

Kraków, dnia 4.03.2015 r.

**Streszczenie rozprawy doktorskiej**  
**mgr. inż. Romana J. Jędrzejczyka**

Niniejsza rozprawa doktorska dotyczyła opracowania materiału nanokompozytowego opartego na celulozie wypełnianej mineralnym wypełniaczem (zeolitem) podstawianym jonami srebra, charakteryzującym się tym, że wypełniacz mineralny stanowi zeolit typu Y, jony srebra zaś występują w formie związanej z matrycą zeolitową w postaci kationów, a zawartość srebra zawiera się w przedziale od 1 do 2% wagowych. Materiał ten wykazuje właściwości sorpcyjne, katalityczne oraz biobójcze i biostatyczne. W ramach pracy doktorskiej opracowano także oryginalny sposób wytwarzania tego materiału. Szczególnym obszarem zastosowania nowego materiału może być opakowywanie roślin, żywności i środków farmaceutycznych, karmy dla zwierząt, dzieł sztuki i zabytków. Opracowany materiał wykazuje zdolność sorpcji gazów i okazał się skuteczny jako składnik innych produktów, pełniąc rolę materiału zmniejszającego stężenie lotnych związków organicznych (LZO) i innych gazów związanych z przykrymi zapachami, np. powstającymi w wyniku degradacji przechowywanych materiałów. Dodatkowo srebro wewnątrz zeolitów może być katalizatorem reakcji utleniania LZO. Bardzo ważnym elementem niniejszej pracy było uzyskanie aktywności mikrobiologicznej przygotowanych arkuszy papierowych.

Ostateczny materiał opakowaniowy zaprojektowano z wykorzystaniem papieru. Opracowano metodę formowania arkuszy papierowych z masy papierowej z dodatkiem zeolitu wymienionego kationami srebra zarówno wypłukanego EDTA, jak i sonikowanego. Zoptymalizowano procedury preparatyki w celu otrzymania jednorodnych materiałów o określonej trwałości. Arkusze tak otrzymanego papieru zostały poddane testom starzeniowym w celu sprawdzenia wpływu dodatku zeolitu na stopień polimeryzacji celulozy, zakwaszenia (pH), a także światłotrwałości i wytrzymałości mechanicznej. Stwierdzono, że dodatki do papieru w postaci zeolitu o zoptymalizowanej zawartości kationów srebra w najmniejszym stopniu nie wpływają

na jego trwałość wyrażonej jako spadek stopnia polimeryzacji po standardowych testach starzeniowych. Dodatki zeolitu powodują również zmniejszenie kwasowości, co również podwyższa trwałość papieru (kwasowa hydroliza wiązań glikozydowych). Stwierdzono również, że dodatek zeolitu do papieru nie zmienia lub polepsza właściwości użytkowe papieru wyrażone, jako zmiana barwy i zrywalność włókien.

Udowodniono właściwości mikrobójcze i biostatyczne opracowanych materiałów papierowych. Badania mikrobiologiczne prowadzono na wybranych koloniach bakterii i grzybów reprezentatywnych dla żywności, roślin, magazynów archiwalnych, a mianowicie *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Bacillus cereus*, *Aspergillus flavus*, *Penicillium chrysogenum*, *Fusarium*, *Serratia marcescens*, *Bacillus subtilis*, *Bacillus megatherium*, *Trichoderma viride*, *Chaetomium globosum*, *Aspergillus niger*, *Cladosporium cladosporioides*. Badania wykazały, że papier wypełniony zeolitem AgY i AgZSM-5 z wymienionym kationami srebra o minimalnej zawartości (EDTA) ma najlepsze właściwości biobójcze spośród szeregu analizowanych próbek referencyjnych, a w tym próbek zawierających nanocząstki srebra. Podobne właściwości posiadały zarówno próbki z kationami srebra, jak i próbki sonikowane, co dowodzi, że zarówno kationy, jak i zredukowane srebro ma właściwości biobójcze lub też, że mechanizm ich działania na poziomie komórkowym sprowadza się do podobnej ścieżki poprzez kationy srebrne. Najmniejszą aktywność spośród badanych próbek bakterii zaobserwowano dla *Bacillus Megaterium* i dla grzybów rodzaju *Aspergillus*.

Właściwości sorpcyjne materiałów papierowych zostały potwierdzone w testach sorpcji aldehydu octowego oraz w testach sorpcji CO. W pierwszym przypadku wykazano, że papier wypełniony zeolitem posiada pojemność sorpcyjną aldehydu octowego oraz tlenu węgla(II). Jednocześnie wykazano, że zarówno zeolit podstawiany kationami srebra, jak i sonikowany adsorbuje tlenek węgla(II) (*in situ* FTIR).

Właściwości katalityczne materiałów badano dla próbek zeolitów podstawianych kationami srebra o zoptymalizowanej ilości oraz próbek odniesienia

badanych w reakcji testowej utleniania aldehydu octowego, jako przedstawiciela lotnych związków organicznych i jednocześnie możliwego produktu degradacji żywności lub roślin. Postawioną tezę było sprawdzenie niskotemperaturowej aktywności katalitycznej, a dokładniej weryfikacja danych literaturowych o aktywności katalitycznej zeolitu podstawianego srebrem w dopalaniu lotnych związków organicznych w temperaturze 70 °C. Okazało się, że przygotowane materiały wykazywały aktywność katalityczną w dopalaniu acetaldehydu w zakresie temperatur już pomiędzy 50 a 100 °C. Opracowane materiały wykazują taką aktywność nawet w przypadku braku tlenu w fazie gazowej, co wskazuje na mechanizm utleniania Mars-van Krevelena. Jest to bardzo korzystna okoliczność z punktu widzenia zastosowania materiałów zeolitowych do opakowań. W nich działanie katalityczne zeolitów dla śladowych ilości produktów degradacji żywności, czy dzieł sztuki można wykorzystać nawet w warunkach z ograniczonym dostępem powietrza lub nawet przy jego odcięciu (pakowanie próżniowe).

Jako opakowanie zabezpieczające obiekty zabytkowe i archiwalne, przedstawiony materiał jest jedynym obecnie znanym produktem, który posiada jednocześnie antygrzybiczne i antybakteryjne właściwości biobójcze, a także biostatyczne jednocześnie posiadając właściwości sorpcyjne oraz katalityczne. Właściwości stabilizacyjne, wielofunkcyjność, zastosowanie odnawialnych materiałów, proste i skalowalne metody produkcji oraz podejście zgodne z nurtem „zielonej chemii” odróżniają go od innych produktów dostępnych komercyjnie na rynku.