

Posudek oponenta doktorské disertační práce

Autor: Ing. Lenka Lacinová
Název: Výzkum využití povrchově modifikovaných nanočástic nulmocného nanoželeza pro dekontaminaci podzemních vod
Instituce: Technická univerzita v Liberci, Fakulta mechatroniky, informatiky a mezioborových studií, Studijní program: P3901 Aplikované vědy v inženýrství, Studijní obor: 3901V025 Přírodovědné inženýrství

Oponent: doc. RNDr. Josef Zeman, CSc.
Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta, Ústav geologických věd
Kotlářská 2, 611 37 Brno
e-mail: jzeman@sci.muni.cz, tel.: 549 498 295

Předkládaná doktorská disertační práce „Výzkum využití povrchově modifikovaných nanočástic nulmocného nanoželeza pro dekontaminaci podzemních vod“ má rozsah 133 číslovaných stran, dále obsahuje dvě přílohy v celkovém rozsahu dvaceti stran. Do textu je zařazeno 75 obrázků a 11 tabulek. Pro vypracování práce použila doktorandka 56 literárních pramenů a internetových zdrojů. Práce je doplněna seznamem publikovaných prací autorky a konferenčních příspěvků.

Z obsahového hlediska je práce rozdělena na dvě hlavní části. V teoretické části autorka zasazuje sanaci pomocí nanoželeza do širších souvislostí sanačních metod, dále se zabývá různými vlastnostmi nanoželeza, principy výroby nanoželeza a dosavadními zkušenostmi použití nanoželeza. Důležitou součástí je i popis metodiky aplikace nanoželeza na konkrétních lokalitách.

Vlastní práce autorky jsou zařazeny do praktické části, která je opět rozdělena na dvě podčásti. V první dílčí části se autorka zabývá vypracováním standardizované metodiky a metodikou hodnocení laboratorních testů (příprava materiálů, vsádkové experimenty, kinetické testy). Ve druhé dílčí části je podrobně uvedeno provedení a vyhodnocení dvou případových studií, ve kterých byly testovány jednotlivé postupy a nasazena vypracovaná metodika na řešení reálně kontaminovaných lokalit.

V „Závěrech“ shrnuje doktorandka na třech stranách hlavní poznatky, ke kterým došla v průběhu řešení doktorského disertačního tématu.

Předkládaná doktorská disertační práce má výrazně aplikační charakter, je zaměřena na uvedení potenciálně velmi perspektivní sanační technologie do praxe. Velmi oceňuji, že doktorandka absolvovala celou cestu od poznatků základního výzkumu přes laboratorní maloobjemové experimenty až k přímé aplikaci testované technologie v plném měřítku. Pozornost věnovala nejen metodickým otázkám, ale zároveň se zabývá i nezbytnou interpretací obdržených terénních dat. Všechny výsledky, interpretace i závěry jsou přesvědčivě dokumentovány, což není v reálných přírodních systémech s velmi proměnlivými vlastnostmi a podmínkami jednoduchá záležitost a vyžaduje od badatele nejen dostatečné znalosti, ale také značný nadhled a schopnost zobecnění.

Po formální stránce je doktorská práce připravena velmi pečlivě, našel jsem jen několik překlepů, žádné pravopisné chyby, jen několik málo prohřešků proti typografickým pravidlům.

K práci mám následující poznámky, připomínky a otázky:

Obecné:

Je otázkou, zda to, co autorka prezentuje pod názvem kinetika, je možné takto označit v plném smyslu toho slova. Spíše se jedná o časové vývoje, kinetika obvykle zahrnuje vyhodnocení rychlostních konstant a dalších dynamických parametrů.

Grafy vývoje parametrů a koncentrací z pilotních aplikací v čase: Na časových osách by bylo vhodnější uvádět kalendářní datum, protože by bylo možné zároveň sledovat, zda se projevuje vliv ročního období (zvýšené srážky, zámrz atd.).

U koláčových grafů by bylo vhodné, kdyby průměr koláčových grafů odpovídal celkové koncentraci chlorovaných ethenů nebo chlorovaných uhlovodíků. Tak by bylo zároveň vidět nejen, jak se změnily proporce jednotlivých uhlovodíků, ale také jejich celková koncentrace.

K posunu redoxních potenciálů dochází nejen v důsledku působení redukčních a oxidačních činidel, ale také v důsledku změn hodnot pH bez změny „redoxní intenzity“. Bylo by užitečné tento vliv odlišovat.

Konkrétní:

Str. 9: Při označování chlorovaných uhlovodíků by mělo být důsledně používáno jednoho tvaru, tedy buď CIU, nebo CLU atd.; hexachlorocyklohexan se označuje HCH; pro pH je vhodnější označení jako záporný dekadický logaritmus aktivity vodíkových iontů.

Str. 29: Vyjádření „...chlorované uhlovodíky včetně DNAPL...“ je nevhodné. DNAPL není podskupinou chlorovaných uhlovodíků, ale naopak, chlorované uhlovodíky jsou podskupinou látek DNAPL.

Str. 59, obr. 5.3, str. 60, obr. 5.4: Chybí škála koncentračních rozsahů kontaminace.

Str. 90: Autorka označuje za zajímavé, že nedochází k růstu koncentrací rozpuštěného železa ve vodě. Já to považuji za očekávané, protože nanoželezo i v případě anoxického či redukčního prostředí reaguje s vodou resp. iony H^+ a vznikají velmi nerozpustné oxohydroxidy trojmocného železa (potvrzeno laboratorními experimenty).

Str. 90: Při interpretaci výsledků a zejména omezeného dosahu působení nanoželeza autorka opomněla skutečnost, kterou sama zjistila při laboratorních experimentech. Nanoželezo jeví v celé řadě prostředí silnou tendenci vytvářet shluky a větší částice, které budou mít omezenou mobilitu.

Str. 108: Při popisu lokality Písečná autorka připojit mapu kontaminace. To by čtenáři značně usnadnilo orientaci v situační mapě jednotlivých typů vrtů a v interpretaci výsledků.

Str. 111: Co rozumí autorka pod pojmem „vydatnost proudění“?

Str. 115: Možná mylně předpokládám, že voda ve styku s DNAPL by měla být vzhledem k CIU nasycená, proč by pak zásak vedl k růstu koncentrace rozpuštěných CIU, jak uvádí autorka?

Str. 125 a dále: Citace internetových zdrojů postrádá uvedení data, kdy autorka z těchto zdrojů čerpala.

Souhrn

Předkládaná doktorská práce představuje ucelené řešení problematiky nasazení nanoželeza pro reálné aplikace. V řešení tématu je práce ucelená, logicky rozvržená, přehledná a jasně směřující k naplnění formulovaných cílů. Obsahuje celou řadu nových a v podmínkách České republiky průkopnických výsledků. Přináší podněty nejen pro další badatelskou práci, ale poskytne důležité postupy a zkušenosti i pracovníkům praxe.

O dostatečném odborném potenciálu doktorandky a kvalitních výsledcích svědčí i její publikační aktivita. Dva články byly publikovány v impaktovaných časopisech, u jednoho z nich je první autorkou, dále je to zpracování kapitoly v odborné knize a je spoluautorkou 15 konferenčních příspěvků.

Závěr

Podle mého názoru doktorandka prokázala, že je schopna samostatné vědecké práce a je schopna dosažené výsledky odpovídajícím způsobem prezentovat odborné veřejnosti. Předkládaná disertační práce podle mého názoru splňuje požadavky na tyto práce kladené zákonem, proto ji doporučuji k obhajobě před stanovenou komisí a po úspěšném obhájení doporučuji udělení titulu Ph.D.

V Brně 25. 11. 2011


Doc. RNDr. Josef Zeman, CSc.

Oponentský posudek disertační práce

Výzkum využití povrchově modifikovaných nanočástic nulmocného železa pro dekontaminaci podzemních vod

autor práce: Ing. Lenka Lacinová

posudek vypracoval: Doc. Dr. Ing. Martin Kubal

Vysoká škola chemicko technologická v Praze
Ústav chemie ochrany prostředí
Technická 5, Praha 6

Předložená disertační práce je v obecné rovině zaměřena na zhodnocení využitelnosti komerčních produktů na bázi elementárního nanoželeza v rámci nápravy ekologických zátěží. Specificky potom autorka práce testovala několik typů elementárního nanoželeza, kde toto testování zahrnovalo sled logicky uspořádaných kroků vycházející z laboratorních technik a končící poloprovozními zkouškami, přičemž aplikace elementárního nanoželeza byla zároveň porovnána s technikou mikrobiální reduktivní dehalogenace.

V rámci hodnocené práce byly nejprve na základě podrobné literární rešerše vybrány aktuálně dostupné typy elementárního nanoželeza. Vybrané komerční produkty byly následně studovány prostřednictvím souboru laboratorních testů, na které navázaly poloprovozní testy a provozní demonstrace prováděné na dvou lokalitách nesoucích ekologickou zátěž. Laboratorní testy byly v principu založeny na rozsáhlých sériích vsádkových experimentů zacílených na objektivní zjištění dávky reduktivně působícího činidla a kinetiky rozkladu cílových kontaminantů - zde chlorovaných ethylenů - v idealizovaných laboratorních podmínkách. Autorka v rámci disertační práce vytvořila a použila vlastní způsob provedení laboratorních testů. V navazující části práce byly výsledky a výstupy z laboratorních testů aplikovány do většího měřítka na dvou lokalitách kontaminovaných chlorovanými ethyleny - v Hořicích v Podkrkonoší a na lokalitě Písečná. Každou z těchto lokalit autorka podrobně zdokumentovala z hlediska výskytu a původu přítomných kontaminujících látek, geologických a hydrogeologických poměrů a rozsahu kontaminace. Z lokalit byly odebrány reprezentativní vzorky podzemní vody a zeminy a s použitím vlastní metodiky laboratorních testů byly zjištěny účinnosti techniky in-situ chemické redukce s použitím elementárního nanoželeza a techniky in-situ reduktivní biodegradace. Na základě výsledků provedených laboratorních testů byly následně na obou zvolených lokalitách uskutečněny poloprovozní, respektive provozní zkoušky.

Na základě výše specifikovaných teoretických a technických činností tedy vznikla výsledná disertační práce, která představuje původní vědecký dokument s přehlednou a ucelenou strukturou. Datová část práce se opírá o rozsáhlý soubor původních experimentálních výsledků, které svým rozsahem i uspořádáním vyhovují nárokům kladeným na práci této úrovně studia. Prezentované výsledky jsou podrobně interpretovány a posléze zformulovány do podoby stručných závěrů.

Hodnocená disertační práce je podle mého názoru původní odbornou studií, která je vcelku přehledně uspořádána a svým rozsahem i úrovní odpovídá požadavkům kladeným na

závěrečnou práci na úrovni doktorského studia. Autorka práce zde přesvědčivě prokázala schopnost samostatné vědecké činnosti v rámci studované oblasti.

K posuzovanému textu lze zformulovat některé okrajové věcné či formální připomínky, které ovšem nijak zásadně nesnižují význam práce:

- Mezinárodně užívaná zkratka pro hexachlorcyklohexan zpravidla nabývá podoby "HCH" (strana 9).
- Zkratka CHSK_{Cr} vyjadřuje chemickou spotřebu kyslíku stanovenou v silně kyselém prostředí působením chromanu, nikoli dichromanu - ten je stabilní v prostředí alkalickém (strana 9).
- Na několika místech v teoretické části práce jsou použity diskutabilní formulace týkající se porovnání klasických sanačních metod s in-situ reduktivními procesy. Např. str. 15, první odstavec (*In situ metody jsou ve srovnání s klasickými metodami relativně rychlé a méně technologicky náročné a tím i ekonomicky výhodnější*) nebo str. 18, druhý odstavec (*In situ metody čistí nejen jedno médium, ale komplexně celé horninové prostředí včetně látek sorbovaných*). Osobně se domnívám, že stávající stav poznání in-situ reduktivních metod jejich významné zvýhodnění oproti klasickým metodám příliš nenaznačuje. V čistě technické rovině je účinek in-situ reduktivních činidel omezován naprosto stejnými faktory jako u klasických technik, v rovině ekonomické se může běžně pozorovaný krátkodobý efekt in-situ redukce snadno vyrovnat při dlouhodobém pozorování. I při použití klasických sanačních technik je potom samozřejmě čištěno horninové prostředí komplexně a ne pouze jedna jeho složka (viz str. 18, druhý odstavec).
- Teoretická část práce poměrně nekriticky přejímá technické informace uváděné k produktům řady NANO FER - (údaje na str. 26 - 29). Jako zdroj těchto dat je zde citován pouze jediný pramen - komerční stránky výrobce. V tomto směru je škoda, že náhled na dané produkty není objektivnější.
- Teoretická část práce zmiňuje (str. 21, třetí odstavec) možnost reakce mezi částicemi elementárního nanoželeza a přirozenými složkami podzemních vod, např. uhličitany. Pokud by tento typ reakcí měl hrát významnější roli, potom by zřejmě docházelo k významnému omezení použitelnosti dané technologie.
- V části týkající se popisu experimentů (strana 49, druhý odstavec) je popsána homogenizace vzorku zahrnující odstranění částic větších než 2 mm (zřejmě síťováním) a kvartaci zbylého podílu. Teprve takto předupravený vzorek odchází na analýzu těkavých látek. V textu nejsou uvedeny další detaily této procedury, ale zjevně zde muselo docházet ke značným ztrátám chlorovaných ethylenů ze vzorku, zejména, pokud vzorky měly podobu ukázanou na Obr. 5.5.
- V závěrečné kapitole práce jsou formulace, které nenacházejí oporu v předcházejícím textu. Závěry disertační práce by měly být pouze stručným a výstižným shrnutím výsledkové a diskusní části. Některé z formulací použité zde autorkou se odkazují na činnosti, které ale v samotné práci nejsou nijak reflektovány (např. str. 122, předposlední odstavec: "*V laboratoři TUL byly testovány různé prototypy vyráběného nanoželeza na různých typech kontaminace (chlorované uhlovodíky, PCB, Cr^{6+} , U, aromatické nitrosloučeniny, AOX)*" nebo str. 122, poslední odstavec: "*Celkem byly provedeny laboratorní testy na vzorcích vody a případně vody a kontaminované zeminy z cca 30 lokalit*").

- Oproti formulaci uvedené v závěru práce bych příliš nesouhlasil s tvrzením že se v práci podařilo vytvořit standardizovanou metodiku laboratorních testů. Při běžném chápání se pod pojmem "standardizovaná metodika" obvykle skrývá teoreticky dobře podložený, technicky optimalizovaný a obecně přijímaný postup. Uspořádání laboratorních testů použitých v disertační práci ani jeden z těchto aspektů nesplňuje - spíše než o standardizovanou metodiku se v práci jednalo o postup, který byl autorkou vyhodnocen jako aktuálně vhodný, aniž by ovšem mohl přesahovat rámec vlastní práce. Nakonec ani v práci samotné nebyly laboratorní testy použity jednotným způsobem. Výše přiblížený názor lze doložit například následujícími dílčími skutečnostmi:

- V metodice laboratorních testů není zdůvodněno zahrnutí pevné fáze do vsádkových testů. Přítomnost zeminy ve vsádce nejenom zásadně komplikuje technické provedení testů, ale prakticky znemožňuje interpretaci prostřednictvím teoretického aparátu z oblasti aplikované (chemické) kinetiky. Osobně bych za logičtější považoval snahu o maximální možné zjednodušení použitého systému - tedy jeho idealizaci. Technické provedení je potom jednodušší, interpretace přesnější a výsledek lze chápat jako technologicky dosažitelné optimum.

- Standardizované laboratorní testy zacílené na poznání kinetiky rozkladu kontaminantů by musely být optimalizovány z hlediska potřebného počtu nasazených vsádek - tento počet by musel být pevně určen a rovněž tak by musel být přesně určen způsob vyhodnocení výsledků.

V závěru posudku bych tedy rád konstatoval, že autorka práce prokázala schopnost samostatné tvůrčí činnosti ve studovaném oboru a dále že předložená práce po věcné i formální stránce splňuje nároky kladené na disertační práci.

Hodnocenou disertační práci jednoznačně doporučuji k obhajobě.

V Praze dne 13. 11. 2011



Doc. Dr. Ing. Martin Kubal