

Prof. dr hab. inż. Jan Ogonowski
Politechnika Krakowska
Kraków
Warszawska 24

Kraków, 28. VI. 2024

Recenzja pracy doktorskiej „Wytwarzanie, właściwości powierzchniowe i użytkowe ekologicznych nanodetergentów do usuwania graffiti z powierzchni wrażliwych na czyszczenie mechaniczne”. Autor: mgr inż. Marcin Janusz Bartman.

Podstawa: Uchwała nr 476/51/RDND05/2021-2024 Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Chemiczna z dnia 19 czerwca 2024 roku.

Recenzowana praca dotyczy procesu otrzymywania nanoemulsji typu w/o, określenia ich właściwości fizykochemicznych (rozmiar kropeł, indeks polidispersji, stabilność kinetyczna) oraz użytkowych. Tematyka pracy mieści się w obszarze zainteresowań współcześnie prowadzonych badań. Promotorem pracy jest Pani Prof. dr hab. inż. Kazimiera A. Wilk

Pan mgr inż. Marcin Janusz Bartman jest autorem 7 artykułów naukowych, 4 komunikatów konferencyjnych i 9 patentów..

Podstawą pracy doktorskiej są wyniki badań opublikowanych w 5 oryginalnych artykułach naukowych:

1. Bartman M. J., Balicki S., Wilk K. A., Formulation of environmental safe graffiti remover containing plant oils and sugar surfactan. Molecuyles, 2021
2. Bartman M. J., Balicki S., Hołysz L., Wilk K. A., Graffiti coating eco-remover developed for sensitive surfaces, by using an optimized high-pressure homogenization proces. Colloid and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2023

3. Bartman M. J., Balicki S., Hołysz L., Wilk K. A., Surface properties of graffiti coatings on sensitive surfaces concerning their removal with formulations based on the aminoacid type surfactans, *Molecules*, 2023

4. Bartman M. J., Balicki S., Hołysz L., Wilk K. A., Benefits of ousing nonionic saccharide surfactant-based detergents for nanostructured fluids as stubborn graffiti paint remover, *Journal of Surfactants and Detergents*, 2014

6. Bartman M. J., Hołysz L., Balicki S., Szczęsna-Górniak W., Wilk K. A., Wettability of Graffiti Coatings by Green Nanostructured Fluyids, *ChemPhysChem*, 2024

oraz w 2 patentach:

1. Bartman M. J., Szczepaniak P., Wesołowska-Pietak A., Bańkowski B., Sposób otrzymanie nisko- i/lub średniocząsteczkowych polimerowych związków) powierzchniowo-czynnych o określonej równowadze hydrofilowo-lipofilowej. PL 234828B1, 2020

2. Bartman M. J., Błachowicz P., Fiszer R., Grymel A., Janecki K., Janik L., Krueger A., Matyja S.m, Rdeśnińska_ćwil T., Strzyż D., Sutor E., Tkacz B., Zowade A., Sposób otrzymywania niskocząsteczkowych poliestrów) PL 230251B1, 2018.

Summary IF prezentowanych prac - 19, 227

Podstawowym celem przeprowadzonych przez mgr inż. M. J. Bartmana badań było otrzymanie produktu do usuwania graffiti, charakteryzującego się korzystnymi właściwościami użytkowymi. Autor zdecydował się na formułacje typu nanostrukturalnych płynów, będących nanoemulsjami w/o. Tego typu układy charakteryzują się wysoką stabilnością, jeżeli chodzi o grawitacyjną separację i agregację fazy rozproszonej.

Praca stanowi przemyślany, dobrze zaplanowany kompleks badań, obejmujący składniki produktu końcowego, formułację końcową oraz technikę usuwania graffiti z powierzchni różnych materiałów.

Jako surfaktanty użyto APG (alkilopoliglukozydy) z grupami alkilowymi o różnej długości (C₆-C₁₂) oraz surfaktanty aminokwasowe (AAS) na bazie wybranych aminokwasów (glutamina, tauryna, glicyna).

Jako biorozpuszczalniki zastosowano ester (mleczan etylu), eter (3-metoksy-3-metylo-1-butanol), monoterpen (4-izopropenylo-1-metylotyloheksen) oraz otrzymane przez Autora rozpuszczalniki: estryfikowane PEG400 oleje roślinne (olej rzepakowy, olej słonecznikowy, zużyte oleje roślinne).

Skład badanych w pracy nanoemulsji (faza olejowa, faza wodna, surfaktant) został określony w oparciu o technikę planowania eksperymentu.

Na etapie otrzymywania fazy olejowej również zastosowano technikę planowania eksperymentu. Pozwoliło to Autorowi wybrać produkt o składzie: ester PEG oleju rzepakowego-38,5%wag., mleczan etylu-45,0%wag., APG C₈₋₁₀-2,5%wag., woda-14,0%wag.

W oparciu o wytypowany skład otrzymano szereg nanoemulsji typu w/o, różniących się rodzajem surfaktantu (APG,AAS), stężeniem surfaktantu, rodzajem oleju roślinnego, ciśnieniem homogenizacji.

Dla otrzymanych produktów określono rozmiar cząstek, indeks polidispersji PDI, stabilność kinetyczną TSI po otrzymaniu preparatu oraz po 7 dniach.

Przeprowadzone badania pokazały, że w większości otrzymanych nanoemulsji uzyskano kropelki fazy rozproszonej o średnicy odpowiadającej nanoemulsjom. Nie uzyskano nanoemulsji stabilizowanej APG z grupami alkilowymi C_{10,12} dla stężeń poniżej 0,075 M. Nie uzyskano również nanoemulsji w przypadku surfaktantów na bazie glutaminy, przy stężeniu powyżej 0,074M.

Spośród ekologicznych rozpuszczalników: estry PEG400 olejów roślinnych, mleczan etylu, D-limonen, 3-metoksy-3-metylo-1-butanol, korzystnymi właściwościami charakteryzowały się nanoemulsje oparte na estrach zużytego oleju roślinnego przy dużych stężeniach APG_{C8-10}

Do oceny stabilności otrzymanych formułacji zastosowano analizator optyczny *Turbiscan*. Stabilność badano w okresie 3 miesięcy. Autor wykazał, że stabilność emulsji zależy od długości grupy alkilowej w APG (korzystna dla C₈₋₁₀) oraz rodzaju aminokwasu w AAS (korzystna dla glicyny). Otrzymane przez Autora formułacje są zatem odporne na koalescencję, flotację i sedymentację.

Ważną częścią pracy były badania związane z usuwaniem graffiti z powierzchni stałych materiałów.

Charakterystykę powierzchniowych powłok graffiti oraz materiałów stałych (kamień naturalny, szkło, szkło akrylowe, marmur, aluminium) określono za pomocą mikroskopii optycznej, profilometrii optycznej, spektroskopii w podczerwieni. Właściwości zwilżające określono poprzez pomiar kąta wstępującego Θ_s i kąta cofającego się Θ_r wody. Swobodną energię powierzchniową γ_s wyznaczono w oparciu o histerezę kąta zwilżania.

Efektywność otrzymanych produktów określono w warunkach laboratoryjnych oraz na rzeczywistych powierzchniach, w oparciu o charakterystykę właściwości zwilżających (wstępujący kąt zwilżania nanoemulsji, praca rozpylania W_s , kinetyka degradacji powłoki graffiti, skuteczność usunięcia powłoki graffiti za pomocą mikroskopii optycznej, profilometrii optycznej, spektroskopii w poczerwieni).

W oparciu o przeprowadzone badania Autor opracował innowacyjną technikę oczyszczania przy użyciu nanoemulsji typu w/o. Opracowaną technikę charakteryzuje zadowalająca szybkość i łatwość aplikacji, bez konieczności używania wody i urządzeń mechanicznych. Efektywność preparatów zależy od długości grupy alkilowej w APG. Stwierdzono również różnice pomiędzy APG i AAS. Efektywność preparatów zależała również od typu farby.

Skuteczność opracowanych formułacji potwierdzono w laboratorium oraz w warunkach terenowych.

Uwagi końcowe

Zaprezentowane w pracy badania są podsumowaniem aktywności badawczej mgr inż. M. J. Bartmana. Badania te zostały opublikowane w renomowanych czasopismach naukowych. Zostały zatem pozytywnie ocenione przez recenzentów.

W pracy doktorskiej, Autor w sposób syntetyczny przedstawił najważniejsze elementy przeprowadzonych przez siebie badań. Zaprezentował, m.in.:

- charakterystykę stosowanych w badaniach surfaktantów,
- charakterystykę stosowanych w badaniach rozpuszczalników,
- dobór składu nanoemulsji,
- charakterystykę fizykochemiczną otrzymanych formułacji,
- badania stabilności otrzymanych preparatów,
- sposób usuwania graffiti z użyciem otrzymanych w pracy nanoemulsji typu w/o w warunkach laboratoryjnych oraz terenowych.

Naczelną zasadą, którą kierował się Autor w swoich badaniach, było przestrzeganie zasad zielonej chemii. To zaleta przeprowadzonych badań.

Przystawiony powyżej zakres badań stanowi przemyślane i kompleksowe podejście do problemu. Opis badań jest syntetyczny, zrozumiały, napisany poprawnie. Autor prezentując swoje badania odnosi się do danych literaturowych (128 pozycji), co jest zaletą pracy.

Wniosek końcowy

Recenzowana rozprawa doktorska spełnia warunki określone w artykule 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 roku Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2023 r., poz. 742 z późn. zm.). Charakter prowadzonych badań mieści się w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych, w dyscyplinie inżynieria chemiczna.

W związku z powyższym wnoszę do Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Chemiczna Politechniki Wrocławskiej o dopuszczenie mgr inż. Marcina Janusza Bartmana do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

A handwritten signature in blue ink, consisting of a large loop at the top and a series of horizontal, wavy lines below it.

Prof. dr hab. inż. Jan Ogonowski
Politechnika Krakowska
Kraków
Warszawska 24

Kraków, 28. VI. 2024

Biorąc pod uwagę zakres prowadzonych badań, uzyskane wyniki, dorobek naukowy Pana mgr inż. Marcina Janusza Bartmana, wkład uzyskanych wyników do obszaru badań związanych z nanaoemulsjami, jak również proekologiczne aspekty aktywności badawczej mgr inż. M. J. Bartmana wnoszę do Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Chemiczna Politechniki Wrocławskiej o wyróżnienie pracy.

A handwritten signature in blue ink, consisting of a large, stylized initial 'M' followed by a series of connected loops and a horizontal line at the end.

Prof. dr hab. inż. Jan Ogonowski
Politechnika Krakowska
Kraków
Warszawska 24

Kraków, 28. VI. 2024

Poniżej przedstawiam kilka uwag odnośnie tekstu pracy.

Str. 21 – na bazie cukru,

Mimo że,

Str. 25 - w zależności od stosunków molowych,

Str. 29 – omulsja,

Str. 30 – powtórzony cały fragment tekstu,

Str. 29 – efektywną zawartość preparatu,

Str. 33 – nanaoemulsja o/w,

„ ... bardzo wąski pik czego i z jakich badań),

Str. 45 – która wyrażą pracę,

Str. 58 – dichlorek metylenu,

Str. 61 kąt zwilżania gwałtownie spadł,

W kilku miejsca Mpa

Podaję te nieliczne nieścisłości w celu ich uniknięcia w przyszłości.

