



dr hab. inż. Łukasz Kłapiszewski, prof. PP

WYDZIAŁ TECHNOLOGII CHEMICZNEJ
ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań, tel.: +48 61 665 37 48
e-mail: lukasz.klapiszewski@put.poznan.pl, www.put.poznan.pl

Poznań, 15.07.2024 r.

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

mgra inż. Marcina Janusza BARTMANA

z tytułowanej

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

Podstawa: *Uchwała nr 476/51/RDND05/2021-2024 Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Chemiczna Politechniki Wrocławskiej z dnia 19 czerwca 2024 r. oraz stosowne pismo nr RDND05/59/2024 z dnia 24 czerwca 2024 r. Przewodniczącej Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Chemiczna Politechniki Wrocławskiej Pani prof. dr hab. inż. Grażyny Gryglewicz.*

Podstawa prawna: *zgodność z elementami uwzględnionymi w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce.*

Cel i zakres pracy

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska Pana mgra inż. Marcina Janusza Bartmana została zrealizowana w Katedrze Inżynierii i Technologii Procesów Chemicznych Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej. Pracę wykonano pod kierunkiem Pani prof. dr hab. inż. Kazimierzy A. Wilk, uznanego autorytetu naukowego w zakresie m.in. projektowania, syntezy i charakterystyki produktów specjalistycznych, typu: (i) surfaktanty biokompatybilne i racjonalne układy micelarne oraz (ii) koloidalne mikro- i nanonośniki do spowolnionego uwalniania substancji bioaktywnych.

Założeniem badań, przeprowadzonych przez Doktoranta, było opracowanie i otrzymanie nanodetergentów zaliczanych do nanostrukturalnych płynów typu nanoemulsji w/o do usuwania różnych powłok graffiti z powierzchni wrażliwych na czyszczenie mechaniczne. Doktorant, przez odpowiedni dobór parametrów procesowych i surowców starał się uzyskać formułację 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 produktów.

Tematyka rozprawy doktorskiej zaproponowana przez mgra inż. Marcina Bartmana jest jak najbardziej istotna z naukowego punktu widzenia. Wszystkie zaproponowane, a następnie zrealizowane badania są bardzo aktualne i ściśle ze sobą powiązane. Wniosek ten wysuwam na podstawie własnych obserwacji obecnych trendów naukowych w obrębie uprawianej przez Doktoranta tematyki, potwierdzonych informacjami prezentowanymi w ogólnodostępnych naukowcom, ale i nie tylko, bazach naukowych.

Ocena układu rozprawy

Oceniana rozprawa doktorska została złożona w formie zbioru opublikowanych i powiązanych tematycznie artykułów naukowych w dyscyplinie inżynieria chemiczna. Dysertacja została przedstawiona na 76 stronach maszynopisu w języku polskim, które dopełniają kopie 5 oryginalnych publikacji (w języku angielskim) oraz 2 patentów (w języku polskim), stanowiących osiągnięcie naukowe. Pełen tytuł osiągnięcia naukowego zdefiniowanego przez Pana mgra inż. Marcina Bartmana brzmi: *Wytwarzanie, właściwości powierzchniowe i użytkowe ekologicznych nanodetergentów do usuwania graffiti z powierzchni wrażliwych na czyszczenie mechaniczne*. Został on sformułowany poprawnie i w pełni odnosi się do prezentowanych w rozprawie wyników badań i całego zawartego w niej materiału naukowego.

Rozprawę doktorską otwiera *Streszczenie* (str. 3–4) i *Abstract* (str. 5–6), po którym Autor zamieścił swój *Dorobek naukowy* (tj. wykaz wszystkich publikacji naukowych, komunikatów konferencyjnych i patentów; str. 7–9) oraz *Spis treści* (str. 10). Kolejno, Doktorant zamieścił *Wprowadzenie* (str. 11–12) oraz *Cele i założenia pracy* (str. 13–18), gdzie uwzględnił szczegółowe cele badań przedstawionych w rozprawie doktorskiej, a także kryteria doboru i oceny oczekiwanego nanodetergentu. Dalszą część dysertacji Pan mgr inż. Marcin Bartman podzielił na trzy rozdziały: (i) *Surfaktanty wytworzone z odnawialnej bazy surowcowej* (str. 19–22), (ii) *Detergenty typu nanostrukturalnych płynów* (str. 22–42) oraz (iii) *Powłoki graffiti jako współczesny problem wandalizmu miejskiego* (str. 43–69). W końcowej części pracy Autor ujął: *Wnioski* (str. 70) oraz *Literaturę* (str. 71–76). Pracę dopełniają załączniki, tj. kopie artykułów naukowych stanowiących cykl publikacji (5 sztuk) oraz kopie patentów (2 sztuki).

Przedstawione przez Pana mgra inż. Marcina Bartmana elementy rozprawy są poprawnie ułożone i oznaczone, umożliwiając czytelnikowi właściwą orientację oraz zapoznanie się z materiałem badawczym w niej zawartym.

Ocena merytoryczna rozprawy

W dzisiejszych czasach pojęcia zrównoważonego rozwoju i ekologii stają się coraz bardziej istotne. Dodatkowo, na znaczeniu bardzo zyskują innowacyjne, funkcjonalne (nano)materiały, w tym m.in. prośrodowiskowe nanodetergenty. Te nowatorskie produkty z zakresu chemii precyzyjnej (z ang. *Fine Chemicals*), stanowiące nanotechnologiczne koloidy, oferują wielozadaniowe właściwości usuwania zabrudzeń i brudu z powierzchni, które są wrażliwe na czyszczenie mechaniczne. W tym nurcie istotnego znaczenia nabiera zintensyfikowany w ostatnim czasie rozwój efektywnych formułacji nanodetergentowych, wykorzystujących nanotechnologiczne rozwiązania, takie jak m.in. nanostrukturalne płyny (z ang. *Nanostructured Fluids*, HF_s), do których należą nanoemulsje typu woda-w-oleju (w/o). To właśnie kluczowe zagadnienia w obrębie wyżej wspomnianego obszaru, stanowią domenę recenzowanej dysertacji doktorskiej Pana mgra inż. Marcina Bartmana. Świadczy to zatem niepodważalnie o aktualności problemu badawczego, jak i umiejętności doboru tematyki badawczej w aspekcie rozwoju badań podstawowych oraz ich przełożeniu na aspekt użytkowy.

Rozprawa doktorska Pana mgra inż. Marcina Bartmana została przedłożona jako opracowanie zawierające pięć opublikowanych artykułów naukowych w renomowanych czasopismach z bazy *Journal Citation Reports* oraz dwóch patentów krajowych (PL234828B1 i PL230251B1). Publikacje ukazały się w latach 2021-2024 w następujących czasopismach: (i) *Molecules* (IF₂₀₂₁ = 4,927 lub IF₂₀₂₂ = 4,6; MEiN_{2021,2023} = 140) – 2 prace, (ii) *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* (IF₂₀₂₂ = 5,2; MEiN₂₀₂₃ = 70) – 1 praca, (iii) *Journal of Surfactants and Detergents* (IF₂₀₂₂ = 1,6; MEiN₂₀₂₄ = 40) – 1 praca oraz *ChemPhysChem* (IF₂₀₂₂ = 2,9; MEiN₂₀₂₄ = 100) – 1 praca. Wskazane w nawiasach wartości współczynników oddziaływania dotyczą danych zaczerpniętych z roku opublikowania poszczególnych prac, a wskazanych przez Doktoranta w dysertacji doktorskiej. Podsumowując dane dotyczące cyklu publikacji to sumaryczna wartość wskaźnika IF prac z cyklu wynosi 19,227, co daje średnią IF na publikację ~3,8. Z kolei, sumaryczna liczba punktów przypisanych czasopism przez MEiN jest równa 490, co w przeliczeniu na jedną publikację wynosi 98. Wskazane wartości współczynników są na poziomie bardzo dobrym.

Analizując udział Doktoranta w tworzeniu artykułów naukowych i patentów wchodzących w cykl postępowania doktorskiego można wnioskować, że w każdym przypadku był On pomysłodawcą koncepcji badań, twórcą metodologii badań, kierował całym procesem badawczym oraz czynnie i z dużym zaangażowaniem uczestniczył w opracowaniu i przygotowaniu finalnej wersji prac. Według mojej oceny udział Pana mgra inż. Marcina Bartmana w każdej z wyszczególnionych prac wchodzących w skład osiągnięcia jest dominujący i nie budzi moich najmniejszych wątpliwości. Wniosek ten wysuwam po zapoznaniu się z zamieszczonymi na końcu prac udziałami autorów (z ang. *Author Contributions*). We wszystkich publikacjach Doktorant jest także pierwszym autorem,

a w jednej także autorem korespondencyjnym, co świadczy niepodważalnie o Jego wielkim zaangażowaniu w powstanie tychże artykułów. Wszystkie prace są pracami wieloautorskimi, mają od 3 do 5 autorów. W przypadku prac eksperymentalnych, szczególnie z pogranicza dziedzin, jest to oczywiście typowe. Zapewne nie byłoby tak ciekawych prac, gdyby nie bardzo doświadczone grono naukowców, z którymi Autor miał możliwość współpracować, na czele z promotorką dysertacji doktorskiej, doskonałą specjalistką w obrębie realizowanej tematyki – Panią prof. Kazimierą A. Wilk.

Praca doktorska Pana mgra inż. Marcina Bartmana, jak wskazywałem w początkowej fazie swojej recenzji, dotyczy procesu otrzymywania, charakterystyki oraz oceny użytkowej nanostrukturalnych płynów typu nanoemulsji woda-w-oleju (w/o), stabilizowanej wybranymi biosurfaktantami. Dzięki bardzo starannemu planowaniu eksperymentu i dobraniu odpowiednich parametrów procesowych udało się otrzymać nanodetergenty o zdefiniowanych cechach i funkcjonalnościach (pożądany rozmiar, niska polidispersyjność, wysoka stabilność kinetyczna, dobre właściwości zwilżające, wszechstronność w usuwaniu wielu rodzajów graffiti, a także neutralność względem czyszczonych powierzchni).

Na uwagę zasługuje fakt, że Doktorant, na każdym etapie realizowanych prac badawczych przeprowadził planowanie eksperymentu. Pozwoliło to na wyselekcjonowanie najkorzystniejszych parametrów procesu otrzymywania biorozpuszczalników oraz nanoemulsji w/o. Dodatkowo, Autor dobrał odpowiednie surfaktanty stabilizujące układ koloidalny, aby otrzymać nanoemulsje spełniające zarówno kryteria fizykochemiczne, jak i użytkowe. Pan mgr inż. Marcin Bartman do syntezy biorozpuszczalników typu Oil-PEG-8 ester użył różnych rodzajów olejów roślinnych (rzepakowy, słonecznikowy, a także posmażalniczy). Dodatkowo, zastosował zielone rozpuszczalniki (m.in. mleczan etylu czy D-limonen), jako składniki fazy olejowej. Z kolei do stabilizacji układów koloidalnych nanoemulsji w/o wykorzystał ekologiczne surfaktanty typu alkilopoliglukozydów lub aminokwasowego, otrzymane na bazie surowców naturalnych. Wszystko to doprowadziło do zaprojektowania funkcjonalnych nanoemulsji w/o stanowiących nowoczesne formułacje łączące w sobie kilka istotnych funkcji. Produkty takie z powodzeniem mogą być wykorzystane w technologii czyszczenia typu: „nałóż i zetrzyj” (z ang. *brush on, wipe off*).

Niezwykle istotnym elementem realizowanych prac badawczych był właściwy dobór metod badawczych i technik pomiarowych, w celu scharakteryzowania otrzymanych nanoemulsji w/o, m.in.: rozmiaru kropeł, indeksów polidispersyjności oraz stabilności kinetycznej. Doktorant w tym zakresie wykorzystał: mikroskopię optyczną, dynamiczne rozpraszanie światła czy stabilność termokinetyczną w wyniku czego wyznaczył indeks stabilności turbiscanu. Istotnym elementem prac eksperymentalnych w ramach ocenianej rozprawy doktorskiej było określenie właściwości powierzchniowych powłok graffiti oraz materiałów, takich jak: kamień naturalny, szkło, marmur,

aluminium, czego Doktorant dokonał z wykorzystaniem mikroskopii optycznej, profilometrii optycznej oraz spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera z osłabionym całkowitym odbiciem. Autor skupił się także na jakże ważnej w tym aspekcie ocenie właściwości zwilżających; wykorzystał w tym celu pomiary kąta wstępującego i cofającego się wody, a także wyznaczył swobodną energię powierzchniową na podstawie modelu opartego na histerezie kąta zwilżania opracowanego przez Chibowskiego.

Bardzo dobrze zaplanowane badania oraz adekwatne i właściwie skorelowane metody badawcze pozwoliły na finalne opracowanie innowacyjnej technologii czyszczenia opartej na założeniu „nałóż, zetrzyj” oraz przetestowanie jej skuteczności w warunkach laboratoryjnych oraz na rzeczywistych powierzchniach (szkło, kamień naturalny, metal, *etc.*).

Do najważniejszych osiągnięć wynikających z realizacji rozprawy doktorskiej przez mgra inż. Marcina Bartmana zaliczam:

- opracowanie innowacyjnych, wysokowartościowych detergentów, jako nanoemulsji typu woda-w-oleju (NE w/o) oraz ich zastosowanie jako ekologicznych zmywaczy graffiti z wrażliwych na czyszczenie mechaniczne powierzchni;
- zaprojektowanie nanoemulsji woda-w-oleju stabilizowanych glukozydem kaprylowym/decylowym lub kokoiloglicynianem sodu, wykazujących najwyższą skuteczność w usuwaniu farb graffiti z wrażliwych powierzchni nie uszkadzając przy ich stosowaniu oryginalnej powierzchni;
- określenie procesu zwilżania adhezyjnego nanoemulsji (w/o) powierzchni powłok farb graffiti, w tym wszelkich danych dotyczących powstawania kropeł, ich rozprzestrzeniania się na powierzchni oraz zdolności wnikania w strukturę powłoki. Znajomość tych danych umożliwia optymalne dobranie nanodetergentów do usuwania różnego rodzaju farb graffiti z różnych wrażliwych powierzchni, niezależnie od ich właściwości powierzchniowych i chropowatości.

Podsumowując cykl prac naukowych włączonych do postępowania o nadanie stopnia naukowego doktora przez Pana mgra inż. Marcina Bartmana stwierdzam, że cele/koncepcje są właściwie opracowane, a zrealizowane przez Doktoranta badania w pełni potwierdzają, że zostały one osiągnięte. Tym samym opracowane przez Doktoranta nanoemulsje w/o stabilizowane surfaktantami na bazie odnawialnych źródeł surowcowych, mogą stanowić innowacyjną alternatywę dla tradycyjnych rozpuszczalnikowych zmywaczy graffiti. Wyniki badań, bardzo dobrze zaprezentowane przez Autora, tylko potwierdzają, że nanoemulsje w/o mogą być użyte w skutecznym usuwaniu graffiti z przestrzeni publicznej z różnorodnych powierzchni. Opracowane produkty mają zatem ogromny potencjał do wdrożenia na rynek komercyjny.

Dysertacja doktorska zawiera niewielką ilość błędów edytorskich i stylistycznych (brak znaków interpunkcyjnych, literówki, podwójne spacje *etc.*), które nie umniejszają wartości merytorycznej prezentowanych rezultatów i w związku z powyższym nie będę ich przytaczał w przedmiotowej recenzji.

Pozwolę sobie w tym miejscu wskazać jedynie kilka drobnych pytań, które wynikają z mojej ciekawości:

- bardzo ciekawi mnie skąd pojawiło się u Pana zainteresowanie nanodetergentami do usuwania graffiti i jak widzi Pan perspektywę dalszego rozwoju tego tematu?
- czy może Pan przedstawić w krótki sposób, najlepiej w formie tabelarycznej lub za pomocą rysunku/schematu, porównanie swoich wyników badań do tych dostępnych w literaturze, w obrębie uprawianej tematyki badawczej?
- czy podjęte zostały już może jakieś próby wykorzystania nowo opracowanych nanodetergentów na większą skalę z przemysłem? Czy nowo opracowane układy, w porównaniu do tych komercyjnych, znajdują uzasadnienie ekonomiczne?

Wypunktowane powyżej pytania czy komentarze są symboliczne i nie umniejszają mojej bardzo pozytywnej oceny recenzowanej rozprawy.

Ocena całego dorobku naukowego

Na koniec, chciałbym pokrótce podsumować dotychczasową aktywność naukową Pana mgra inż. Marcina Bartmana.

Całkowity dorobek naukowy wyrażony jest w postaci 7 artykułów naukowych, które opublikowane zostały w następujących czasopismach: *Molecules* (3 prace), *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* (1 praca), *Journal of Surfactants and Detergents* (1 praca), *ChemPhysChem* (1 praca), *Biomass Conversion and Biorefinery* (1 praca). Zarówno ilość, ale nade wszystko jakość tych prac, jak na moment działalności naukowej Doktoranta, są na bardzo dobrym poziomie. Należy w tym miejscu podkreślić, że 5 z tych prac zostało przez Pana mgra inż. Marcina Bartmana zaadoptowane do zbioru opublikowanych i powiązanych tematycznie artykułów naukowych w ramach ocenianej rozprawy doktorskiej. Ponadto, w dorobku naukowym Autora dysertacji znajduje się współautorstwo w 4 komunikatach konferencyjnych. We wszystkich tych aktywnościach Doktorant jest pierwszym autorem.

Na szczególną uwagę zasługuje także współautorstwo Pana mgra inż. Marcina Bartmana aż w 9 patentach przyznanych przez UPRP. Dwa spośród nich włączył do cyklu powiązanych tematycznie

prac w ramach ocenianej rozprawy doktorskiej. We wszystkich patentach Doktorant jest pierwszym autorem, co w sposób jednoznaczny świadczy o Jego ogromnym zaangażowaniu w ich powstanie.

Całokształt dorobku naukowego Pana mgra inż. Marcina Bartmana oceniam bardzo pozytywnie.

Wniosek końcowy

Podsumowując, chciałbym zaznaczyć wkład Pana mgra inż. Marcina Bartmana w rozwój uprawianej dyscypliny naukowej, w szczególności w zakresie działań dotyczących opracowania, charakterystyki oraz oceny użytkowej nanostrukturalnych płynów typu nanoemulsji woda-w-oleju (w/o), stabilizowanych wybranymi surfaktantami otrzymywanymi z odnawialnej bazy surowcowej. Sposób zaplanowania eksperymentów, zrealizowania badań, jak i forma przedstawienia wyników świadczą o kompetencjach naukowo-badawczych Doktoranta i są dowodem Jego bardzo dobrego poziomu przygotowania do prowadzenia badań naukowych czy pracy w przemyśle.

Na podstawie oceny rozprawy doktorskiej Pana mgra inż. Marcina Janusza Bartmana zatytułowanej *„Wytwarzanie, właściwości powierzchniowe i użytkowe ekologicznych nanodetergentów do usuwania graffiti z powierzchni wrażliwych na czyszczenie mechaniczne”* stwierdzam, że recenzowana praca spełnia wszystkie wymogi formalne i zwyczajowe w świetle istniejącego prawa.

Wnioskuje zatem do Wysokiej Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Chemiczna Politechniki Wrocławskiej, o przyjęcie pracy i przeprowadzenie dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Biorąc pod uwagę wkład w rozwój uprawianej przez Doktoranta dyscypliny, a nade wszystko Jego zaangażowanie na różnych obszarach naukowych wnioskuje o wyróżnienie rozprawy doktorskiej. Ponadto, kluczowe wyniki, stanowiące odniesienie do celu i zakresu pracy, zostały opublikowane w znaczących czasopismach o obiegu międzynarodowym. Dodatkowo, sama praca doktorska stanowi zbiór wiedzy o istotnych walorach poznawczych i praktycznych.

Julian Karpiewski