

Szczecin, 10 stycznia 2015

Dr hab. inż. Beata Michalkiewicz, prof. ZUT

Wydz. Technologii i Inżynierii Chemicznej

Zachodniopomorski Uniwersytet

Technologiczny w Szczecinie

Recenzja pracy doktorskiej mgr. inż. Romana J. Jędrzejczyka

„Materiały zeolitowe jako wypełnienia inteligentnych opakowań. Badanie właściwości sorpcyjnych, katalitycznych i mikrobiologicznych.”

Promotor dr hab. Joanna Łojewska

Celem rozprawy było opracowanie materiałów opakowaniowych o aktywności biobójczej, posiadających właściwości sorpcyjne i katalityczne. Opakowania inteligentne i aktywne to nowoczesny rodzaj opakowań, które pozwalają na wydłużenie czasu przechowywania żywności oraz utrzymanie wysokiej jakości zapakowanego produktu, a nawet jej polepszenie. Pasywna do tej pory funkcja ochronna opakowania, rozumiana jako bierna bariera chroniąca żywność przed szkodliwymi czynnikami zewnętrznymi, zastąpiona została ochroną aktywną. W aktywnych systemach pakowania stosowane są różne techniki dostosowane do produktu i jego właściwości jakie mają zostać utrzymane na odpowiednim poziomie. Pierwszym krajem, który na szeroką skalę zastosował takie opakowanie była Japonia. Obecnie są one wysoko oceniane przez konsumentów w USA, Japonii, Korei Płd., Australii. W większości krajów Europy są raczej słabo znane. Jest kilka przyczyn takiego stanu rzeczy: mało elastyczne przepisy europejskie nienadążające za innowacjami technologicznymi w sektorze opakowań, niewielka akceptacja proponowanych rozwiązań przez przemysł oraz konserwatywne podejście konsumentów europejskich szczególnie w stosunku do innowacji w opakowaniu żywności. Należy podkreślić iż mimo istnienia w niektórych państwach rynku opakowań aktywnych wiedza dotycząca tej tematyki jest na poziomie podstawowym i wymaga intensywnego rozwijania.

Rozprawa doktorska pana mgr. inż. Romana J. Jędrzejczyka wpisuje się w innowacyjną tematykę dotyczącą inteligentnych, aktywnych opakowań. Przyczynia się do

promowania i rozpowszechniania rozwiązań dotyczących tego niezbyt popularnego w Europie zagadnienia. Jako materiał opakowaniowy został wybrany papier w połączeniu z zeolitami zawierającymi srebro. Badane były właściwości antybakteryjne, antygrzybiczne i sorpcyjne takich materiałów oraz właściwości katalityczne zeolitów zawierających srebro w reakcji utleniania aldehydu octowego.

Opiniowana rozprawa liczy 188 stron maszynopisu, w tym 37 tabel i 67 rysunków. Napisana w języku polskim, lecz zawiera również ośmiostronicowy skrócony opis w języku angielskim. Autor cytuje 150 pozycji głównie w języku angielskim.

Na pierwszych stronach rozprawy zastał przedstawiony cel pracy oraz powody wybrania tematyki badawczej. Dalej, we wstępie, który obejmuje zagadnienia teoretyczne przedstawił w kolejnych podrozdziałach: zeolity, właściwości katalityczne i biobójcze srebra oraz sonifikacja. W pierwszym podrozdziale wstępu zamieszczono ogólne wiadomości o zeolitach oraz bardziej szczegółowe informacje o zeolitach Y oraz ZSM-5 i o wymianie jonowej. Zeolity Y oraz ZSM-5 były materiałami stosowanymi w badaniach więc dokładniejszy ich opis jest zrozumiały. Zdziwienie moje wzbudził brak opisu trzeciego badanego zeolitu: MCM-56. Co prawda zbadano tylko kilka próbek zawierających MCM-56, lecz liczba badanych próbek zawierających ZSM-5 była podobna.

Moje zastrzeżenia wzbudził brak w części teoretycznej przedstawienia literatury dotyczącej zagadnień ściśle związanych z badaniami. Uniemożliwia to czytelnikowi zorientowanie się czy podobne badania były prowadzone na świecie. Przy omówieniu wyników autor wspomina o kilku publikacjach, głównie patentach dotyczących właściwości bakteriobójczych zeolitów zawierających jony srebra i innych metali, lecz opis ten nie zajmuje więcej niż pół strony.

We wstępie powinny się znaleźć obszerne informacje dotyczące badań i zastosowań praktycznych, zeolitów zawierających srebro, wykazujących właściwości biobójcze. Szczególny nacisk powinien być położony na badania i zastosowanie zeolitów zawierających srebro jako dodatki do opakowań ze wskazaniem czy były to także opakowania papierowe. Należałoby także opisać badania dotyczące różnych innych dodatków do papieru w celu uzyskania właściwości biobójczych. Wstęp powinien być zakończony podsumowaniem wskazującym co w stosunku do opisanych w literaturze badań zostało zaproponowane nowego. Ponieważ tego zabrakło w pracy proszę Pana o krótkie omówienie.

W czwartym bardzo obszernym rozdziale zostały opisane materiały i procedury analityczne. Opisy w przeważającej części są spójne i dokładne. Pozwala to na powtórzenie

prezentowanych procedur. Widać, że doktorant ma bardzo dobrze rozpoznane zagadnienia, które opisuje.

Na uwagę zasługuje bardzo staranne opracowanie metodyki analiz ilościowych XRF z uwzględnieniem wpływu różnych czynników. Został zdefiniowany zakres prostoliniowości krzywej kalibracji i sama krzywa kalibracji. Umożliwiło to wyznaczanie wartości stężenia srebra na podstawie liczby zliczeń. Mimo to w kolejnym rozdziale na rysunku 20 zaprezentowana została izoterma wymiany jonowej, gdzie na osi y przedstawiono zamiast stężenia srebra liczbę zliczeń. Dopiero na rysunku 21 przedstawiono na osi y „zawartość srebra” nazywając to skorygowaną izotermą srebra. Domyślam się, że na podstawie odczytów liczby zliczeń, w oparciu o krzywą kalibracji wyznaczono zawartość srebra w zeolicie. W takim przypadku rysunek 20 jest niepotrzebny. Zbędne jest też w dalszej części pracy umieszczanie w tabelach zarówno liczby zliczeń jak i stężenia srebra. Celowe jest podawanie tylko stężenia srebra. Na rysunku 20 podpis osi x brzmi „zawartość srebra”, a na rysunku 21 „teoretyczna zawartość srebra”, proszę wyjaśnić różnicę. Na obu rysunkach zawartość srebra jest wyrażona w procentach. Ponieważ wartości te dochodzą do 200% proszę wyjaśnić w jaki sposób obliczano tą zawartość.

Analizując opis badania właściwości sorpcyjnych i katalitycznych nie mogłam się zorientować na czym polegała różnica w metodyce. Owszem właściwości katalityczne badano w zakresie temperatur 25-350 °C, a sorpcyjne zapewne w znacznie niższych, choć pewności nie mam, bo zabrakło tej informacji. Jednakże podejrzewam, że oba testy były prowadzone w temperaturze 25°C, co je wtedy różniło?

Jak należy rozumieć fragment:

„Temperaturę kontrolowano za pomocą termopary umieszczonej w objętości reaktora. Zakres pomiarowy wynosił 4000-650 cm⁻¹” ?

Na podstawie rozdziału traktującego o preparatyce materiałów można stwierdzić, że stosowane procedury zostały dokładnie przemyślane i zweryfikowane. Jestem pod wrażeniem ogromu pracy jaki został wykonany przez pana mgr. inż. Romana Jędrzejczyka. Mam jedną uwagę dotyczącą sposobu przedstawiania wyników: w podrozdziale dotyczącym optymalizacji płukania. W tabelach pojawiają się wartości sygnału analitycznego dla srebra. Należałoby je zastąpić wartościami stężenia srebra.

Autor rozważał możliwość dealuminacji szkieletu zeolitu w wyniku działania roztworu EDTA o stężeniu 0,01 mol/dm³. Stwierdził dealuminację podczas traktowania roztworem EDTA o stężeniu 0,1 mol/dm³ oraz stężeniu 0,01 mol/dm³ w temperaturze 100 °C. Czy dealuminacja nie mogła zachodzić, gdy po wymianie jonowej zeolit był zalewany

kwasem azotowym o stężeniu 65% i utrzymywany w temperaturze wrzenia takiej mieszaniny przez 15 min?

W rozdziale 5.3.1., gdzie została przedstawiona procedura sonifikacji napisano iż badano możliwość syntezy nanocząstek srebra w roztworze AgNO_3 bez dodatków oraz z dodatkiem coraz większych ilości etanolu. Nie znalazłam jednak opisu wyników tych badań.

Pierwsze zdanie w rozdziale „Procedura sonifikacji w zawiesinie zeolitu” brzmi: „Nanocząstki srebra syntezowano również w matrycy zeolitowej.” Jednak w całym opisie nie ma mowy o wprowadzeniu srebra.

W rozdziale 5.4 pojawia się zdanie: (CO nie jest adsorbowany na metalicznym srebrze??) co ono oznacza? Czy zdaniem Pana CO jest, czy też nie jest adsorbowane na metalicznym srebrze?

W końcowej fazie badań wybranych zostało siedem próbek papieru zawierających zeolit i/lub srebro w postaci Ag^0 i Ag^+ , które zostały zbadane pod kątem różnych właściwości charakteryzujących papier, a następnie poddano je testom pozwalającym stwierdzić czy wykazują one właściwości bakteriobójcze i grzybobójcze. Dla porównania w ten sposób testowano również papier bez żadnych dodatków. Próbki papieru różniły się zawartością srebra co przedstawiono w tabeli 25 i na rysunku 43. Należy unikać przedstawiania tych samych wyników dwukrotnie. Ilościowe wyniki testów bakteriobójczych dla tych materiałów przedstawiono na rysunku 60, a grzybobójczych na rysunku 62. Załączono również dokumentację fotograficzną co jest bardzo dobrym uzupełnieniem. Opisy dotyczące prowadzenia badań i otrzymanych wyników dotyczących właściwości papieru są bardzo spójnie i jasno przedstawione. Zaskoczyła mnie tylko tabela 24. Rozumiem, że są to materiały PZAg^+ tak preparowane, aby zawartość jonów srebra była różna. Dlaczego nie zostały w tym przypadku przeprowadzone ilościowe testy biobójcze pozwalające na pełną ocenę wpływu zawartości Ag ? Z tytułu tabeli 24 wynika, że dotyczy ona materiałów PZAg^+ . Dlaczego jest ona przywoływana na stronie 150 jakby dotyczyła $\text{PZAg}^+ \text{EDTA}$

W rozdziale 8 autor przedstawił obszerne podsumowanie i wnioski jakie wyciągnął na podstawie przeprowadzonych badań. Należy podkreślić, że postawiony na początku cel został osiągnięty. Rezultatem pracy jest materiał, który może znaleźć bardzo szerokie zastosowanie.

Przedstawione wyniki wskazują, że mgr inż. Roman J. Jędrzejczyk w sposób znakomity opracował i opanował technikę zapewniającą obecność srebra tylko wewnątrz struktury zeolitów oraz technikę otrzymywania próbek papieru wzbogaconego w ten zeolit.

Za najważniejsze osiągnięcia przedstawionej do recenzji pracy doktorskiej uważam opracowanie metody preparatyki zeolitów z wymienionym srebrem w postaci związanej a także

wykazanie, że zeolit typu Y zawierający jony srebra posiada jednocześnie właściwości biobójcze, sorpcyjne i zdolność katalizowania reakcji utleniania aldehydu octowego, oraz że zastosowanie zeolitu typu Y zawierający jony srebra jako dodatku do papieru wzbogaca otrzymany produkt o właściwości biobójcze i sorpcyjne nawet jeśli zawartość srebra wynosi 1% mas.

Biorąc powyższe pod uwagę stwierdzam, że praca doktorska pana mgr. inż. Romana J. Jędrzejczyka w mojej opinii w pełni spełnia warunki określone w Ustawie z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U, nr 65 poz. 59 ze zm.) i wnioskuję do Wysokiej Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego o dopuszczenie Go do dalszych etapów przewodu do uzyskania stopnia naukowego doktora w dziedzinie nauk chemicznych.

Michalec