

Recenzja

pracy doktorskiej mgr Agaty Oszczak-Nowińskiej nt. „Polisacharydy jako sorbenty w procesach zatężania radionuklidów z rozcieńczonych roztworów wodnych”

Pomimo obserwowanej istotnej poprawy bezpieczeństwa eksploatacji elektrowni jądrowych, nadal otwarty pozostaje problem zagospodarowania odpadów radioaktywnych. Z ich przechowywaniem związany jest system tzw. barier ochronnych. Pierwszą z nich jest nadanie odpadom postaci uniemożliwiającej ich rozpuszczanie w wodzie i migrację do ekosfery. Można to osiągnąć z użyciem różnych metod np. przez zeszkliwanie (witryfikację), zalewanie ciekłych odpadów żywicami lub związanie metali promieniotwórczych przez związki silnie kompleksujące. Awarie w elektrowniach jądrowych (w Czarnobylu w 1986 r. oraz w Fukushima w 2011 r.) stały się silnym impulsem dla poszukiwania tanich i skutecznych metod usuwania radionuklidów z roztworów wodnych. Jedną z nich może być biosorpcja - zagęszczanie metali na powierzchni materiałów pochodzenia biologicznego. Dodatkową jej zaletą jest możliwość regeneracji biomasy (desorpcji radionuklidów). Przebadano dotychczas wiele biosorbentów różnego pochodzenia, zarówno naturalnych jak i organicznych odpadów przemysłowych. Zastosowanie mikroorganizmów, zwłaszcza alg jako biosorbentów metali ciężkich wydaje się szczególnie obiecujące ze względu na ich pochodzenie oraz niskie koszty ich pozyskiwania. Efektywność usuwania przez nie metali ciężkich z roztworów jest porównywalna do osiąganą klasycznymi metodami fizycznymi. Autorka opiniowanej pracy postawiła sobie ambitne zadanie przeprowadzić kompleksowe badania nad adsorpcją czterech wybranych radionuklidów z rozcieńczonych roztworów wodnych na alginianach trzech metali ziem alkalicznych. Wymagało to zaplanowania i zrealizowania obszernego programu badawczego obejmującego wiele adsorbentów i adsorbatów oraz zastosowania wielu nowoczesnych metod badawczych.

Celem opiniowanej pracy było zbadanie podstawowych właściwości fizykochemicznych, określenie zdolności sorpcyjnych alginianów trzech metali ziem alkalicznych (wapnia, strontu oraz baru) oraz możliwości ich zastosowania/użycia do usuwania wybranych radionuklidów Am-241, Eu-152, Sr-85 i Cs-137 z rozcieńczonych roztworów wodnych. Zakres zaplanowanych do przeprowadzenia w pracy badań obejmował:

- przygotowanie alginianowych sorbentów sferycznych żelowanych wybranymi metalami ziem alkalicznych oraz określenie ich właściwości fizykochemicznych,
- zbadanie procesu sorpcji metali promieniotwórczych z roztworów wodnych na tych sorbentach z uwzględnieniem warunków,
- opis kinetyki oraz parametrów równowag adsorpcyjnych procesu sorpcji z roztworów wieloskładnikowych, dokonanie wyboru modeli opisujących izotermy adsorpcji,
- ocena możliwości regeneracji zużytych sorbentów i możliwości ich ponownego użycia,
- określenie mechanizmów oddziaływań adsorbent-adsorbat,
- zaproponowanie i zweryfikowanie nowej metody usuwania radionuklidów z zastosowaniem zsyntezowanego sorbentu o właściwościach magnetycznych.

Opiniowana praca obejmuje 167 stron. Liczącą 21 stron *Część literaturową* mgr Agata Oszczak-Nowińska podzieliła na sześć rozdziałów. Pierwsze dwa rozdziały poświęcone są odpadom promieniotwórczym i metodom ich unieszkodliwiania. Dalsze rozdziały są już blisko tematycznie związane z tytułem rozprawy. Omówione w nich zagadnienia to: metody biosorpcji i bioakumulacji, charakterystyka alginianów, ich budowa i skład, mechanizm wiązania metali ciężkich przez sorbenty pozyskane z materiału biologicznego oraz ogólna charakterystyka stosowanych w pracy izotopów ameryku-241, europu-152, strontu-85 i cezu-137. Ogólnie biorąc, omawiane w Części literaturowej zagadnienia, ich wybór i kolejność tworzą zwartą logiczną całość dobrze podbudowującą sformułowane cele pracy, a także przeprowadzone w pracy badania oraz interpretację i dyskusję uzyskanych wyników. Dalej następuje *Część doświadczalna* złożona z trzech rozdziałów: stosowane odczynniki i aparatura, metody pomiarowe oraz metodyka prowadzonych doświadczeń. Dalsza najobszerniejsza (74 str.), wyodrębniona część pracy to *Wyniki i dyskusja*. Jest ona podzielona na trzy rozdziały poświęcone kolejno równowagom adsorpcyjnym w układach z alginianem (1) wapnia, (2) strontu i (3) baru. Układ każdego z tych rozdziałów jest podobny. Pierwsze cztery podrozdziały dotyczą samego procesu sorpcji: zależność procesu sorpcji od czasu kontaktu faz, izotermy sorpcji, wpływ kwasowości oczyszczanego roztworu na zdolność sorpcyjną

odpowiedniego alginianu, desorpcja badanych radionuklidów ze złoża alginianu. Dalsze kolejne podrozdziały dotyczyły badania właściwości poszczególnych alginianów: analiza mikroskopowa SEM (także EDS), analiza termiczna (TGA, DTG, DSC, MS), spektroskopia oscylacyjna sorbentu/alginianu. W przypadku alginianu wapnia badany był jeszcze jego rozkład pod wpływem promieniowania gamma. Następną część pracy poświęcona jest metodzie usuwania radionuklidów z roztworów wodnych za pomocą magnetycznego alginianu wapnia.

Dalej następują części zamykające rozprawę: dość obszerne *Omówienie wyników*, krótkie *Podsumowanie*.

W Omówieniu wyników dokonano ich porównawczego zestawienia dla sorbentów alginianowych żelowanych trzema metalami ziem alkalicznych (Ca, Sr, Ba). Przedyskutowano obserwowane zależności. Przeanalizowano rolę fizykochemicznych właściwości sorbentów alginianowych oraz wpływ warunków procesu na sorpcję oraz desorpcję radionuklidów. Równowagi sorpcyjne opisano z użyciem trzech modeli izoterm (Freundlicha, Langmuira i Dubinina-Raduszkiewicza). Zinterpretowano mechanizm wiązania radionuklidów (Am(III), Eu(II), Sr(II), Cs(I)) z powierzchnią sorbentów alginianowych.

Wszystkie zaobserwowane prawidłowości zostały następnie syntetycznie zestawione w Podsumowaniu. Istotnym wnioskiem jest stwierdzenie, że niezależnie od rodzaju metalu żelującego alginiany, stałe równowagi procesu sorpcji radionuklidów zależą od ich wartościowości. Ważnym wnioskiem o znaczeniu praktycznym jest wskazanie, że sorbenty alginianowe mogą znaleźć zastosowanie w oczyszczaniu roztworów zawierających ciekłe odpady promieniotwórcze i stać się podstawą niskokosztowych technologii ich zagospodarowania.

Dalej następuje *Literatura* (95 pozycji, plus 3 akty prawne oraz 4 strony internetowe i jedna pozycja innego rodzaju). Około 1/3 cytowanych w pracy pozycji literaturowych pochodzi z ostatnich dziesięciu lat.

Ostatnią część opiniowanej pracy stanowią zestawienia: wykaz prac opublikowanych Autorki (8 pozycji), wykaz udziału w monografiach (5 pozycji), 7 raportów i opracowań wewnętrznych IChTJ oraz patent.

Lektura pracy nasuwa kilka uwag. Na osiach rysunków 4.16, 5.12, 6.12 i 7.6 brakuje opisu skali dla krzywej DTG. Jest tylko opis skali krzywej TG (Utrata masy [%]). Dla krzywej DTG spotyka się w publikacjach jednostkę [%/°C] lub czasem [%/min].

Rysunki 7.1, 7.2 i 7.3 są słabo czytelne, opisy ich skali wykonane są zbyt drobną czcionką.

W numeracji rysunków i tabel jest pewna niekonsekwencja. W Części literaturowej (III) są one numerowane 1. i kolejny numer, natomiast w Części doświadczalnej (IV) – 3. i kolejny numer. W dalszej części pracy Wyniki i dyskusja (V) numeracja zaczyna się konsekwentnie od 4., 5. i 6. odpowiednio dla alginianu wapnia, strontu i baru. Dalsze części pracy (VI i VII) mają też właściwą numerację rysunków i tabel. Rodzi to pytanie dlaczego nigdzie w tekście pracy nie ma numerów rysunków i tabel zaczynających się od 2. ?

Kolejna sprawa to jednostki w równaniu izotermy Freundlicha (4.1): jeśli C_b [mol/g], a C_{eq} [mol/dm³] to jednostka stałej K_F powinna być [(mol/g)(dm³/mol)^{1/n}]. Tymczasem w tabeli 4.3 jest [dm³/mg], a dla tych samych danych z tabeli 4.3 przytoczonych na str. 60 jest [dm³/mol]. To samo powtarza się w tabeli 5.2 i na str. 91, następnie w tabeli 6.2 i na str. 110, dalej w tabeli 8.1.

Na str.10 jest napisane: „...sorbentów pochodzenia naturalnego: alginianu wapnia, strontu i baru. Wszystkie trzy metale występują w II grupie układu okresowego pierwiastków, ...”. Natomiast na str. 11: „Metale te tworzą szereg kationów leżących w jednym okresie układu Mendelejewa.” Na str. 137 ponownie występuje sformułowanie ze str. 10: „Wszystkie trzy przebadane metale żelujące występują w II grupie układu okresowego pierwiastków, ...”.

W Literaturze zamieszczona jest pozycja 60. Ościk J., Adsorpcja, PWN, Warszawa 1979, tymczasem cztery lata później, w 1983 r. ukazało się wydanie trzecie tej książki (rozszerzone i uaktualnione).

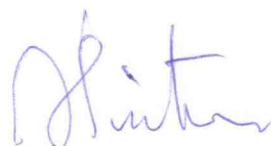
Zestawione w Literaturze cytowane pozycje zapisywane są w jednolity sposób tzn. po tytule czasopisma następuje rok, tom i str. W przypadku kilku pozycji (39, 45, 61, 91) jest jednak inaczej.

W tekście opiniowanej pracy występuje też pewna liczba usterek literowych. Powyższe uwagi nie wpływają na pozytywną ocenę całości rozprawy.

Podsumowując, uważam, że przedstawiona do recenzji praca spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim 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). Autorka jasno określiła zagadnienia naukowe, które stanowiły cel pracy, a otrzymane w niej wyniki badań i ich interpretacja znacząco poszerzają dotychczasowy stan wiedzy w dziedzinie adsorpcji radionuklidów z

rozcieńczonych roztworów wodnych z zastosowaniem biosorbentów. Na podkreślenie zasługuje staranne wykonanie dużej liczby (75) rysunków (wykresów, schematów).

Zwracam się więc do Rady Naukowej Instytutu Chemii i Techniki Jądrowej z wnioskiem o przyjęcie pracy oraz dopuszczenie mgr Agaty Oszczak-Nowińskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Prof. dr hab. inż. Andrzej Świętkowski

Prof. dr hab. inż. Andrzej Świątkowski
Wydział Nowych Technologii i Chemii
Wojskowa Akademia Techniczna
w Warszawie

Warszawa, 18.05.2019 r.

Uzasadnienie wniosku o wyróżnienie
pracy doktorskiej mgr Agaty Oszczak-Nowińskiej pt.: „*Polisacharydy jako sorbenty w procesach zateżania radionuklidów z rozcieńczonych roztworów wodnych*”

Uważam, że ze względu na istotne elementy nowości naukowej, pomyślnie zrealizowany bardzo obszerny program badawczy, przejrzysty sposób opracowania dużej liczby uzyskanych wyników oraz duże ich znaczenie praktyczne praca zasługuje na wyróżnienie. Na podkreślenie zasługuje też bogaty dorobek publikacyjny Autorki, szczególnie osiem artykułów ściśle powiązanych tematycznie z ocenianą rozprawą (o łącznym IF przekraczającym 7). W dwóch z nich mgr Agata Oszczak-Nowińska występuje na pierwszym miejscu wśród współautorów. Do istotnych osiągnięć należy także zaliczyć współautorstwo w pięciu monografiach i materiałach konferencyjnych oraz siedmiu raportów i opracowań wewnętrznych IChTJ. Należy też wspomnieć o współautorstwie patentu. Jest to więc duży pod względem ilościowym i wartościowy pod względem merytorycznym dorobek.

Prof. dr hab. inż. Andrzej Świątkowski