

Oponentní posudek

Název díla: Environmental aspects of selected electrochemical and agglomeration interactions in solutions

Autor: Ing. Abraham Kabutey

Zadavatel: Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická

Adresa: Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, oddělení studijní a vědecké agendy, Studentská 573, Pardubice, PSČ 532 10

Zadavatel zadal posuzovateli ke dni nejpozději do jednoho měsíce od doručení dizertační práce, tj. do 15. 9. 2018 vypracovat oponentní posudek a zaslat zadavateli.

Odůvodnění: Na základě písemného ustanovení Ing. Eugena Sikory, Ph.D. oponentem dizertační práce pod značkou CH-0156/35-18 v Pardubicích dne 2. 8. 2018 jsem vypracoval tento oponentní posudek.

1. Použité podklady:

- a) Ustanovení k oponentnímu posudku
- b) Dizertační práce Ing. Abrahama Kabuteye
- c) Teze doktorské práce

2. Zadaná problematika k posouzení

Dizertační práce Ing. Abrahama Kabuteye je členěná do dvou základních rovin

- A) Teoretická a dimenzující informace o vstupu do základu řešené problematiky.
- B) Experimentální a hodnotící s navazujícím vstupem na prezentaci výsledků a k tomu náležitá diskuze k upotřebení / zužitkování těchto výsledků zkoumání.
- A) Teoretická a dimenzující informace o vstupu do základu řešené problematiky.

Tato část dizertační práce je složená ze dvou oblastí. První se zabývá uspořádáním měrných specifických elektrod, druhá pak se zaměřuje na kinetiku růstu nanočástic nebo sub-mikročástic. Teoretická část práce popisuje, rozebírá a osvětluje řešený obor práce; kde autor srozumitelným způsobem seznamuje čtenáře s tím, co je v dizertační práci řešeno. Popisuje a rozebírá nástroje zkoumání s jejich výkladem popisu použití v dané části zkoumání. Přehled související s výběrem oblasti použití elektrochemické metody vizualizuje na obrázku č. 1. V pokračování se pozastavuje nad dílčími elektrochemickými metodami, které podrobně, srozumitelně vysvětluje a doplňuje potřebnými rovnicemi, schémata použitelných elektrod. Pozornost čtenáře zaměřuje na elektrody včetně historie – zmiňuje i původní skleněnou z třicátých let minulého století. V náčrtku č. 4 představuje tyto základní typy.

V rigorózní práci se autor věnuje také redoxním systémům, kde potenciál je funkcí času /kinetický průběh elektrodové reakce na povrchu elektrody, procesy popisuje příslušnými rovnicemi a vztahy. Práce se také zabývá specifickým vzájemným působením a charakterizací kinetiky shlukování částic stříbra. Nezapomíná se zmínit o stoupajícím významu nano-částic Ag a aglomerátů zejména v textilním a potravinářském průmyslu. Dizertační práce naznačuje možné použití těchto poznatků v širších souvislostech včetně použití při monitoringu ochrany životního prostředí. Práce také v odkazu na dovětek/apendix, cituje vliv toxicity stříbra na rybí plůdek ve vztahu ke snadnému monitoringu sledování toxicity pomocí potenciometrických metod.

Experimentální a hodnotící část práce věrohodně seznamuje čtenáře s výsledky dosaženými při realizaci experimentů, monitoringů, výpočtů a vyhodnocování studovaných záležitostí.

V experimentální části popsal využitá uspořádání potenciometrických měření. V případě problematiky nanočástic šlo o popis podmínek, za nichž byla získána data, která autor matematicky zpracovával a vyhodnotil. Tato část je smysluplně rozdělená do segmentů v posloupnosti předložené v teoretické části. Nejdříve se věnoval problematice indikace změny složení vody v matici po ionexové úpravě vod, kde pevnou a amalgamovou Ag elektrodou je zaznamenám i vliv degradace ionexů v procesu iontové výměny.

Kapitola výsledků a diskuze detailně dokládá zjištěné poznatky a hodnotí i možné příčiny rozpadu iontoměniče. U silně kyselého katexu popisuje rovnicemi oxidační napadení struktury makromolekul v akční části iontové výměny a obdobně tak i u anexu – obrázky č. 7, č. 8 a č. 9.

Vše je pak doplněno rovnicemi a vztahy, které jsou řádně autorizované. Navazoval tak na nové patenty a sdělení svého školitele doc. Dr. Ing. L. Novotného, DrSc., které i řádně citoval. Potenciometrická odezva AgAE byla přitom zjevně složitým komplexním ukazatelem, takže bylo třeba vhodné podmínky pro signifikantní signál vyhledat. To jsou patrně důvody, proč takové řešení nebylo navrženo a publikováno v minulosti. Budou-li v budoucnu principy i specifické (případně optimalizované) podmínky potvrzeny dalšími měřeními eventuálně dále rozvinuty, mohla by být tato alternativní kontrolní metoda uplatněna i ve vodohospodářské praxi

Podobně, ovšem za jiných experimentálních podmínek, byla prováděna testovací měření na zinkové amalgamové elektrodě ZnAE v roztocích $ZnSO_4$. Domnívám se, že pro v práci zmíněné účely (tj. jak sledování obsahu $ZnSO_4$ ve speciálních průmyslových vodách, tak testování podmínek nanofiltrace $ZnSO_4$ z hlediska její účinnosti), přinesla tato měření povzbuzující výsledky pro další studium v tomto směru. Potenciometrická detekce koncentrační změny síranu zinečnatého je rovněž řádně doložená autorizací použitých pramenů; v experimentálně hodnotící části jsou výsledky měření prezentovány v přehledné grafické podobě (č. 10 až č. 14) i příslušným tabulkovým doprovodem.

Tabelární i grafická závislost logaritmované koncentrace síranu zinečnatého na potenciálu zinkové amalgamové elektrody je výsledkem kalibrace ZnAE. Vytvořením amalgamové ZnAE elektrody, která je způsobilá k použití při praktickém měření, se zase rozšířila řada již používaných amalgamových elektrod. K jejímu praktickému použití tak přispěla tato dizertační práce.

Část věnovaná kinetice růstu nanočástic byla autorem práce zaměřená na prokládání, statistické zpracování a některé interpretace experimentálních dat, shromážděných některými jeho spolupracovníky. Kinetika aglomerace amorfních, koloidních, nanočástic prozkoumává možnosti sledování růstu a hromadění shluků částic. V této stati autor zmiňuje literární studie toxicity Ag koloidních aglomerátů, zabývá se vztahem velikosti částic stříbra a kinetikou tvorby aglomerátů. Podobnostní srovnání spatřuje v dané problematice s elektro sorpčními procesy, které prezentuje v aplikaci na příkladu aglomerace nanočástic Ag s elektro-sorpčí thiosíranu sodného, kde s dodatkem včetně regresních analýz a statistických procesů dat rozebírá vliv interakcí mezi povrchovým napětí thiosíranu a povrchem elektrody působením thiosíranu rtuťného.

Kinetika aglomerace je bohatě

ilustrována doprovodnými výpočty v tabulkách, histogramech a grafech i v 3 D zobrazení. Využil při tom svoji erudici a speciální znalosti v tomto směru a částečně i poměrně nedávno jeho školitelem navržené speciální výrazy pro popis interakčních adsorpčních a příbuzných agregačních dějů. Verifikaci pak rozvádí v možné aplikaci Novotného zobecňujících vztahů adsorpčních isotherm Γ pro časovou závislost změn koncentrace thiosíranu ve vztahu k rozměrům částic Ag. Tyto časové změny adsorpčních isotherm Γ podrobně rozebírá a dokládá v grafech (21–28) včetně linearizace.

Dizertační práci ukončují závěry k dílčím sekcím, ke každé části se samostatným vyhodnocením:

- Potenciometrická měření s amalgamovou Ag elektrodou spatřuje v uplatnění v oblasti úpravy vod.
- V návaznosti na předchozí část práce autor zdůrazňuje, že dostatečná citlivost zinko-amalgamové elektrody dovoluje detekci v nanofiltracích procesech pro analýzu Zn v dobré shodě s emisní spektrometrií na indukčně vázaném plazmatu. Takové to zjištění z průběhu řešení rigorózní práce usnadní následně monitoring v oboru nanokoncentraci zinku.
Malá poznámka: V nadpisu závěrečného hodnocení na stránce 49 / odstavec 4.2 došlo zřejmě k mylnému zápisu, kde je zapsáno ... "silver amalgam electrodes" ..., místo správně „zinc amalgam electrodes“
- V kinetice aglomerujících částic stříbra se autor práce v závěrečném hodnocení zaměřuje na možné využití nedávno navržených vztahů a izoterem včetně verifikace. Zpracované modely mají statisticky stanovenou vysokou hodnotu koeficientu (R^2) mezi hodnotami 92 až 99 % což doporučuje k replikaci získaných dat.

Vlastní text dizertační práce

Jak jsem již výše zmínil, obsahuje podrobný postup při řešení dizertační práce. Srozumitelným výkladem uvádí čtenáře do zkoumané problematiky s logickým sledem probádaných aspektů. Vysvětluje méně obvyklé, či málo frekventované a známe skutečnosti a s podrobným výkladem předkládá závěrečná hodnocení dosažených výsledků. Autor používá i méně známe symboly k osvětlení řešené problematiky. Použití symbolů i citace je v souladu s běžně zavedeným způsobem. Získané výsledky jsou v převážné většině vlastním produktem řešení, přesto plně využívá již objevených poznatků pro doplnění a rozšíření výstupů. Použité myšlenky jiných autorů řádně uvádí, jak přímo v textu, tak i v soupisu použité literatury (1 až 77). Autor správně nezapomíná ani na vlastní publikační činnost, a to v podobě odborných článků (1-4) kde je spoluautorem, zmiňuje také své přednášky (5,6) včetně posterů a příspěvků na seminářích, sympoziích a konferencích.

3. Stanovené cíle práce se zaměřením na specifikaci oborů problematiky

Cílem práce bylo mj. využití ekologické orientace kombinovaných vybraných (získaných) výsledků z oboru elektrochemie a aglomerace nanočástic v roztocích.

Obor konstrukce a zkoušení měřících elektrod

V první části práce se autor zaměřuje na možné konstrukce vhodných elektrod nedávno navržených. Takto navržené elektrody pak použije pro testování a sledování změny potenciálové odezvy jak amalgamové stříbrné elektrody, tak i pro vzájemné srovnání s pevnou Ag elektrodou. Tato část dizertační práce sleduje i degradaci iontoměničů při úpravě vody vlivem oxidačního elektrochemického ataku v měřícím systému na makromolekuly ionexů. Navazuje na využití potenciometrického signálu zinkové amalgamové elektrody pro měření koncentrace síranu zinečnatého.

Obor prověřování a verifikace výsledků měření

Další část práce věnuje autor hodnocení aglomeračních, elektro-sorpčních a adsorpčních údajů. Hodnotí kinetiku časově závislého hromadění nanočástic Ag s využitím statistických metod a regresní analýzy.

4. Porovnání návaznosti směrů řešení

Styl a organizace postupu práce chronologicky i věcně vychází z předchozích poznatků řešení a plynule postupuje ve směru vytyčeného cíle řešení. Lapidárně řečeno od jednoduššího a fungujícího ke složitějšímu, byť by bylo i shledáno, že ne každá aplikace je možná (reprodukovatelnost AgE versus AgAE). Smysluplná návaznost je viditelná v průzkumu kinetiky a následné linearizace naměřených parametrů v návaznosti. Posuzovaná práce přinesla nové poznatky, které mají význam jak pro další výzkum, tak pro aplikační sféru. Celkový přehled aktivit jejího autora prokázal jeho schopnost vědecky pracovat a v různých formách odborné výsledky možné aplikace nově zevšeobecněných izoterem i náležitě prezentovat.

5. Zhodnocení výsledků práce se zaměřením na jednotlivé dílčí směry a celkové vyhodnocení dizertační práce

První část dizertační práce, která zahrnuje potenciometrická měření, přípravu a výrobu amalgamových elektrod, se také věnuje prozkoumání vlastnosti těchto senzorů v praktickém použití při měření speciálních a specifických úloh. V této části práce se autor zhostil zadání v plném rozsahu a dosáhl vytyčeného cíle bez nedostatků.

Druhou část práce autor zaměřil na testování a ověřování způsobilosti vytvořených dílčích výsledků zkoumání. Změřené hodnoty podrobil statistické analýze, vybral vhodné způsoby linearizace dat, která zpracoval v přehledných tabulkách s výpočty kalibrace, regrese závislosti a grafických vyobrazení včetně korelací a histogramů. Využil i zkušenosti a nových poznatků z oblasti zobecnění vztahů izoterem při hodnocení kinetiky růstu nanočástic. Rovněž v této části se autor vypořádal s naplněním cílů beze zbytku.

Oba celky navazují na sebe a v celé práci autor pečlivě dbá na citaci použitých literárních pramenů a čerpání z cizích zdrojů původních autorů.

Posuzovaná práce přinesla nové poznatky, které mají význam jak pro další výzkum, tak pro aplikační sféru. Celkový přehled aktivit jejího autora ukazuje na jeho schopnost vědecky pracovat i náležitě prezentovat odborné výsledky v různých formách.

Po formální stránce je práce uspořádána přehledně, ve standardní úpravě textů, rovnic, obrázků, tabulek a grafů, vč. odpovídajícího rozsahu citací a příloh.

Celkově dizertační práci Ing. Abrahama Kabuteye hodnotím jako velmi dobře zpracovanou.

Proto doporučuji posuzovanou dizertační práci Ing. Abrahama Kabuteye k obhajobě, na základě, níž by mu mohl být udělen titul PhD.

6. Doporučení dalšího rozvoje popsaných výsledků práce

Příprava specifických amalgamových elektrod zejména zinkové amalgamové elektrody si zaslouží zapsat jako průmyslový vzor s praktickým využitím u výrobců potenciometrických elektrod.

Není ani na škodu dále pokračovat při studiu rozpadu/degradace iontoměničů zejména katexů, které ještě v nedávné minulosti představovaly velice stabilní prvky v úpravě vod. Interferující jevy při měření upravených vod nelze tedy spatřovat jen v rušivém působení huminových kyselin, ale bude třeba se zaměřit na oxidační napadení iontoměničů.

Velice zajímavou a slibnou se jeví studie kinetiky aglomerace ve vztahu k životnímu prostředí, kde nanočástice, zejména pak Ag, odkrývají i svou stinnou tvář. Sledování účinků nanočástic nejenom stříbra, ale i dalších prvků (Zn, Cu, As atd.) na drobné živočichy ve vodní říši, rybí embrya, korýše, plankton, se stává v současné době i do budoucna velmi potřebné. Je proto žádoucí monitorovat v místech vyústění stok, kanálů a odpadních potrubí. Na taková místa je obtížné umístit drahé a citlivé přístroje, jako ICP-OES a jiné, zde se dá s výhodou použít přenosné v práci popsané stojánky s osazením výměnných amalgamových elektrod a s přenosnými NOTEBOOK sestavami. Odběr vzorků vod a jejich doprava do vybavené laboratoře mnohdy znehodnotí matrice tak, že výsledky jsou nepoužitelné, proto jsou potřebná měření přímo v terénu.

7. Závěrečné vyjádření

K autorovi práce mám tyto dotazy:

1. Mohl by autor blíže popsat přípravu použitých stříbrných amalgamových elektrod AgAE?
2. Jak často a jak je třeba AgAE obnovovat?
3. Lze říct něco bližšího o příčinách způsobujících popsaný průběh diagramu na obr. 6, str. 19?
4. Může autor říct (doplnit) pár slov k prokládání kinetických dat (co do růstu nanočástic stříbra) využívajícího výrazy původně použité pro adsorpční děje?

Dizertační práci uvedenou pod názvem „Environmental aspects of selected electrochemical and agglomeration interactions in solutions“, kterou vypracoval autor Ing. Abraham Kabutey, doporučuji přijmout k obhajobě.

Své doporučení předkládám na základě podrobného prostudování celé dizertační práce včetně tézí s tím, že jsem neshledal žádných negativních a nekalých přístupů v předloženém materiálu, který je na srovnatelné celosvětové vědecké úrovni.

Vypracoval: Ing. Eugen Sikora, Ph.D.


podpis oponenta

V Havířově dne: 30. 8. 2018