

Dr hab. Andrzej Komosa, prof. UMCS
Zakład Radiochemii i Chemii Koloidów,
Wydział Chemii UMCS

Recenzja rozprawy doktorskiej
mgr Agaty Oszczak-Nowińskiej
pt. „Polisacharydy jako sorbenty w procesach zateżania radionuklidów z
rozcieńczonych roztworów wodnych”

Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska została wykonana w Instytucie Chemii i Techniki Jądrowej w Warszawie, a promotorem pracy była pani dr hab. Halina Polkowska-Motrenko, prof. IChTJ, promotorem pomocniczym zaś był dr Leon Fuks.

Praca powstała w ramach szeroko zakrojonych badań nad technologiami wspomagającymi rozwój bezpiecznej energetyki jądrowej i obejmuje pewien zakres zagadnień dotyczący postępowania z odpadami promieniotwórczymi i ich utylizacją.

Problem odpadów promieniotwórczych towarzyszy energetyce jądrowej od samego początku i do tej pory nie został rozwiązany w sposób odpowiedni. Wciąż poszukuje się metod usuwania odpadów i sposobów ich gromadzenia, bądź przeróbki tak, aby nie stanowiły zagrożenia dla przyszłych pokoleń.

W Polsce problem ten pojawił się z chwilą podjęcia decyzji o rozpoczęciu prac nad zbudowaniem i uruchomieniem pierwszej elektrowni jądrowej na terenie naszego kraju. Wprawdzie termin rozpoczęcia realizacji tej inwestycji jest wciąż przesuwany na kolejne lata, ale niezbędne jest wcześniejsze przeprowadzenie prac badawczych (między innymi w zakresie postępowania z odpadami promieniotwórczym), aby przygotować na czas odpowiednie procedury.

Aktualne spojrzenie na ochronę środowiska wskazuje na potrzebę maksymalnego ograniczenia zanieczyszczeń ze wszystkich źródeł, a wprowadzane odpady powinny być jak najmniej uciążliwe dla środowiska i biodegradowalne. Stąd koncepcja *zielonej chemii*, która legła u podstaw badań zrealizowanych w ramach przedstawionej do oceny pracy.

Przedstawiona rozprawa doktorska wpisuje się ten zakres badań i dotyczy modyfikowanych naturalnych substancji, które mogą być wykorzystane jako sorbenty do zateżania radionuklidów występujących w odpadach promieniotwórczych. Doktorantka wybrała do badań naturalne polisacharydy, jakimi są alginiany oraz zastosowała modelowe rozcieńczone wodne roztwory czterech wybranych radionuklidów, które jako typowe radionuklidy mogą występować w odpadach promieniotwórczych.

Materiał wybrany w charakterze sorbentu, jakim były alginiany, jest znany od dawna, a ze względu na ciekawe właściwości (np. tworzenia w pewnych warunkach żelu) oraz dużą zdolność do wiązania metali ciężkich jest wykorzystywany w medycynie oraz w badaniach *in vivo* do transportu leków, radiofarmaceutyków, czy usuwania z organizmu metali ciężkich.

Doktorantka wykazała możliwość użycia tego materiału do sorbowania radionuklidów z rozcieńczonych ich roztworów i w ten sposób do dezaktywacji średnio i nisko aktywnych odpadów promieniotwórczych. Po procesie sorpcji materiał organiczny może zostać stosunkowo łatwo usunięty, co zdecydowanie zmniejszy masę odpadów radioaktywnych, które będą wymagały dalszej przeróbki lub składowania.

Praca jest skonstruowana przejrzysto. Po krótkim wstępie, definiującym problem badawczy, Autorka jasno przedstawia cele swoich badań oraz ich zakres. Celami tymi była synteza trzech rodzajów sferycznych sorbentów alginianowych (żelowanych przy pomocy kationów wapnia, strontu i baru), a następnie przebadanie ich właściwości sorpcyjnych w stosunku do czterech kationów radioizotopów. Autorka pracy wykorzystowała wiele różnych metod analitycznych, aby wszechstronnie scharakteryzować właściwości sorpcyjne, skład powierzchni oraz trwałość i strukturę materiału uzyskanego po sorpcji. W tym celu zastosowała metody radiometryczne, skaningową mikroskopię elektronową, spektroskopię rentgenowską z dyspersją energii i wzbudzeniem wiązką elektronową, analizę termogravimetryczną połączoną ze spektrometrią mas oraz spektroskopię w podczerwieni. W tym zestawie metod zabrakło jedynie metody pozwalającej na określenie ładunku powierzchniowego, np. miareczkowania potencjometrycznego, czy pomiaru potencjału dzeta. Metody te pozwoliłyby dokładniej scharakteryzować właściwości powierzchniowe zsyntetyzowanych sorbentów, a tym samym przyczynić się do głębszego poznania skomplikowanego mechanizmu wiązania radionuklidów.

Część literaturowa pracy nie jest zbyt rozbudowana, co bardziej stanowi zaletę pracy niż jej wadę. W części tej Autorka zwięźle przedstawia zagadnienia ściśle związane z prowadzonymi badaniami, w więc opisuje metody unieszkodliwiania odpadów promieniotwórczych, a także metody wykorzystania do tego celu biosorbentów. W kolejnych rozdziałach omawia właściwości alginianów oraz mechanizm wiązania metali przez sorbenty naturalne, a ostatni rozdział poświęcony jest charakterystyce użytych w badaniach radionuklidów. Zagadnienia te mają bardzo obszerną literaturę, więc Autorka stanęła przed trudnym zadaniem wybrania i zacytowania odpowiednich pozycji literaturowych. Według mojej opinii wywiązała się z tego zadania wystarczająco dobrze, wykorzystując w dużym zakresie najnowszą literaturę dotyczącą omawianych zagadnień. Statystycznie biorąc jedna czwarta pozycji literaturowych przytoczonych przez Autorkę w spisie literatury, pochodzi z okresu ostatnich 10 lat, a większość pozycji literaturowych pochodzi z ostatnich 20 lat.

Część doświadczalna, stanowiąca główną część przedstawionej rozprawy, zawiera na początku opis stosowanych metod pomiarowych, następnie szczegółowy opis metody otrzymywania sferycznych sorbentów alginianowych oraz metody obliczania parametrów fizykochemicznych dotyczących sorpcji radionuklidów. W tym miejscu chciałbym zwrócić uwagę na problem oceny wiarygodności uzyskanych wyników pomiarowych. Zagadnienie to jest często niedoceniane, nawet w pracach ściśle analitycznych. Autorka pracy zdaje sobie doskonale sprawę z tego ważnego problemu, przedstawiając sposób oszacowania niepewności pomiarowej poprzez ocenę całkowitego budżetu niepewności mierzonych wartości, a

następnie wykorzystując przyjętą metodę do oceny niepewności uzyskanych wyników pomiarowych, przedstawionych w odpowiednich tabelach.

W kolejnym rozdziale (Wyniki i dyskusja) Autorka przedstawia i omawia uzyskane przez siebie wyniki. Zostały one pogrupowane względem kolejnych zsyntetyzowanych sorbentów alginianowych, które przebadano w analogiczny sposób. We wszystkich przypadkach obserwowano podobne zależności, a zmiany parametrów następowały zgodnie z przewidzianymi na podstawie zmian właściwości kationów żelujących (tj. tych, zachodzącymi w grupie berylowców wraz ze wzrostem masy atomowej) oraz zmian w rozmiarach i ładunku jonów adsorbentu.

W pierwszej kolejności określono parametry adsorpcyjne, takie jak procent sorpcji, czyli ilość zasorbowaną w stosunku do początkowej ilości obecnej w roztworze (wyrażoną w postaci aktywności właściwych, co odpowiada wartościom stężeń), które Autorka pracy nazywa współczynnikiem DF (*decontamination factor*) oraz izotermę sorpcji, wyrażoną jako ilość zasorbowaną w stosunku do równowagowego stężenia adsorbentu w roztworze (wyrażoną również poprzez aktywność właściwą), co zostało określone przez Autorkę jako współczynnik podziału K_d . Badania te i odpowiadające im omówienie wyników przedstawione w podsumowaniu zostały zrealizowane prawidłowo, pomijając sprawy nomenklaturowe, które są kwestią umowną. Autorka swoje wyniki adsorpcyjne poddała interpretacji poprzez dopasowanie do trzech izoterm adsorpcji. Lepsze dopasowanie do izotermi Freundlicha świadczy o heterogeniczności powierzchni, a parametry modelu Dubinina-Raduszkiewicza pozwoliły Autorce na stwierdzenie, że adsorpcja ma charakter fizyczny. Mam pewne zastrzeżenia odnośnie tej prostej interpretacji.

Autorka w części literaturowej (str. 27 i 28) pisze, opierając się na danych literaturowych, że proces sorpcji kationów na materiałach o takiej skomplikowanej budowie, jaką posiadają biosorbenty może zachodzić poprzez chemisorpcję, czyli kompleksowanie i wymianę jonową, a także poprzez adsorpcję fizyczną, czy strącanie powierzchniowe. Wynikająca z dopasowania modelu Dubinina-Raduszkiewicza wartość energii niekoniecznie wskazuje na proces sorpcji fizycznej, ale może być wypadkową energii związanych z chemisorpcją kationu z roztworu i desorpcją kationu wchodzącego w skład sorbentu. Pewne dodatkowe informacje odnośnie mechanizmu sorpcji badanych kationów na powierzchni alginianów można by uzyskać badając ładunek powierzchniowy, o czym wspomniałem wcześniej. Wiadomo, że w zakresie pH 3-7 alginiany wykazują ujemny ładunek powierzchniowy, co może ułatwiać chemisorpcję badanych kationów. Dodatkowym argumentem na rzecz stosunkowo trwałego wiązania kationów na powierzchni sorbentów jest dość słaba desorpcja, stwierdzona doświadczalnie przez Doktorantkę, wynosząca średnio kilka procent w przypadku wszystkich trzech rodzajów sorbentów. Większe wartości, rzędu 25-30% zaobserwowano tylko w kilku przypadkach (dotyczących sorpcji jonów strontowych). W przypadku sorpcji fizycznej każdy z użytych do desorpcji elektrolitów powinien usuwać zasorbowane na powierzchni jony w dużym procencie.

Kolejne badania wykonane dla poszczególnych sorbentów dotyczyły ich struktury powierzchniowej i składu pierwiastkowego powierzchni. Wykorzystano do tego celu skaningową mikroskopię elektronową oraz mikroskopię z sondą elektronową do badania fluorescencji rentgenowskiej. Autorka wykazała, że wszystkie trzy sorbenty nie mają zbyt rozbudowanej powierzchni, a skład pierwiastkowy jest zgodny z oczekiwaniem, czyli na

powierzchni są obecne odpowiednie pierwiastki z grupy berylowców (Ca, Sr i Ba). Ważnym parametrem charakteryzującym sorbenty jest wielkość jego powierzchni, związana z dostępnością miejsc sorpcyjnych. Trudno jest zmierzyć wielkość powierzchni właściwej tak niestabilnego materiału, jaki był użyty przez Autorkę, standardowymi metodami (np. przez sorpcję i desorpcję azotu), ale dysponując zdjęciami mikroskopowymi można by się było pokusić o wyliczenie powierzchni geometrycznej, dostępnej do sorpcji w warunkach przeprowadzanego eksperymentu. Zabrakło też porównania struktury i składu powierzchni po procesie sorpcji. Być może jakieś zmiany można by było zaobserwować. Trzeba jednak brać pod uwagę, że próbki były analizowane mikroskopowo w zupełnie odmiennych warunkach fizykochemicznych niż prowadzone eksperymenty.

W przypadku analizy składu pierwiastkowego powierzchni sorbentu chciałbym zwrócić uwagę, że analiza wykonana metodą spektroskopii rentgenowskiej może być wiarygodna jedynie przy zastosowaniu odpowiednich substancji wzorcowych, o co może być trudno w przypadku analizowanych sorbentów. Porównując powierzchniowe zawartości wapnia, strontu i baru w otrzymanych alginianach można zaobserwować bardzo duże rozbieżności. Na przykład, przeliczając skład procentowy na wielkości molowe można stwierdzić, że jonów strontu jest 7 razy więcej niż jonów baru, a jonów wapnia 24 razy więcej niż jonów baru na powierzchni sorbentów. Rozbieżności te wynikają w mojej ocenie z dokonanej przez wykonującego analizę tzw. normalizacji wyników pomiaru, którą przeprowadzono z powodu braku odniesienia do odpowiedniego wzorca. Tak więc, Doktorantka słusznie oceniła, że wyniki te pozwalają jedynie na określenie całkowitości przeprowadzenia alginianu sodowego w odpowiednie alginiany berylowców.

Interesujące informacje uzyskała Autorka stosując analizę termogravimetryczną połączoną z badaniem produktów rozkładu metodą spektrometrii mas. Jest to metoda pozwalająca na bezpośrednie określenie rodzaju produktu i np. potwierdzenie czystości danego materiału.

Również zastosowanie spektroskopii w podczerwieni (FTIR) oraz szczegółowa interpretacja położenia pasm absorpcyjnych pozwoliło Doktorantce na uzyskanie ważnych informacji dotyczących wiązania badanych jonów z sorbentami alginianowymi. Analiza wyników spektroskopowych została wykonana bardzo szczegółowo i świadczy o wysokiej umiejętności posługiwania się przez Doktorantkę tą techniką analityczną.

Bardzo istotnym i nowatorskim podejściem do adsorpcyjnego usuwania jonów z roztworów jest sporządzenie sorbentu o właściwościach magnetycznych, co pozwala na łatwe rozdzielenie faz po procesie sorpcji. Doktorantka przeprowadziła takie badania z użyciem alginianu wapniowo-żelazowego, stosując analogiczne procedury badawcze, jak w przypadku pozostałych rodzajów sorbentów. Badania te są bardzo interesujące i obiecujące, szkoda, że Autorka nie rozwinęła ich w większym stopniu. Rozumiem jednak potrzebę ograniczenia zakresu badań do tych, które odpowiadają założonemu celowi pracy.

O potrzebie bliższego zbadania sorbentu wapniowo-żelazowego świadczy choćby odmienne zachowanie sorpcyjne w stosunku do badanych kationów w porównaniu z czystym sorbentem wapniowym, co wymaga wyjaśnienia. Na przykład, jak wynika z rysunków na stronie 128, o ile wielkość sorpcji (czyli współczynnik DF) kationu amerykańskiego na sorbencie wapniowo-żelazowym jest porównywalna z sorpcją na czystym sorbencie wapniowym, to już sorpcja europu jest niższa i wynosi 74% (na czystym sorbencie 90%), a

strontu zdecydowanie niższa i wynosi 32% (a na czystym sorbencie wapniowym 86%). Trudno wyjaśnić ten fakt blokowaniem miejsc aktywnych, bowiem pomiary metodą spektroskopii rentgenowskiej wykazały bardzo niewielką ilość żelaza na powierzchni, a brak zdecydowanej zależności od pH wskazuje, że również ładunek powierzchniowy nie ma tu decydującego znaczenia. Sprawa ta wymaga dalszych badań.

Omawiając badania sorpcyjne chciałbym zwrócić uwagę na zachowanie się jonów cezowych. Wyniki prezentowane przez Doktorantkę wskazują na bardzo niewielką sorpcję cezu na wszystkich badanych sorbentach, sięgającą ledwie 10%. Autorka w pewnym miejscu pisze nawet, że jest brak sorpcji cezu, chociaż z przedstawionych rysunków wynika jednak, że wynosi ona do kilku procent. Tak mała wielkość sorpcji jest z pewnością wynikiem konkurencji z jonami elektrolotu podstawowego, którego stężenie w roztworze było kilka rzędów wielkości większe.

Kończącą część pracy stanowi stosunkowo obszerne podsumowanie wszystkich uzyskanych wyników wraz z końcowymi wnioskami dotyczącymi kolejnych zagadnień (rozdział zatytułowany „Omówienie wyników”) oraz krótkie streszczenie (rozdział „Podsumowanie”). Zaprezentowane podsumowanie w sposób klarowny przedstawia wyniki i osiągnięcia pracy potwierdzając właściwą realizację celów pracy, przedstawionych na początku rozprawy.

Autorka pracy nie ustrzegła się przed szeregiem błędów literowych, interpunkcyjnych i stylistycznych, ale jest to sprawa normalna i często wynika ze „złośliwości” stosowanych edytorów tekstu. Błędy te nie wpływają na zrozumienie tekstu, ani na zawartość merytoryczną pracy.

W pracy znalazłem też nieco oczywistych pomyłek, czy niewłaściwych sformułowań, które uszły uwadze Autorki. Na przykład: pierwiastki nazywane przez Autorkę „metalami ziem alkalicznych” to dziś „berylowce” (np. na stronie 11); promienie jonowe, czy długości fali wyrażamy nie w angstromach, ale w nanometrach (tabela na str. 28); w tabeli 1.6 i 1.7 podane są energie rozpadu, a chodzi o energie emitowanego promieniowania, nie jest też jasne, w jakich jednostkach są one wyrażone (czy keV, czy MeV); w tabeli 1.8 podano ^{86}Sr jako izotop promieniotwórczy, a jest to izotop trwały; na str. 38 jest błędne przeliczenie liczb falowych (cm^{-1}) na długość fali (μm); na str. 69, 95 i 115 podano, że jednym z roztworów desorbujących był 0,01M HCl, a na odpowiednich rysunkach podano, że był to NaCl; na str. 80 podano „szybkość dawkowania” a chodzi raczej o „moc dawki”.

Powyższe błędy nie są na tyle istotne, żeby trzeba było je brać pod uwagę przy ocenie merytorycznej pracy. Generalnie uważam pracę za bardzo interesującą, a uzyskane wyniki mogą znaleźć w przyszłości zastosowanie do dekontaminacji rozcieńczonych roztworów radionuklidów. Dlatego też będę wnioskował o wyróżnienie rozprawy.

Podsumowując, stwierdzam, że przedstawiona rozprawa doktorska pani mgr Agaty Oszczak-Nowińskiej spełnia wymogi stawiane pracom doktorskim, określone w Ustawie z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. Nr 65 poz. 595) z późniejszymi zmianami w brzmieniu z dnia 15 września 2017 r. (Dz. U. 2017 r. poz. 1789.), zgodnie z Art. 175. 1. Ustawy z dnia 3 lipca 2018 r. Przepisy wprowadzające ustawę – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. 2018 z dnia 30 sierpnia 2018, poz. 1669), to jest stanowi oryginalne rozwiązanie problemu

naukowego oraz wykazuje ogólną wiedzę teoretyczną doktorantki w dyscyplinie *nauki chemiczne*, a także wskazuje na umiejętność samodzielnego prowadzenia przez Doktorantkę pracy naukowej.

W związku z powyższym wnoszę o dopuszczenie doktorantki, pani mgr Agaty Oszczak-Nowińskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Dr Kowca', is centered on the page.

Lublin, 15.05.2019

Dr hab. Andrzej Komosa, prof. UMCS
Zakład Radiochemii i Chemii Koloidów,
Wydział Chemii UMCS

WNIOSEK

do Rady Naukowej Instytutu Chemii i Techniki Jądrowej w Warszawie

Niniejszym wnoszę o wyróżnienie rozprawy doktorskiej pani mgr Agaty Oszczak-Nowińskiej pt. „Polisacharydy jako sorbenty w procesach zateżnienia radionuklidów z rozcieńczonych roztworów wodnych”.

Mój wniosek wynika z wysokiej oceny merytorycznej pracy, którą przedstawiłem w recenzji. Zaprezentowane przez Doktorantkę badania i ich wyniki mogą mieć duże znaczenie dla rozwoju tzw. „czystych”, czy też „zielonych” technologii dotyczących usuwania odpadów promieniotwórczych. Problem odpadów promieniotwórczych pojawi się z pewnością także w Polsce z chwilą uruchomienia elektrowni jądrowej, której budowa jest planowana od lat. Zagadnienie przeróbki i składowania odpadów promieniotwórczych jest wciąż problemem otwartym stanowiąc największe wyzwanie związane z działalnością elektrowni jądrowych. Każda nowa metoda pozwalająca choćby częściowo rozwiązać ten problem jest bardzo cenna. Takie metody zaproponowała Doktorantka w swojej rozprawie.

Za nowatorskie uważam zwłaszcza badania nad sorbentami o właściwościach magnetycznych, których wykorzystanie na szerszą skalę może przyczynić się do przyspieszenia i ułatwienia separacji sorbentu po procesie sorpcji.

Podsumowując, uważam, że rozprawa doktorska pani mgr Agaty Oszczak-Nowińskiej zasługuje na wyróżnienie.

