

**UNIwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu**  
**Wydział Chemii**  
*ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań*

Prof. dr hab. Maria Ziólek  
Zakład Katalizy Heterogenicznej

tel. (0 61) 829 1243  
fax: (0 61) 829 1505  
e-mail: [ziolek@amu.edu.pl](mailto:ziolek@amu.edu.pl)

---

Poznań, 02.06.2012

**RECENZJA**  
**PRACY DOKTORSKIEJ**  
**mgr Anny Zywert**

pt.

**„PIGMENTY NA BAZIE ZEOLITÓW”**

Recenzowana praca doktorska została wykonana pod kierunkiem Pana prof. dr hab. Stanisława Kowalaka w Zakładzie Technologii Chemicznej Wydziału Chemii UAM w Poznaniu i leży w zakresie badań prowadzonych przez grupę badawczą Promotora pracy obejmującym syntezę i modyfikację zeolitów oraz mezoporowatych sit molekularnych. Prof. Kowalak jest wybitnym specjalistą w zakresie syntez zeolitów i zakotwiczenia barwników w matrycach zeolitowych i zeolitopodobnych - w tym nurcie prowadzonych przez niego badań jest zlokalizowana recenzowana praca doktorska. Naczelnym zadaniem pracy doktorskiej mgr Zywert było sprawdzenie różnych metod zakotwiczenia barwnika indygo i jego pochodnych w strukturach zeolitowych, zeolitopodobnych i mezoporowatych sitach molekularnych modyfikowanych różnymi kationami, a także w hybrydowych materiałach typu MOF oraz ocena skuteczności uzyskania w ten sposób trwałych pigmentów, analogów Błękitu Majów.

Praca doktorska Pani Anny Zywert składa się z 8 rozdziałów zawartych na 178 stronach poprzedzonych streszczeniem pracy w języku polskim i w języku angielskim. Układ pracy jest klasyczny dla prac doktorskich. Wstęp (rozd. I) wprowadza w temat historii Błękitu Majów, tworzenia pigmentów w oparciu o zakotwiczenie barwników w przestrzeniach zamkniętych glin, zeolitów i materiałów zeolitopodobnych, który to temat jest dalej rozwijany w części literaturowej (rozdział II) zajmującej ok. 1/3 pracy. Część ta stanowi bardzo bogate studium literatury światowej w temacie wiodącym. Następnie, w odrębnym rozdziale (rozd. III), mgr Zywert formułuje cel pracy i definiuje zakres badań, po czym przechodzi do opisu metodyki przeprowadzanych eksperymentów (rozd. IV). W tym samym rozdziale, najobszerniejszym (94 strony), prezentuje wyniki badań i ich dyskusję. Ta część zawiera podrozdziały podzielone tematycznie i obejmujące hydrotermalne syntezy z udziałem indygoidów oraz termiczną inkluzję barwników do matryc sit molekularnych. Kolejny rozdział (V) zawiera wnioski końcowe. Doktorantka przedstawia w rozdziale VI swój dorobek naukowy w postaci spisu publikacji i prezentacji konferencyjnych. Literatura (rozd. VII) obejmuje 259 pozycji. Na końcu (rozdział VIII) zamieszczony jest spis 69 rysunków prezentowanych w całej pracy.

## Część literaturowa

Część literaturowa stanowi trafnie dobrany przegląd prac dotyczących najważniejszych aspektów pracy eksperymentalnej Doktorantki: i) charakterystyki i podziału substancji barwiących, ii) Błękitu Majów (historii, właściwości i struktury) oraz iii) charakterystyki sit molekularnych obejmującej wszystkie typy materiałów wykorzystywanych przez Doktorantkę w pracach eksperymentalnych. Szeroki wachlarz tematyczny prezentowany w tej części pracy wymagał od Doktorantki poznania literatury z wielu dziedzin.

Część literaturowa zaczyna się bardzo ładnym opisem substancji barwiących, do których należą barwniki, pigmenty i laki. Z przyjemnością czyta się o zjawiskach z życia codziennego – od prostego opisu do dokumentacji naukowej tych zjawisk. Ciekawie przedstawiona jest analiza pochodzenia zabarwienia z teorią Newtona w tle i dojściem do podwójnej natury światła, korpuskularno-falowej. Dalszą część traktującą o historii Błękitu Majów, z elementami tajemniczości, czyta się z zainteresowaniem równym czytaniu bardzo dobrych powieści. Czytelnik nawet nie zorientuje się kiedy Autorka przechodzi już do wywodów naukowych dotyczących struktury Błękitu Majów i prezentacji doniesień literaturowych dotyczących oddziaływań matrycy z barwnikiem. W tym fragmencie części literaturowej Doktorantka zawarła również opis barwnika – indygo i jego pochodnych. Pani Zywert przedstawia wiele koncepcji oddziaływań matrycy z indygo opisanych w literaturze. Szkoda, że nie spróbowała poddać ich krytycznej analizie, jako że przedstawione koncepcje są zróżnicowane. Warto by też było ustosunkować się do roli kationów magnezu w oddziaływaniu indygo z matrycą sepiolitu lub pałygorskitu.

Logicznie ułożona część literaturowa prowadzi od Błękitu Majów i charakterystyki indygo do opisu struktur zeolitowych i mezoporowatych sit molekularnych stosowanych w pracy. W tej części opisu danych literaturowych Doktorantka przedstawia także różne metody modyfikacji zeolitów od wymian jonowych, przez dealuminację do izomorficznej substytucji metali i zakotwiczenia cząsteczek „gościa” w matrycy „gospodarza”. Jest to wyczerpujący opis najważniejszych metod modyfikacji. Zastosowanie zeolitów jest już przedstawione hasłowo, co ma oczywiście uzasadnienie, ponieważ lista zastosowań tych sit molekularnych jest bardzo długa, a w pracy chodziło o zasygnalizowanie praktycznego wykorzystania zeolitów. Pani Zywert opisuje także materiały zeolitopodobne  $AlPO_4-5$ , mezoporowate sita molekularne, szczególnie typu SBA oraz materiały metaloorganiczne (MOF) – czyli wszystkie materiały stosowane przez nią w badaniach eksperymentalnych do zakotwiczenia barwników.

Ogólnie część literaturowa jest bardzo interesująca i tematy są trafnie dobrane, a Autorka, bardzo dbająca o szatę graficzną pracy, starała się urozmaicić opis literaturowy pięknymi ilustracjami rzeźb i malowideł zdobionych Błękitem Majów. Do tej części pracy mam tylko małe uwagi, które z obowiązku recenzenta wymieniam poniżej:

1. Autorka miesza jednostki wielkości kanałów i komór – stosuje zamiennie „nm” i „Å”.
2. Odnotowałam brak odnośników literaturowych pod większością rysunków w tej części pracy (z wyjątkiem rysunków 16, 18 i 19).

## Cel pracy

Cel pracy został sformułowany w formie pytania, które stawia Autorka pracy i na które stara się znaleźć odpowiedź w prowadzonych badaniach. Podstawowe pytanie dotyczy możliwości tworzenia trwałych pigmentów z udziałem indygo zakotwiczonego w matrycach zeolitowych, zeolitopodobnych, mezoporowatych sitach molekularnych oraz materiałach metaloorganicznych (MOF), a także możliwości modyfikowania uzyskanych pigmentów poprzez używanie zeolitów z różnymi kationami pozaszkieletowymi. Drugim zadaniem pracy jest próba wyjaśnienia oddziaływania organicznego barwnika z powierzchnią sit molekularnych.

Cel pracy jest sformułowany jasno i wyczerpująco a na końcu jego opisu Autorka pracy podaje także szczegółowe zadania, które zaplanowano do realizacji założonych celów.

Być może zbędny jest prawie jednostronicowy opis wprowadzający do celu pracy, podsumowujący dane z części literaturowej.

## Metodyka pracy

Metodyka pracy stanowi pierwszy podrozdział w Części Eksperymentalnej. Zważywszy na tematykę recenzowanej pracy, ta część jest ogromnie ważna, gdyż wprowadza czytelnika w koncepcję prowadzenia syntez i modyfikacji, uzasadnia zmiany parametrów zakotwiczenia barwników w matrycach oraz dobór różnych matryc. Prezentowana preparatyka materiałów obejmuje syntezę zeolitów (4A, NaX, KL,  $\text{AlPO}_4\text{-5}$ ) w obecności indygooidów, termiczną inkluzję barwników do sit molekularnych oraz opis metod oczyszczania pigmentów z niezwiązanych cząsteczek barwników. Doktorantka zmieniała bardzo dużo parametrów syntezy, modyfikacji i oczyszczania pigmentów, wobec tego stanęła przed bardzo trudnym zadaniem czytelnego opisu metodyki tych prac. Bardzo trafnie zastosowała podobny system opisu dla każdej grupy matryc syntetyzowanych w obecności barwników. Zawiera on tabele z najważniejszymi elementami syntez i graficzny (czytelny) schemat etapów syntezy (dla każdej grupy materiałów).

W części dotyczącej syntezy zeolitów w obecności indygooidów Autorka bardzo precyzyjnie opisuje dobór parametrów syntezy uzasadniając przyczyny określonego wyboru (np. zastosowanie warunków dynamicznych w przypadku niemożności uzyskania homogennej mieszaniny krystalizacyjnej). W przypadku syntezy zeolitów KL Doktorantka dodawała indygo w różnych etapach syntezy i ostatecznie doszła do wniosku, że dodawanie barwnika do roztworu prekursora krzemu prowadzi do uzyskania najintensywniej zabarwionych pigmentów. Dlatego w przypadku syntez innych zeolitów stosowała już tylko taką procedurę dodawania barwnika. Z prezentowanego opisu wyłaniają się ciekawe pomysły, do których zaliczam np. koncepcję enkapsulacji bezbarwnego leukoindygo, który łatwo utlenia się do granatowego indygo, lub zastosowanie indygo i indygokarminu w roli czynnika ukierunkowującego (zamiast tradycyjnego templaty) syntezę  $\text{AlPO}_4\text{-5}$ . Wprawdzie realizacja tych pomysłów nie zakończyła się sukcesem, jak dowiadujemy się z dalszego ciągu pracy, to sam fakt, że prowadzone eksperymenty doprowadzały Doktorantkę do podjęcia prób nowych dróg syntez uważam za bardzo cenny, świadczący o dojrzałości badawczej Autorki pracy.

Kolejną metodą dodawania barwnika do matryc sit molekularnych była termiczna inkluzja po zmieszaniu barwników z całą gamą materiałów obejmujących: zeolity naturalne (mordent, klinoptylolit), syntetyczne 4A, X, L, ZSM-5, materiał  $AlO_4-5$ , mezoporowate materiały SBA-3, SBA-15 oraz materiały MOF. Te ostatnie zastosowano po raz pierwszy jako matryce dla barwników. W tej części eksperymentów Pani Zywert zastosowała rozmaite metody modyfikacji matryc, od wymian jonowych w zeolitach (na kationy wielowartościowe i protony), przez dodawanie wody do matryc do prasowania otrzymanych pigmentów. Ponadto modyfikowała formę dodawania barwnika (w postaci proszku lub roztworu). Wszystkie te operacje spowodowały, że Doktorantka przeprowadziła imponującą liczbę eksperymentów, z których znaczna część zakończyła się sukcesem uzyskania trwałej barwy otrzymanego pigmentu.

Badanie trwałości zabarwienia wymagało od Autorki pracy doboru właściwych metod wmywania bądź sublimacji prowadzących do usuwania barwników z zewnętrznej powierzchni matryc. Ważne było opracowanie skutecznej metody dającej pewność pełnego usuwania barwników z zewnętrznej powierzchni. W tym celu Doktorantka stosowała zeolit 4A jako matrycę wiedząc, że ze względów sterycznych żaden z zastosowanych barwników nie mógł się zlokalizować wewnątrz komór tego zeolitu, czyli wmywanie musiało prowadzić do całkowitego odbarwienia próbki. Istotne było wykazanie, że opisane w literaturze zastosowanie acetonu lub chloroformu do wmywania nie jest skuteczne.

Część metodyczna pracy zawarta na 27 stronach jest napisana klarownie i zawiera wszystkie najważniejsze elementy dotyczące otrzymywania pigmentów, a także opis metod charakterystyki fizykochemicznej preparatów. Jak wspomniałam jest to bardzo ważna część pracy ze względu na jej charakter. Do tej części pracy mam tylko kilka uwag i pytań, które stawiam w celu doprecyzowania pewnych fragmentów.

1. W tabeli 1 warto by było dodać przy leukoindygo, że jest to roztwór wodny (podobnie jak zaznaczono roztwór w DMF).
2. Interesuje mnie dlaczego w wymianach jonowych w zeolitach nie stosowano mieszania przyspieszającego uzyskanie stanu równowagi jonowymiennej.
3. Na str. 83 Autorka nadmienia, że oceniała krystaliczność z widm FTIR. Nie podaje jaki sposób oceniono krystaliczność na podstawie tych widm.

### **Wyniki badań (prezentacja, dyskusja i wnioski)**

Część pracy poświęcona wynikom badań jest podzielona na trzy rozdziały: prezentacja wyników, dyskusja wyników i wnioski. Jest to czytelny układ.

Prezentacja wyników badań składa się z 2 części. Pierwsza dotyczy hydrotermalnych syntez sit molekularnych z udziałem indygooidów, a druga koncentruje się na termicznej inkluzji barwników do matryc sit molekularnych. Doktorantka stosowała 4 barwniki określane jako indygoidy (indygo, tioindygo, leukoindygo i indygoakarmin). Wyniki dla wszystkich grup materiałów prezentowane są w sposób usystematyzowany i zawierają prezentację barw materiałów przed i po usuwaniu barwników z zewnętrznej powierzchni, widma UV-vis, FTIR (dla większości materiałów), wyniki analizy elementarnej oraz analiz termogravimetrycznych, a także zdjęcia SEM.

Hydrotelmalne syntezy zeolitów z dodatkiem indygoioidów przeprowadzono dla zeolitów A, X, L oraz  $AlPO_4-5$ . Taki dobór pozwolił na lokalizację barwników bądź wyłącznie na zewnętrznej powierzchni zeolitu (przypadek zeolitu typu A) bądź zarówno w komorach jak i na zewnętrznej powierzchni (w przypadku pozostałych trzech zeolitów). Syntezę zeolitu A w obecności nierozpuszczalnych indygoioidów prowadzono głównie w celu dobrania metody usuwania nie enkapsulowanego barwnika (do komór zeolitu A nie wchodzi barwnik ze względów sterycznych). Takie podejście pozwoliło Autorce na opracowanie skutecznych metod usuwania słabo związanych cząsteczek indygo, którymi są ekstrakcja nitrobenzenem, dimetyloformamid (DMF) lub sublimacja. Doktorantka bardzo szczegółowo rozważa efekty stosowanych metod, a wykorzystanie badań XRD, FTIR i UV-vis pozwoliło jej na ocenę trwałości wiązania barwnika zależnej zarówno od rodzaju matrycy jak i stosowanego barwnika. Przemycanie nitrobenzenem i sublimacja prowadziły do uzyskania różnych barw pigmentów. Autorka podejmuje dyskusję powodów takiego zjawiska. Nie wyklucza przemian chemicznych barwnika w wyniku procesu sublimacji. W tym kontekście mam pytanie, czy podjęła próby identyfikacji związków powstałych po procesie sublimacji, która to identyfikacja ułatwiłaby wyjaśnienie przyczyn obserwowanych skutków sublimacji. Bardzo ważne było stwierdzenie, że DMF jest skutecznym rozpuszczalnikiem słabo związanego indygo, co przy jego niższej temperaturze wrzenia i krótszym czasie ekstrakcji niż w przypadku nitrobenzenu powoduje, że jest on atrakcyjniejszym rozpuszczalnikiem.

W tej części prezentacji wyników Doktorantka bardzo głęboko analizuje wyniki badań m.in. UV-vis, na podstawie których ocenia aglomerację i lokalizację cząsteczek barwnika. W zakresie interpretacji pochodzenia pasma ok. 620 nm mam wątpliwość czy pochodzi ono wyłącznie od przejść elektronowych w monomerycznych, zdyspergowanych cząsteczkach barwnika trwale zamkniętych w klatkach glinokrzemianów, gdyż pasmo to pojawia się również w przypadku zeolitu A (SA\_IN), w którym z założenia barwnik nie powinien być zlokalizowany w klatkach zeolitu.

W przypadku syntezy zeolitu KL w obecności indygo Doktorantka była zmuszona przeprowadzić bardzo dużo eksperymentów celem doboru warunków syntezy (m.in. kolejność dodawania barwnika do mieszaniny reakcyjnej), w których było możliwe uzyskanie krystalicznego pigmentu o trwałym zabarwieniu. Ważnym wnioskiem było stwierdzenie największej trwałości barwy (choć ogólnie intensywność barw pigmentów bazujących na zeolicie KL jest niższa niż w przypadku zeolitów X i  $SAPO_4-5$ ) w przypadku, kiedy barwnik dodawano w trakcie syntezy do źródła krzemu. Jednakże analiza elementarna wykazała nieoczekiwanie wysoki stosunek molowy C:N, który Doktorantka kojarzy z możliwością rozkładu barwnika. W tym miejscu ponownie pojawia się pytanie o próby identyfikacji związków powstałych w rezultacie rozkładu barwnika.

Bardzo ciekawą obserwacją było stwierdzenie, że tioindygo dużo trudniej trwale enkapsulować w komorach zeolitów niż indygo. Myślę, że wynik ten może być wykorzystany do ewentualnych przyszłych rozważań roli grup NH w barwniku jako czynnika ukierunkowującego syntezę zeolitu w przeciwieństwie do ugrupowań SH. Jak już wyżej pisałam, Autorka rozważała taką możliwość podejmując próby syntezy  $AlPO_4-5$  z zastosowaniem indygo lub indygokarminu w roli templaty. Chociaż próby te nie zakończyły się powodzeniem, to z pewnością warte są kontynuacji.

W kontekście omówionych wyżej badań chciałabym podkreślić, że recenzowana praca traktuje nie tylko o skutecznym wprowadzaniu barwników do matryc sit molekularnych i uzyskiwaniu trwałych pigmentów, ale także, na bazie wyników w tym głównym nurcie badań, stanowi pogłębione studium nad warunkami syntez zeolitów prowadzącymi do uzyskania materiałów o dobrej krystaliczności. Badania Autorki, w których zmieniała temperaturę i czas krystalizacji oraz kolejność dodawania reagentów stanowią wartość dodaną do wiedzy na temat warunków syntez zeolitów, szczególnie takich, w których prowadzi się izomorficzną substytucję metali oraz enkapsulację lub zakotwiczenie modyfikatorów. Do tego należy dodać wspomniane wyżej próby zastosowania barwników w roli template'ów.

Druga część badań Doktorantki dotyczy termicznej inkluzji barwników do sit molekularnych. Okazało się, że ta metoda jest znacznie bardziej efektywna niż wprowadzanie barwników w trakcie syntezy i dlatego Autorka pracy znacznie rozszerzyła zakres badań w tym temacie wprowadzając barwniki indygooidowe do wnętrza zeolitów typu FAU, MFI, MOR, LTL, ALPO<sub>4</sub>-5, zeolitów naturalnych, a także mezoporowatych sit molekularnych SBA-3, SBA-15, MCM-41 oraz materiałów organometalicznych typu MOF. Mnogość zastosowanych matryc oraz ilość wykonanych eksperymentów, w których Doktorantka badała wpływ różnych czynników na uzyskanie trwałych pigmentów, budzi mój podziw i uznanie. Wybór matryc był głęboko przemyślany, od mikroporowatych zeolitów zawierających rozmaite kationy pozaszkieletowe, poprzez zeolity naturalne do mezoporowatych sit molekularnych o różnej strukturze i struktur metaloorganicznych MOF. Trzeba w tym miejscu podkreślić, że zastosowanie MOF jako matrycy dla enkapsulacji barwników stanowi całkowitą nowość i zapewne badania prezentowane w recenzowanej pracy będą podstawą do dalszego zainteresowania materiałami MOF w roli matryc dla lokalizacji „gościa” w postaci chromoforów.

W kontekście porównania efektów wprowadzania barwników w trakcie syntezy i posyntezy istotny wydaje się wniosek, że termiczna inkluzja tioindygo jest dużo bardziej skuteczniejsza niż wprowadzenie TIN w trakcie syntezy. Dotyczy to także innych barwników. W posyntezy modyfikacji matryc barwnikami w celu otrzymania pigmentów Autorka stosowała różne metody. Do bardzo interesujących zaliczyć należy inkluzję rozpuszczalnych w wodzie indygooidów, która eliminowała konieczność stosowania mieszanin redukujących czy wysokowrzących rozpuszczalników do oczyszczania preparatów z nadmiaru barwnika. W tej metodzie wprowadza się do matrycy rozpuszczalny w wodzie leukoindygo, który następnie na powietrzu utlenia się do granatowego indygo. Bardzo ładnie proces utleniania w czasie suszenia na powietrzu jest zobrazowany zmianami w widmach UV-vis prezentowanymi na rys. 62.

Znaczna część badań została poświęcona inkluzji barwników do zeolitów zawierających różne kationy metali o różnej wartościowości (Na, K, Mg, Ca, Zn). Autorka rozważa rolę natury kationów w oddziaływaniu z barwnikiem prowadzącym do uzyskania trwałych pigmentów. Stwierdza m.in. że kationy sodowe nie wiążą indygo, tak jak to ma miejsce w przypadku kationów dwuwartościowych. W kontekście badania roli kationów w wiązaniu barwników szkoda, że Doktorantka nie podaje stopnia wymiany kationów sodu na pozostałe kationy w poszczególnych zeolitach, ponieważ ilość wprowadzonych kationów i ich lokalizacja powinna być istotna w oddziaływaniu z barwnikiem. Być może można by na tej podstawie wytłumaczyć istotne różnice np. pomiędzy próbkami MgX-IN i MgL-IN

prezentowane na stronach 118/119. Ogólnie, w zeolicie L rodzaj kationu ma mniejszy wpływ na barwę pigmentu niż w zeolicie X. Czy Doktorantka ma jakieś sugestie dla wyjaśnienia tego faktu? W pracy wnioskuje się, że zastosowanie zeolitów z kationami dwuwartościowymi daje najintensywniejsze barwy pigmentów. Czy Autorka ma jakieś koncepcje wyjaśnienia oddziaływań kationów dwuwartościowych z barwnikami?

Rozważania na temat zmiany parametru komórki elementarnej pod wpływem „uwięzienia” indygo w matrycy glinokrzemianów nie uwzględniają zmian parametru komórki elementarnej, które mogą wynikać z różnych rodzajów kationów obecnych w zeolicie (str. 120). Może warto by odnieść wartości parametrów ke po enkapsulacji indygo do wartości dla zeolitów zawierających poszczególne rodzaje kationów, a nie do sodowej formy zeolitu (tabela 14). Jest to o tyle istotne, że prezentowane zmiany parametru komórki elementarnej są kojarzone z lokalizacją barwnika w komorach zeolitycznych.

Ciekawe wyniki badań uzyskała Doktorantka stosując mezoporowate materiały MCM-41, SBA-15 i SBA-3 w roli matryc dla barwników. Ciekawe dlatego, że udowodniły rolę mikroporów w trwałej enkapsulacji barwników. Materiał MCM-41 nie zawierający mikroporów nie pozwalał na uzyskanie trwałego zabarwienia po wprowadzeniu barwników, w przeciwieństwie do pozostałych mezoporowatych sit, których ściany zawierają mikropory.

Do najważniejszych osiągnięć recenzowanej pracy doktorskiej zaliczam:

1. Wykazanie, że jest możliwe uzyskanie trwałych pigmentów przez wprowadzenie indygooidów w trakcie syntezy zeolitów, a otrzymane pigmenty zachowują struktury zeolityczne.
2. Próby wykorzystania barwników w roli czynników ukierunkowujących tworzenie struktur zeolitycznych (templatów).
3. Wskazanie na większą skuteczność inkluzji stosowanych barwników metodami termicznymi posyntezyowymi i wyartykułowanie roli mikroporów w trwałym zakotwiczeniu barwników.
4. Pionierskie badania nad zastosowaniem hybrydowej struktury MOF dla zakotwiczenia barwników, wykazujące atrakcyjność tych materiałów dla tworzenia pigmentów.
5. Wyartykułowanie roli natury kationów pozaszkieletowych w zeolitach w zakotwiczeniu barwników i tworzeniu pigmentów.

## **Podsumowanie recenzji**

Jest oczywiste, że praca doktorska często nie wyjaśnia wszystkich aspektów i nie odpowiada na wszystkie pytania, które rodzą się w trakcie prowadzenia badań, a niektóre z nich wyartykułowałam w mojej recenzji. Im więcej rodzi pytań praca naukowa tym jest ciekawsza. Do bardzo ciekawych prac zaliczam recenzowaną pracę mgr Anny Zywert, której tematyka jest bardzo istotna z punktu widzenia praktycznych zastosowań, a Autorka pracy zastosowała nowoczesny warsztat badawczy do rozwiązania postawionego celu pracy. Należy podkreślić również to, że praca doktorska mgr Zywert w dużym stopniu porządkuje wiedzę na temat możliwości trwałej enkapsulacji barwników w strukturach zeolitycznych i po raz pierwszy wskazuje i udowadnia, które czynniki są istotne dla trwałego zakotwiczenia barwników. Jest to niewątpliwie bardzo duża wartość dodana, bowiem przez dziesięciolecia w doniesieniach

literaturowych nie było jednoznacznych informacji w zakresie lokalizacji barwników w strukturach zeolitowych.

Praca jest napisana bardzo ładnym językiem. Błędy tzw. „literówki” są nieliczne i w normie prac doktorskich. Język narracji jest przejrzysty, co sprawia, że pracę czyta się łatwo. W każdej części pracy wyraźnie widać myśl przewodnią w prezentacji, komentarzach i częściowej dyskusji wyników badań eksperymentalnych. Kompleksową dyskusję wyników badań Autorka zamieszcza w osobnym rozdziale. Ta dyskusja świadczy o dojrzałości naukowej Doktorantki. Praca zawiera szereg nowości naukowych dobrze udokumentowanych. Należy także podkreślić bardzo czytelną szatę graficzną pracy, co również jest istotnym elementem w prezentacji wyników badań.

Podsumowując ocenę pracy doktorskiej mgr Anny Zywert stwierdzam, że spełnia ona 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. Recenzowana rozprawa reprezentuje bardzo dobry poziom naukowy, zawiera elementy nowości naukowej, a wymienione w recenzji uwagi polemiczne i pytania nie umniejszają mojej bardzo wysokiej oceny recenzowanej pracy. Doktorantka uzyskała szereg ciekawych rezultatów, a napisana przez nią rozprawa świadczy, że posiada wiedzę i umiejętności, którymi powinien charakteryzować się doktor. Wobec powyższego wnioskuję o dopuszczenie mgr Annę Zywert do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Ponadto, biorąc pod uwagę bardzo wysoki poziom recenzowanej pracy doktorskiej i wszystkie jej walory wymienione w recenzji wnioskuję o wyróżnienie pracy doktorskiej mgr Anny Zywert.



Prof. dr hab. Maria Ziółek