

# OPONENTSKÝ POSUDEK DISERTAČNÍ PRÁCE ING. JIŘÍHO PALARČÍKA NA TÉMA:

## „Studium zeta potenciálu titanové běloby“

Práce se zabývá velmi specializovanou problematikou – měřením zeta potenciálu titanové běloby. Rozčlenění práce je logické a přehledné a rovněž grafická úprava a rozvržení tabulek a grafů usnadňuje dobrou orientaci v textu, naměřených hodnotách a v jejich hodnocení. Překlepy, popřípadě chyby v interpunkci, se vyskytují spíše sporadicky a v menším počtu než bývá obvyklé, takže nijak negativně neovlivňují vyznění práce.

Část „1. Úvod“ dobře odpovídá svou náplní tomu, co se od ní očekává. Je následována částí „2. Teoretická část“. Podkapitola „2.1 Oxid titaničitý“ obsahuje některá nesprávná tvrzení. Je samozřejmé, že tak složitou výrobu, jakou výroba pigmentového oxidu titaničitého bezesporu je, by nemělo smysl podrobněji rozebírat v práci, která se zabývá jedinou vlastností výsledného produktu, zeta potenciálem. Z tohoto důvodu je možné tolerovat drobná zkrácení v popisu. Nicméně tvrzení na straně 17, že zárodky přidávané do hydrolyzy rozhodují o preferenci vzniku anatasové nebo rutilové složky je velmi zavádějící. Smyslem zárodků v hydrolyze je zabránit vzniku nevhodných částic z hlediska tvaru a velikosti. Při kalcinaci materiálu za obvykle používané teploty by vznikala hlavně oxid anatasové modifikace, ale s příliš vysokým podílem modifikace rutilové, takže by byl nepoužitelný jako anatasový pigment. S výrazným zvýšením kalcinační teploty by převážila rutilová modifikace, nicméně její podíl by nebyl dostatečný, aby byl tento materiál použitelný jako rutilový pigment. O krystalové modifikaci se rozhoduje přidávkem (nebo nepřidáním) rutilových zárodků do bělení a přidáním vhodných sloučenin (podporujících nebo naopak potlačujících tvorbu rutilové modifikace) do operace zvané impregnace. Podkapitoly „2.2 Elektrokinetický (zeta) potenciál“ a „2.3 Stanovení velikosti částic práškových materiálů“ jsou zpracovány přehledně a účelně z hlediska shrnutí poznatků potřebných pro lepší pochopení experimentální části. Experimentální část podává výstižným způsobem informace o použitých přístrojích, zařízeních, chemikáliích, měřených vzorcích i pracovních postupech. Postrádám informace o používaném softwaru jak pro ovládání přístrojů na měření zeta potenciálu a velikosti částic (použití případných nadstandardních programových modulů, pokud existují), tak i pro případné výpočty matematicko-statistických charakteristik a porovnávání souborů dat metodou ANOVA.

Pokud jde o kapitolu „4. Výsledky a diskuse“, je přehledná a rozsahem přiměřená objemu zpracovávaných dat. Mimo zeta potenciálu je účelně využíváno i měření velikosti částic. Rád bych se zeptal na přesný význam tvrzení v části 4.1 na str. 72: „..... na polohu IEP nemá použitý přístroj a tvar závislosti zeta potenciálu na pH významný vliv.“ Myslí se tím, že přístroj aktivně neovlivňuje veličinu, kterou měří (je nějaký důvod se ovlivnění přístrojem obávat?) nebo se jen neobratně konstatuje, že měření různými přístroji vede v podstatě ke stejným výsledkům? Pokusil se autor práce o nějakou objektivizaci průběhu křivek závislosti zeta potenciálu na pH, například regresí, když předpokládá ovlivnění hodnot nepřesným odečtem z grafické závislosti? Nenabízejí výrobci přístrojů sami nějaký software pro výpočet IEP z prováděných měření? V souvislosti s vlivem koncentrace na hodnotu zeta potenciálu při měření na elektroakustickém přístroji DT – 1200 (str. 73) by z hlediska praxe (mokrý mletí titanové běloby, příprava vysoce koncentrovaných suspenzí apod.) bylo velmi zajímavé vědět také něco o opačném konci intervalu použitelných koncentrací, tedy o koncentracích kolem 50 hm %. Pro vlastní disertaci to samozřejmě potřebné není, jde jen o zájem oponenta o podobná, obvykle nedostupná data. V práci uvedené porovnání přístrojů je velmi užitečné, se závěry lze souhlasit.

Přínosnou a zajímavou částí disertační práce je také část „4.2 Vliv povrchové úpravy na zeta potenciál titanové běloby“. Výsledky částí 4.2.1.1 až 4.2.2.3 jsou přesvědčivé, podloženy

měřeními a teoretickými předpoklady. Komentář i vysvětlení naměřených hodnot jak z hlediska složení tak z hlediska teploty použité v operaci povrchových úprav, považuji za správné. Část 4.2.3 vyhodnocuje vzorky, které mají mimo obdobné anorganické povrchové úpravy také různou úpravu organickou. Podchycen a hodnocen je také vliv anionu kyseliny použité pro úpravu pH. Část 4.2.4 hodnotí vzorky, které by měly mít díky stejné přípravě prakticky totožné vlastnosti. Ukazuje se, že zeta potenciál má, jak se dalo předpokládat, co říci i k posuzování reprodukovatelnosti různých laboratorních i provozních postupů. Přínosné je i testování vzorků titanové běloby pro laminátové papíry (4.2.5), které prakticky ilustruje vliv vodorozpustných solí na zeta potenciál. Pro aplikaci v papírech je zeta potenciál velmi důležitý a je využíván pro řízení operace spojené s přidávkem plniv a pigmentů. Směs se úpravou pH vede k izoelektrickému bodu, aby se dosáhlo maximální retence drahého pigmentu v papírovině. Výsledky jsou tedy dobrou inspirací pro využití zeta potenciálu ve výzkumu a hodnocení titanové běloby pro podobný způsob aplikací.

Část 4.2.6 si zaslouží doplnění o specializované poznatky, které zřejmě neměl autor disertace k dispozici. Kalcináty, bez Al i s Al, mají umělý předkalcinační přídatek sloučenin hliníku. Přídatek pro „bezhlínkové“ kalcináty je jen malý a kompenzuje deformace krystalové mřížky způsobené pětimocnými ionty ze suroviny a zlepšuje tak optické vlastnosti. V druhém případě je přídatek mnohem větší a je určen k potlačení fotoaktivity a to údajně dvojím mechanismem:

- a) nadbytek hlinitých iontů vytvoří defekty v mřížce, které přednostně likvidují radikály fotokatalytického cyklu (toho, který je v disertaci zmíněn na obr. 6 na str. 23)
- b) malá část sloučenin hliníku se během kalcinace dostane na povrch částic a pokryje ho vrstvičkou korundu („povrchová úprava“)

Námět pro diskusi v rámci obhajoby: Přináší výsledky z disertační práce nějaké poznatky potvrzující předpokládané mechanismy?

Část 4.2.7 hodnotí tři vzorky titanové běloby vyrobené v Precheze. Se závěry lze souhlasit. K formulování obecně platných závěrů by bylo nutné změřit mnohem větší počet různých vzorků.

Část 3 se zabývá měřením zeta potenciálu titanové běloby v nevodném prostředí. Jak se autor zmiňuje, měření bylo mimo jiné motivováno snahou nahradit hodnocení sedimentace titanové běloby v ethylenglykolu. Výsledky umožnily nový pohled na tuto problematiku a přinesly zjištění, že zeta potenciály v tomto prostředí se pro většinu vzorků příliš neliší.

Disertační práce obsahuje velké množství odkazů na odbornou literaturu, články v odborném tisku i na přednášky. Je zřejmé, že bylo využito také internetu. Soupis vlastních publikací doktoranda svědčí o jeho zapojení do výzkumné práce. Závěr a abstrakt jsou formulovány výstižně. Volba tabulek umístěných do přílohy je správná a zvyšuje přehlednost práce.

Doktorand podle mého názoru prokázal předloženou disertační práci velmi dobrou schopnost samostatné tvůrčí práce a vyhodnocování dat. Práce má nepochybný přínos i z hlediska poznatků bezprostředně aplikovatelných v praxi.

**Práci doporučuji pro přijetí k obhajobě.**

V Přerově dne 27.8.2009

Ing. Adolf Goebel, Ph.D.

## STUDIUM ZETA POTENCIÁLU TITANOVÉ BĚLOBY

Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, katedra anorganické technologie,  
2009

**Vědní obor:** Anorganická technologie

**Doktorand:** Ing. Jiří Palarčík

**Školitel:** Doc.Ing. Ladislav Svoboda, CSc.

**Rozsah práce:** 158 stran textu včetně 63 tabulek, 75-ti obrázků a 100 citací literatury,  
11 tabulkových příloh

---

Disertační práce se zabývá pigmentovou formou oxidu titaničitého a soustředí se na souvislosti mezi složením titanové běloby a jejím chováním v různých disperzních prostředích. Takovéto výzkumné zaměření pokládám nejen za zajímavé, ale, s ohledem na výsadní postavení titanové běloby v celé řadě průmyslových a spotřebních aplikací, i za velmi aktuální. Stěžejní experimentální technikou při řešení disertace přitom bylo studium zeta ( $\zeta$ ) potenciálu s využitím optického (laserového) i elektroakustického (ultrazvukového) analyzátoru.

Disertační práce je experimentálního charakteru a má věcnou a logickou stavbu. Větší přehlednosti experimentální části by prospěla prezentace závislosti „zeta potenciál vs.  $pH$ “ pouze grafickou formou, simultánně uváděné výsledky v tabelované formě mohly být zařazeny v příloze. Za velmi cenné a přínosné pokládám studium shody v údajích zeta potenciálů stejných vzorků získaných s využitím tří přístrojů - od různých firem a pracujících na odlišných principech (optický resp. elektroakustický). Za ne zrovna odůvodněné však pokládám uvádění hodnot zeta potenciálu s přesností na setiny mV, když směrodatná odchylka výsledků se pohybuje v jednotkách mV.

Z drobnějších připomínek, které k práci mám, uvádím následující:

- str. 22: Pokládám za „chemicky poněkud zavádějící“ formulaci, že „ionty  $Ti^{3+}$  mohou být oxidovány adsorbovanými molekulami kyslíku za vzniku iontu  $O^{2-}$ , ...“.
- str. 40: Číslování vztahů (rovníc) není postupné – po rovnici (3) na str. 33 následuje již rovnice (7) na str. 40, přičemž situaci na str. 40 ještě komplikuje odvolávka na (neexistující) rovnici (5).
- str. 45+46: Pro elektroforetickou pohyblivost ve vztazích (9) a (10) je použita rozdílná symbolika -  $\mu_e$  respektive  $\mu$ .
- str. 132: V kontextu celé práce nepokládám zrovna za opodstatněné tvrzení, že „měření  $\zeta$  potenciálu je realizovatelné pouze v suspenzích o velice nízké koncentraci a nelze tedy simulovat prostředí, jaká se používají při testu sedimentace ...“. Vždyť v práci byl použit „ultrazvukový“ zeta analyzátor DT 1200, který pracuje s koncentracemi pevné fáze až do 50% (viz tab. 5. str. 68).
- str. 134. U obr. 74 chybí popis vodorovné osy.
- str. 156. tab. P10: Obsahy zinku pro vzorky LW-S-U a LC-S jsou uváděny až na 6 platných čísel s nereálnou přesností na setiny ppb.

Celkově práci hodnotím jako (výzkumně) *extenzivní*, když důsledná měření zeta potenciálu byla realizována na rozsáhlém souboru čítajícím více než padesát různých vzorků titanové běloby. Minimálně ve dvou aspektech však práce nabízela přístup *intenzivnější*:

- a) Ve vodném a nevodném („glykolovém“, kap. 4.3) prostředí autor proměřil *odlišné* vzorky titanové běloby; proměření *stejných* vzorků skýtalo možnost získat podklady pro hlubší diskusi o vlivu prostředí na hodnoty zeta potenciálů *resp.* na polohy isoelektrického bodu.
- b) Poznatky o chování suspenzí (zjištěné ze závislosti „zeta potenciál vs. *pH*“ a charakterizované polohou *resp.* posunem isoelektrického bodu) jsou diskutovány a vysvětlovány výhradně pomocí výsledků analýz elementárního složení vzorků. „Nabízela se“ možnost (alespoň u vybraných vzorků) stanovit jejich vnitřní povrch, což by umožnilo nahlížet (a diskutovat) zeta potenciál jako veličinu *komplexně* charakterizující mezifázové rozhraní.

Můj následně uváděný dotaz nechť pak je prosím chápán jako námět do diskuze při vlastní obhajobě.

- Kromě hodnot zeta potenciálu umožňují zeta-analyzátoři (zpravidla) proměřit také distribuci částic podle jejich velikostí. Tato možnost byla využita i v práci, přičemž výsledek těchto stanovení je prezentován hodnotou **d** označované (str. 10) jako *průměr částice* či *velikost částic* (nemělo by se jednat o střední průměr částic(?)). Stanovení hodnoty **d** suspenze *před* měřením zeta potenciálu a *po* jeho proměření autorovi umožnily názorně prokázat možnou nestabilitu dané suspenze - projevující se jako „shlukování“, koagulace částic, a tedy *nárůstem* hodnoty **d** po proměření zeta potenciálu. Zaregistroval jsem však i případy, kdy hodnoty **d** po proměření zeta potenciálu naopak poklesly (např. str. 107, tab 38, 3. a 6. řádek). Jakou fyzikální představou je možné takovéto „poklesy **d**“ vysvětlit ?

### ***Celkové hodnocení:***

Zaměření doktorandské práce na problematiku titanové běloby a její chování v disperzních prostředích pokládám za aktuální a přínosné. Autorovi se podařilo naměřit obsáhlý soubor věrohodných a experimentálně cenných údajů. Vytčené cíle práce (str. 13) byly splněny.

Práci doporučuji přijmout k obhajobě.

Ostrava 2. září 2009

Boleslav Taraba (Prof.,Ing.,CSc.)  
katedra chemie PřF  
Ostravská univerzita  
30.dubna 22, 701 03 Ostrava 1

(Oponentem ustanoven **Doc.Ing. B. Bernauerem,CSc.**,  
předsedou komise pro obhajoby dis. prací ve studijním programu  
P2801 na základě dopisu ze dne 78/4/09, zn. CH-0331-C/35-09)

Oponentský posudek  
disertační práce Ing. Jiřího Palarčíka  
*„Studium Zeta potenciálu titanové běloby“*

---

Předmětem posuzované práce bylo studovat a kriticky zhodnotit procesy probíhající při zjišťování Zeta-potenciálu titanové běloby různými elektroforetickými metodami – klasickou elektroforetickou metodou používající ke sledování pohybu částic vloženým elektrickým polem laserový paprsek a inverzní elektroforézou využívající elektroakustické metody spočívající ve vyvolání pohybu koloidních částic působením ultrazvuku a sledování průběhu vzniklého vibrujícího elektrického pole. Práce je hlavně zaměřena na hledání možností jak optimalizovat vlastnosti vyráběné titanové běloby. Uvedené téma je vysoce aktuální a výsledky práce mají proto jasný praktický význam a okamžité využití u nás ve fy. Precheza a.s. Přerov.

Vlastní práce má obvyklé členění a její uspořádání a sepsání je provedeno velice pečlivě. V práci snad ani neexistuje nějaký překlep či jiná podobná formální chyba. Je čtivě sepsána s jasnými a přesnými formulacemi. Konstatuji popis a použití výchozích poznatků pro vlastní práci převážně z domácí ale i světové literatury. Chybí však bližší popis cíle disertační práce. Teoretická část je zaměřena pouze na elektrokinetické vlastnosti dispersních soustav a je poplatná tradičním a v podstatě dnes již překonaným názorům, kterými je však zaplavena i současná vědecká literatura. Jde zejména o definici Zeta potenciálu a rozhraní, na kterém se uplatňuje. Hlavní příčina jeho určení totiž spočívá v problematickém vymezení rozhraní přilehlé a difusní části elektrické dvojvrstvy, které je reálně určeno střížnými silami, potažmo rychlostním gradientem, tj. vlastně intenzitou míchání disperse, prouděním přes porézní koláč apod. Vůbec žádná zmínka není o imobilizované vodě, která je hlavní příčinou vzniku přilehlé části elektrické dvojvrstvy a bez které je nepředstavitelné chování hydrofilních polymerních látek a dalších hydrokoloidů. Dále chybí alespoň stručnější zmínka o stabilitě koloidních soustav, když k tomuto cíli většina experimentů směřuje včetně této disertační práce.

Cíle a možnosti práce jsou vyvážené a dá se říci, že bylo dosaženo zajímavých a nových výsledků a informací majících praktické dopady. Byl shromážděn rozsáhlý materiál o problematice zjišťování Zeta potenciálu titanové běloby. Důležité je rovněž, že řada poznatků byla již autorem publikována a prezentována v řadě odborných časopisů a odborných akcí. Postrádám však jakoukoliv publikaci v některém vědeckém curenovaném časopise s koloidní nebo podobnou problematikou, což by bylo jasným důkazem o novosti některých získaných poznatků.

Vlastní písemná práce má odpovídající rozsah i úroveň a je popsána stručně a jasně. Svědčí o hlubokých znalostech i zkušenostech s danou problematikou. Autor vykonal případně zajistil získání velkého množství experimentálních výsledků a informací charakterizujících proces povrchových úprav titanové běloby. K těmto měřením bylo využito nejmodernějších experimentálních metod spočívající v použití celkem tří nejmodernějších přístrojů. Přístup k řešení zadané problematiky je zodpovědný s maximální snahou dosáhnout co nejvíce poznatků o řešené problematice. K tomuto disertant využil všech mu dostupných experimentálních a matematických metod a dlužno dodat na současné úrovni jejich vývoje a poznatků. Použité látky jsou dobře popsány. Totéž lze konstatovat o různých použitých metodách, použitých přístrojích a pomůckách.

Uvedení dosažených výsledků a jejich interpretace je provedeno objektivně, přehledně a jasně. Diskuse získaných výsledků je vedena objektivně porovnáváním s literárními údaji. Vše je doprovázeno vždy stručným komentářem. Postrádám však snahu o jejich hlubší vysvětlení a zdůvodnění. Např. proč dochází ke snížení absolutní hodnoty Zeta potenciálu zvyšováním koncentrace pigmentu (viz obr. 36) – zvýšením koncentrace se zvýší střížné síly v důsledku většího rychlostního gradientu, protože pohyblivost částic vyvolaná působícím ultrazvukem je cca konstantní? Nebo proč se s použitím procedury PO (vodné prostředí) dosáhlo vyšších

hodnot pH izoelektrického bodu (IEP) ve srovnání s procedurami P1 (prostředí KCl) – zřejmě objemnější  $K^+$  ion zaujme větší prostor než  $H_3O^+$  ion, pokud je tloušťka přilehlé části elektrické dvojvrstvy konstantní? Z výsledků nabývám pocitu, že smyslem všech modifikací a povrchových úprav titanové běloby je snaha zvýšit pH IEP. Postrádám jakékoliv zdůvodnění této snahy.

Dosažené výsledky jsou významným přínosem pro další rozvoj modifikací a povrchových úprav titanové běloby případně jeho optimalizaci.

Přes nesporná pozitiva disertační práce mám k ní však některé výhrady či poznámky. Práce má některé chyby a nedostatky, které jsou nicméně formálního charakteru.

Konkrétní připomínky a otázky

**Str. 17**, gel hydratovaného  $TiO_2$  – jedná se skutečně o gel či o dispersi hydratovaných částic  $TiO_2$ ?

**Str. 18-20**, jedná se o mletí či drcení?

**Str. 27-28**, konstatuji pregnantní definici pojmů flokulace a koagulace.

**Str. 28**, elektroosmóza není zcela přesně definována, neboť přenos kapaliny z anodového prostoru do katodového závisí právě na Zeta potenciálech pórovitého prostředí.

**Str. 30** – obr. 11 není zcela šťastně zvolen na demonstraci elektroforézy, neboť částice písku jsou příliš velké a těžké na to, aby se pohybovaly ve vloženém elektrickém poli.

**Str. 31**, vznik elektrické dvojvrstvy disociací neionogenních skupin?

**Str. 37**, při diskusi ovlivňování difuzní části elektrické dvojvrstvy by se slušelo zmínit i základní Schulz-Hardyho pravidlo koloidní stability, které z tohoto ovlivňování přímo vyplývá.

**Str. 41-42**, vliv pH na Zeta potenciál je v zásadě dán přítomností ionoaktivních skupin v přilehlé části elektrické dvojvrstvy a charakterem disociace anionaktivních (aniony vznikají v alkalickém prostředí) a kationaktivních (kationy vznikají v kyselém prostředí) skupin.

**Str. 43**, významný vliv teploty je nejen způsoben měnicí se pohyblivostí iontů, ale závisí na tloušťce imobilizované vody, jejíž význam ve vztahu k Zeta potenciálu není vůbec zmíněn. Jak bylo již zmíněno výše, právě tloušťka imobilizované vody určuje velikost přilehlé části elektrické dvojvrstvy a tedy i výsledného Zeta potenciálu.

**Obr. 60, 67**, označení vzorků na těchto obrázcích neodpovídá skutečnosti?

**Str. 69**, co značí symbol  $L_{D,H}$  (není uveden v seznamu)?

**Str. 87**, „...“, což je v souladu s literaturou, ...“, jakou?

**Str. 117**, „To je v souladu s teorií, že ionty s velkým poloměrem ... posouvají polohu IEP k vyšším hodnotám pH“ - v souladu s jakou teorií?

**Str. 129**, proč se s použitím procedury PO dosáhlo vyšších hodnot pH IEP?

**Str. 129**, co je myšleno výrazem mokré mletí - mletí v ethylenglykolu nebo jen ve vodě?

Přes tyto výhrady, které jsou spíše formálního charakteru, se jedná o práci přiměřené vědecké úrovni s teoretickými i praktickými dopady. Práce je logicky členěna, obsahuje poznatky s jasně formulovanými závěry. Získané poznatky však nejsou zcela nové, ale jsou pouze na prohlubující úrovni stávajících poznatků s přímým dopadem do praxe.

Domnívám se proto, že předloženou disertační prací **Ing Jiří Palarčík** prokázal způsobilost ke tvořivé vědecké práci, ovládá vědecké metody a přinesl adekvátní poznatky.

*Navrhuji proto, aby po úspěšné obhajobě a vysvětlení výše uvedených připomínek bylo*

**Ing Jiřímu Palarčíkovi**

*udělena vědecká hodnost „philosophiae doctor“ (zkráceně PhD).*

Prof. Ing. Miloslav Milichovský, DrSc  
Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek  
Oddělení dřeva, celulózy a papíru  
Univerzita Pardubice

*V Pardubicích dne 21. 08. 2009*