

dr hab. inż. Jarosław Handzlik, prof. PK  
Politechnika Krakowska  
Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej

Kraków, 15.01.2015

### **Recenzja**

**rozprawy doktorskiej Pana mgr inż. Romana Jana Jędrzejczyka  
pt. „Materiały zeolitowe jako wypełnienia inteligentnych opakowań. Badanie  
właściwości sorpcyjnych, katalitycznych i mikrobiologicznych”  
wykonanej pod kierunkiem Pani dr hab. Joanny Łojewskiej**

Recenzowana praca doktorska, wykonana w Zespole Kinetyki Reakcji Heterogenicznych Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego, przedstawia wyniki badań, których zasadniczym celem było opracowanie sposobu otrzymywania papieru o wymienionych w tytule właściwościach. Tego typu materiał może znaleźć różnorodne zastosowania, na przykład jako opakowanie żywności czy też zabezpieczenie dzieł sztuki. Podstawową cechą otrzymanego materiału są jego właściwości biobójcze, wygenerowane poprzez dodanie, jako wypełniacza masy papierowej, zeolitu zawierającego srebro w postaci jonów lub nanocząstek. Zaproponowany sposób umieszczenia srebra w papierze umożliwił zmniejszenie ryzyka jego niepożądanego przenikania do otoczenia, co ma istotne znaczenie w kontekście nie dającego się całkowicie wykluczyć toksycznego działania nanocząstek srebra na organizm ludzki. Dodatkowymi zaletami tak zsyntezowanego materiału opakowaniowego są właściwości sorpcyjne i potencjalne właściwości katalityczne. Jednak oprócz walorów praktycznych, przedstawiona do oceny rozprawa doktorska zawiera szereg interesujących aspektów naukowych, związanych z preparatyką materiałów zeolitowych zawierających srebro, ich charakterystyką z użyciem różnorodnych metod fizykochemicznych, badaniem właściwości sorpcyjnych i katalitycznych czy wreszcie badaniami mikrobiologicznymi. Tak sformułowany temat i zakres pracy uważam za uzasadniony i aktualny, a przy tym ambitny.

Układ rozprawy jest przejrzysty i ułatwia lekturę. W dwóch pierwszych rozdziałach Autor przedstawia cele pracy i ich uzasadnienie, następnie zamieszcza tradycyjną część literaturową (zatytułowaną „Wstęp”), opis metodyki badawczej, dwa rozdziały prezentujące wyniki badań i wreszcie podsumowanie wraz z wnioskami. Praca zawiera również kilkunastosekcyjne streszczenie w języku angielskim oraz spis licznych rysunków i tabel. Bibliografia obejmuje

150 pozycji, w zdecydowanej większości są to artykuły źródłowe. Na końcu umieszczono krótki aneks, zawierający niektóre wyniki, pominięte w treści rozprawy.

Cel pracy jest sformułowany co prawda bardzo zwięźle, ale w kolejnym rozdziale „Motywacje” znajduje się bardziej wyczerpujące uzasadnienie podjętych badań. Z kolei, część literaturowa, składająca się z trzech części, nie jest zbyt obszerna jak na pracę doktorską. Autor najpierw przedstawia ogólną charakterystykę zeolitów, poświęcając najwięcej uwagi zeolitom typu Y oraz zeolitowi ZSM-5, co wiąże się bezpośrednio z częścią badawczą pracy. W rozdziale tym można znaleźć, między innymi, informacje o występowaniu naturalnych zeolitów oraz sposobach syntezy takich materiałów, w powiązaniu z ich właściwościami. Podkreślono tutaj zalety metod syntezy zeolitów nie wymagających stosowania organicznych templatów. Właśnie taką metodę zastosował Doktorant w celu otrzymania zeolitu ZSM-5. Strukturę zeolitów Y i ZSM-5 opisano, moim zdaniem, zbyt pobieżnie – na przykład nie podano wymiarów kanałów zeolitu ZSM-5. Znacznie więcej uwagi Autor poświęca zagadnieniom równowagi i selektywności procesów wymiany jonowej w zeolitach. Chociaż ten fragment dotyczy przede wszystkim wymiany jonowej srebra, część zaprezentowanych informacji ma charakter ogólny. Opisano również struktury powierzchniowe, jakie może tworzyć srebro w zależności od warunków otoczenia i parametrów zeolitu.

W drugiej części wstępu literaturowego zaprezentowano różnorodne informacje dotyczące srebra. Autor krótko opisuje występowanie i zastosowanie srebra oraz jego związków, po czym zajmuje się właściwościami katalitycznymi i biobójczymi. Wbrew tytułowi podrozdziału 3.2.1, stosunkowo niewiele miejsca poświęcono katalizatorom zawierającym srebro, opisano natomiast szersze spektrum układów katalitycznych, w tym opartych na zeolitach, dla procesów DeNOx i utleniania lotnych związków organicznych. Następnie Autor omawia działanie jonów i nanocząstek srebra na organizmy żywe, zwracając również uwagę na niewykluczone zagrożenia dla zdrowia ludzi. W ostatnim rozdziale wstępu literaturowego dosyć szczegółowo opisano podstawy fizyczne sonikacji – techniki stosowanej również przez Doktoranta – oraz zwięźle przedstawiono zastosowania sonochemii, z pokreśleniem syntezy nanostrukturyzowanych materiałów. Podsumowując, wstęp literaturowy generalnie jest interesująco napisany i odnosi się do tematyki pracy, natomiast wydaje mi się, że jego zakres powinien być szerszy. Przykładowo, spośród różnych technik badawczych zastosowanych w pracy, opisana jest tylko jedna. Brakuje mi tutaj również odniesienia do innych prac dotyczących otrzymywania materiałów o podobnych właściwościach. Takie informacje zawarte są w końcowej części rozprawy (rozdział 6.6), ale moim zdaniem powinny się znaleźć

przede wszystkim w opracowaniu literaturowym, żeby w trakcie lektury dysertacji można było ocenić, na ile oryginalne są wyniki otrzymane przez Doktoranta.

Rozdział 4, w którym przedstawiono metodykę badań, jest bardzo obszerny, co jest zrozumiałe, biorąc pod uwagę zarówno dużą ilość różnych technik fizykochemicznych zastosowanych w pracy (AFM, SEM-EDX, XRD, FTIR,  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR, ASA, XPS, XRF) jak i szeroki zakres zadań badawczych (analizy ilościowe, charakterystyka materiałów zeolitowych, charakterystyka otrzymanych arkuszy papierowych, badanie właściwości sorpcyjnych i katalitycznych czy wreszcie badania mikrobiologiczne). Niewątpliwie stanowi to duży atut recenzowanej pracy. Szczególnie dużo miejsca Autor poświęcił opracowanej metodyce badań z użyciem spektroskopii fluorescencji rentgenowskiej, która stanowiła dla niego podstawową technikę analityczną do oznaczania zawartości srebra. Natomiast zbyt skrótowo, moim zdaniem i w niektórych fragmentach niejasno opisana została metodologia badań właściwości sorpcyjnych i katalitycznych.

Kolejne dwa rozdziały pracy zawierają omówienie wyników, przy czym rozdział 5, dotyczący preparatyki materiałów zeolitowych i arkuszy papierowych, poświęcony jest częściowo również opracowaniu metodyki wymiany jonowej oraz usuwania słabo związanego srebra z zewnętrznej powierzchni zeolitu. Oprócz podstawowej techniki XRF do oznaczania srebra w roztworach, w niektórych eksperymentach określano zawartość srebra na powierzchni za pomocą XPS. W badaniach dealuminowania zastosowano, między innymi, metodę  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR. Do tej części rozprawy mam kilka uwag. Na str. 87 Autor pisze o nowej procedurze wymiany – jeżeli jest to inna procedura niż ta opisana na str. 81, to dlaczego nie przedstawiono dla niej żadnych wyników? Badanie stopnia dealuminacji jest opisane niejasno w niektórych miejscach – na przykład trzeba się domyślać, czy eksperymenty, których wyniki przedstawiono w tabeli 12 były wykonywane niezależnie czy sekwencyjnie, co sugerowałby tekst na str. 88. Autor nie próbuje także wyjaśnić całkowitej rozbieżności wyników analiz ASA i NMR w ostatnim rzędzie Tabeli 12, stwierdzając tylko, że „niewykrycie glinu w pozostałych roztworach nie jest jednoznacznym potwierdzeniem braku dealuminacji w sieci zeolitu”. W tabeli 13 podano wyniki analiz po kolejnych płukaniach roztworem EDTA, podczas gdy w tekście na str. 92 mowa jest o przemywaniu za pomocą wody. Z kolei, wyniki w tabeli 14 dotyczą przemywania wodą (według podpisu), natomiast nie wynika to jasno z opisu tego eksperymentu na str. 92. W tabelach 13, 15 i 16 nie podano stężenia roztworu EDTA. Na podstawie podrozdziału 5.2.2 (str. 90) można by sądzić, że wynosiło ono 0.1 M, ale z tabeli 12 (badania NMR) wynika, że przy tym stężeniu może występować częściowa dealuminacja.

Szereg interesujących wyników uzyskał Autor w badaniach zeolitu zawierającego srebro i poddawanego sonikacji w celu redukcji jonów  $\text{Ag}^+$ . Między innymi, stosując obrazowanie SEM wykazał, że sonikacja zwiększa dyspersję krystalitów srebra na powierzchni, które występują we wszystkich próbkach, również tych przemywanych roztworem EDTA. Analiza SEM-EDX pozwoliła z kolei oszacować zawartość srebra pozasieciowego i potwierdzić, że jego ilość zmniejsza się po przemywaniu EDTA (aczkolwiek w niewielkim stopniu). Przeprowadzając sorpcję CO i stosując spektroskopię w podczerwieni, Doktorant oszacował ilość jonów  $\text{Ag}^+$  obecnych w zeolicie, potwierdzając jednocześnie, że ich zawartość zmniejsza się na skutek sonikacji i działania EDTA. Szkoda natomiast, że nie spróbował w tym miejscu wyjaśnić, dlaczego dla próbki sonikowanej krócej zawartość jonów  $\text{Ag}^+$  jest mniejsza, niż w przypadku dłuższego czasu sonikacji, gdzie wynik jest zbliżony do wartości otrzymanej dla odpowiedniej próbki nie poddawanej sonikacji (tabela 20). Czy sprawdzono powtarzalność tych eksperymentów?

Na końcu rozdziału 5 opisano materiały przygotowane z użyciem innych zeolitów (ZSM-5 syntezowany w ramach pracy oraz MCM-56) a także procedurę formowania arkuszy papieru wypełnionych zeolitem. W tym ostatnim przypadku stosowano zeolity przemywane 0.1 M roztworem EDTA, co zgodnie z wynikami przedstawionymi w podrozdziale 5.2.1 mogło spowodować częściową dealuminację.

Podsumowując, rozdział 5 zawiera dużo ważnych i interesujących wyników, dotyczących między innymi charakterystyki syntezowanych materiałów. Rezultaty otrzymane za pomocą różnych technik fizykochemicznych są na ogół spójne lub wzajemnie się uzupełniają. Wydaje mi się natomiast, że w niektórych miejscach przydałaby się bardziej pogłębiona dyskusja tych wyników, z odniesieniem do innych prac o zbliżonej tematyce.

Ostatnią częścią badań, rozstrzygającą o realizacji postawionego w pracy celu, była kompleksowa charakterystyka fizykochemiczna przygotowanych arkuszy papieru oraz badania mikrobiologiczne. Określając zawartość srebra w papierze, Autor stwierdza, że nastąpił jego ubytek podczas formowania arkuszy. Badania właściwości użytkowych wykazały, między innymi, że otrzymany papier jest jednorodny, z równomiernie rozłożonym materiałem zeolitym, jego światłotrwałość zależy od zawartości srebra, a modyfikacja zeolitem nie ma na ogół dużego wpływu na wytrzymałość na rozerwanie.

Zgodnie z tytułem pracy, ważną jej częścią są badania właściwości sorpcyjnych i katalitycznych otrzymanych materiałów. W obu przypadkach przeprowadzono wiele serii pomiarowych w różnych temperaturach, stosując spektroskopię odbicia rozproszonego w podczerwieni (DRIFT). W ten sposób wykonano analizy jakościowe dla procesu sorpcji

aldehydu octowego (jako przedstawiciela lotnych związków organicznych), stwierdzając przy okazji, że materiały zeolitowe posiadają również właściwości utleniające. Pomimo tego, że podrozdział 6.3 jest zatytułowany „Pojemność sorpcyjna”, nie wykonano badań ilościowych. Eksperymenty katalityczne stanowią bardzo niewielką część przedstawionej pracy. Są to również badania o charakterze wyłącznie jakościowym, bez analizy ilościowej mieszaniny poreakcyjnej, która pozwoliłaby lepiej porównać aktywność katalityczną różnych próbek. Autor stwierdza, że zeolity zawierające srebro wykazują aktywność w reakcjach utleniania aldehydu octowego. W pracy nie opisano natomiast badań katalitycznych dla próbek papieru wypełnionego zeolitem, a zatem oczekiwane właściwości katalityczne tego finalnego produktu nie zostały udowodnione.

Przedstawione wyniki testów mikrobiologicznych, wykonanych dla różnych materiałów zeolitycznych (Y, ZSM-5, MCM-56) zawierających srebro oraz dla próbek papieru świadczą o osiągnięciu głównego celu badań – otrzymaniu materiału opakowaniowego wykazującego aktywność biobójczą.

Część badawczą dysertacji kończy krótka dyskusja wyników, z odniesieniem do innych dokonań w tej dziedzinie, przedstawionych w literaturze patentowej. W tym miejscu podkreślono innowacyjny charakter badań wykonanych w przedstawionej pracy. Z wymienionych nowości do sukcesów Doktoranta należy zaliczyć opracowanie metody usuwania pozasięciowego srebra oraz procedury otrzymywania papieru wypełnionego zeolitem zawierającym srebro. Zastosowanie techniki sonikacji w preparatyce niektórych badanych materiałów jest interesujące z naukowego punktu widzenia, ponieważ wpływa na ich właściwości, natomiast jak sam Autor wcześniej pisze, optymalnym finalnym produktem jest papier wypełniony zeolitem nie poddawany sonikacji.

Rozdział 7 stanowi dosyć obszerne podsumowanie pracy, w którym Doktorant sformułował wnioski wypływające z badań oraz przedstawił możliwe zastosowania otrzymanych w pracy materiałów. Do tej części dysertacji, bardzo dobrze napisanej, nie mam zastrzeżeń, poza wspomnianą już uwagą, że właściwości katalityczne materiałów papierowych nie zostały w pracy bezpośrednio potwierdzone.

Podsumowując, przedłożona dysertacja Pana mgr inż. Romana Jana Jędrzejczyka to przykład nowatorskich badań o charakterze interdyscyplinarnym, które prezentują zarówno wysoki poziom naukowy, jak i zawierają ważny aspekt praktyczny, wskazany już w tytule pracy. W tym kontekście należy wspomnieć o dwóch zgłoszeniach patentowych dotyczących otrzymanych wyników. Na szczególne podkreślenie zasługuje również opanowanie przez Doktoranta wielu różnorodnych metod badawczych, obejmujących między innymi

wymienione już wcześniej nowoczesne techniki fizykochemiczne czy też badania mikrobiologiczne. Przedstawione wyżej uwagi krytyczne nie zmieniają ogólnej pozytywnej oceny tej pracy.

Rozprawa napisana jest poprawnym językiem, a jej edycja jest dosyć staranna. Występuje jednak pewna ilość różnych drobnych uchybień. Niektóre z nich wymieniam poniżej.

- str. 4 - „stosunek tlenku glinu do tlenków metali przejściowych” – chodzi o tlenki metali grup głównych
- str. 14 - w równaniu występuje indeks dolny „s”, natomiast w opisie poniżej podano „c”
- str. 14 - „Zależności te określają stężenie jonów znajdujących się w równowadze z fazą ciekłą  $E_m$ , w funkcji stężenia jonów będących w równowadze z siecią zeolitów  $\overline{E_m}$ ” – Autorowi zapewne chodziło o stężenia równowagowe jonów w fazie ciekłej i w sieci zeolitów; na wykresie występują indeksy dolne „M”
- str. 15 - „ich wymiana do fazy stałej wzrasta wolno (...), by przyspieszyć” – rysunek 3 przedstawia stan równowagi, więc użycie kolokwialnych sformułowań „wzrasta wolno” i „przyspieszyć” jest niefortunne
- str. 30 – w równaniu powinno być „ $I_3^-$ ”
- str. 107 – Autor odwołuje się do widm FTIR próbek zeolitów na rysunku 36, jednak rysunek 36 przedstawia co innego, natomiast wspomnianych widm nie znalazłem w pracy; kolejne odwołanie, do rysunku 42, dotyczy rysunku 40
- str. 127 - ostatnie zdanie jest nieskończone lub niestylistycznie sformułowane
- str. 129 i 131 – Autor używa sformułowań „próbka przemywana roztworem EDTA” (w odniesieniu do próbek papieru) i „przemywanie roztworem EDTA papieru wypełnionego zeolitem”, które wprowadzają w błąd. Z lektury pracy wynika, że to zeolit był przemywany roztworem EDTA, jeszcze przed uformowaniem papieru, a nie sam papier
- str. 137 – w podpisie rysunku 55 mowa jest o dwóch zakresach, ale przedstawiony jest tylko jeden
- str. 177-187 – występują różnego rodzaju braki w danych bibliograficznych cytowanej literatury, na przykład pozycje nr 6, 15, 26, 45, 61, 72, 134, 137, 144

### **Wnioski końcowe**

Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska zawiera nowe, wartościowe wyniki poszerzające wiedzę na temat właściwości badanych w pracy materiałów, jak również posiada ważny aspekt praktyczny. Autor wykazał bardzo dobre przygotowanie do prowadzenia pracy

naukowej oraz dowiódł umiejętności wykorzystania nowoczesnych technik badawczych. Przedstawione uwagi krytyczne nie zmieniają ogólnej pozytywnej oceny tej pracy.

Rozprawa doktorska Pana mgr inż. Romana Jana Jędrzejczyka spełnia warunki określone w art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2003 r., nr 65 poz. 595 z późniejszymi zmianami). W związku z tym, wnoszę do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego o dopuszczenie Pana mgr inż. Romana Jana Jędrzejczyka do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

