

Dr hab. inż. Angelika Kmita, prof. AGH

Kraków, 11 listopad 2025 r.

Email: akmita@agh.edu.pl

RECENZJA

Rozprawy doktorskiej mgr inż. Marty Depty
pt.: „Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic
alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji
w procesie eteryfikacji lub estryfikacji”

Przedłożoną do recenzji rozprawę doktorską Pani mgr inż. Marta Depta zrealizowała w Katedrze Fizykochemii i Technologii Polimerów na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach, pod merytoryczną opieką Pani promotor dr hab. inż. Katarzyny Jaszczyk, prof. Pol. Śl. i opiekuna pomocniczego Pana dr inż. Sławomira Napiórkowskiego. Praca doktorska była współfinansowana przez Ministerstwo Edukacji i Nauki w ramach programu „Doktorat wdrożeniowy” edycja V nr umowy: Nr RJO/SWD/005-04.

Recenzowana praca stanowi cenne studium, w którym Doktorantka podejmuje wymagający i ambitny problem naukowy. Tematyka pracy wpisuje się w założenia Agendy 2030 na rzecz zrównoważonego rozwoju (ze szczególnym uwzględnieniem Celów Zrównoważonego Rozwoju nr 9 – Przemysł, innowacje, infrastruktura oraz nr 12 – Odpowiedzialna konsumpcja i produkcja), a także w powiązane z nimi regulacje Unii Europejskiej. Świadczy to o aktualności i ważności podjętej problematyki, a prezentowane podejście jest w pełni uzasadnione z punktu widzenia współczesnych wyzwań ekologicznych i innowacji przemysłowych.

Z uwagi na naukowo-wdrożeniowy charakter pracy układ rozprawy jest nietypowy bowiem poza **Częścią Naukową** (I) w pracy znajduje się także **Część Wdrożeniowa** (II).

Część Naukowa I

Celem badań przeprowadzonych przez Doktorantkę, było opracowanie metody wytwarzania nowych, bardziej przyjaznych dla środowiska materiałów – ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji, jako alternatywy dla eteryfikowanych i estryfikowanych żywic fenolowo-formaldehydowych, stosowanych jako składnik farb i lakierów wykorzystywanych do zabezpieczania powierzchni metalowych lub drewnianych.

W celu zrealizowania głównych założeń w pracy doktorskiej Autorka przeprowadziła szereg działań w tym między innymi:

(a) opracowała warunki procesowe do całkowitego zastąpienia toksycznego fenolu → o-krezolem oraz częściowego zastąpienia toksycznego formaldehydu → furfurałem, w syntezie żywic,

(b) dokonała optymalizacji procesu syntezy żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehdowej typu rezolowego, nadającej się do modyfikacji (zawierającej wolne grupy hydroksymetylowe),

(c) opracowała warunki procesowe pozwalające na skuteczną modyfikację żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehdowej, w procesie eteryfikacji wytypowanymi alkoholami,

(d) opracowała warunki procesowe pozwalające na skuteczną modyfikację żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehdowej w procesie estryfikacji wytypowanymi nienasyconymi kwasami tłuszczowymi,

(e) przeprowadziła testy aplikacyjne wytypowanych żywic modyfikowanych pod kątem ich zastosowania jako materiału powłokotwórczego.

Część Wdrożeniowa II

W części wdrożeniowej, Doktorantka przedstawiła opracowaną ofertę dla przedsiębiorcy dotyczącą otrzymywania termoutwardzalnej eteryfikowanej żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehdowej oraz estryfikowanej żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehdowej przeznaczonych do produkcji lakierów i klejów.

W ramach tej części opracowała proces otrzymywania eteryfikowanych (oferta I) lub estryfikowanych (oferta II) żywic rezolowych przeznaczonych do produkcji farb i lakierów wraz z procedurą uruchomienia instalacji do produkcji.

Doktorantka trafnie identyfikuje kluczowe problemy badawcze, które mają na celu szczegółowe rozwiązanie zagadnień związanych z opracowaniem metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji wraz z wdrożeniem innowacyjnych produktów zdalnych do produkcji lakierów i klejów, zwłaszcza dla przemysłu lakierniczego.

Warto podkreślić interdyscyplinarny charakter recenzowanej rozprawy, która w sposób spójny łączy wiedzę i doświadczenie z zakresu inżynierii chemicznej, nauk chemicznych, inżynierii materiałowej oraz praktyki przemysłowej. Badania nad wytwarzaniem bardziej ekologicznych materiałów oraz rozwój gospodarki o obiegu zamkniętym stanowią obecnie jedno z kluczowych wyzwań współczesnej nauki i przemysłu. Tematyka recenzowanej pracy, wpisująca się w wyżej wymieniony kontekst, jest ambitna i posiada wyraźne znamiona nowości naukowej.

Dysertacja autorstwa Pani mgr inż. Marty Depty pt. „Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.” przedstawiona do recenzji liczy 210 stron maszynopisu w języku polskim. Temat pracy został właściwie sformułowany i pozostaje w pełnej zgodności z jej treścią.

W ramach przeglądu literaturowego Doktorantka przedstawiła rys historyczny dotyczący stosowania zarówno naturalnych, jak i syntetycznych żywic, ich ogólne zastosowanie, metody syntezy oraz rodzaje żywic fenolowo-formaldehydowych. W dalszej części zaprezentowała ogólną charakterystykę surowców (fenolu i formaldehydu) oraz metody modyfikacji żywic fenolowo-formaldehydowych, obejmujące reakcje estryfikacji i eteryfikacji. Następnie omówiła charakterystykę żywic fenolowo-furfuralowych wraz z opisem surowców, metody produkcji i zastosowań żywic furanowych. W oparciu o dostępne dane Doktorantka przeprowadziła analizę światowego rynku żywic fenolowo-formaldehydowych, uwzględniając także rynek polski.

W Części Naukowej (I) Autorka powołuje się na 125 pozycji bibliograficznych, w tym na publikacje w renomowanych czasopismach o zasięgu krajowym jak i międzynarodowym (np. *Polymer Degradation and Stability*, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* czy *Carbohydrate Polymers*) oraz na 9 norm. W podsumowaniu można stwierdzić, że na podstawie specjalistycznej i aktualnej bibliografii z zakresu inżynierii chemicznej, chemii organicznej i inżynierii materiałowej Doktorantka dokonała opisu aktualnego stanu wiedzy w sposób poprawny i oceniam jej zawartość bardzo pozytywnie.

W kolejnej części rozprawy Pani mgr inż. Marta Depta określiła *Cel pracy i hipotezy badawcze* (rozdz. 2, str. 60-62) w części *Doświadczalnej* (rozdz. 3, str. 62-89) uwzględniła charakterystykę surowców oraz wykorzystywane metody analityczne kontroli procesu oraz badania powłok w tym: wysokosprawną chromatografię cieczową (HPLC), analizę zawartości wolnego formaldehydu, analizę substancji nielotnych, lepkość, spektrometrię mas z jonizacją ujemną metodą elektrorozpylania (ESI-MS), spektroskopię NMR jąder ^1H i ^{13}C , spektroskopię w podczerwieni (FTIR), skaningową kalorymetrię różnicową DSC, chromatografię żelową, oznaczanie zawartości wody metodą Karl'a Fischera, liczby kwasowej L_K , liczby zmydlenia L_Z , liczby estrowej L_E .

pomiar grubości powłoki, pomiar elastyczności, pomiar twardości metodą Persoza 12⁰, odporność na uderzenia, tłoczność powłoki, przyczepność (adhezja) powłoki do podłoża oraz zwilżalność. Zaprojektowała i wytworzyła żywice o-krezolowo-furfuralowe i o-krezolowo-furfuralowo-formaldehydowe, określiła ich właściwości fizykochemiczne. Następnie zaproponowała i przeprowadziła reakcje modyfikacji żywic w procesie eteryfikacji wybranymi alkoholami i w procesie estryfikacji wybranymi nienasyconymi kwasami tłuszczowymi. Przedstawiła także sposób przygotowania powłok na bazie otrzymanych żywic wraz z opisem procedury przeprowadzonych badań fizykomechanicznych.

W części *Omówienie wyników* (rozdz. 4, str. 95-159) pierwszym etapem zrealizowanych przez Doktorantkę badań, było otrzymanie z o-krezolu i furfuralu żywicy rezolowej zdolnej do modyfikacji. W oparciu o uzyskanie wyniki Autorka stwierdziła, że otrzymane żywice o-krezolowo-furfuralowe są niereaktywne. Dlatego też na kolejnym etapie prac badawczych zmodyfikowała swoje podejście, wprowadzając do żywicy o-krezolowo-furfuralowej grupy hydroksylowe, poprzez dodanie formaldehydu do układu reakcyjnego.

W wyniku dwuetapowej kondensacji o-krezolu z furfurałem i formaldehydem Kandydatka uzyskała żywicę typu rezolowego zdolną do modyfikacji w procesie eteryfikacji i estryfikacji. W dalszej części Autorka oceniła stopień modyfikacji żywicy o-krezolowo-furfuralowej w procesie eteryfikacji wybranymi alkoholami i estryfikacji wybranymi nienasyconymi kwasami tłuszczowymi oraz właściwości powłokotwórcze otrzymanych żywic modyfikowanych.

W dalszej części rozprawy doktorskiej Autorka przedstawiła: Podsumowanie i wnioski (str. 165-167) oraz wykorzystaną Literaturę (str. 168-175) i Normy (str. 176).

Otrzymane wyniki zostały przez Doktorantkę skrupulatnie i wnikliwie przeanalizowane oraz właściwie zinterpretowane, co pozwoliło na sformułowanie trafnych wniosków. Wykazała, że najwyższą jakość żywicy niemodyfikowanej osiągnięto przy stosunkach molowych o-krezolu do furfuralu i formaldehydu 1:0,65:0,65 w obecności KOH jako katalizatora reakcji kondensacji. W ten sposób otrzymała żywicę niemodyfikowaną o niskich zawartościach nieprzereagowanych surowców: o-krezolu 2,2 % wag., furfuralu 0,2 % wag. i formaldehydu < 0,1 % wag. Obecność grup hydroksymetylowych w żywicy potwierdziła metodami spektroskopowymi (ESI-MS, FTIR, NMR).

Tak przygotowana żywica została poddana modyfikacji w procesie eteryfikacji alkoholami i estryfikacji nienasyconymi kwasami tłuszczowymi. Eteryfikacje prowadzono z nadmiarem n-butanolu lub 2-etyloheksanolu w obecności katalizatorów – kwasów dikarboksylowych. W toku przeprowadzonych badań Kandydatka wykazała, że spośród badanych kwasów

dikarboksylowych, najlepsze efekty osiągnięto stosując kwas malonowy lub szczawiowy a w wyniku eteryfikacji otrzymano modyfikowane żywice o-krezolowo-furfurloво-formaldehydowe charakteryzujące się niskimi zawartościami wyjściowych substratów (o-krezol < 1,0 % wag., furfural < 0,1 % wag., formaldehyd < 0,1 % wag.).

Reakcja estryfikacji żywicy kwasami tłuszczowymi, kwasem oleinowym lub kwasem linolowym, zachodziła z wysoką skutecznością w obecności enzymatycznego katalizatora (Novozym 435), a otrzymane estryfikowane żywice o-krezolowo-furfurloво-formaldehydowe charakteryzowały się również niskimi zawartościami wyjściowych substratów (o-krezolu < 1,0 % wag., furfuralu < 0,1 % wag. i formaldehydu < 0,1 % wag.).

W toku prowadzonych badań Doktorantka wykazała, że zarówno eteryfikacja jak i estryfikacja żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehydowej powoduje korzystne zmiany ich właściwości, co może poszerzyć obszar zastosowań tych żywic (np. przemysł odlewniczy – List intencyjny firma Prec-Odlew Sp. z o.o.).

Otrzymane powłoki miały bardzo dobrą adhezję do metalowego podłoża, wykazały dobrą elastyczność i tłoczność, a jednocześnie były twarde i odporne na uderzenia w badanym zakresie.

Wytworzone w toku prac modyfikowane żywice rezolowe nie zawierały w swojej strukturze fenolu, a zawartość wolnego formaldehydu była na **poziomie < 0,1 % wag.**, co jest kluczowe wobec rozporządzenia CLP (*ang. Classification, Labelling and Packaging*) (Rozporządzenie (WE) nr 1272/2008), **stwierdzającym, że obecność formaldehydu w produkcie w stężeniu > 0,1% wag. skutkuje koniecznością zaklasyfikowania całego produktu jako rakotwórczego kategorii 1B (Carc. 1B).**

Należy również pamiętać, że istnieją specjalne regulacje sektorowe (np. dla produktów kosmetycznych czy niektórych wyrobów drewnopochodnych), które mogą wprowadzać dodatkowe ograniczenia lub zakazy stosowania formaldehydu, nawet w niższych stężeniach lub na podstawie limitów emisji.

Kolejna część rozprawy obejmuje *Część II – Wdrożeniową* (s. 177–203), opracowaną na podstawie wyników zaprezentowanych badań. Sekcja ta przedstawia propozycję wdrożenia do praktyki przemysłowej dwóch rozwiązań technologicznych: w ramach pierwszego przedmiotu oferty — technologii otrzymywania termoutwardzalnej, eteryfikowanej żywicy rezolowej, natomiast w ramach drugiego przedmiotu oferty — technologii otrzymywania termoutwardzalnej estryfikowanej żywicy rezolowej, przeznaczonych do produkcji lakierów i klejów.

Rozprawa zakończona jest opisem dorobku naukowego Doktorantki (str. 204–209) oraz Listem intencyjnym (str. 210).

Poniżej przedstawiam swoje komentarze, sugestie i uwagi, które nasunęły mi się podczas czytania pracy (niektóre z nich mają charakter dyskusyjny):

- 1) pomijanie znaków interpunkcyjnych (np. str. 57 ...*Literatura naukowa jak i ta patentowa*...),
- 2) brak spacji (np. str. 45 ..."[63,80,90,91].*Żyvice*"... lub str. 161 ...*Grubość(sucha powłoka)*...),
- 3) pojawiające się literówki (np. str. 51 ..."*pobyt na żywice*"...),
- 4) nie w pełni precyzyjne określenia (np. str. 46 ...*Są stosowane w przemyśle odlewniczym jako spoiwa do piasku, do odlewania form i rdzeni*..." lub str. 57 ..."*główne zastosowania to kleje do drewna, spoiwa do izolacji szklanych, masy formierskie, laminaty, spoiwa odlewnicze, powłoki*"...),
- 5) w rozdziale 3.1 „Charakterystyka surowców” brakuje informacji pochodzących z kart charakterystyki, zwłaszcza z sekcji dotyczącej identyfikacji zagrożeń. Uwzględnienie tych danych wzbogaciłoby opis materiałów i zwiększyło jego kompletność, szczególnie w kontekście porównania szkodliwości takich surowców jak: fenol, o-krezol, formaldehyd oraz furfural,
- 6) chociaż, z punktu widzenia ochrony zdrowia cena nie stanowi czynnika decydującego, proszę o przedstawienie relacji kosztowej pomiędzy produkcją dotychczas stosowanych żywic, a kosztami wytwarzania nowo opracowanych układów żywic,
- 7) czy mogła by Pani odnieść się do trwałości (okresu przydatności) wytworzonych kompozycji modyfikowanych żywic w kontekście ich zastosowań przemysłowych. Wyniki takich badań pozwoliłyby lepiej ocenić praktyczny potencjał opracowanych układów,
- 8) w kontekście listu intencyjnego firmy Prec-Odlew Sp. z o.o. (jeden z głównych dostawców materiałów dla przemysłu odlewniczego na rynku krajowym), w którym firma wyraziła zainteresowanie nowymi kompozycjami żywic i ich potencjalnym wykorzystaniem w przemyśle odlewniczym. Proszę o komentarz dotyczący oceny szkodliwości mas formierskich wiązanych proponowanymi nowymi kompozycjami żywic, podczas wykonywania odlewów w formach wiązanych tymi żywicami (zwłaszcza w kontekście emisji szkodliwych związków generowanych w trakcie zalewania form ciekłym stopem odlewniczym, temperatura około 1380 – 1450 °C).

Proszę uprzejmie, aby Doktorantka podczas publicznej obrony udzieliła odpowiedzi na pytania 6 i 8. Powyższe uwagi i sugestie, **nie wpływają na wysoką wartość merytoryczną pracy.**

Wnioski końcowe

Podsumowując, recenzowana rozprawa stanowi spójne opracowanie naukowe, obejmujące szeroki i wartościowy materiał doświadczalny w zakresie nowoczesnej syntezy żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesach eteryfikacji i estryfikacji zawierający szereg elementów nowości naukowej. **Główny cel rozprawy został w pełni zrealizowany** dzięki skrupulatnie zaplanowanym i trafnie dobranym działaniom badawczym. Ich wykonanie na odpowiednich etapach pracy wymagało od Doktorantki pracowitości i sumienności, a także rozległej wiedzy i doświadczenia w prowadzeniu zaawansowanych syntez oraz wysokich umiejętności badawczych. Podczas realizacji pracy Pani mgr inż. Marta Depta wykazała się bardzo dobrą znajomością różnorodnych technik badawczych niezbędnych do kontroli procesu, jak i charakterystyki otrzymanych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz powłok. Uzyskane rezultaty stanowią wartościowy i oryginalny wkład w **rozwój dyscypliny inżynieria chemiczna wykazując jednocześnie znaczący potencjał wdrożeniowy.**

Reasumując jednoznacznie stwierdzam, że dysertacja doktorska autorstwa Pani **mgr inż. Marty Depty pt. „Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.”** spełnia warunki określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce. Zatem wnoszę do Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna o dopuszczenie Pani mgr inż. Marty Depty do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Ponadto stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr inż. Marty Depty zasługuje na wyróżnienie.

Recenzowana rozprawa zawiera oryginalny i bogaty materiał doświadczalny o dużej wartości naukowej i potencjale wdrożeniowym. Dorobek naukowy Doktorantki jest ponadprzeciętny, szczególnie z zakresie działalności patentowej obejmujący współautorstwo **10 przyznanych patentów** oraz **1 zgłoszenia patentowego**. Ponadto jest współautorką lub autorką **8 publikacji naukowych** w tym opublikowanych w czasopiśmie krajowych jak i zagranicznych. Pani mgr inż. Marta Depta posiada w swoim dorobku udział w konferencjach krajowych (z wygłoszeniem referatu) a także odbyty zagraniczny staż naukowy w Uniwersytecie w Ostrawie. Godny podkreślenia jest również udział Pani mgr inż. Marty Depty w realizacji **3 projektów badawczych** finansowanych przez UE i NCBiR oraz udział w **2 wdrożeniach przemysłowych**: technologii produkcji żywicy fenolowej w firmie Lerg S.A. oraz technologii wytwarzania MCPA w Zakładach Chemicznych „Organika-Sarzyna” S.A. w Nowej Sarzynie.

Podpisano odręcznie przez autora

