

## OCENA

rozprawy doktorskiej mgra inż. Marcina Bartmana pt. „Wytwarzanie, właściwości powierzchniowe i użytkowe ekologicznych nanodetergentów do usuwania graffiti z powierzchni wrażliwych na czyszczenie mechaniczne”

Przedłożona do oceny praca doktorska została wykonana przez mgra inż. Marcina Bartmana na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej. Promotorem pracy jest Pani prof. dr hab. inż. Kazimiera Wilk, uznawana specjalistka w dziedzinie surfaktantów.

Podstawą wydania opinii jest pismo Pani Przewodniczącej Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Chemiczna Politechniki Wrocławskiej prof. dr hab. inż. Grażyny Grygiewicz z dnia 24 czerwca 2024 r. (RDND05/58/2024).

Celem rozprawy doktorskiej było zaprojektowanie i synteza nowoczesnych detergentów w formie nanostrukturalnych płynów typu nanoemulsji w/o do usuwania różnych powłok graffiti z powierzchni wrażliwych na czyszczenie mechaniczne. Doktorant skupił się na optymalizacji parametrów procesowych oraz doborze surowców tak aby otrzymać nanodetergent o określonych właściwościach użytkowych. Wyniki badań uzyskane w nierniejszej dysertacji otwierają możliwości zastosowania zaprojektowanych nanodetergentów do usuwania graffiti z różnych powierzchni w przestrzeni publicznej i mają duży potencjał do komercyjnego wdrożenia.

Globalny rynek produkcji detergentów osiągnął wartość 58 miliardów USD w 2022 roku, a prognozy wskazują, że do 2032 roku wzrośnie do około 130,53 miliarda USD, rosnąc w tempie 8,50% CAGR w latach 2023-2032. Wzrost zapotrzebowania na nowe detergenty napędzany jest rosnącą świadomością ekologiczną i rozwojem zielonej chemii. Jednym z głównych wyzwań są kwestie środowiskowe związane z produkcją, użytkowaniem i utylizacją chemikaliów stosowanych

w detergentach, których zastosowanie zostało ograniczone ze względu na ich szkodliwy wpływ na środowisko naturalne. W efekcie, rośnie zapotrzebowanie na przyjazne dla środowiska i biodegradowalne alternatywy w miejsce konwencjonalnych detergentów, co skłania producentów do poszukiwania innowacyjnych rozwiązań, które będą bardziej ekologiczne i bezpieczne. Tak więc przedłożona do oceny praca doktorska była dużym wyzwaniem badawczym. Jest to przykład ciekawego i starannie zaplanowanego projektu badawczego, którego wyniki wnoszą istotny wkład do rozszerzenia wiedzy na temat nowoczesnych detergentów. Rezultaty pracy są bazą dla przyszłych zastosowań. Uważam, że postawiony przez Doktoranta ambitny cel pracy został osiągnięty na wysokim poziomie naukowym.

Przedstawiony do oceny przewodnik ma formę spójnego tematycznie zbioru artykułów opublikowanych w czasopismach naukowych oraz patentów. Bardzo podoba mi się forma przewodnika, która nie jest tylko skrótem opisów poszczególnych publikacji ale stanowi spójną systematyczną analizę problematyki zawartej w cyklu pięciu publikacji, wraz z całościowym podsumowaniem i wnioskami płynącymi z przeprowadzonych badań, przedstawiających istotę opracowanej metody w świetle literatury światowej dotyczącej tematu. Informacje zawarte w przewodniku zostały w odpowiedni sposób zawarte na 77 stronach. Jest to optymalna ilość odpowiednio sformułowanych informacji jaka powinna być umieszczona w przewodniku. Uzupełnieniem wszystkich szczegółowych informacji są załączone publikacje. Warto również pochwalić bardzo staranną redakcję pracy.

W przewodniku Doktorant zawarł następujące rozdziały: Streszczenie, Dorobek naukowy, Wprowadzenie, Cele i założenia pracy, Surfaktanty wytworzone z odnawialnej bazy surowcowej, Detergenty typu nanostrukturalnych płynów, Powłoki graffiti jako współczesny problem wandalizmu miejskiego, Wnioski, Literatura, Załączniki (cykl publikacji i patentów). Przewodnik został starannie i przejrzyście przygotowany, a obfita oprawa graficzna ułatwia śledzenie prezentowanych wyników.

Spójny tematycznie zbiór artykułów zatytułowany *“Wytwarzanie, właściwości powierzchniowe i użytkowe ekologicznych nanodetergentów do usuwania graffiti z powierzchni wrażliwych na czyszczenie mechaniczne”* stanowi pięć publikacji w czasopismach o wysokim współczynniku oddziaływania. Sumaryczna liczba punktów przypisanych czasopismom przez MNiSW wynosi 490 , w tym dwie prace zamieszczone w czasopismach za 140 punktów. Sumaryczna wartość wskaźnika IF prac w cyklu wynosi 19.227. Prace zostały opublikowane w latach 2021-2024. Na uznanie zasługuje fakt, że

w każdym przypadku Doktorant jest pierwszym autorem, a w jednej pracy jest autorem korespondencyjnym, co świadczy o jego dominującym wkładzie w wykonywanie badań. Cykl uzupełniają dwa patenty zgłoszone do Urzędu Patentowego RP.

Wyniki badań realizowanych w ramach pracy doktorskiej zostały opublikowane w uznanych czasopismach: dwie prace w *Molecules* i po jednej pracy w *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, *Journal of Surfactants and Detergents* oraz w *ChemPhysChem*. Mogą one zainteresować nie tylko ekspertów z branży ale również szeroką społeczność naukową. Doktorant jest również współautorem dwóch dodatkowych publikacji poza cyklem, 9 patentów oraz 4 komunikatów na konferencjach krajowych nie wchodzących w tematykę zaprezentowaną w cyklu.

Badania wykonane w ramach doktoratu są spójne, Doktorant podjął się trudnego wyzwania i konsekwentnie go realizował. Tematyka pracy jest bardzo szeroko opisywana w literaturze. Tak więc wybór cytowanych pozycji to trudne wyzwanie. Doktorant odwołuje się w przewodniku do 120 pozycji. Uważam, że w przewodniku powinny znaleźć się tylko te najważniejsze, co ułatwia szybki dostęp do tych najistotniejszych danych.

Z przyjemnością czyta się wprowadzenie do każdego zagadnienia omawianego w przewodniku. Doktorant w sposób syntetyczny nakreśla problematykę badań opisując wykorzystanie odnawialnej bazy surowcowej do syntezy detergentów, detergentów typu nanostrukturalnych płynów oraz problem usuwania powłok graffiti. W pracy znajdujemy opis doboru surfaktantów syntezowanych w oparciu o odnawialną bazę surowcową. Po analizie literatury wybrano do badań alkilopoligukozydy o zmiennej długości łańcucha alkilowego oraz aminokwasowe surfaktanty na bazie aminokwasów typu: glutamina, tauryna, glicyna. Następnie Doktorant opisał dobór biorozpuszczalników w oparciu o odnawialną bazę surowcową. Do badań wybrano ester etylowy kwasu mlekowego, eter 3-metyloksy-3-metylo-1-butanolu oraz monoterypen 4-izopropenylo-1-metylocykloheksenu. W tym celu zsyntezowano również rozpuszczalniki typu estryfikowane oleje poliglikolami (PEG 400) oraz wybranymi olejami roślinnymi: olej rzepakowy, olej słonecznikowy oraz zużyty olej spożywczy. Ważnym elementem pracy jest metoda projektowania eksperymentów zastosowana do wyznaczenia związku między składem formułacji nanodetergentów a ich funkcjonalnością. W szczególności Doktorant kierował się następującymi parametrami: stężenie surfaktantu, ciśnienie homogenizacji, typ surfaktantu, rozmiar cząstek, polidispersyjność, stabilność termokinetyczna po wytworzeniu oraz stabilność termokinetyczna po 7 dniach.

Doktorant w sposób jasny określił na samym początku pracy kryteria doboru i oceny oczekiwanego nanodetergentu, takie jak: możliwość biodegradacji, niska toksyczność, odpowiednie właściwości zwilżające i detergencyjne. Opracowany nanodetergent powinna też charakteryzować łatwość aplikacji oraz stabilność przechowywania i zachowania właściwości. Innym ważnym aspektem podkreślanym przez Doktoranta jest opłacalność ekonomiczna opracowanych rozwiązań. Charakterystyka fizykochemiczna otrzymanych nanoemulsji obejmowała obrazowanie za pomocą mikroskopii polaryzacyjnej, określenie rozmiaru, polidyspersności i stabilności, określenie napięcia powierzchniowego oraz stabilności termokinetycznej poprzez wyznaczenie indeksu stabilności turbiscanu. Natomiast charakterystyka właściwości powierzchniowych polegała na wyznaczeniu właściwości zwilżających, wyznaczeniu swobodnej energii powierzchniowej oraz obrazowaniu za pomocą mikroskopii optycznej, profilometria optyczna, spektroskopia w podczerwieni. Badania zakończyły się sukcesem, ponieważ Doktorant opracował nanodetergent, który spełnił początkowo określone kryteria. Następnie wybrany nanodetergent był testowany w nowatorskiej technologii czyszczenia opartej na założeniu „nałóż, zetrzyj” (z ang. *brush on, wipe off*) i przetestowaniu jej skuteczności w warunkach laboratoryjnych oraz rzeczywistych powierzchni, takich jak szkło, metal, aluminium, kamień naturalny, szkło akrylowe czy marmur. Ocena rezultatów zastosowania nanodetergentu była prowadzona za pomocą optycznej mikroskopii, profilometrii optycznej, spektroskopii w podczerwieni. Dokonano również oceny właściwości zwilżających oraz wyznaczono kinetykę degradacji powłoki graffiti.

Wszystkie publikacje stanowiące cykl zostały poddane recenzji i opublikowane w czasopiśmie z listy JCR o wysokich współczynnikach oddziaływania. Dlatego też rola recenzenta jest ograniczona i polega na wyszczególnieniu i ocenie istotnych osiągnięć naukowych. Za najważniejsze osiągnięcia oraz elementy naukowe recenzowanej pracy uważam:

- opracowanie innowacyjnych, wysokowartościowych nanoemulsji typu woda-w-oleju,
- opracowanie charakterystyki otrzymanych nanoemulsji,
- zaliczenie opracowanych nanoemulsji do grupy nietoksycznych, biokompatybilnych i biodegradowalnych wywodzących się z odnawialnej bazy surowcowej o właściwościach przyjaznych dla środowiska,
- opracowanie innowacyjnej technologii zmywania graffiti z wrażliwych na czyszczenie mechaniczne powierzchni o wysokim potencjale aplikacyjnym i wdrożeniowym,

- opracowanie charakterystyki powierzchni niezbędnej do oceny skuteczności działania nanodetergentów,
- wyznaczenie najbardziej skutecznych nanoemulsji woda-w-oleju stabilizowanych glukozydem kaprylowym/decylowym lub kokoiloglicynianem sodu w usuwaniu farb bez uszkodzenia oryginalnej powierzchni,
- określenie procesu zwilżania adhezyjnego nanoemulsji (w/o) powierzchni powłok farb graffiti, w tym danych dotyczących powstawania kropeł, ich rozprzestrzeniania się na powierzchni oraz zdolności wnikania w strukturę powłoki,
- opracowanie metody optymalnego doboru nanodetergentów do skutecznego usuwania różnych rodzajów farb graffiti z wrażliwych powierzchni, niezależnie od ich właściwości i chropowatości,
- możliwość rozszerzenia opracowanej metody na usuwanie innych zanieczyszczeń z wielu innych funkcjonalnych powierzchni wrażliwych.

Podczas czytania pracy szukałam odpowiedzi na następującą kwestię:

- Jakie powinny być dalsze kroki w celu wdrożenia opracowanej metody do praktyki przemysłowej?
- Jakiej szacuje się zapotrzebowanie na produkcję nanoemulsji ?
- Czy opracowanie nanoemulsji mogą konkurować na rynku emulsji z innymi związkami opisanymi w literaturze lub stosowanymi w praktyce?
- Jakie mogą pojawić się problemy przy produkcji nanoemulsji i komercyjnym zastosowaniu?

Doktorant wykazał się wysokimi kwalifikacjami projektowania i prowadzenia eksperymentów w laboratorium chemicznym. Na wyróżnienie zasługuje fakt, że otrzymane wyniki badań zostały w sposób bardzo dokładny opisane i bardzo przejrzysto zobrazowane, co świadczy o dobrym opanowaniu metod badawczych przez Doktoranta.

Podsumowując, na podstawie oceny pracy doktorskiej mgr inż. Marcina Bartmana pt. *„Wytwarzanie, właściwości powierzchniowe i użytkowe ekologicznych nanodetergentów do usuwania graffiti z powierzchni wrażliwych na czyszczenie mechaniczne”* stwierdzam, że przedstawiona do recenzji praca spełnia ustawowe i zwyczajowe wymagania stawiane pracom doktorskim. Wnoszę więc do Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Wrocławskiej o dopuszczenie mgr inż. Marcina Bartmana do dalszych etapów przewodu o nadanie stopnia doktora w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych, w dyscyplinie inżynieria chemiczna.

Jednocześnie biorąc pod uwagę wysoką wartość naukową pracy doktorskiej, nowatorskie osiągnięcia, oraz jej aplikacyjny charakter, wnioskuję o wyróżnienie rozprawy doktorskiej.

W szczególności swoją ocenę opieram na następujących osiągnięciach :

- innowacyjnym rozwiązaniu ważnego problemu z zachowaniem niskiego wpływu na środowisko,
- kompletności opracowanej metody zmywania graffiti z powierzchni wrażliwych na czyszczenie mechaniczne, wraz z pełną charakterystyką otrzymanych detergentów, oraz metodą oceny ich aplikacji,
- zastosowaniu profesjonalnych i komplementarnych metod analitycznych do charakterystyki i oceny działania detergentów na zróżnicowanych powierzchniach,
- pozytywnych wyników z wstępnych badań w terenie,
- opisanu wyników badań w czasopiśmie o wysokich współczynnikach oddziaływania,
- ochronie patentowej opracowanych wyników co otwiera możliwość komercyjnego zastosowania.

