

Posudek oponenta na bakalářskou práci

Studijní program:	Chemie
Studijní obor:	Aplikovaná chemie
Student:	Pavel Chudík
Název práce:	Studium interakce nitridovaných nanočástic železa s organickými polutanty
Vedoucí práce a jeho pracoviště:	Ing. Jana Oborná, Ph.D., Regionální centrum pokročilých technologií a materiálů
Oponent práce:	RNDr. Miroslav Brumovský, Ph.D.

Relevance teoretické části (zaměření k tématu, kvalita citací): D

Formální stránka (např. reference, jazyk, překlepy): C

Grafická úroveň (vlastní obrázky, grafická prezentace závislostí, tabulky): C

Vyhodnocení a interpretace výsledků (statistické zpracování, kvalita diskuze): E

(používejte stupnici: A - výborně, B - velmi dobře, C - dobře, D - uspokojivě, E - vyhovující, F - nevyhovující)

Připomínky a komentáře k práci

Bakalářská práce Pavla Chudíka se zabývá charakterizací nitridovaných nanočástic elementárního železa a sledováním jejich reaktivity s trichlorethylenem, častým kontaminantem podzemních vod. Problematika vývoje účinných a selektivních (nano)materiálů pro *in situ* remediaci kontaminantů v životním prostředí je velmi aktuální vzhledem k obrovskému počtu kontaminovaných míst a vysokým nákladům na jejich odstranění konvenčními technologiemi.

Po formální stránce má práce rozsah 59 stran + 7 stran příloh a je rozdělená do 9 kapitol čítajících úvod, teoretickou část, experimentální část, výsledky a diskuzi, závěr v českém a anglickém jazyce, seznam literatury obsahující 50 citací, seznam použitých zkratk a seznam příloh. Svým rozsahem splňuje požadavky kladené na bakalářskou práci.

Práce je vypracována v českém jazyce a její jazyková úroveň je slušná, překlepy a chybná interpunkce se vyskytují jen ojediněle. Drobné jazykové nedostatky se vyskytují i v anglicky psaných částech „abstract“ a „summary“ (např. na str. 6 „The reactivity nanomaterials with TCE“ nebo na str. 52 „Physico-chemical parameters ... were long-term monitoring.“). Občasné se vyskytující nešvare je nekonzistentní používání „-ethen“ a „-ethylen“ a chybějící/přebývající „-o-“ či koncové „-e“ u názvů halogenderivátů uhlovodíků v českém a anglickém jazyce (např. str. 6, 27, 34, 52). Často je navíc název izomerů 1,2-dichlorethylenu uveden v nesprávné podobě (jako „1,2-cis-“ místo správného „cis-1,2-“,

např. str. 6, 8, 28, 34, 36, 45, apod.). Formátování obrázků, tabulek, rovnic a literárních zdrojů je jednotné a bez chyb, je však nutné zmínit, že na obrázky č. 1, 12, 13 a 14 a tabulku č. 3 chybí odkazy v textu práce. Poněkud nepřehledně působí stejný způsob označování obrázků v příloze jako v hlavním textu práce, vhodnější by bylo obrázky v příloze označit např. jako „obrázek P1“ atd. Obrázky v příloze navíc nejsou uspořádány tak, jak jsou citovány v textu práce (v pořadí 7, 6 a poté 1-5). K zápisu jednotek využívá autor v práci hranaté závorky, což je podle současných pravidel chybně – správně by měly být jednotky odděleny lomítkem, případně uvedeny v kulaté závorce. Některé zkratky jsou v textu definovány mnohokrát místo toho, aby byly definovány jednou a poté konzistentně používány. Např. zkratka „TCE“ je v teoretické části práce definována hned 6x, z toho dokonce 3x na str. 28. K formální stránce je ještě třeba poznamenat, že autorova volba oddělování odstavců pomocí odsazení prvního řádku a zároveň mezerami mezi odstavci není nejvhodnější, standardní je použití pouze jednoho z těchto způsobů.

Teoretická část uvádí užitečné informace týkající se nanočástic nulamocného železa a nitridů s důrazem na nitridy železa, jejich přípravy, vlastností a využití. Dále je uveden přehled polutantů životního prostředí, a to zejména z oblastí vod, půd a sedimentů, a postup jejich analytického stanovení. Byť formální členění teoretické části je v pořádku, text není vždy logicky uspořádaný a některé pasáže jsou redundantní (např. v prvních dvou odstavcích podkapitoly 2.1.1.1 „Vlastnosti a reaktivita nZVI“ se dvakrát hovoří o pasivující vrstvě a vlivu prostředí na její vlastnosti). V některých pasážích není dostatečně důkladně zpracována literární rešerše, např. v podkapitolách 2.3.1 „Příprava nitridových nanočástic železa“ a 2.3.2 „Nitridace nZVI“ (str. 24) autor cituje syntézní postupy z konkrétních odborných publikací, aniž by se pokusil o zpracování přehledu problematiky v souhrnné kapitole s využitím více literárních zdrojů. Ve zmíněné části práce i v dalších je přítomné velké množství doslovně citovaného textu (např. str. 17, 24-26). V textu teoretické části se také objevuje řada nepřesností (např. „*lěčba hypertermie*“ místo „*hypertermií*“ (str. 11), „*vznikají malé, rovnoměrné částice s rovnými osami*“ (str. 16), „*volná energie při tvorbě nitridů je méně exotermická*“ (str. 18)). Některé formulace uvedené v práci jsou navíc velmi vágní (např. „*Proto je při přípravě nutné zvolit kvalitní materiál, který zřejmě určuje účinnost nanočástic, a tudíž i smysluplnost celé aplikace*“ (str. 11), „*I přesto má nano železo pořád co nabídnout*“ (str. 12), „*nanočástice mají chemické, optické či magnetické vlastnosti*“ (str. 13), „*mají i určitý katalyzující účinek*“ (str. 50) ad.).

Blížší průzkum citovaných pramenů vyvolává do jisté míry pochybnosti týkající se autorovy schopnosti práce s literaturou. Např. hned první citované tvrzení (str. 9), že „Organické polutanty vznikající především průmyslovou činností měly ve 20. století za následek devastaci ekosystémů a zánik mnoha druhů rostlin a živočichů, proto je jejich odstraňování nezbytné.“ odkazuje na dva články publikované v časopise *Chemické listy*, přičemž ani v jednom z těchto článků se o devastaci ekosystémů a zániku mnoha druhů vlivem organických polutantů nic nepíše. Není tudíž jasné, odkud tato informace pramení. Další příklad nepečlivé práce s literaturou lze najít na str. 19, kde je uvedeno, že „Velký rozvoj výzkumu nanostruktur započal roku 1842, kdy bylo připraveno mnoho nanostruktur nitridu boritého, mezi které patří nanotrubice, nanovrstvy, nanovlákná apod.“ V citované studii se však dozvíme, že roku 1842 byl poprvé syntetizován nitrid boru, zatímco různé nanostruktury tohoto materiálu byly připraveny mnohem později (podle citací uvedených v původním zdroji byly všechny syntetizovány až v 21. století).

Obrázky v teoretické části také nejsou velmi pečlivě zpracovány. Obr. 2 kromě několika chyb (*nadbytečný počet atomů vodíku, chybná jednotka μm místo nm , velké „L“ v symbolu chloru*) navíc obsahuje palladium, jehož přítomnost není v textu k obrázku ani jeho popisku nijak zmíněna. Obr. 5 zmiňuje schémata I-III, která rovněž nejsou v práci diskutována. V obou případech se jedná o převzetí obrázku z citovaného zdroje bez kritického zamyšlení nad jeho obsahem a správností.

Vzhledem k zaměření práce bych v teoretické části uvítal detailnější pojednání o možných mechanismech dechloračních reakcí, včetně jejich produktů. Rovněž bych uvítal zmínku o katalytických vlastnostech nitridů železa ve Fischer–Tropschově syntéze, kde tyto materiály jsou schopny vytvářet C-C vazby, k čemuž dochází i v rámci této práce v reakcích s TCE. Vhodné by bylo také doplnění literární rešerše o přehled typických hodnot pH a Eh nanočástic nulamocného železa v suspenzích, a také o přehled krystalových struktur nitridů železa s různou stechiometrií, například místo schématu výroby hybridního materiálu Fe₂N@CNF (obrázek 3), který není pro práci stěžejní.

V části věnované metodice jsou přehledně uvedeny experimentální metody, chemikálie a vybavení použité v práci. Za drobný nedostatek považuji absenci následujících údajů:

- popis nitridačního procesu nanočástic železa použitých v této práci (γ -N-nZVI a ϵ -N-nZVI),
- složení inertní atmosféry v používaném gloveboxu a zejména obsah kyslíku,
- popis přípravy kalibračních roztoků pro GC analýzu,
- typ RTG zdroje (případně vlnová délka) použitého při XRD analýze,

a nekonzistentnost (případně absenci vztahu) v používaných jednotkách redoxního potenciálu (ORP, Eh a U_H).

Část výsledky a diskuze popisuje a graficky znázorňuje výstupy charakterizace částic pomocí techniky XRD, vývoj pH a redoxního potenciálu v suspenzích částic v čase, kalibrační přímky pro 3 chlorované ethyleny pro jejich stanovení pomocí plynové chromatografie a výsledky odbourávání trichlorethylenu pomocí testovaných částic. Výsledky stanovení chlorovaných meziproduktů pomocí GC/FID a necílové analýzy degradačních produktů pomocí GC/MS techniky jsou popsány v textu s odkazy na obrázky chromatogramů v příloze práce.

Diskuze naměřených výsledků je zpravidla velmi stručná a v některých částech kapitoly chybí úplně. Je škoda, že se autor nepokusil o interpretaci rozdílů ve fázovém složení dvou nitridovaných nanočástic nulamocného železa na základě pravděpodobných rozdílů v syntéze. Zajímavá by byla jistě i interpretace přítomnosti významného množství roaditu (Fe,Ni)₄N v nitridovaných materiálech s ohledem na obsah niklu. Rovněž v práci chybí interpretace pozorovaných hodnot redoxního potenciálu, ze kterých se zdá, že nitridace zvyšuje redukční působení nanočástic nulamocného železa. Pozorovaný trend redoxního potenciálu mezi různými nanočásticemi navíc kvalitativně odpovídá jejich reaktivitě s trichlorethylenem. Popis výsledků odbourávání TCE pomocí testovaných částic je dosti nepřehledný (viz dotazy). Diskuze k výsledkům testů reaktivity je navíc velmi omezená, zejména co se týče vznikajících produktů u nitridovaných materiálů a jejich srovnání s nenitridovaným prekurzorem. Z vědeckého hlediska by bylo přínosné diskutovat, jaké faktory mohou být zodpovědné za rozdíly v reaktivitě jednotlivých typů částic, jakým mechanismem dochází k dechloraci trichlorethylenu a zda lze u vyšších uhlovodíků vznikajících při reakci nitridovaných částic s trichlorethylenem hovořit o podobném mechanismu jako v případě Fischer-Tropschovy syntézy. U obr. 15 a 16 by mohlo být dále zajímavé proložit naměřené úbytky trichlorethylenu kinetikou pseudoprvního řádu a porovnat rychlostní konstanty mezi sebou a s publikovanými daty pro podobné materiály. Vývoj koncentrace sledovaných meziproduktů (cis-1,2-DCE a vinylchloridu) by bylo vhodnější uvést přehledně v tabulce s uvedením naměřených koncentrací, případně symbolů <LOQ a <LOD.

Některé informace uvedené v kapitole výsledky a diskuze, jako např. způsob vyhodnocení XRD dat (str. 40), výpočet hodnot LOD a LOQ (str. 47) nebo způsob vyhodnocení GC/MS analýzy (str. 50) by bylo vhodné uvést v předešlé kapitole věnované metodice.

Dotazy, připomínky a náměty do diskuze

1. Název práce evokuje, že byla reaktivita nanočástic nitridovaného železa testována s více organickými polutanty. Byly provedeny degradační testy i s jinými látkami než TCE?
2. V práci se na str. 28 píše, že „TCE a PCE dokážou snadno přijmout elektron, a proto jsou lehce redukovatelné. Dárce elektronu, rozpouštějícím se v podzemní vodě, je vodík.“ Existují i jiné mechanismy kromě hydrogenolýzy, kterými dochází k dechloraci chlorovaných ethylenů? Jaké jsou finální produkty dechlorace TCE?
3. Proč byla kinetika odbourávání TCE sledována za aerobních podmínek, zatímco sledování pH a Eh a také příprava vzorků pro identifikaci degradačních produktů probíhala za anaerobních podmínek?
4. Při jaké teplotě bylo prováděno měření pH a ORP? Pokud se teplota měnila, byly naměřené údaje korigovány na změnu teploty?
5. Na str. 44 autor uvádí, že „pH roztoku je vyšší, pokud v něm dochází k poklesu koncentrace TCE“. Z obrázku 16 je ovšem patrné, že γ -N-nZVI odbourává TCE rychleji než ϵ -N-nZVI, i když vykazuje podle obr. 11 nižší pH. Prosím o vysvětlení.
6. Po jakou dobu byla sledována kinetika dechlorace TCE u nitridovaných částic? Na str. 47 autor píše, že „Testování nitridovaných nanočástic probíhalo kratší časový úsek a to: 24 až 48 hodin.“ Na str. 49 ale uvádí, že v čase 72 hodin byl stanovován vinylchlorid u ϵ -N-nZVI. Prosím o vysvětlení.
7. Na str. 49. autor píše, že „Pokles TCE v disperzi γ -N-nZVI mezi 2. a 4. hodinou byla značně větší, než mezi 4. a 6. hodinou. Stejně tomu bylo i u ϵ -N-nZVI disperze.“ Přitom data pro ϵ -N-nZVI v časech 2 a 6 hodin nebyla naměřena. Prosím o vysvětlení.
8. V práci je uvedeno, že rozsah sledovaných molekulových hmotností při necílené analýze pomocí Q-TOF byl 20–300 m/z (str. 37). Jak si autor vysvětluje, že pomocí necílené analýzy nebyl detekovaný žádný C_2 -uhlovodík? Jaké jsou očekávané majoritní produkty dechlorace TCE pomocí testovaných částic?

Závěrem, po podrobném prostudování předložené bakalářské práce, konstatuji, že splňuje požadavky standardně kladené na bakalářskou práci v daném oboru. Práce poskytuje nové a zajímavé poznatky týkající se využití nitridovaných nanočástic nulamocného železa k sanaci lokalit kontaminovaných chlorovanými ethyleny. Práce bohužel obsahuje nedostatky zejména v pečlivosti a kvalitě zpracování literární rešerše a diskuze dosažených výsledků, což je třeba zohlednit při jejím hodnocení.

Práci doporučuji k obhajobě.

Návrh hodnocení: D

Ve Vídni, dne 13. 8. 2020



podpis oponenta