalanu dioktylu w temperaturze co najmniej 170°C w wyniku reakcji estryfikacji kwasu tereftalowego z izooktanolem, katalizowanej przez związki metaloorganiczne, w których skład wchodzą jony metali takie jak Ti i/lub Zr i/lub Sb i/lub Sn oraz reszty alkoksylowe OR, o budowie liniowej lub rozgałęzionej i liczbie atomów węgla nie mniejszej niż 4, a korzystnie od 7 do 10, o znamiennym stosunku molowym związków zawierających liczby hydroksylowe OH do związków z grupami alkoksylowymi OR nieprzekraczającym 0,2. Przy czym zastrzeżono iż w końcowej fazie estryfikacji, gdy stężenie produktu w mieszaninie reakcyjnej przekracza 50%, a po zatrzymaniu dozowania kwasu tereftalowego zwiększa się stężenie katalizatora metaloorganicznego przez dodanie do mieszaniny reakcyjnej roztworu zawierającego wyłącznie alkoksylany metali Ti i/lub Zr i/lub Sb i/lub Sn w oktanolu do uzyskania klarownego roztworu tereftalanu dioktylu w oktanolu i obniżenia się zawartości wolnych kwasów do poziomu nie wyższego niż 0,02 mg KOH/g. Stężenie katalizatora metaloorganicznego w czasie dozowania kwasu tereftalowego w przeliczeniu na zawartość metalu utrzymywane jest na poziomie nie mniejszym niż 25 ppm, natomiast po zakończeniu dozowania kwasu tereftalowego całkowite stężenie katalizatora w roztworze zwiększa się do 30 ppm w przeliczeniu na zawartość metalu. Estryfikację prowadzi się w strumieniu inertnego gazu, co ma na celu odwodnienie mieszaniny reakcyjnej tak, aby stężenie wody w początkowej fazie estryfikacji nie było wyższe niż 0,15%, a w jej końcowej fazie nie wyższe niż 0,10%. Produkt estryfikacji wydziela się z mieszaniny poreakcyjnej przez rozkład katalizatora wodą w środowisku zasadowym, a następnie przez oddzielenie produktów rozkładu i oddestylowania nadmiarowej ilości alkoholu, surowy produkt jest filtrowany z dodatkiem sorbentów.

Znany jest sposób otrzymywania tereftalanu bis(2-etyloheksylu) opisany w patencie PL 220664 znajdującego zastosowanie jako plastyfikator tworzyw sztucznych. Zaznacza się, że estry kwasu tereftalowego oraz alkoholi alifatycznych, a w szczególności alkoholu 2-etyloheksylowego ze względu na właściwości plastyfikujące, są półproduktami stosowanymi w przetwórstwie tworzyw sztucznych. Estryfikację kwasu tereftalowego alkoholem 2-etyloheksylowym prowadzi się w obecności kwaśnego katalizatora dodanego do kwasu tereftalowego w stosunku od 7 do 20% wag., korzystnie gdy tym katalizatorem jest kwas para toluenosulfonowy w stężeniu 30–75%, dodany jednorazowo na początku syntezy lub porcjami podczas jej trwania. Estryfikacja prowadzona jest w temperaturze od 125°C do 155°C, ale nie wyższej niż 170°C, pod obniżonym ciśnieniem do 20 mmHg oraz przy nadmuchu gazu inertnego, najkorzystniej azotu, z zapewnionym ciągłym odbiorem wody reakcyjnej. Przy czym zastrzeżono, że alkohol 2-etyloheksylowy dodawany jest w 60% nadmiarze w stosunku do jego stechiometrycznej ilości. W metodzie syntezy opisanej w PL 220664 B1 prowadzi się neutralizowanie mieszaniny reakcyjnej z wykorzystaniem wodnych roztworów wodorowęglanów, węglanów, wodorotlenków sodu lub potasu, lub ich mieszaniny w stosunku w stężeniu od 5 do 10%. Ponadto, do odbarwienia gotowego estru stosuje się sorbenty takie jak węgiel aktywny lub ziemię okrzemkową oraz tereftalanu bis (2-etyloheksylu) przemywany jest wodą zdemineralizowaną, po estryfikacji pozostały alkohol 2-etyloheksylowy usuwany jest na drodze destylacji próżniowej i/lub z parą wodną.

Celem niniejszego wynalazku jest opracowanie metody otrzymywania nisko- i/lub średniocząsteczkowych polimerowych związków powierzchniowo-czynnych (zwanych również polieteroestrami) o określonej równowadze hydrofilowo-lipofilowej (indeks HLB) opartej na efektywnym wykorzystaniu procesów estryfikacji i/lub transestryfikacji.

Prowadzenie syntezy przemysłowej polieteroestrów znanymi metodami, korzystającymi z dostępnych instalacji wiąże się z istotnymi problemami. Krytycznym parametrem jest jakość surowców stosowanych do syntezy, a zwłaszcza obecność zanieczyszczeń w postaci np. wody, cukrów, hydroksykwasów karboksylowych, aldehydów, itp. Szczególnie niepożądanym zjawiskiem jest dezaktywacja katalizatorów metaloorganicznych pod wpływem zawartości wody w mieszaninie reakcyjnej >0,1% wag. Dlatego, szczególnym celem wynalazku jest utrzymanie żywotności stosowanego katalizatora metaloorganicznego przez cały proces syntezy na tym samym poziomie.

Kolejnym celem wynalazku jest zapewnienie kontroli wzrostu łańcucha polimerycznego oraz uzyskanie produktu o jak najmniejszym stopniu polidyspersyjności.

Kolejnym problemem występującym w przemysłowej syntezie polieteroestrów jest zmienność właściwości fizykochemicznych substratów pod wpływem temperatury. Niektóre surowce lub produkty mogą ulegać rozkładowi pod wpływem zbyt wysokiej temperatury procesu (np. rozkład termiczny kwasu cytrynowego). Może również następować niepożądana sublimacja surowców lub produktów (np. sublimacja bezwodnika trimelitowego – krystalizacja jego w kolumnie destylacyjnej, skraplaczu itp.). Niepożądanym zjawiskiem nasilającym się przy wzroście temperatury jest nabywanie właściwości autokatalitycznych kwasów karboksylowych o wysokim pKa.

Istota wynalazku

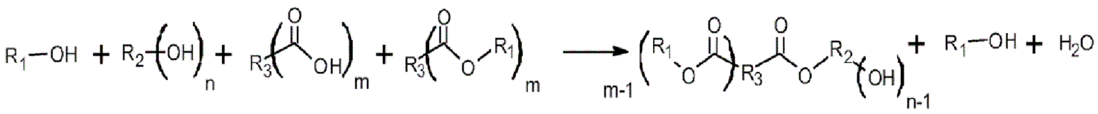
Powyższe cele zostały nieoczekiwanie osiągnięte w sposobie syntezy według wynalazku.

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania nisko- i/lub średniocząsteczkowych polimerowych związków powierzchniowo-czynnych o określonej równowadze hydrofilowo-lipofilowej (indeks HLB), oparty na efektywnym wykorzystaniu procesów estryfikacji i/lub transestryfikacji estrów organicznych i/lub kwasów organicznych z alkoholami organicznymi charakteryzujący się tym, że co najmniej jeden ester organiczny AE1 i/lub kwas organiczny A1 miesza się w roztworze o temperaturze nie niższej niż 60°C zawierającym alkohole organiczne AL1, które w swojej strukturze zawierają nie więcej niż sześć grup hydroksylowych, przy czym estrów organicznych AE1 jest nie więcej niż 90% wagowych i alkoholi organicznych AL1 zawierających co najmniej 2 grupy hydroksylowe jest nie więcej niż 90%

wagowych, następnie podwyższa się temperaturę mieszaniny reakcyjnej do nie mniej niż 100°C i w sposób ciągły kontaktuje się ze złożem katalizatora heterogenicznego typu żywicy jonowymiennej, gdzie zachodzi proces estryfikacji i/lub transestryfikacji i w sposób ciągły usuwa się wodę powstającą w reakcji, aż do momentu gdy jej stężenie w roztworze będzie nie wyższe niż 0,05% wagowych, po czym do mieszaniny reakcyjnej dodaje się organiczny związek cyny i/lub organiczny związek tytanu i/lub organiczny związek cynku jako katalizator reakcji estryfikacji i/lub transestryfikacji oraz podwyższa się temperaturę mieszaniny reakcyjnej do nie mniej niż 150°C i w sposób ciągły usuwa się powstającą w reakcji wodę i/lub alkohol AE1 w ilości nie większej niż 90% molowych wprowadzonego alkoholu AE1 w strukturze estrów organicznych AE1, po czym do mieszaniny reakcyjnej o temperaturze nie wyższej niż 210°C wprowadza się ester organiczny BE1 i/lub kwas organiczny B1 i/lub alkohol organiczny BL1 i usuwa się w sposób ciągły alkohol BE1 w ilości nie większej niż 90% molowych wprowadzonego alkoholu BE1 w strukturze estrów organicznych BE1 i/lub usuwa się wodę reakcyjną do momentu osiągnięcia liczby kwasowej mieszaniny reakcyjnej nie wyższej niż 0,5 mg KOH/g, po czym chłodzi się mieszaninę reakcyjną i w temperaturze nie wyższej niż 150°C do układu wprowadza się wodę demineralizowaną w ilości nie większej niż 0,5% masowych całej mieszaniny reakcyjnej, po czym otrzymaną mieszaninę nisko- i średniocząsteczkowych związków powierzchniowo-czynnych chłodzi się do temperatury nie niższej niż 60°C i kontaktuje się z mieszaniną adsorbentów składającą się z węgla aktywnego i/lub bentonitu i/lub ziemi okrzemkowej i/lub kationowej żywicy jonowymiennej i/lub anionowej żywicy jonowymiennej, po czym zawiesinę poddaje się procesowi filtracji.

Reakcja syntezy polieteroestrów według wynalazku przebiega zgodnie z następującym schematem:

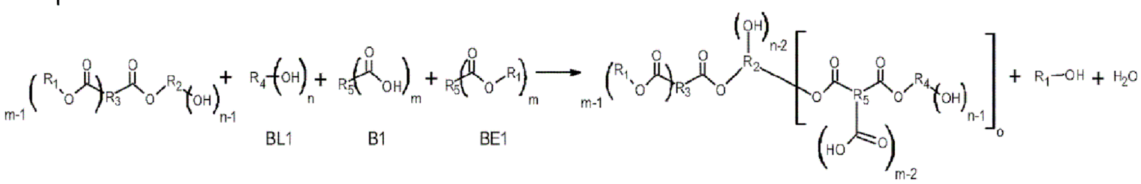
Etap I



AL1 A1 AE1

gdzie:
n ε (2 – 6)
m ε (2 – 3)

Etap II



gdzie:
n ϵ (2 – 6)
m ϵ (2 – 3)
o ϵ (1,2,3,4,itd.)

Istota metody otrzymywania nisko-, i średniocząsteczkowych polimerowych związków powierzchniowo-czynnych w reakcji estryfikacji i/lub transestryfikacji alkoholi organicznych z estrami organicznymi i/lub z kwasami organicznymi polega na tym, że w pierwszym etapie co najmniej jeden ester organiczny AE1 i/lub kwas organiczny A1 miesza się w roztworze o temperaturze nie niższej niż 60°C zawierającym alkohole organiczne AL1 zawierających nie więcej niż sześć grup hydroksylowych, przy czym estrów organicznych AE1 jest nie więcej niż 90% wagowych i alkoholi organicznych AL1 zawierających co najmniej 2 grupy hydroksylowe jest nie więcej niż 90% wagowych, następnie podwyższa się temperaturę mieszaniny reakcyjnej do nie mniej niż 100°C i w sposób ciągły kontaktuje się ze złożem katalizatora heterogenicznego typu żywicy jonowymiennej, gdzie zachodzi proces estryfikacji i/lub transestryfikacji i w sposób ciągły usuwa się wodę powstającą w reakcji, aż do momentu zaprzestania wydzielania się wody, po czym do mieszaniny reakcyjnej dodaje się organiczny związek cyny i/lub organiczny związek tytanu i/lub organiczny związek cynku jako katalizator reakcji estryfikacji i/lub transestryfikacji oraz podwyższa się temperaturę mieszaniny reakcyjnej do nie mniej niż 150°C i w sposób ciągły usuwa się powstającą w reakcji wodę i/lub alkohol AE1 w ilości nie większej niż 90% molowych wprowadzonego alkoholu AE1 w strukturze estrów organicznych AE1, po czym do mieszaniny reakcyjnej o temperaturze nie wyższej niż 210°C wprowadza się ester organiczny BE1 i/lub kwas organiczny B1 i/lub alkohol organiczny BL1 i usuwa się w sposób ciągły alkohol BE1 w ilości nie większej niż 90% molowych wprowadzonego alkoholu BE1. W strukturze estrów organicznych BE1 i/lub usuwa się wodę reakcyjną do momentu osiągnięcia liczby kwasowej mieszaniny reakcyjnej nie wyższej niż 0,5 mgKOH/g, po czym chłodzi się mieszaninę reakcyjną i w temperaturze nie wyższej niż 150°C do układu wprowadza się wodę demineralizowaną w ilości nie większej niż 0,5% m/m całej mieszaniny reakcyjnej, otrzymaną mieszaninę nisko- i średniocząsteczkowych związków powierzchniowo-czynnych chłodzi się do temperatury nie niższej niż 60°C i poddaje kontaktowaniu z mieszaniną adsorbentów składającej się z węgla aktywnego i/lub bentonitu i ziemi okrzemkowej i anionowej żywicy jonowymiennej i/lub kationowej żywicy jonowymiennej, po czym zawiesinę poddaje się procesowi filtracji.

Korzystnie jest, jeżeli jako estry organiczne AE1 stosuje się estry kwasów alifatycznych i/lub aromatycznych i/lub monohydroksyalifatycznych, zawierających nie więcej niż trzy grupy karboksylowe z alkoholami zawierającymi tylko jedną grupę hydroksylową typu R-OH, gdzie R jest podstawnikiem alkilowym zawierającym od 4 do 20 atomów węgla.

Korzystnie jest, jeżeli jako kwasy organiczne A1 stosuje się kwasy alifatyczne i/lub aromatyczne i/lub monohydroksyalifatyczne zawierające nie więcej niż trzy grupy karboksylowe.

Korzystne jest, jeżeli jako alkohole organiczne AL1 stosuje się związki organiczne zawierające nie więcej niż sześć grup hydroksylowych.

Korzystnie jest, jeżeli jako alkohole organiczne AL1 stosuje się polietery, które zawierają co najmniej jedno wiązanie eterowe (-C-O-C-) i/lub co najmniej dwie grupy hydroksylowe (-OH) i ich średnia masa cząsteczkowa (M_w) jest nie wyższa niż 3000g/mol.

Korzystnie jest, jeżeli jako estry organiczne BE1 stosuje się estry kwasów alifatycznych i/lub aromatycznych zawierających nie więcej niż trzy grupy karboksylowe z alkoholami zawierających tylko jedną grupę hydroksylową typu R-OH, gdzie R jest podstawnikiem alkilowym od 2 do 20 atomów węgla.

Korzystnie jest, jeżeli jako kwasy organiczne B1 stosuje się kwasy alifatyczne i/lub aromatyczne i/lub monohydroksyalifatyczne zawierające nie więcej niż trzy grupy karboksylowe.

Korzystne jest, jeżeli jako alkohole organiczne BL1 stosuje się związki organiczne zawierające co najmniej jedną grupę hydroksylową.

Korzystnie jest, jeżeli jako alkohole organiczne BL1 stosuje się polietery, które zawierają co najmniej jedno wiązanie eterowe (-C-O-C-) i/lub co najmniej dwie grupy hydroksylowe (-OH) i ich średnia masa cząsteczkowa (M_w) jest nie wyższa niż 3000 g/mol. Korzystnie jest, jeżeli jako alkohole organiczne BL1 stosuje się niskocząsteczkowe estry polimerowe, które zawierają co najmniej dwa wiązania estrowe (-CO-O-C) i co najmniej jedną grupę hydroksylową (-OH) i ich średnia masa cząsteczkowa (M_w) jest nie wyższa niż 3000 g/mol.

Korzystne jest, jeżeli alkohole organiczne AL1 miesza się z estrami organicznymi AE1 w proporcji molowej grup hydroksylowych (-OH) do grup estrowych (-CO-O-C-) od 1:1 do 1:5, korzystnie od 1:2 do 1:4 i/lub z kwasami organicznymi A1 w proporcji molowej grup karboksylowych (-CO-OH) do grup hydroksylowych (-OH) od 1:2 do 1:6, korzystnie od 1:3 do 1:5.

Korzystnie jest, jeżeli estry organiczne BE1 dodaje się do mieszaniny reakcyjnej w ilości nie większej niż 2,5 mola na 1 mol estrów organicznych AE1.

Korzystnie jest, jeżeli do mieszaniny reakcyjnej w temperaturze nie wyższej niż 210°C, korzystnie od 160°C do 190°C, dodaje się co najmniej jeden kwas organiczny BI i/lub alkohol organiczny BL1 w ilości nie większej niż 2,0 mole na 1 mol estrów organicznych AE1.

Korzystnie jest, jeżeli wodę i/lub alkohol AE1 i/lub alkohol BE1 powstający w reakcji usuwa się ze strefy reakcji w sposób ciągły metodą destylacji pod obniżonym ciśnieniem i/lub metodą destylacji pod ciśnieniem normalnym z barbotażem azotu.

Korzystnie jest, jeżeli jako katalizator heterogeniczny stosuje się makroporowatą, silną kationową żywicę jonowymienną zawierającą grupy sulfonowe osadzone na matrycy polimerowej, o minimalnej koncentracji grup sulfonowych w zakresie 0,5 eq/dm^3–2,0 eq/dm^3, korzystnie 0,8 eq/dm^3–1,0 eq/dm^3, i o przeciętnej średnicy porów w zakresie 160 Å–300 Å, korzystnie 190 Å–240 Å.

Korzystne jest, jeżeli jako homogeniczny katalizator reakcji estryfikacji i/lub transestryfikacji stosuje organiczny związek czterowartościowej cyny (Sn^{4+}) zawierający co najmniej jedną grupę alkosylową (R_1-O-), gdzie R_1 jest podstawnikiem alkilowym zawierającym od 4 do 8 atomów węgla, korzystnie 8 atomów węgla.

Korzystnie jest, jeżeli jako homogeniczny katalizator reakcji estryfikacji i/lub transestryfikacji stosuje organiczny związek tytanu zawierający nie więcej niż cztery grupy alkosylowe (R_1-O-), gdzie R_1 jest podstawnikiem alkilowym zawierającym od 3 do 4 atomów węgla, korzystnie 4 atomy węgla.

Korzystnie jest, jeżeli jako homogeniczny katalizator reakcji estryfikacji i/lub transestryfikacji stosuje organiczny związek dwuwartościowego cynku (Zn^{2+}) zawierający co najmniej jedną grupą karboksylową (-OOR$_1$), gdzie R_1 jest podstawnikiem alkilowym zawierającym od 2 do 12 atomów węgla.

Korzystnie jest, jeżeli wodę demineralizowaną dodaje się do mieszaniny reakcyjnej w ilości nie większej niż 0,50% wagowych w temperaturze nie wyższej niż 210°C, korzystnie od 120°C do 180°C.

Korzystnie jest, jeżeli mieszaninę adsorbentów stosuje się w ilości nie większej niż 2,0% m/m w stosunku do mieszaniny nisko-, i/lub średniocząsteczkowych polimerowych związków powierzchniowo-czynnych, korzystnie od 0,4% m/m do 1,0% m/m.

Korzystnie jest, jeżeli adsorbent zawiera co najmniej 30% m/m anionowej żywicy jonowymiennej, i/lub 5,0% m/m kationowej żywicy jonowymiennej, i 5,0% m/m węgla aktywnego i/lub bentonitu, i 20,0% m/m ziemi okrzemkowej.

Opis szczególnie korzystnych realizacji wynalazku

Ester organiczny AE1, który może być: estrem zawierającym jedno wiązanie estrowe (-CO-O-) (takim jak: maślan n-butylu, 2-etyloheksaninan 2-etyloheksylu, stearynian 2-etyloheksylu, palmitynian cetylu i inne), estrem zawierającym dwa wiązania estrowe (-CO-O) (takim jak: malonian di(2-etyloheksylu), maleinian di(2-etyloheksylu), bursztynian di(2-etyloheksylu), adypinian di(2-etyloheksylu), sebacynian di(2-etyloheksylu), tereftalan di(2- etyloheksylu), malonian dilaurylu, i inne), estrem zawierającym trzy wiązania estrowe (-CO-O-) (takim jak: cytrynian tri-n-butylu, acetylocytrynian tri-n-butylu, cytrynian tri(2- etyloheksylu), acetylocytrynian tri(2-etyloheksylu), trimelitan tri(2-etyloheksylu), trimelitan triizononylu i inne) wraz z/lub kwasem karboksylowym AI, który to może być: kwasem alifatycznym (takim jak: malonowy, maleinowy, masłowy, bursztynowy, adypinowy, 2- etyloheksanowy, sebacynowy, stearynowy i inne), kwasem aromatycznym (takim jak: benzoesowy, tereftalowy, trimelitowy i inne), kwasem monohydroksyalifatycznym (takim jak: glikolowy, cytrynowy i inne), miesza się w temperaturze nie niższej niż 60°C z roztworem alkoholi organicznych AL1 zawierających nie więcej niż sześć grup hydroksylowych, przy czym estrów organicznych AE1 jest nie więcej niż 90% wagowych oraz alkoholi organicznych AL1 zawierających co najmniej 2 grupy hydroksylowe jest nie więcej niż 90% wagowych. Stosowana proporcja molowa grup hydroksylowych (-OH) do grup estrowych (-CO-O-) może wynosić od 1:1 do 1:5, korzystnie od 1:3 do 1:4. Natomiast proporcja molowa grup karboksylowych (-CO-OH) do grup hydroksylowych (-OH) powinna wynosić od 1:2 do 1:6, korzystnie od 1:3 do 1:5.

Mieszaninę reakcyjną cyrkuluje się przez stałe złoże heterogenicznego katalizatora typu żywicy jonowymiennej. Z mieszaniny reakcyjnej w sposób ciągły usuwa się wodę powstającą w wyniku reakcji metodą ciągłej destylacji pod obniżonym ciśnieniem wspomaganą przez wprowadzany do węzła reakcyjnego azot. Kontaktowanie mieszaniny reakcyjnej ze złożem heterogenicznego katalizatora trwa do momentu zaprzestania wydzielania się wody.

Niezbędne jest odwodnienie mieszaniny reakcyjnej tak, aby stężenie wody w roztworze reakcyjnym było co najwyżej 0,05% masowych. Prawie całkowite usunięcie wody jest konieczne ze względu na potrzebę utrzymania w środowisku reakcji pełnej aktywności katalizatorów homogenicznych oraz wyeliminowania zjawiska dezaktywowania się katalizatorów metaloorganicznych pod jej wpływem. Do odwodnionej mieszaniny reakcyjnej wprowadza się katalizator procesu syntezy będący: organicznym związkiem czterowartościowej cyny (Sn^{4+}), przy czym zawiera on co najmniej jedną grupę alkosylową (R_1-O-), gdzie R_1 jest podstawnikiem alkilowym zawierającym od 4 do 8 atomów węgla, i/lub organicznym związkiem czterowartościowego tytanu (Ti^{4+}) zawierającym nie więcej niż cztery grupy alkosylowe (R_1-O-), gdzie R_1 jest podstawnikiem alkilowym zawierającym od 3 do 4 atomów węgla, korzystnie 4 atomy węgla i/lub organicznym związkiem dwuwartościowego cynku ($Zn2^+$) zawierającym co najmniej jedną grupą karboksylową (-OOR$_1$), gdzie R_1 jest podstawnikiem alkilowym zawierającym od 2 do 12 atomów węgla.

Po zakończeniu wydzielania się wody z układu reakcyjnego, mieszaninę reakcyjną podgrzewa się co najmniej do temperatury 170°C i wprowadza się do układu ester organiczny BE1, który może być estrem zawierającym jedno wiązanie estrowe (-CO-O-) (takim jak: maślan n-butylu, 2-etyloheksaninan 2-etyloheksylu, stearynian 2-etyloheksylu, palmitynian cetylu i inne), estrem zawierającym dwa wiązania estrowe (-CO-O-) (takim jak: malonian di(2-etyloheksylu), maleinian di(2-etyloheksylu), bursztynian di(2--etyloheksylu), adypinian di(2-etyloheksylu), sebacynian di(2-etyloheksylu), tereftalan di(2-etyloheksylu), malonian dilaurylu, i inne), estrem zawierającym trzy wiązania estrowe (-CO-O-) (takim jak: cytrynian tri-n-butylu, cytrynian tri(2-etyloheksylu), trimelitan tri(2-etyloheksylu), trimelitan triizononylu i inne) i/lub kwas karboksylowy B1, który to może być kwasem alifatycznym (takim jak: melanowy, masłowy, bursztynowy, adypinowy, 2-etyloheksanowy, sebacynowy, stearynowy i inne), kwasem aromatycznym (takim jak: benzoesowy, tereftalowy, trimelitowy i inne), i/lub alkohol organiczny BL1, który musi zawierać co najmniej jedną grupę hydroksylową (-OH), korzystnie stosuje się polietery, które zawierają co najmniej jedno wiązanie eterowe (-C-O-C-) i co najmniej dwie grupy hydroksylowe (-OH) i ich średnia masa cząsteczkowa (M_w) jest nie wyższa niż 3000 g/mol i/lub niskocząsteczkowe estry polimerowe, które zawierają co najmniej dwa wiązania estrowe (-CO-O-C) i co najmniej jedną grupę hydroksylową (-OH) i ich średnia masa cząsteczkowa (M_w) jest nie wyższa niż 3000 g/mol i w sposób ciągły usuwa się z układu reakcyjnego metodą ciągłej destylacji pod obniżonym ciśnieniem wspomaganą przez wprowadzony do węzła reakcyjnego azot powstający w wyniku reakcji alkohol BE1 w ilości nie większej niż 90% molowych wprowadzonego alkoholu BE1 w strukturze estrów organicznych BE1 i/lub usuwa się wodę reakcyjną do momentu osiągnięcia liczby kwasowej mieszaniny reakcyjnej nie wyższej niż 0,5 mg KOH/g. Estry organiczne BE1 dodaje się do mieszaniny reakcyjnej w ilości nie większej niż 2,5 mola na 1 mol estrów organicznych AE1. Kwas organiczny B1 i/lub alkohol organiczny BL1 dodaje się w ilości nie większej niż 2,0 mole na 1 mol estrów organicznych AE1.

Po zakończeniu procesów estryfikacji i/lub transestryfikacji roztwór reakcyjny chłodzi się i dodaje się do niego wodę zdemineralizowaną w ilości nie większej niż 0,5% masowych mieszaniny reakcyjnej. Mieszaninę poreakcyjną chłodzi się do temperatury nie niższej niż 60°C i kontaktuje się ją z mieszaniną adsorbentów składającą się z węgla aktywnego i/lub bentonitu i ziemi okrzemkowej i anionowej żywicy jonowymiennej i/lub kationowej żywicy jonowymiennej, przy czym ilość mieszaniny adsorbentów jest nie większa niż 2,00% m/m w stosunku do masy mieszaniny nisko-, i/lub średniocząsteczkowych polimerowych związków powierzchniowo-czynnych. Niezbędne jest dodawanie takiej ilości mieszaniny adsorbentów, aby końcowa mieszanina poreakcyjna nie zawierała wody i/lub kwaśnych związków. Całkowite usunięcie tych elementów gwarantuje, że na etapie wydzielania nisko-, i/lub średniocząsteczkowych polimerowych związków powierzchniowo-czynnych z zatężonej mieszaniny poreakcyjnej nie będą generować się produkty uboczne mogące istotnie wpływać na jakość końcowego produktu.

Zalety wynalazku

Metoda syntezy surfaktantów polimerowych będąca przedmiotem niniejszego wynalazku pozwala na otrzymanie związku o pożądanych i dających się teoretycznie przewidzieć właściwościach. W oparciu o wyznaczony stosunek masy ugrupowań hydrofitowych znajdujących się w łańcuchu surfaktantu polimerowego do całkowitej masy cząsteczkowej surfaktantu polimerowego, czyli wartości HLB odpowiadającej równowadze hydrofilowo-lipofilowej cząsteczki, możliwe jest zaprojektowanie właściwości surfaktantów polimerowych. Indeks HLB wyraża się jako iloczyn wartości 20 oraz ilorazu masy cząsteczkowej części hydrofitowej analizowanej cząsteczki do całkowitej masy analizowanej cząsteczki.

$$\mathrm{HLB} = 20 \text{ x } \frac{Mh}{Mcz}$$

Wraz ze wzrostem wartości indeksu HLB (do maksymalnej wartości wynoszącej 20), a więc zwiększonym udziale masy cząsteczkowej części hydrofitowej surfaktantu polimerowego złożonej z ugrupowania poli(oksyetylenowego), grup wodorotlenowych, eterowych, atomów fluorowcopochodnych, ugrupowań aminowych, zwiększa się jego hydrofilowość. Natomiast, w przeciwnym przypadku, gdy udział masy cząsteczkowej części hydrofitowej w cząsteczce surfaktantu polimerowego maleje, wartość parametru HLB zmniejsza się, co oznacza zwiększenie jej hydrofobowych właściwości i zmianę zastosowań finalnych produktów. Zależność między właściwościami oraz zastosowaniami surfaktantów, a indeksem HLB opisane zostało w tabeli poniżej.

Tabela 1. Zależność między wartością indeksu HLB a finalnym zastosowaniem związku powierzchniowo-czynnego.

	Wartość HLB	Zastosowanie ZPC
hydrofilowość	1,5 – 3	Środki antypieniące
	3 – 6	Emulgatory tylu W/O
	7 – 9	Środki zwilżające i powlekające
	8 – 18	Emulgatory typu O/W
	13 – 16	Środki piorące
	15 – 18	Solubilizatory

Zgodnie z wynalazkiem, możliwe jest skuteczne prowadzenie w zintegrowanym wielofunkcyjnym węźle reakcyjnym procesów estryfikacji i/lub transestryfikacji z zastosowaniem żywic jonowymiennych typu kationitowego z i/lub organicznymi związkami tytanu i/lub cynku i/lub i/lub cyny oraz możliwe jest takie dobranie parametrów procesów aby uzyskać związek powierzchniowo-czynny o określonej równowadze hydrofilowo-lipofilowej. Ponadto, sposób syntezy prowadzony zgodnie z wynalazkiem pozbawiony jest opisanych powyżej wad i pozwala osiągnąć wskazane powyżej cele. Istotną zaletą prezentowanego sposobu jest osiągana w nim niewrażliwość katalizatora heterogenicznego na ilość wody zawartej w mieszaninie reakcyjnej.

Ponadto, niska temperatura procesu w pierwszym etapie syntezy pozwala uniknąć dekompozycji związków organicznych takich jak cukry, hydroksykwasy oraz niekorzystnej kondensacji aldehydów.

Osiągnięto również możliwość pracy katalizatora heterogenicznego w warunkach różnej temperatury procesowej od 80°C do 200°C.

Ponadto uzyskano zwiększenie wydajności procesu estryfikacji i transestryfikacji dzięki zastosowaniu bimodalnego systemu reakcyjnego, poprzez kontrolę szybkości osuszania mieszaniny reakcyjnej z wody i wydzielania z niej nadmiarowej ilości alkoholu monohydroksylowego.

Dla lepszego wyjaśnienia istoty prezentowanego wynalazku poniżej przedstawione zostały szczególne przykłady jego realizacji.

Ponadto na Fig. 1 przedstawiony został schemat ideowy modelowego układu reakcyjnego do syntezy nisko-, i/lub średniocząsteczkowych polimerowych związków powierzchniowo-czynnych.

Przykłady

Proces syntezy nisko-, i/lub średniocząsteczkowych polimerowych związków powierzchniowo-czynnych wykonuje się na module węzła reakcyjnego przedstawionego na Fig. 1, złożonego z następujących elementów:

1. Płaszczowego reaktora mieszalnikowego o objętości 5 dm^3 wyposażonego w mieszadło mechaniczne, w regulację temperatury w zakresie 25°C–250°C, barbotaż azotu o wydajności przepływu azotu w zakresie 1 Ndm^3/h–30 Ndm^3/h,
2. Płaszczowego reaktora przepływowego o objętości 2 dm^3 wyposażonego w regulację temperatury w zakresie 25°C–200°C oraz w regulację przepływu cieczy przez reaktor w zakresie 0,5 dm^3/h–10 dm^3/h,
3. Kolumny destylacyjnej wyposażonej w zewnętrzne dwustrefowe ogrzewanie elektryczne, zapewniające skuteczne wydestylowanie wody i/lub alkoholu,
4. Pompy cyrkulacyjnej o wydajności pracy w zakresie 0,5 dm^3/h–20 dm^3/h,
5. Dozownika materiałów sypkich,
6. Dozownika materiałów ciekłych,
7. Skraplacza opar,
8. Separatora opar,
9. Rozdzielacza faz,
10. Pompy próżniowej,
11. Zbiornika operacyjnego na wodę reakcyjną,
12. Zbiornika operacyjnego na alkohol,
13. Zbiornika operacyjnego na alkohol.

Do dozownika materiałów ciekłych (6) wprowadza się mieszaninę alkoholi organicznych AL1 składającej się z alkoholu monohydroksylowego oraz alkoholu zawierającego nie więcej niż sześć grup hydroksylowych, która w całości dozowana jest do płaszczowego reaktora mieszalnikowego (1). Po napełnieniu reaktora (1) uruchamia się mieszadło mechaniczne oraz grzanie płaszczowe. W trakcie ogrzewania mieszaniny alkoholi w reaktorze (1) uruchamia się pompę próżniową (10) wytwarzając w węźle reakcyjnym podciśnienie oraz uruchamia się przepływ czynnika chłodniczego przez skraplacz opar (8) oraz separator opar (9). W chwili, gdy temperatura mieszaniny alkoholi w reaktorze osiągnie temperaturę 60,0°C–70,0°C z dozownika materiałów ciekłych (6) dozuje się ester organiczny AE1, a z dozownika materiałów sypkich (5) dozuje się kwas organiczny A1. Prędkość dozowania zarówno estru AE1 jak i kwasu A1 jest dostosowana do szybkości rozpuszczania się kwasu A1 w roztworze wytwarzanym w płaszczowym reaktorze mieszalnikowym (1). W trakcie dozowania poszczególnych reagentów uruchamia się grzanie strefowe w kolumnie destylacyjnej (3) oraz w płaszczowym reaktorze przepływowym (2) aby rozgrzać znajdującą się w nim żywicę jonowymienną będącą heterogenicznym katalizatorem procesu estryfikacji i/lub transestryfikacji. Po wprowadzaniu całej ilości estru AE1 oraz kwasu A1 i całkowitym ujednorodnieniu się mieszaniny reakcyjnej, uruchamia się pompę cyrkulacyjną (4) pomiędzy płaszczowym reaktorem mieszalnikowym (1) a płaszczowym reaktorem przepływowym (2). Cyrkulację mieszaniny pomiędzy dwoma reaktorami utrzymuje się w zakresie 4,0 dm^3/h–12,0 dm^3/h, oraz w węźle reakcyjnym ustala się temperaturę w zakresie 100,0°C–130,0°C, obroty mieszadła mechanicznego w zakresie 15,0 rad/s–21,0 rad/s, ciśnienie na stałym poziomie. W zakresie 350,0 mmHg–600,00 mmHg oraz barbotaż azotu w reaktorze (1) w zakresie Ndm^3 5–15 Ndm^3/h.

Wraz z ustaleniem się parametrów procesowych w układzie reakcyjnym zachodzą dwa równoczesne procesy. W płaszczowym reaktorze przepływowym (2) wypełnionym żywicą jonowymienną zachodzi proces estryfikacji i/lub transestryfikacji mieszaniny reakcyjnej, a w reaktorze mieszalnikowym (1) zachodzi proces destylacji pod obniżonym ciśnieniem z barbotażem azotu mającym na celu zapewnienie ciągłego procesu usuwania wody reakcyjnej powstającej w reaktorze przepływowym (2). Opary wody opuszczają układ reakcyjny wraz z oparami alkoholi AL1 i/lub alkoholi AE1, które to kieruje się do kolumny destylacyjnej (3).

W kolumnie destylacyjnej następuje proces rozdzielenia azeotropu woda – alkohol monohydroksylowy AL1 od alkoholi AL1 i/lub alkoholi AE1. Pary azeotropu są skraplane w skraplaczu opar (7) i w separatorze opar (8) skąd kierowane są do rozdzielacza faz (9). Faza organiczna przelewem z rozdzielacza faz (9) zawracana jest na szczyt kolumny destylacyjnej (3), natomiast faza wodna spływa do zbiornika operacyjnego na wodę reakcyjną (11).

W układzie reakcyjnym kontroluje się podczas procesu estryfikacji i/lub transestryfikacji zawartość wody w układzie reakcyjnym oraz liczbę kwasową mieszaniny reakcyjnej. Po osiągnięciu wymaganego stężenia wody w mieszaninie reakcyjnej na poziomie < 0,05% m/m. Rozpoczyna się dozowanie homogenicznego katalizatora procesu estryfikacji i/lub transestryfikacji. Homogeniczny katalizator wprowadza się do układu w postaci ciekłego homo- i/lub heterogenicznego roztworu przez dozownik materiałów ciekłych (6) w trakcie podwyższania temperatury roztworu reakcyjnego do temperatury 170°C–190°C i obniżania ciśnienia do nie mniej niż 150,0 mmHg, tak aby zapewnić ciągłość procesu destylacji niskowrzących składników mieszaniny reakcyjnej z reaktora mieszalnikowego (1). W trakcie stabilizacji temperatury roztworu reakcyjnego do dozowników materiałów sypkich (5) i ciekłych (6) wprowadza się ester organiczny BE1 i/lub alkohol organiczny BL1 i/lub kwas organiczny B1.

Dobór estru organicznego BE1 i/lub alkoholu organicznego BL1 i/lub kwasu organicznego B1 uwarunkowany jest od projektowanej równowagi hydrofilowo-lipofilowej (indeks HLB liczony metodą Griffina) i liczby hydroksylowej dla syntetyzowanych nisko,- i/lub średniocząsteczkowych polimerowych związków powierzchniowo-czynnych.

Następnie po ustabilizowaniu się temperatury roztworu reakcyjnego oraz całkowitym rozpuszczeniu się zawiesiny katalizatora, z dozowników materiałów sypkich (5) i ciekłych dozuje się (6) ester organiczny BE1 i/lub alkohol organiczny BL1 i/lub kwas organiczny B1. Przebieg wzrostu łańcuchów polimerowych związków powierzchnio-czynnych kontroluje się poprzez oznaczanie średniej masy cząsteczkowej mieszaniny reakcyjnej i/lub liczbę kwasową i/lub zawartość wody.

Syntezę nisko-, i/lub średniocząsteczkowych polimerowych związków powierzchniowo-czynnych kontynuuje się do momentu usunięcia alkoholu BE1 w ilości nie większej niż 90% molowych wprowadzonego alkoholu BE1 w strukturze estrów organicznych BE1 i/lub osiągnięcia liczby kwasowej mieszaniny reakcyjnej nie wyższej niż 0,5 mg KOH/g. Po zakończeniu syntezy nisko,- i/lub średniocząsteczkowych polimerowych związków powierzchniowo-czynnych obniża się temperaturę reaktora mieszalnikowego (1) i przez dozownik materiałów ciekłych (5) dozuje się wodę demineralizowaną w ilości nie większej niż 0,5% masowych mieszaniny reakcyjnej. Mieszaninę poreakcyjną chłodzi się do temperatury nie niższej niż 60°C, a następnie przez dozownik materiałów sypkich (6) wprowadza się mieszaninę adsorbentów składającą się z węgla aktywnego i/lub bentonitu i ziemi okrzemkowej i anionowej żywicy jonowymiennej i/lub kationowej żywicy jonowymiennej w ilości nie większej niż 2,0% m/m w stosunku do mieszaniny nisko-, i/lub średnio cząsteczkowych polimerowych związków powierzchniowo-czynnych. Proces kontaktowania się mieszaniny poreakcyjnej z mieszaniną adsorbentów prowadzi się przez 1,0 h–6,0 h w temperaturze 60°C–90°C i pod nadmuchem azotu od 1 Ndm^3/h–5 Ndm^3/h, utrzymując jednocześnie równomiernie zawieszoną w płaszczowym reaktorze mieszalnikowym (1) mieszaninę adsorbentów w roztworze surowych polimerowych związków powierzchniowo-czynnych. Po zakończeniu procesu kontaktowania się produkt syntezy filtruje się w temperaturze 60°C–90°C pod ciśnieniem azotu 0,30 MPa –10,0 MPa przy użyciu filtra ciśnieniowego.

Przykład 1

W reaktorze przepływowym umieszcza się 1,0 dm^3 złoża katalizatora heterofazowego w postaci silnej kwaśnej żywicy jonowymiennej (Amberlyst A46). Do reaktora mieszalnikowego wprowadza się 800,0 g PEG400, 130,0 g 2-etyloheksanolu, uruchamia się mieszadło mechaniczne oraz ogrzewanie płaszczowe reaktora mieszalnikowego, uruchamia się pompę próżniową, którą wytwarza się podciśnienie 400 mmHg, uruchamia się przepływ wody o temperaturze 15°C przez skraplacz oraz uruchamia się barbotaż roztworu reakcyjnego azotem w ilości 5,0 Ndm^3/h. W momencie osiągnięcia w reaktorze mieszalnikowym temperatury 60°C rozpoczyna się dozowanie 342,0 g bursztynianu di(2-etyloheksylu) oraz 59,0 g kwasu bursztynowego. W trakcie dozowania pozostałych składników mieszaniny reakcyjnej załącza się grzanie elektryczne kolumny destylacyjnej oraz ogrzewanie płaszczowe reaktora przepływowego. Po zadozowaniu całości estru i kwasu i ich całkowitemu rozpuszczeniu się oraz osiągnięciu temperatury 120°C przez roztwór reakcyjny, rozpoczyna się proces destylacji pod ciśnieniem 400,0 mmHg. Opary wody i alkoholi, opuszczają reaktor do kolumny destylacyjnej. Pary azeotropów i alkoholi skrapla się w skraplaczu i separatorze po czym kieruje się je do rozdzielacza. Odwodnione alkohole przelewem z rozdzielacza kieruje się do kolumny destylacyjnej, a wodę magazynuje się w odpowiednim zbiorniku operacyjnym. Po ustabilizowaniu się procesu destylacji uruchamia się pompę cyrkulacyjną, która zapewnia stały przepływ mieszaniny reakcyjnej przez złoże katalizatora heterofazowego w ilości 5,0 dm^3/h i prowadzi proces estryfikacji i transestryfikacji usuwając ze strefy reakcji powstającą w syntezie wodę i alkohol. W reaktorze utrzymuje się temperaturę 120°C, obroty mieszadła w zakresie 17 rad/s, ciśnienie na stałym poziomie 400,0 mmHg, azot 5,0 Ndm^3/h. Skroploną wodę i alkohol gromadzi się w odpowiednich zbiornikach. Po osiągnięciu wymagającego stężenia wody (0,04% m/m) i oznaczeniu liczby kwasowej (1,5 mg KOH/g) rozpoczyna się dozowanie katalizatora homofazowego do układu syntezy w ilości 20,0 g, który jest 5,0% roztworem tlenku dioktylocyny w 2-etyloheksanolu. Po zadozowaniu katalizatora homofazowego temperaturę mieszaniny reakcyjnej podwyższa się do 180°C i obniża się ciśnienie do 125,0 mmHg. W trakcie podwyższania temperatury mieszaniny reakcyjnej do układu reakcyjnego dozuje się 73,0 g kwasu adypinowego, 370,0 g adypinianiu di(2-etyloheksylu) i 400,0 g PEG 400. Proces estryfikacji kończy się w momencie, gdy roztwór reakcyjny osiągnie liczbę kwasową 0,2 mg KOH/g i zawartość wody 0,02% m/m. Proces transestryfikacji kończy się w momencie, gdy z roztworu reakcyjnego zostanie odebrane 195,0 g 2-etyloheksanolu. W chwili odbioru 90% zaplanowanej ilości wydzielonego 2-etyloheksanolu, mieszaninę reakcyjną chłodzi się. W temperaturze 115°C do reaktora mieszalnikowego dozuje się 8,0 g wody demineralizowaną w celu zakończenia procesu syntezy nisko, - i/lub średniocząsteczkowych polimerowych związków powierzchniowoczynnych. Kiedy mieszanina poreakcyjna wychłodzi się do temperatury 85°C dozuje się 10,0 g mieszaniny adsorbentów składającej się z 2,5 g węgla aktywnego, 4,5 g ziemi okrzemkowej, 3,0 g zasadowej żywicy jonowymiennej Amberlyst A26OH. Proces kontaktowania prowadzi się przez 4 godziny w temperaturze 85°C pod barbotażem azotu w ilości 3 Ndm^3/h, utrzymując równomiernie zawieszoną zawiesinę w przestrzeni roboczej reaktora. Po procesie rafinacji polimerowych związków powierzchniowoczynnych, produkt filtruje się w temperaturze 90°C pod ciśnieniem azotu 1 MPa.

Otrzymuje się klarowny produkt o charakterystyce zamieszczonej w tabeli 2.

Przykład 2

Syntezę nisko-, i/lub średniocząsteczkowych polimerowych związków powierzchniowo-czynnych prowadzi się tak jak w przykładzie 1 z tą różnica, że w pierwszym etapie zamiast bursztynianu di(2-etyloheksylu) stosuje się 390 g tereftalanu di(2-etyloheksylu), a jako katalizator homofazowy stosuje się tytatnian tetra-n-butylu, a w drugim etapie zamiast adypinianiu di(2-etyloheksylu) stosuje się 390 g tereftalanu di(2-etyloheksylu), a jako 14,0 g mieszaniny adsorbentów stosuje się z 4,2 g węgla aktywnego, 5,6 g ziemi okrzemkowej, 4,2 g zasadowej żywicy jonowymiennej Amberlyst A26OH. Proces estryfikacji kończy się w momencie, gdy roztwór reakcyjny osiągnie liczbę kwasową 0,1 mg KOH/g i zawartość wody 0,02% m/m. Proces transestryfikacji kończy się w momencie, gdy z roztworu reakcyjnego zostanie odebrane 201,5 g 2-etyloheksanolu.

Otrzymuje się klarowny produkt o charakterystyce zamieszczonej w tabeli 2.

Przykład 3

Syntezę nisko-, i/lub średniocząsteczkowych polimerowych związków powierzchniowo-czynnych prowadzi się tak jak w przykładzie 1 z tą różnica, że w pierwszym etapie zamiast PEG400 stosuje się 180,0 g butan-1,4-diol, zamiast bursztynianu di(2-etyloheksylu) stosuje się 370,0 g adypinianiu di(2-etyloheksylu), zamiast kwasu bursztynowego stosuje się 151,5 g kwasu sebacynowego a jako katalizator heterofazowy stosuje się Amberlyst A70, a w drugim etapie zamiast kwasu adypinowego stosuje się 151,5 g kwasu sebacynowego. Proces estryfikacji kończy się w momencie, gdy roztwór reakcyjny osiągnie liczbę kwasową 0,2 mg KOH/g i zawartość wody 0,03% m/m. Proces transestryfikacji kończy się w momencie, gdy z roztworu reakcyjnego zostanie odebrane 130,0 g 2-etyloheksanolu.

Otrzymuje się klarowny produkt o charakterystyce zamieszczonej w tabeli 2.

Przykład 4

Syntezę nisko-, i/lub średniocząsteczkowych polimerowych związków powierzchniowo-czynnych prowadzi się tak jak w przykładzie 1 z tą różnica, że w pierwszym etapie zamiast PEG400 stosuje się 124,0 g glikol etylenowy, zamiast bursztynianu di(2-etyloheksylu) stosuje się 546,0 g trimelitanu di(2-etyloheksylu), zamiast kwasu bursztynowego stosuje się 166,0 g kwasu tereftalowego, a jako katalizator heterofazowy stosuje się Amberlyst A70, a w drugim etapie zamiast adypinianiu di(2-etyloheksylu) stosuje się 390,0 g tereftalanu di(2-etyloheksylu), zamiast PEG400 stosuje się 1500,0 g PEG 1500 i nie stosuje się kwasu adypinowego, a jako 17,0 g mieszaniny adsorbentów stosuje się z 3,4 g węgla aktywnego, 8,5 g ziemi okrzemkowej, 5,1 g zasadowej żywicy jonowymiennej Amberlyst A-21. Proces estryfikacji kończy się w momencie, gdy roztwór reakcyjny osiągnie liczbę kwasową 0,25 mg KOH/g i zawartość wody 0,02% m/m . Proces transestryfikacji kończy się w momencie, gdy z roztworu reakcyjnego zostanie odebrane 250 g 2-etyloheksanolu.

Otrzymuje się klarowny produkt o charakterystyce zamieszczonej w tabeli 2.

Przykład 5

W reaktorze przepływowym znajduje się katalizator heterofazowy w postaci silnej kwaśnej żywicy jonowymiennej (Amberlyst A70). Do reaktora mieszalnikowego wprowadza się 372,0 g dodekan-1-olu, 130,0 g 2-etyloheksanolu, 400,0g PEG 200 i uruchamia się mieszadło mechaniczne oraz ogrzewanie płaszczowe reaktora mieszalnikowego, uruchamia się pompę próżniową, którą wytwarza się podciśnienie 525 mmHg, uruchamia się przepływ wody o temperaturze 15°C przez skraplacz oraz uruchamia się barbotaż roztworu reakcyjnego azotem w ilości 3 Ndm^3/h. W momencie osiągnięcia w reaktorze mieszalnikowym temperatury 60°C rozpoczyna się dozowanie 528,0 g cytrynianu tri-(2-etyloheksylu) oraz 96,0 g kwasu cytrynowego. W trakcie dozowania pozostałych składników mieszaniny reakcyjnej załącza się grzanie elektryczne kolumny destylacyjnej oraz ogrzewanie płaszczowe reaktora przepływowego. Po zadozowaniu całości estru i kwasu i ich całkowitemu rozpuszczeniu się oraz osiągnięciu temperatury 95°C przez roztwór reakcyjny rozpoczyna się proces destylacji pod ciśnieniem 525 mmHg. Opary wody i alkoholi, opuszczają reaktor do kolumny destylacyjnej. Pary azeotropów i alkoholi skrapla się w skraplaczu i separatorze po czym kieruje się je do rozdzielacza. Odwodnione alkohole przelewem z rozdzielacza kieruje się do kolumny destylacyjnej a wodę magazynuje się w odpowiednim zbiorniku operacyjnym. Po ustabilizowaniu się procesu destylacji uruchamia się pompę cyrkulacyjną, która zapewnia stały przepływ mieszaniny reakcyjnej przez złoże katalizatora heterofazowego w ilości 7,5 dm^3/h i prowadzi proces estryfikacji i transestryfikacji usuwając ze strefy reakcji powstającą w syntezie wodę i alkohol. W reaktorze utrzymuje się temperaturę 95°C, obroty mieszadła w zakresie 19,0 rad/s, ciśnienie na stałym poziomie 500 mmHg, azot 3 Ndm^3/h. Skroploną wodę i alkohol gromadzi się w odpowiednich zbiornikach. Po osiągnięciu wymagającego stężenia wody (0,04% m/m) i oznaczeniu liczby kwasowej (1,0 mg KOH/g), rozpoczyna się dozowanie 20,0 g 4,0% roztworu tlenku dioktylocyny w 2-etyloheksanolu. Po zadozowaniu katalizatora homofazowego temperaturę mieszaniny reakcyjnej podwyższa się do 160°C i obniża się ciśnienie do 250 mmHg. W trakcie podwyższania temperatury mieszaniny reakcyjnej do układu reakcyjnego dozuje się 264,0 g cytrynianu tri-(2-etyloheksylu), 192,0 g kwasu cytrynowego, 186,0 g dodekan-1-olu i 200,0 g PEG200. Proces estryfikacji kończy się w momencie, gdy roztwór reakcyjny osiągnie liczbę kwasową 0,1 mg KOH/g i zawartość wody 0,02% m/m . Proces transestryfikacji kończy się w momencie, gdy z roztworu reakcyjnego zostanie odebrane 130,0 g 2-etyloheksanolu.

W chwili, gdy liczba kwasowa mieszaniny reakcyjnej osiągnie 0,1 mg KOH/g należy ją schłodzić. W temperaturze 120°C do reaktora mieszalnikowego dozuje się 9,0 g wody demineralizowanej w celu zakończenia procesu syntezy nisko, -i/lub średniocząsteczkowych polimerowych związków powierzchniowoczynnych. Kiedy mieszanina poreakcyjna wychłodzi się do temperatury 75°C dozuje się 9,0 g mieszaniny adsorbentów składającej się z 2 g węgla aktywnego, 3 g ziemi okrzemkowej, 4 g zasadowej żywicy jonowymiennej Amberlyst A26OH. Proces kontaktowania prowadzi się przez 6 godzin w temperaturze 75°C pod barbotażem azotu w ilości 4 dm^3/h, utrzymując równomiernie zawieszoną zawiesinę przestrzeni roboczej reaktora. Po procesie rafinacji polimerowych związków powierzchniowoczynnych, produkt filtruje się w temperaturze 70°C pod ciśnieniem azotu 0,8 MPa.

Otrzymuje się klarowny produkt o charakterystyce zamieszczonej w tabeli 2.

P r z y k ł a d 6

Syntezę nisko-, i/lub średniocząsteczkowych polimerowych związków powierzchniowo-czynnych prowadzi się tak jak w przykładzie 5 z tą różnica, że jako katalizator heterofazowy stosuje się Amberlyst A46 i w pierwszym etapie zamiast: PEG200 stosuje się 900,0 g D450, dodekan-1-olu stosuje się 74,0 g butanolu, 130 g 2-etyloheksanolu stosuje się 260,0 g, cytrynianu tri-(2-etyloheksylu) stosuje się 360,0 g cytrynianu tri-n-butylu i jako katalizator homofazowy stosuje się octan cynku. W drugim etapie zamiast dodekan-1-olu stosuje się 130,0 g 2-etyloheksanolu. Proces estryfikacji kończy się w momencie, gdy roztwór reakcyjny osiągnie liczbę kwasową 0,2 mg KOH/g i zawartość wody 0,01% m/m. Proces transestryfikacji kończy się w momencie, gdy z roztworu reakcyjnego zostanie odebrane 74,0 g butanolu.

Otrzymuje się klarowny produkt o charakterystyce zamieszczonej w tabeli 2.

P r z y k ł a d 7

W reaktorze przepływowym umieszcza się 1,0 dm^3 złoża katalizatora heterofazowego w postaci silnej kwaśnej żywicy jonowymiennej (Amberlyst A46). Do reaktora mieszalnikowego wprowadza się 675,0 g PEG300, 65,0 g 2-etyloheksanolu, uruchamia się mieszadło mechaniczne oraz ogrzewanie płaszczowe reaktora mieszalnikowego, uruchamia się pompę próżniową, która wytwarza podciśnienie 400 mmHg, uruchamia się przepływ wody o temperaturze 15°C przez skraplacz oraz uruchamia się barbotaż roztworu reakcyjnego azotem w ilości 7 Ndm^3/h. W momencie osiągnięcia w reaktorze mieszalnikowym temperatury 60°C rozpoczyna się dozowanie 320,0 g 2-etyloheksanianu 2-etyloheksylu oraz 144,0 g kwasu 2-etyloheksylowego. W trakcie dozowania pozostałych składników mieszaniny reakcyjnej załącza się grzanie elektryczne kolumny destylacyjnej oraz ogrzewanie płaszczowe reaktora przepływowego. Po zadozowaniu całości estru i kwasu, oraz ich całkowitemu rozpuszczeniu oraz osiągnięciu temperatury 100°C przez roztwór reakcyjny, rozpoczyna się proces destylacji pod ciśnieniem 350 mmHg. Opary wody i alkoholi, opuszczają reaktor do kolumny destylacyjnej. Pary azeotropów i alkoholi skraplają się w skraplaczu i separatorze po czym kieruje się je do rozdzielacza. Odwodnione alkohole przelewem z rozdzielacza kieruje się do kolumny destylacyjnej, a wodę magazynuje się w odpowiednim zbiorniku operacyjnym. Po ustabilizowaniu się procesu destylacji uruchamia się pompę cyrkulacyjną, która zapewnia stały przepływ mieszaniny reakcyjnej przez złoże katalizatora heterofazowego w ilości 5,0 dm^3/h i prowadzi się proces estryfikacji i transestryfikacji usuwając ze strefy reakcji powstającą w syntezie wodę i alkohol. W reaktorze utrzymuje się temperaturę 100°C, obroty mieszadła w zakresie 15,0 rad/s, ciśnienie na stałym poziomie 350 mmHg, przepływ azotu 7 Ndm^3/h. Skroploną wodę i alkohol gromadzi się w odpowiednich zbiornikach. Po osiągnięciu wymagającego stężenia wody (0,02% m/m) i oznaczeniu liczby kwasowej (0,5 mg KOH/g) rozpoczyna się dozowanie 15,0 g 5,0% roztworu tlenku dioktylocyny w 2-etyloheksanolu. Po zadozowaniu katalizatora homofazowego temperaturę mieszaniny reakcyjnej podwyższa się do 180°C i obniża się ciśnienie do 100 mmHg. W trakcie podwyższania temperatury mieszaniny reakcyjnej do układu reakcyjnego dozuje się 166,0 g kwasu tereftalowego, 487,5, g tereftalanu di(2-etyloheksylu) i 300,0 g PEG300. Proces transestryfikacji kończy się w momencie, gdy z roztworu reakcyjnego zostanie odebrane 175,0 g 2-etyloheksanolu. Proces estryfikacji kończy się w momencie, gdy roztwór reakcyjny osiągnie liczbę kwasową 0,1 mg KOH/g i zawartość wody 0,01% m/m . W chwili, gdy liczba kwasowa mieszaniny reakcyjnej osiągnie 0,1 mg KOH/g chłodzi się ją. W temperaturze 110°C do reaktora mieszalnikowego dozuje się 9,0 g wody demineralizowanej w celu zakończenia procesu syntezy nisko, -i/lub średniocząsteczkowych polimerowych związków powierzchniowoczynnych. Kiedy mieszanina poreakcyjna wychłodzi się do temperatury 85°C, dozuje się 9,0 g mieszaniny adsorbentów składającej się z 2,0 g węgla aktywnego, 3,0 g ziemi okrzemkowej, 3,0 g zasadowej żywicy jonowymiennej Amberlyst A26OH, 1,0 g kwaśnej żywicy jonowymiennej

Amberylyst A45. Proces kontaktowania prowadzi się przez 4 godziny w temperaturze 85°C pod barbotażem azotu w ilości 4 dm^3/h, utrzymując równomiernie zawieszoną zawiesinę przestrzeni roboczej reaktora. Po procesie rafinacji polimerowych związków powierzchniowoczynnych, produkt filtruje się w temperaturze 90°C pod ciśnieniem azotu 1,2 MPa.

Otrzymuje się klarowny produkt o charakterystyce zamieszczonej w tabeli 2.

Przykład 8

Syntezę nisko-, i/lub średniocząsteczkowych polimerowych związków powierzchniowo-czynnych prowadzi się tak, jak w przykładzie 7 z tą różnicą, że w pierwszym etapie zamiast PEG300 stosuje się 750,0 g G500, a jako katalizator homofazowy stosuje się tytanian tetra-n-butylu, a w drugim etapie zamiast kwasu bursztynowego stosuje się 166,0 g kwasu tereftalowego, 487,5 g tereftalanu di(2-etyloheksylu) i zamiast PEG 300 stosuje się niskocząsteczkowy poliester politereftalanu glikolu etylenowego (PET) o średnim ciężarze cząsteczkowym M_w=1500 g/mol. Proces estryfikacji kończy się w momencie, gdy roztwór reakcyjny osiągnie liczbę kwasową 0,2 mg KOH/g i zawartość wody 0,01% m/m. Proces transestryfikacji kończy się w momencie, gdy z roztworu reakcyjnego zostanie odebrane 160,0 g 2-etyloheksanolu.

Otrzymuje się klarowny produkt o charakterystyce zamieszczonej w tabeli 2.

Tabela 2. Charakterystyka nisko-, i/lub średniocząsteczkowych polimerowych związków powierzchniowo-czynnych otrzymanych w przykładach 1–8.

l.p.	Średni ciężar cząsteczkowy (M_w), g/mol	HLB	Barwa w skali platynowo-kobaltowej, Hazen	Zawartość wody, % wagowy	Liczba kwasowa, mgKOH/g
Przykład 1	1238	16,4	50	0,01	< 0,2
Przykład 2	1666	17,0	48	0,01	< 0,2
Przykład 3	1744	15,8	39	0,02	< 0,2
Przykład 4	2546	14,7	55	0,01	< 0,2
Przykład 5	1212	10,7	60	0,03	< 0,2
Przykład 6	1576	4,0	46	0,03	< 0,2
Przykład 7	2307	8,12	35	0,02	< 0,2
Przykład 8	2101	4,7	38	0,02	< 0,2

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania nisko- i/lub średniocząsteczkowych polimerowych związków powierzchniowo-czynnych o określonej równowadze hydrofilowo-lipofilowej (indeks HLB), oparty na wykorzystaniu procesów estryfikacji i/lub transestryfikacji estrów organicznych i/lub kwasów organicznych z alkoholami organicznymi, **znamienny tym**, że co najmniej jeden ester organiczny AE1 i/lub kwas organiczny A1 miesza się w roztworze o temperaturze nie niższej niż 60°C zawierającym alkohole organiczne AL1, które w swojej strukturze zawierają nie więcej niż sześć grup hydroksylowych, przy czym estrów organicznych AE1 jest nie więcej niż 90% wagowych i alkoholi organicznych AL1 zawierających co najmniej 2 grupy hydroksylowe jest nie więcej niż 90% wagowych, następnie podwyższa się temperaturę mieszaniny reakcyjnej do nie mniej niż 100°C i w sposób ciągły kontaktuje się ze złożem katalizatora heterogenicznego typu żywicy jonowymiennej, gdzie zachodzi proces estryfikacji i/lub transestryfikacji i w sposób ciągły usuwa się wodę powstającą w reakcji, aż do momentu gdy jej stężenie

w roztworze będzie nie wyższe niż 0,05% wagowych, po czym do mieszaniny reakcyjnej dodaje się organiczny związek cyny i/lub organiczny związek tytanu i/lub organiczny związek cynku jako katalizator reakcji estryfikacji i/lub transestryfikacji oraz podwyższa się temperaturę mieszaniny reakcyjnej do nie mniej niż 150°C i w sposób ciągły usuwa się powstającą w reakcji wodę i/lub alkohol AE1 w ilości nie większej niż 90% molowych wprowadzonego alkoholu AE1 w strukturze estrów organicznych AE1, po czym do mieszaniny reakcyjnej o temperaturze nie wyższej niż 210°C wprowadza się ester organiczny BE1 i/lub kwas organiczny B1 i/lub alkohol organiczny BL1 i usuwa się w sposób ciągły alkohol BE1 w ilości nie większej niż 90% molowych wprowadzonego alkoholu BE1 w strukturze estrów organicznych BE1 i/lub usuwa się wodę reakcyjną do momentu osiągnięcia liczby kwasowej mieszaniny reakcyjnej nie wyższej niż 0,5 mg KOH/g, po czym chłodzi się mieszaninę reakcyjną i w temperaturze nie wyższej niż 150°C do układu wprowadza się wodę demineralizowaną w ilości nie większej niż 0,5% masowych całej mieszaniny reakcyjnej, po czym otrzymaną mieszaninę nisko- i średniocząsteczkowych związków powierzchniowoczynnych chłodzi się do temperatury nie niższej niż 60°C i kontaktuje się z mieszaniną adsorbentów składającą się z węgla aktywnego i/lub bentonitu i/lub ziemi okrzemkowej i/lub kationowej żywicy jonowymiennej i/lub anionowej żywicy jonowymiennej, po czym zawiesinę poddaje się procesowi filtracji.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako katalizator heterogeniczny stosuje się makroporowatą silną kationową żywicę jonowymienną zawierającą grupy sulfonowe osadzone na matrycy polimerowej, o minimalnej koncentracji grup sulfonowych w zakresie 0,5 eq/dm^3–2,0 eq/dm^3, korzystnie 0,8 eq/dm^3–1,0 eq/dm^3, i o przeciętnej średnicy porów w zakresie 160,0 Å–300,0 Å, korzystnie 190,0 Å–240 Å.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako homogeniczny katalizator reakcji estryfikacji i/lub transestryfikacji stosuje się organiczny związek czterowartościowej cyny (Sn^{4+}) zawierający co najmniej jedną grupę alkosylową (R_1-O-), gdzie R_1 jest podstawnikiem alkilowym zawierającym od 4 do 8 atomów węgla, korzystnie 8 atomów węgla.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako homogeniczny katalizator reakcji estryfikacji i/lub transestryfikacji stosuje się organiczny związek tytanu zawierający nie więcej niż cztery grupy alkoksylowe (R_1-O-), gdzie R_1 jest podstawnikiem alkilowym zawierającym od 3 do 4 atomów węgla, korzystnie 4 atomy węgla.
5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako homogeniczny katalizator reakcji estryfikacji i/lub transestryfikacji stosuje się organiczny związek dwuwartościowego cynku (Zn^{2+}) zawierające co najmniej jedną grupą karboksylową (-OOR_1), gdzie R_1 jest podstawnikiem alkilowym zawierającym od 2 do 12 atomów węgla.
6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako estry organiczne AE1 stosuje się estry kwasów alifatycznych i/lub aromatycznych i/lub monohydroksyalifatycznych zawierających nie więcej niż trzy grupy karboksylowe (-CO-O-H) z alkoholami zawierającymi tylko jedną grupę hydroksylową typu (R_1-OH), gdzie R_1 jest podstawnikiem alkilowym zawierającym od 4 do 20 atomów węgla.
7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako kwasy organiczne A1 stosuje się kwasy alifatyczne i/lub aromatyczne i/lub monohydroksyalifatyczne zawierające nie więcej niż trzy grupy karboksylowe (-CO-O-H).
8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako alkohole organiczne AL1 stosuje się związki organiczne zawierające nie więcej niż sześć grup hydroksylowych.
9. Sposób według zastrz. 8, **znamienny tym**, że jako alkohole organiczne AL1 stosuje się polietery, które zawierają co najmniej jedno wiązanie eterowe (-C-O-C-) i/lub co najmniej dwie grupy hydroksylowe (-OH) i ich średnia masa cząsteczkowa (M_w) jest nie wyższa niż 3000 g/mol.
10. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako estry organiczne BE1 stosuje się estry kwasów alifatycznych i/lub aromatycznych zawierających nie więcej niż trzy grupy karboksylowe z alkoholami zawierającymi tylko jedną grupę hydroksylową typu R-OH, gdzie R jest podstawnikiem alkilowym zawierającymi od 2 do 20 atomów węgla.
11. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako kwasy organiczne B1 stosuje się kwasy alifatyczne i/lub aromatyczne zawierające nie więcej niż trzy grupy karboksylowe.
12. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako alkohole organiczne BL1 stosuje się związki organiczne zawierające co najmniej jedną grupę hydroksylową.

13. Sposób według zastrz. 12, **znamienny tym**, że jako alkohole organiczne BL1 stosuje się polietery, które zawierają co najmniej jedno wiązanie eterowe (-C-O-C-) i co najmniej dwie grupy hydroksylowe (-OH) i ich średnia masa cząsteczkowa (M_w) jest nie wyższa niż 3000 g/mol.
14. Sposób według zastrz. 12, **znamienny tym**, że jako alkohole organiczne B1 stosuje się niskocząsteczkowe estry polimerowe, które zawierają co najmniej dwa wiązania estrowe (-CO-O-C) i co najmniej jedną grupę hydroksylową (-OH) i ich średnia masa cząsteczkowa (M_w) jest nie wyższa niż 3000 g/mol.
15. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że alkohole organiczne AL1 miesza się z estrami organicznymi AE1 w proporcji molowej grup hydroksylowych (-OH) do grup estrowych (-CO-O-C-) od 1:1 do 5:1, korzystnie od 2:1 do 4:1 i/lub z kwasami organicznymi a w proporcji molowej grup karboksylowych (-CO-OH) do grup hydroksylowych (-OH) od 1:2 do 1:6, korzystnie od 1:3 do 1:5.
16. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że estry organiczne BE1 dodaje się do mieszaniny reakcyjnej w ilości nie większej niż 2,5 mola na 1 mol estrów organicznych AE1.
17. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do mieszaniny reakcyjnej dodaje się co najmniej jeden kwas organiczny B1 i/lub alkohol organiczny BL1 w ilości nie większej niż 2,0 mole na 1 mol estrów organicznych AE1 w temperaturze nie wyższej niż 210°C, korzystnie od 160°C do 190°C.
18. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że wodę i/lub alkohol AE1 i/lub alkohol BE1 powstający w reakcji usuwa się ze strefy reakcji w sposób ciągły metodą destylacji pod obniżonym ciśnieniem wspomaganą barbotażem azotu.
19. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że wodę demineralizowaną dodaje się do mieszaniny reakcyjnej nie więcej niż 0,50% m/m w temperaturze nie wyższej niż 210°C, korzystnie od 120°C do 180°C.
20. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się mieszaninę adsorbentów w ilości nie większej niż 2,0% m/m w stosunku do mieszaniny nisko-, i/lub średnio cząsteczkowych polimerowych związków powierzchniowo-czynnych, korzystnie od 0,4% m/m do 1,0% m/m.
21. Sposób według zastrz. 1 albo 20, **znamienny tym**, że stosuje się adsorbent zawierający co najmniej 30% m/m anionowej żywicy jonowymiennej i/lub 5,0% m/m kationowej żywicy jonowymiennej i co najmniej 5,0% m/m węgla aktywnego i/lub bentonitu i co najmniej 20,0% m/m ziemi okrzemkowej.

Rysunek

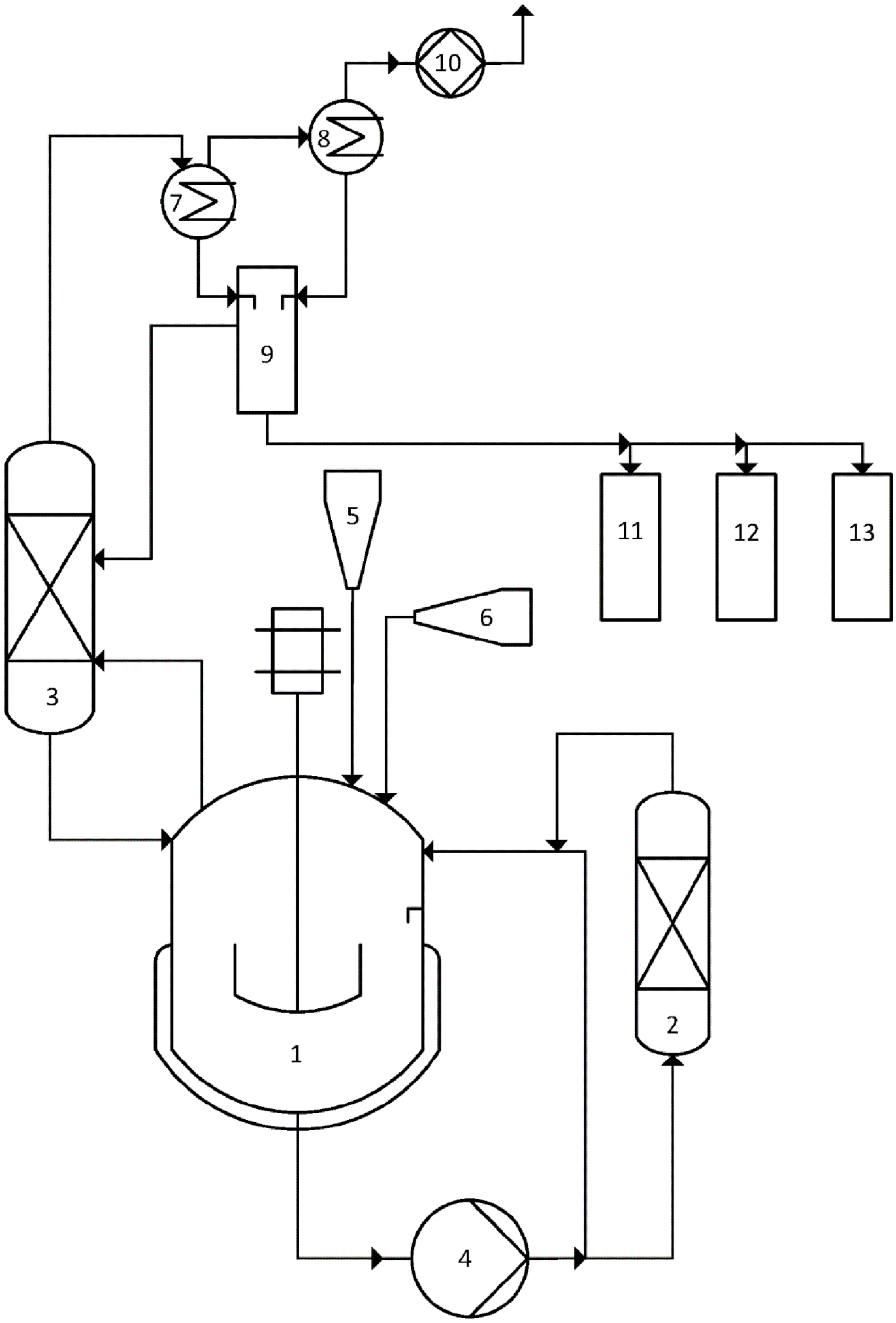


Fig. 1

RZECZPOSPOLITA POLSKA

Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej

(12) OPIS PATENTOWY (19) PL (11) 230251 (13) B1

(21) Numer zgłoszenia: 416232

(22) Data zgłoszenia: 23.02.2016

(51) Int.Cl.
C08G 63/78 (2006.01)
C08G 63/81 (2006.01)
C08G 63/85 (2006.01)
C08G 63/90 (2006.01)

(54) **Sposób otrzymywania niskocząsteczkowych poliestrów**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
31.07.2017 BUP 16/17

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
31.10.2018 WUP 10/18

(73) Uprawniony z patentu:
INSTYTUT CIĘŻKIEJ SYNTEZY ORGANICZNEJ BLACHOWNIA, Kędzierzyn-Koźle, PL
GRUPA AZOTY ZAKŁADY AZOTOWE KĘDZIERZYN SPÓŁKA AKCYJNA, Kędzierzyn-Koźle, PL
BIURO PROJEKTOWO-KONSTRUKCYJNE SPÓŁKA Z OGRANICZONĄ ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ, Kędzierzyn-Koźle, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:
MARCIN BARTMAN, Bystrzyca Kłodzka, PL
PAULINA BŁACHOWICZ, Kietrz, PL
RENATA FISZER, Kędzierzyn-Koźle, PL
ALEKSANDER GRYMEL, Kruszów, PL
KRZYSZTOF JANECKI, Kędzierzyn-Koźle, PL
LECH JANIK, Kędzierzyn-Koźle, PL
ANDRZEJ KRUEGER, Kędzierzyn-Koźle, PL
STANISŁAW MATYJA, Kędzierzyn-Koźle, PL
TERESA RDESIŃSKA-ĆWIK, Kędzierzyn-Koźle, PL
DANIEL STRZYŻ, Naczysławka, PL
EUGENIUSZ SUTOR, Kędzierzyn-Koźle, PL
BOGUSŁAW TKACZ, Kędzierzyn-Koźle, PL
ANNA ZOWADE, Kędzierzyn-Koźle, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Renata Fiszer

PL 230251 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania niskocząsteczkowych poliestrów stosowanych przede wszystkim jako plastyfikatory.

Plastyfikatory polimerowe to najbardziej wszechstronne i wydajne, bardzo łatwe w obróbce, dostosowane do indywidualnych wymagań zmiękczacze tworzyw, odporne na ekstrakcję różnymi mediami w porównaniu do ich monomerycznych odpowiedników. Plastyfikatory polimerowe są powszechnie wykorzystywane do uplastycznienia polimerów takich jak polichlorek winylu, tworzywa poliuretanowe czy guma. Doskonała odporność na olej i ekstrakcję rozpuszczalnikiem oraz wysoka trwałość pozwala wykorzystywać polimeryczne plastyfikatory do zastosowań we wnętrzach samochodowych oraz w gospodarstwie domowym, zwłaszcza do wykańczania wnętrz na przykład w panelach oraz w elementach uszczelniających urządzenia gospodarstwa domowego. Plastyfikatory polimerowe wykorzystywane są również do produktów mających zastosowanie do pakowania żywności; do taśm samoprzylepnych i izolacyjnych; rękawic roboczych, obuwia i odzieży ochronnej; węży i przewodów przemysłowych; uszczelnienia, do uszczelek i blokad; do sprzętu medycznego i chirurgicznego i w wielu innych dziedzinach przemysłu.

Syntezę niskocząsteczkowych poliestrów według opisu US 5281647 literaturowych można prowadzić w katalizowanej reakcji kondensacji kwasu dikarboksylowego na przykład adypinowego i glikolu przy nadmiarze molowym kwasu. Surowy poliester dikarboksylowy poddaje się działaniu alkoholu monohydroksylowego na przykład 2-etyloheksanolu w celu blokowania grup końcowych i regulacji wielkości cząsteczki poliestru. Katalizatorami reakcji są kwasy mineralne, takie jak kwas siarkowy, kwas solny, kwas p-toluenosulfonowy (EP 0924187) oraz związki metaloorganiczne, takie jak tlenek dibutylocyny (WO 2008037400), octan manganu, tlenek molibdenu, związki kobaltu i wolframu (US3398124) tytaniany i cyrkoniany. Najczęściej stosowanym katalizatorem reakcji są organiczne związki tytanu na przykład, tytanian izopropylu, tytanianu tetra-n-butylu (WO 2001087481) oraz alkoholany tytanu (US 5866710). Często jako katalizator wykorzystuje się kompozycje różnych związków, przykładowo rozpuszczone w rozpuszczalniku organicznym związki tytanu, krzemu i cyny (US 2014349842).

Związki polimerowe, które są odpowiednie do zastosowania jako plastyfikatory tworzyw sztucznych mogą być przygotowane w jedno lub wielostopniowej reakcji estryfikacji i polikondensacji według wynalazku (EP 0924187, WO 2003046044, WO 201304824). W kondensacji jednoetapowej kwas dikarboksylowy, glikol i alkohol oraz katalizator dozowane są do reaktora zawierającego rozpuszczalnik. Mieszaninę ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną odbierając powstającą wodę. Następnie rozpuszczalnik usuwa się przez destylację, a otrzymany roztwór zobojętnia się sączy i suszy. Pierwszy etap reakcji dwustopniowej stanowi reakcja glikolu z kwasem dikarboksylowym w obecności kwasu p-toluenosulfonowego jako katalizatora reakcji estryfikacji. W drugim etapie, produkt z pierwszego etapu wprowadza się do rozpuszczalnika organicznego i dodaje alkoholu. Następnie roztwór ogrzewa się do temperatury wrzenia rozpuszczalnika i prowadzi się dalej kondensację. Mieszaninę ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną odbierając powstającą wodę. Rozpuszczalnik usuwa się przez destylację, a otrzymany produkt zobojętnia się sączy i suszy.

W celu uzyskania wysokiej konwersji i uniknięcia nadmiernej utraty reagentów do prowadzenia reakcji poliestryfikacji stosuje się reaktory z kolumną destylacyjną połączoną bezpośrednio do reaktora (CN104744680). W patencie US 20110034644 przedstawiono schemat aparatury do prowadzenia reakcji polikondensacji z wykorzystaniem reaktora rurowego, który według autorów zapewnia lepszą wymianę ciepła i masy. Zastosowanie reaktora rurowego pozwala wydajnie prowadzić reakcje estryfikacji i polikondensacji dla procesów wymagających zarówno krótkich, jak i dłuższych czasów reagowania. Z konstrukcją układu reakcyjnego związany jest sposób usuwania wody z mieszaniny reakcyjnej. Woda powstająca w procesie otrzymywania poliestrów wpływa na równowagę reakcji. Na ogół woda poreakcyjna jest usuwana metodą destylacji w postaci azeotropu z alkoholem. Pary azeotropu skraplane są w skraplaczu. Usuwanie wody jest bardzo ważne w przypadku stosowania w procesie katalizatorów metaloorganicznych, które są wrażliwe na działanie wody i konwertowane są do związków powodujących zamglenie produktu (US 5866710).

W procesie wytwarzania polimerycznego plastyfikatora, kwas dikarboksylowy może być poddany reakcji z diolami w przedziale temperatur od około 180°C do 250°C, przez okres od około 8 do 16 godzin (US 5281647). Reakcję można monitorować przez oznaczenie liczby kwasowej.

Sposób wydzielania i oczyszczania poliestrów polega na rozkładzie katalizatora estryfikacji z oddzieleniem produktów jego rozkładu oraz na oddestylowaniu alkoholu użytego do syntezy w nadmiarze w stosunku do ilości stechiometrycznej (EP 0924187).

Problem techniczny stanowi uzyskanie bezbarwnego, obojętnego niskocząsteczkowego poliestru wolnego od śladów katalizatora powodującego pogorszenie jakości produktu.

Celem wynalazku było opracowanie sposobu otrzymywania niskocząsteczkowych poliestrów zapewniającego efektywność procesu poliestryfikacji i skuteczne oczyszczania surowego estru.

Stwierdzono, że w reakcji poliestryfikacji prowadzonej z zastosowaniem metaloorganicznych związków cyny będących mieszaniną związków cyny dwu i czterowartościowej zawierających przynajmniej jedną grupę estrową i/lub tytanu możliwe jest takie dobranie parametrów procesu, żeby uzyskać wysoką wydajność reakcji i łatwiejsze sterowanie wielkością cząsteczki polimeru.

Istota sposobu otrzymywania niskocząsteczkowych poliestrów w reakcji estryfikacji kwasów dikarboksylowych alkoholami polega na tym, że co najmniej jeden kwas alifatyczny i/lub aromatyczny, i/lub hydroksyalifatyczny rozpuszcza się w roztworze o temperaturze nie niższej niż 100°C, zawierającym alkohole mono i dihydroksylowe, przy czym alkoholi dihydroksylowych jest nie więcej niż 80% wagowych, następnie z otrzymanego roztworu usuwa się wodę tak, aby jej stężenie w roztworze było nie wyższe niż 0,1% wagowych, do odwodnionego roztworu dodaje się organiczne związki cyny i/lub tytanu jako katalizatora estryfikacji, a temperaturę mieszaniny reakcyjnej podwyższa się do nie mniej niż 160°C i w sposób ciągły usuwa się wodę powstającą w reakcji, aż do momentu zaprzestania się wydzielania wody, po czym do mieszaniny reakcyjnej o temperaturze nie niższej 180°C wprowadza się kwasy alifatyczne i/lub aromatyczne, i/lub hydroksyalifatyczne, i/lub poliestry o średnim ciężarze cząsteczkowym (M_w) nie wyższym niż 1500 g/mol i ponownie usuwa się wodę do momentu osiągnięcia liczby kwasowej nie niższej niż 10,0 mg KOH/g, korzystnie 10 do 50 mg KOH/g, następnie dodaje się w nadmiarze alkohol monohydroksylowy (R_2-OH), w którym R_2 jest podstawnikiem alkilowym od 8 do 10 atomach węgla i prowadzi się estryfikację usuwając wodę reakcyjną do uzyskania liczby kwasowej nie wyższej niż 0,2 mg KOH/g po czym z mieszaniny poreakcyjnej oddestylowuje się nadmiar alkoholu monohydroksylowego R_2-OH a otrzymaną mieszaninę poliestrów chłodzi się do temperatury 80–140°C, kontaktuje się z adsorbentem składającym się z ziemi okrzemkowej i zasadowej żywicy jonowymiennej zawierającej III-rzędowe grupy aminowe, po czym zawiesinę poddaje się filtracji.

Korzystnie kwas alifatyczny i/lub aromatyczny, i/lub hydroksyalifatyczny rozpuszcza się w roztworze alkoholi mono i dihydroksylowych w proporcji molowej grup karboksylowych (-COOH) do grup hydroksylowych od 1:3,0 do 1:5,5, korzystnie od 1:3,0 do 1:4,0.

Korzystnie metaloorganiczne związki cyny stosuje się w postaci roztworu zawierającego związki cyny dwu i czterowartościowej (Sn^{+2}, Sn^{+4}) wymieszane w stosunku molowym związków cyny (Sn^{+4}) do (Sn^{+2}) od 2:1 do 10:1, korzystnie 3:1 do 4:1, przy czym stosuje się związki cyny (Sn^{+4}) zawierające co najmniej jedną grupę estrową ($COOR_1$), gdzie R_1 jest podstawnikiem alkilowym od 4 do 12 atomach węgla.

Korzystnie stosuje się związki cyny czterowartościowej (Sn^{+4}), w których stosunek grup estrowych (-$COOR_1$) do grup alkilowych (R_3) jest równy 1, przy czym R_3 jest podstawnikiem alkilowym od 4 do 12 atomach węgla.

Korzystnie jako katalizator stosuje się organiczny związek tytanu zawierający nie mniej niż dwie grupy alkoksylowe (-OR) gdzie R jest podstawnikiem alkilowym od 3 do 12 atomach węgla.

Korzystnie stosuje się adsorbent, zawierający co najmniej 30% wagowych zasadowej żywicy jonowymiennej i nie mniej niż 8%, korzystnie 10–12% wagowych wody.

Korzystnie stosuje się taką ilość adsorbentu, aby stosunek masy adsorbentu do masy mieszaniny poliestrów nie był mniejszy niż 0,02, korzystnie 0,025 do 0,035.

Korzystnie stosuje się adsorbent zawierający ziemię okrzemkową o zawartości krzemianu magnezu nie mniej niż 60% wagowych i porowatością mierzoną wielkością porów w zakresie od 0,04–0,05, korzystnie 0,042–0,048.

Korzystnie kwasy alifatyczne i/lub aromatyczne, i/lub hydroksyalifatyczne, i/tub poliestry o średnim ciężarze cząsteczkowym (M_w) nie wyższym niż 1500 g/mol dodaje się do mieszaniny reakcyjnej w ilości nie większej niż 1,5 mola na 1 mol kwasu alifatycznego i/lub aromatycznego i/lub hydroksyalifatycznego.

Korzystnie wodę powstającą w reakcji usuwa się w sposób ciągły metodą destylacji pod obniżonym ciśnieniem.

Korzystnie zawiesinę poddaje się filtracji pod zwiększonym ciśnieniem.

Kwasy alifatyczne, takie jak bursztynowy, adypinowy, sebacynowy, maleinowy, fumaronowy i inne, aromatyczne takie jak kwas ftalowy, kwas tereftalowy i inne, i/lub hydroksyalifatyczne, takie jak jabłkowy, glukarowy i inne, rozpuszcza się w temperaturze powyżej 100°C w roztworze zawierającym alkohole mono i dihydroksylowe, przy czym alkoholu dihydroksylowego stosuje się nie więcej niż 80%. Proporcja molowa grup karboksylowych (-COOH) do grup hydroksylowych może się wahać od 1:3,0 do 1:5,5, korzystnie 1:3,0 do 1:4,0. Mieszaninę odwadnia się metodą destylacji tak, aby stężenie wody w roztworze reagentów było nie wyższe niż 0,1% wagowych. Odwodnienie układu reakcyjnego jest niezbędne do utrzymania w pełni aktywności katalizatorów metaloorganicznych. Do odwodnionego roztworu dodaje się katalizator syntezy będący organicznym związkiem cyny dwu i czterowartościowej (Sn^{+2}, Sn^{+4}), które miesza się w stosunku molowym związków cyny (Sn^{+4}) do (Sn^{+2}) od 2:1 do 10:1, korzystnie 3:1 do 4:1, przy czym związek cyny (Sn^{+4}) zawiera co najmniej jedną grupę estrową ($COOR_1$), gdzie R_1 jest podstawnikiem alkilowym od 4 do 12 atomach węgla a w związku cyny czterowartościowej (Sn^{+4}) stosunek grup estrowych ($-COOR_1$) do grup alkilowych (R_3) jest równy 1, przy czym R_3 jest podstawnikiem alkilowym od 4 do 12 atomach węgla i/lub organiczny związek tytanu zawierający nie mniej niż 2 grupy alkoksylowe (-OR) gdzie R jest podstawnikiem alkilowym od 3 do 12 atomach węgla.

Z mieszaniny reakcyjnej w sposób ciągły metodą destylacji pod obniżonym ciśnieniem usuwa się wodę wytworzoną w reakcji estryfikacji. Po zakończeniu reakcji estryfikacji i zaprzestaniu wydzielania się wody, mieszaninę reakcyjną podgrzewa się do temperatury 180°C i dodaje się kwas alifatyczny (bursztynowy, adypinowy, sebacynowy, maleinowy, fumaronowy i inne), i/lub aromatyczny (kwas ftalowy, kwas tereftalowy i inne), i/lub hydroksyalifatyczne (jabłkowy, glukarowy i inne) i/lub poliestry o średnim ciężarze cząsteczkowym (M_w) nie wyższym niż 1500 g/mol i ponownie usuwa się wodę pod obniżonym ciśnieniem do momentu osiągnięcia liczby kwasowej 10,0–50,0 mg KOH/g, korzystnie 10 mg KOH/g. Następnie dodaje się w nadmiarze alkohol monohydroksylowy (R_2-OH), gdzie R_2 jest podstawnikiem alkilowym od 8 do 10 atomach węgla) i prowadzi się estryfikację usuwając wodę reakcyjną do uzyskania liczby kwasowej nie wyższej niż 0,2 mg KOH/g. Kwasy alifatyczne i/lub aromatyczne i/lub hydroksyalifatyczne, i/lub poliestry o średnim ciężarze cząsteczkowym (M_w) nie wyższym niż 1500 g/mol dodaje się do mieszaniny reakcyjnej w ilości nie większej niż 1,5 mola na 1 mol kwasu alifatycznego i/lub aromatycznego, i/lub hydroksyalifatycznego.

Po uzyskaniu odpowiedniej liczby kwasowej z mieszaniny poreakcyjnej oddestylowuje się nadmiar alkoholu monohydroksylowego (R_2-OH), a otrzymaną w ten sposób mieszaninę poliestrów chłodzi się do temperatury 80–140°C i następnie kontaktuje się z adsorbentem składającym się z ziemi okrzemkowej i zasadowej żywicy jonowymiennej zawierającej III-rzędowe grupy aminowe. Pierwszy składnik adsobenta – ziemia okrzemkowa charakteryzuje się zawartością krzemianu magnezu nie mniejszą niż 60% wagowych i porowatością mierzoną wielkością porów w zakresie od 0,04–0,05, korzystnie 0,042–0,048. Drugi składnik stanowi zasadowa żywica jonowymienna w ilości 30% zawierająca nie mniej niż 8% wagowych wody, korzystnie 10–12% wagowych przy czym stosunek masy adsorbentu do masy mieszaniny poliestrów jest nie mniejszy niż 0,02, korzystnie 0,025 do 0,035.

P r z y k ł a d y

Syntezę niskocząsteczkowych poliestrów prowadzi się w układzie reakcyjnym składającym się z:

- reaktora mieszalnikowego o objętości 2 dm^3 wyposażonego w mieszadło mechaniczne oraz zewnętrzne ogrzewanie elektryczne z płynną regulacją temperatury w zakresie 20–250°C,
- kolumny odwadniającej wyposażonej w elektryczny układ grzewczy umieszczony w jej dolnej części, pozwalający na uzyskanie optymalnego rozkładu temperatury i skuteczne odwodnienie alkoholi zawracanych bezpośrednio do strefy syntezy poliestrów,
- dozownika materiałów sypkich,
- dozownika ciekłych reagentów,
- skraplacza oparów,
- separatora,
- rozdzielaczy,
- pompy próżniowej.

W dozowniku ciekłych reagentów umieszcza się alkohol dihydroksylowy, który w całości dozuje się do reaktora mieszalnikowego. Następnie do dozownika ciekłych reagentów wprowadza się alkohol monohydroksylowy, który również w całości dozuje się do reaktora mieszalnikowego, uruchamia się mieszadło oraz ogrzewanie płaszczowe reaktora. Podczas ogrzewania reaktora uruchamia się pompę próżniową i w układzie reakcyjnym wytwarza się podciśnienie. W momencie osiągnięcia w reaktorze zadanej temperatury (110–120°C) rozpoczyna się dozowanie kwasu alifatycznego i/lub aromatycznego i/lub hydroksyalifatycznego. Kwas dozuje się z dozownika materiałów sypkich z taką szybkością, aby kryształy rozpuszczały się w roztworze alkoholi i żeby nie występowało zbrylanie się kryształów. Po wdozowaniu całości kwasu i jego rozpuszczeniu rozpoczyna się destylację pod obniżonym ciśnieniem, mającą na celu usunięcie wody wprowadzonej do układu reakcyjnego z reagentami.

Opary wody i alkoholi, opuszczające reaktor kieruje się do kolumny odwadniającej, w której następuje oddzielenie azeotropu woda – alkohol monohydroksylowy. Pary azeotropu skrapla się w skraplaczu i separatorze, po czym kieruje się je do rozdzielacza. Odwodnione alkohole, mono i dihydroksylowe kieruje się przelewem z kolumny odwadniającej do reaktora.

W czasie odwadniania mieszaniny reakcyjnej kontroluje się zawartość wody w reaktorze.

Po osiągnięciu wymaganego stężenia wody, na poziomie <0,10% wagowych, rozpoczyna się dozowania katalizatora syntezy. Zawiesinę katalizatora dozuje się do reaktora estryfikacji przez dozownik ciekłych reagentów. W reaktorze, utrzymuje się zadaną temperaturę 145–150°C, obroty mieszadła w zakresie 150–180 obrotów/minutę i ciśnienie na stałym poziomie 50–60 kPa. Po wdozowaniu katalizatora temperaturę mieszaniny reakcyjnej podwyższa się do 170–180°C i prowadzi się estryfikację usuwając ze strefy reakcji wodę powstającą w syntezie. Skroploną wodę gromadzi się w rozdzielaczu.

W czasie syntezy kontroluje się ilość wydzielanej wody z estryfikacji kwasu I i liczbę kwasową mieszaniny reakcyjnej w reaktorze. Po zakończeniu wydzielania się wody określanego jako utrzymywanie się stałego poziomu wody w rozdzielaczu, oznacza się liczbę kwasową roztworu reakcyjnego (<1,00 mg KOH/g). Temperaturę roztworu w reaktorze podwyższa się (do 191–195°C), a ciśnienie obniża się (do 25 kPa). Następnie z dozownika materiałów sypkich wprowadza się kwas alifatyczny i/lub aromatyczny, i/lub hydroksyalifatyczny i/lub poliestry o średnim ciężarze cząsteczkowym (M_w) nie wyższym niż 1500 g/mol. W drugim etapie syntezy kontroluje się przebieg procesu oznaczając w stałych odstępach czasu, co 30 minut liczbę kwasową mieszaniny reakcyjnej. Poliestryfikację przerywa się przez dodanie z dozownika materiałów ciekłych alkohol monohydroksylowy.

Wybór momentu wprowadzenia alkoholu monohydroksylowego i przerwania wzrostu łańcucha poliestrowego zależy od liczby kwasowej mieszaniny reakcyjnej. Zależność ciężaru cząsteczkowego (M_w) od liczby kwasowej (L_k) mieszaniny reakcyjnej w drugim etapie syntezy przedstawia rysunek.

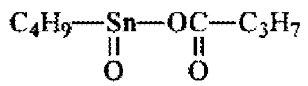
W zależności od dokonanego wyboru momentu dodania alkoholu monohydroksylowego otrzymuje się niskocząsteczkowe poliestry o ciężarze cząsteczkowym w przedziale 500–3000 g/mol.

Po wdozowaniu alkoholu monohydroksylowego ciśnienie obniża się do 10 kPa i kontynuuje się estryfikację do uzyskania końcowej liczby kwasowej (<0,10 mg KOH/g). Syntezę niskocząsteczkowych poliestrów alifatycznych kończy się przez oddestylowanie nadmiarowego alkoholu monohydroksylowego dodanego w celu przerwania poliestryfikacji. Alkohol monohydroksylowy oddestylowuje się z zastosowaniem wyparki próżniowej. Po zakończeniu destylacji mieszaninę poliestrów chłodzi się do temperatury 85°C, a następnie dodaje się adsorbent składający się z ziemi okrzemkowej o zawartości 84% krzemianu magnezu i o porowatości 0,045, oraz z zasadowej żywicy jonowymiennej Amberlyst A-21 i z wody). Rafinację poliestrów prowadzi się przez 2 godziny w temperaturze 85–90°C, utrzymując stałe mieszanie zawiesiny adsorbenta w cieczy. Po rafinacji poliestrów produkt filtruje się. Filtrację prowadzi się w temperaturze 90°C pod ciśnieniem azotu 0,35 MPa przy użyciu filtra ciśnieniowego.

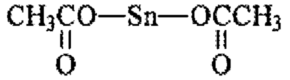
P r z y k ł a d 1

Do reaktora wprowadza się 247 g glikolu etylenowego, 230 g 2-etyloheksanolu (izooktanolu), uruchamia się mieszadło oraz ogrzewanie płaszczowe reaktora, uruchamia się pompę próżniową i wytwarza się podciśnienie 50 kPa. W momencie osiągnięcia w reaktorze temperatury 120°C rozpoczyna się dozowanie 379,6 g kwasu adypinowego. Po wdozowaniu całości kwasu adypinowego i jego rozpuszczeniu rozpoczyna się destylację pod ciśnieniem 50 kPa. Opary wody i alkoholi, 2-etyloheksanolu i glikolu etylenowego, opuszczające reaktor kieruje się do kolumny odwadniającej. Pary azeotropu skrapla się w skraplaczu i separatorze po czym kieruje się je do rozdzielacza. Odwodnione alkohole, 2-etyloheksanol i glikol etylenowy, kieruje się przelewem z kolumny odwadniającej do reaktora.

Po osiągnięciu wymaganego stężenia wody 0,05% wagowych rozpoczyna się dozowanie katalizatora syntezy, który sporządza się przez wymieszanie 10 g glikolu etylenowego z 0,4 g tlenku butylobutyrocyny o wzorze:



i 0,1 g octanu cyny o wzorze



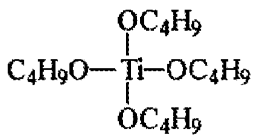
Zawiesinę katalizatora dozuje się do reaktora estryfikacji. W reaktorze utrzymuje się temperaturę 145°C, obroty mieszadła w zakresie 170 obrotów/minutę i ciśnienie na stałym poziomie 50 kPa. Po wdozowaniu katalizatora temperaturę mieszaniny reakcyjnej podwyższa się do 175–176°C, z dozownika materiałów sypkich wprowadza się 306,8 g kwasu bursztynowego i prowadzi się estryfikację usuwając ze strefy reakcji wodę powstającą w syntezie. Skroploną wodę gromadzi się w rozdzielaczu. Po zakończeniu wydzielania się wody oznacza się liczbę kwasową roztworu reakcyjnego (0,95 mg KOH/g). Temperaturę roztworu w reaktorze podwyższa się do 192–193°C, a ciśnienie obniża się do 25 kPa. Poliestryfikację przerywa się przez dodanie z dozownika materiałów ciekłych 350 g 2-etyloheksanolu, w momencie osiągnięcia przez mieszaninę reakcyjną liczby kwasowej 10 mg KOH/g.

Po wdozowaniu 2-etyloheksanolu do strefy syntezy ciśnienie obniża się do 10 kPa i kontynuuje się estryfikację uzyskując końcową liczbę kwasową 0,07 mg KOH/g. Syntezę niskocząsteczkowych poliestrów alifatycznych kończy się przez oddestylowanie nadmiarowego 2-etyloheksanolu w temperaturze 195°C pod ciśnieniem 5 kPa z zastosowaniem wyparki próżniowej. Mieszaninę poliestrów chłodzi się do temperatury 85°C, a następnie dodaje się 12 g adsorbentu składającego się z 6,1 g ziemi okrzemkowej o zawartości 84% krzemianu magnezu i o porowatości 0,045, oraz z 4,8 g zasadowej żywicy jonowymiennej Amberlyst A-21 i z 1,1 g wody. Rafinację poliestrów prowadzi się przez 2 godziny w temperaturze 85–90°C, utrzymując stałe mieszanie zawiesiny adsorbenta w cieczy. Po rafinacji poliestrów produkt filtruje się w temperaturze 90°C pod ciśnieniem azotu 0,35 MPa przy użyciu filtra ciśnieniowego.

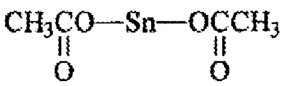
Otrzymuje się klarowny produkt o charakterystyce zamieszczonej w tabeli.

P r z y k ł a d 2

Syntezę niskocząsteczkowego poliestru prowadzi się tak, jak w przykładzie 1, z tą różnicą że zamiast glikolu etylenowego stosuje się 358,6 g butan-1,4-diolu, a jako katalizator syntezy stosuje się mieszaninę związków tytanu (Ti) i cyny (Sn) rozpuszczonych w 10 g butan-1,4-diolu zawierających 0,4 g tytanianu tetra-n-butylu o wzorze:



i 0,1 g octanu cyny (II) o wzorze:



Proces poliestryfikacji przerywa się w momencie osiągnięcia przez mieszaninę reakcyjną liczby kwasowej 15 mg KOH/g.

Otrzymuje się klarowny produkt o charakterystyce zamieszczonej w tabeli.

P r z y k ł a d 3

Syntezę niskocząsteczkowego poliestru prowadzi się tak jak w przykładzie 1 z tą różnicą, że zamiast 2-etyloheksanolu używa się 280,0 g izodekanolu. Proces poliestryfikacji przerywa się w momencie osiągnięcia przez mieszaninę reakcyjną liczby kwasowej 15 mg KOH/g dodając zamiast 2-etyloheksanolu 425,0 g izodekanolu.

P r z y k ł a d 4

Syntezę niskocząsteczkowego poliestru prowadzi się tak, jak w przykładzie 1, z tą różnicą, że zamiast kwasu bursztynowego stosuje się 320,0 g niskocząsteczkowego poliesteru politereftalanu glikolu etylenowego o średnim ciężarze cząsteczkowym M_w 1000 g/mol, a proces poliestryfikacji przerywa się w momencie osiągnięcia przez mieszaninę reakcyjną liczby kwasowej 25 mg KOH/g.

P r z y k ł a d 5

Do reaktora wprowadza się 247 g glikolu etylenowego, 230 g 2-etyloheksanolu (izooktanolu), uruchamia się mieszadło oraz ogrzewanie płaszczowe reaktora, uruchamia się pompę próżniową i wytwarza się podciśnienie 60 kPa. W momencie osiągnięcia w reaktorze temperatury 110°C rozpoczyna się dozowanie 348,7 g kwasu jabłkowego. Po wdozowaniu całości kwasu jabłkowego i jego rozpuszczeniu rozpoczyna się destylację pod ciśnieniem 60 kPa. Opary wody i alkoholi, 2-etyloheksanolu i glikolu etylenowego, opuszczające reaktor kieruje się do kolumny odwadniającej. Pary azeotropu skrapla się w skraplaczu i separatorze, po czym kieruje się je do rozdzielacza. Odwodnione alkohole, 2-etyloheksanol i glikol etylenowy, kieruje się przelewem z kolumny odwadniającej do reaktora.

Po osiągnięciu wymaganego stężenia wody 0,05% wagowych rozpoczyna się dozowanie katalizatora syntezy. Katalizator sporządza się przez wymieszanie 10 g glikolu etylenowego z 0,4 g tytanianu tetra-n-butylu. Zawiesinę katalizatora dozuje się do reaktora estryfikacji. W reaktorze utrzymuje się temperaturę 150°C, obroty mieszadła w zakresie 160 obrotów/minutę i ciśnienie na stałym poziomie 60 kPa.

Po wdozowaniu katalizatora temperaturę mieszaniny reakcyjnej podwyższa się do 178–179°C, z dozownika materiałów sypkich wprowadza się 431,6 g kwasu tereftalowego i prowadzi się prowadzi się estryfikację usuwając ze strefy reakcji wodę powstającą w syntezie. Skroploną wodę gromadzi się w rozdzielaczu. Po zakończeniu wydzielania się wody oznacza się liczbę kwasową roztworu reakcyjnego 0,60 mg KOH/g. Temperaturę roztworu w reaktorze podwyższa się do 193–194°C, a ciśnienie obniża się do 25 kPa.

Proces poliestryfikacji przerywa się w momencie osiągnięcia przez mieszaninę reakcyjną liczby kwasowej 10 mg KOH/g, przez dodanie z dozownika materiałów ciekłych 350 g 2-etyloheksanolu. Po wdozowaniu 2-etyloheksanolu do strefy syntezy ciśnienie obniża się do 10 kPa i kontynuuje się estryfikację uzyskując końcową liczbę kwasową 0,05 mg KOH/g. Syntezę niskocząsteczkowych poliestrów alifatycznych kończy się przez oddestylowanie nadmiarowego 2-etyloheksanolu w temperaturze 195°C pod ciśnieniem 5 kPa z zastosowaniem wyparki próżniowej. Mieszaninę poliestrów chłodzi się do temperatury 85°C, a następnie dodaje się 12 g adsorbentu składającego się z 6,1 g ziemi okrzemkowej o zawartości 84% krzemianu magnezu i o porowatości 0,045, oraz z 4,8 g zasadowej żywicy jonowymiennej Amberlyst A-21 i z 1,1 g wody. Rafinację poliestrów prowadzi się przez 2 godziny w temperaturze 85–90°C, utrzymując stałe mieszanie zawiesiny adsorbenta w cieczy. Po rafinacji poliestrów produkt filtruje się w temperaturze 90°C pod ciśnieniem azotu 0,35 MPa przy użyciu filtra ciśnieniowego.

Otrzymuje się klarowny produkt o charakterystyce zamieszczonej w tabeli.

P r z y k ł a d 6

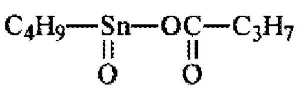
Proces prowadzi się jak w przykładzie 1 z tą różnicą, że zamiast kwasu bursztynowego używa się 431,6 g kwasu tereftalowego, a jako katalizator syntezy stosuje się związek tytanu (Ti) rozpuszczony w 10 g glikolu etylenowego zawierających 0,4 g tytanianu tetra-n-butylu. Proces poliestryfikacji przerywa się w momencie osiągnięcia przez mieszaninę reakcyjną liczby kwasowej 20 mg KOH/g, przez dodanie z dozownika materiałów ciekłych 350 g 2-etyloheksanolu. Otrzymuje się klarowny produkt o charakterystyce zamieszczonej w tabeli.

P r z y k ł a d 7

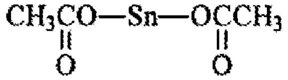
Do reaktora wprowadza się 247 g glikolu etylenowego, 230 g 2-etyloheksanolu (izooktanolu), uruchamia się mieszadło oraz ogrzewanie płaszczowe reaktora, uruchamia się pompę próżniową i wytwarza się podciśnienie 50 kPa. W momencie osiągnięcia w reaktorze temperatury 130°C rozpoczyna się dozowanie 431,6 g kwasu ftalowego.

Po wdozowaniu całości kwasu ftalowego i jego rozpuszczeniu rozpoczyna się destylację pod obniżonym ciśnieniem (50 kPa). Opary wody i alkoholi, 2-etyloheksanolu i glikolu etylenowego, opuszczające reaktor kieruje się do kolumny odwadniającej. Pary azeotropu skrapla się w skraplaczu i separatorze po czym kieruje się je do rozdzielacza. Odwodnione alkohole, 2-etyloheksanol i glikol etylenowy, kieruje się przelewem z kolumny odwadniającej do reaktora.

Po osiągnięciu wymaganego stężenia wody 0,06% wagowych, rozpoczyna się dozowanie katalizatora syntezy, który sporządza się przez wymieszanie 10 g glikolu etylenowego z 0,4 g tlenku dibutyrylocyny o wzorze:



i 0,1 g octanu cyny o wzorze



Zawiesinę katalizatora dozuje się do reaktora estryfikacji. W reaktorze utrzymuje się temperaturę 150°C, obroty mieszadła w zakresie 170 obrotów/minutę i ciśnienie na stałym poziomie 50 kPa. Po wdozowaniu katalizatora temperaturę mieszaniny reakcyjnej podwyższa się do 178–179°C i z dozownika materiałów sypkich wprowadza się 340,0 g niskocząsteczkowego poliestru politereftalanu glikolu etylenowego o średnim ciężarze cząsteczkowym M_n 1200 g/mol i prowadzi się estryfikację usuwając ze strefy reakcji wodę powstającą w syntezie. Skroploną wodę gromadzi się w rozdzielaczu. Po zakończeniu wydzielania się wody oznacza się liczbę kwasową roztworu reakcyjnego (0,80 mg KOH/g). Temperaturę roztworu w reaktorze podwyższa się do 192–193°C, a ciśnienie obniża się do 25 kPa. Poliestryfikację przerywa się przez dodanie z dozownika materiałów ciekłych 350 g 2-etyloheksanolu, w momencie osiągnięcia przez mieszaninę reakcyjną liczby kwasowej 10 mg KOH/g.

Po wdozowaniu 2-etyloheksanolu do strefy syntezy ciśnienie obniża się do 10 kPa i kontynuuje się estryfikację uzyskując końcową liczbę kwasową 0,03 mg KOH/g. Syntezę niskocząsteczkowych poliestrów alifatycznych kończy się przez oddestylowanie nadmiarowego 2-etyloheksanolu w temperaturze 195°C pod ciśnieniem 5 kPa z zastosowaniem wyparki próżniowej. Mieszaninę poliestrów chłodzi się do temperatury 85°C, a następnie dodaje się 14 g adsorbentu składającego się z 7,1 g ziemi okrzemkowej o zawartości 84% krzemianu magnezu i o porowatości 0,045, oraz z 5,6 g zasadowej żywicy jonowymiennej Amberlyst A-21 i z 1,3 g wody. Rafinację poliestrów prowadzi się przez 2 godziny w temperaturze 85–90°C, utrzymując stałe mieszanie zawiesiny adsorbenta w cieczy. Po rafinacji poliestrów produkt filtruje się w temperaturze 90°C pod ciśnieniem azotu 0,35 MPa przy użyciu filtra ciśnieniowego.

Otrzymuje się klarowny produkt o charakterystyce zamieszczonej w tabeli.

P r z y k ł a d 8

Syntezę niskocząsteczkowego poliestru prowadzi się tak jak w przykładzie 6 z tą różnicą, że zamiast glikolu etylenowego używa się 262,0 g mieszaniny złożonej z glikolu etylenowego (217,0 g) i butan-1,4-diolu (45,0 g) i zamiast kwasu adypinowego używa się 431,6 g kwasu ftalowego oraz zamiast 306,8 g kwasu bursztynowego używa się 283,2 g kwasu bursztynowego i 41,8 g niskocząsteczkowego poliestru politereftalanu glikolu etylenowego o średnim ciężarze cząsteczkowym M_w 1200 g/mol.

Proces poliestryfikacji przerywa się w momencie osiągnięcia przez mieszaninę reakcyjną liczby kwasowej 30 mg KOH/g.

Otrzymuje się klarowny produkt o charakterystyce zamieszczonej w tabeli.

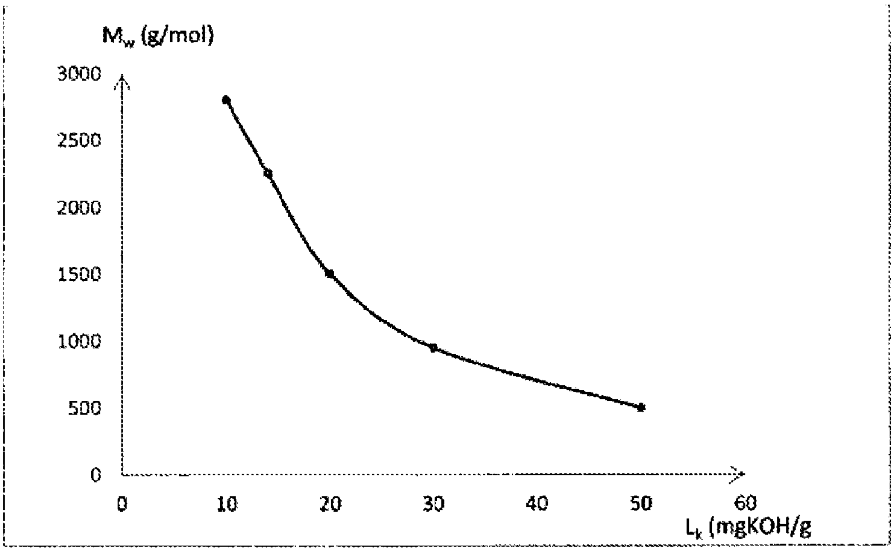
Charakterystyka poliestrów otrzymanych w przykładach 1–8.

	Średni ciężar cząsteczkowy (M_w),	Gęstość w 20°C,	Barwa w skali platynowo – kobaltowej,	Zawartość wody,	Liczba kwasowa,
	g/mol	g/cm³	Hz	% wagowych	mg KOH/g
Przykład 1	2776	1,08	< 100	< 0,05	< 1 ,0
Przykład 2	2424	1,06	< 100	< 0,05	< 1 ,0
Przykład 3	2480	1,08	< 110	< 0,05	< 1 ,0
Przykład 4	1428	1,05	< 110	< 0,05	< 1 ,0
Przykład 5	2776	1,05	< 100	< 0,05	< 1 ,0
Przykład 6	1512	1,04	< 100	< 0,05	< 1 ,0
Przykład 7	2792	1,07	< 100	< 0,05	< 1 ,0
Przykład 8	1380	1,05	< 110	< 0,05	< 1 ,0

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania niskocząsteczkowych poliestrów w reakcji estryfikacji kwasów dikarboksylowych alkoholami, **znamienny tym**, że co najmniej jeden kwas alifatyczny i/lub aromatyczny i/lub hydroksyalifatyczny rozpuszcza się w roztworze o temperaturze nie niższej niż 100°C zawierającym alkohole mono i dihydroksylowe, przy czym alkoholi dihydroksylowych jest nie więcej niż 80% wagowych, następnie z otrzymanego roztworu usuwa się wodę tak, aby jej stężenie w roztworze było nie wyższe niż 0,1% wagowych, do odwodnionego roztworu dodaje się organiczne związki cyny i/lub tytanu jako katalizator estryfikacji, a temperaturę mieszaniny reakcyjnej podwyższa się do nie mniej niż 160°C i w sposób ciągły usuwa się wodę powstającą w reakcji, aż do momentu zaprzestania się wydzielania wody, po czym do mieszaniny reakcyjnej o temperaturze nie niższej 180°C wprowadza się kwasy alifatyczne i/lub aromatyczne, i/lub hydroksyalifatyczne, i/lub poliestry o średnim ciężarze cząsteczkowym (M_w) nie wyższym niż 1500 g/mol i ponownie usuwa się wodę do momentu osiągnięcia liczby kwasowej nie niższej niż 10,0 mg KOH/g, korzystnie 10 do 50 mg KOH/g, następnie dodaje się w nadmiarze alkohol monohydroksylowy (R_2-OH), w którym R_2 jest podstawnikiem alkilowym od 8 do 10 atomach węgla i prowadzi się estryfikację usuwając wodę reakcyjną do uzyskania liczby kwasowej nie wyższej niż 0,2 mg KOH/g po czym z mieszaniny poreakcyjnej oddestylowuje się nadmiar alkoholu monohydroksylowego R_2-OH, a otrzymaną mieszaninę poliestrów chłodzi się do temperatury 80–140°C, kontaktuje się z adsorbentem składającym się z ziemi okrzemkowej i zasadowej żywicy jonowymiennej, zawierającej III-rzędowe grupy aminowe, po czym zawiesinę poddaje się filtracji.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że kwas alifatyczny i/lub aromatyczny, i/lub hydroksyalifatyczny rozpuszcza się w roztworze alkoholi mono i dihydroksylowych w proporcji molowej grup karboksylowych (-COOH) do grup hydroksylowych od 1:3,0 do 1:5,5, korzystnie od 1:3, do 1:4,0.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że metaloorganiczne związki cyny stosuje się w postaci roztworu zawierającego związki cyny dwu i czterowartościowej (Sn^{+2}, Sn^{+4}) wymieszane w stosunku molowym związków cyny (Sn^{+4}) do (Sn^{+2}) od 2:1 do 10:1, korzystnie 3:1 do 4:1, przy czym stosuje się związki cyny (Sn^{+4}) zawierające co najmniej jedną grupę estrową ($COOR_1$), gdzie R_1 jest podstawnikiem alkilowym od 4 do 12 atomach węgla.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się związki cyny czterowartościowej (Sn^{+4}), w których stosunek grup estrowych ($-COOR_1$) do grup alkilowych (R_3) jest równy 1, przy czym R_3 jest podstawnikiem alkilowym od 4 do 12 atomach węgla.
5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako katalizator stosuje się organiczny związek tytanu zawierający nie mniej niż dwie grupy alkoksylowe (-OR), gdzie R jest podstawnikiem alkilowym od 3 do 12 atomach węgla.
6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się adsorbent, zawierający co najmniej 30% wagowych zasadowej żywicy jonowymiennej i nie mniej niż 8%, korzystnie 10–12% wagowych, wody.
7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się taką ilość adsorbentu, aby stosunek masy adsorbentu do masy mieszaniny poliestrów nie był mniejszy niż 0,02, korzystnie 0,025 do 0,035.
8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się adsorbent zawierający ziemię okrzemkową o zawartości krzemianu magnezu nie mniej niż 60% wagowych i porowatością mierzoną wielkością porów w zakresie od 0,04–0,05, korzystnie 0,042–0,048.
9. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że kwasy alifatyczne i/lub aromatyczne i/lub hydroksyalifatyczne, i/lub poliestry o średnim ciężarze cząsteczkowym (M_w) nie wyższym niż 1500 g/mol dodaje się do mieszaniny reakcyjnej w ilości nie większej niż 1,5 mola na 1 mol kwasu alifatycznego, i/lub aromatycznego, i/lub hydroksyalifatycznego.
10. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że wodę powstającą w reakcji usuwa się w sposób ciągły metodą destylacji pod obniżonym ciśnieniem.
11. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiesinę poddaje się filtracji pod zwiększonym ciśnieniem.

Rysunek



Zależność ciężaru cząsteczkowego poliestru (M_w) od liczby kwasowej (L_k) w drugim etapie syntezy

Departament Wydawnictw UPRP
Cena 2,46 zł (w tym 23% VAT)