

Wrocław, dnia 2023-06-13

Marcin Janusz Bartman
Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław
698 140 445; marcin.bartman@pwr.edu.pl

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 polidispersyjność, wysoka stabilność kinetyczna, wysokie właściwości zwilżające, wszechstronność w usuwaniu wielu rodzajów powłok graffiti oraz neutralność wobec czyszczonych powierzchni. Uzyskane formułacje 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 formułacje łączące 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 kropeł, indeksów polidispersyjności 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 polidispersyjności $PdI < 0,1$ 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 rozplywania (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 nanoemulsje 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

