

## Отзыв официального оппонента

на диссертационную работу Абуелсоад Асмаа Мансур Ахмед «Новые адсорбенты на основе хитозана и галлуазитных нанотрубчатых материалов для сорбции  $\text{Cu(II)}$  и  $\text{Zn(II)}$ », представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. – Физическая химия

Развитие экологически безопасных технологий во многих областях науки и техники тесно связано с использованием возобновляемых природных ресурсов, среди которых большое значение имеют полисахариды и глинистые минералы. Уникальные свойства хитозана, такие как нетоксичность, биосовместимость и высокие комплексообразующие свойства даже в немодифицированном виде по отношению к ионам металлов позволяют рассматривать хитозан как источник для производства целого ряда функциональных и гибридных материалов, которые могут обладать конкурентоспособностью на рынке «зеленых» целевых химикатов (хелатирующие агенты, высокоселективные сорбенты, эффективные носители катализаторов, стабилизаторы наночастиц металлов, агенты биоконтроля болезней растений и др.). Уникальная многослойная нанотрубчатая морфология галлуазита, характеризующаяся разным составом на внешней и внутренней слоях поверхностей, обуславливает широкие возможности его применения в качестве эффективных контейнеров для доставки лекарственных препаратов и биологических активных веществ, для очистки воды от тяжелых ионов металлов и органических загрязнителей и т.д. Удаление опасных тяжелых металлов из водных сред, включая питьевую воду, промышленные или бытовые сточные воды и почвенные растворы, имеет важное экологическое значение для решения проблемы загрязнения и/или нехватки воды во всем мире. Как правило, природные алюмосиликаты без каких-либо модификаций могут удалять ионы тяжелых металлов из водной среды посредством механизмов физической и/или хемосорбции и т. д. Однако для повышения сродства и емкости загрузки ионов тяжелых



металлов галлуазитные нанотрубки часто модифицируют функциональными группами, чтобы наделить их дополнительным механизмом комплексообразования. В этой связи диссертационная работа Абуелсоад Асмаа Мансур Ахмед посвященная исследованию аминокарбоксиметилпроизводного хитозана и нанотрубчатого галлуазита, модифицированного полиэтиленгликолем, в качестве адсорбентов для извлечения  $\text{Cu(II)}$  и  $\text{Zn(II)}$  является **актуальной**, своевременной и перспективной.

Диссертационная работа Абуелсоад Асмаа Мансур Ахмед является комплексным систематическим исследованием, охватывающим процессы аминокарбоксиметилирования хитозана и модифицирование поверхности галлуазитных нанотрубок с использованием (3-замещенных пропилтриметокси)силановых производных и полиэтиленгликоля, изучение их сорбционной способности по отношению к ионам металлов  $\text{Cu(II)}$  и  $\text{Zn(II)}$ , а также определение кинетических и термодинамических параметров сорбции.

**Достоверность представленных в работе результатов и обоснованность выводов** подтверждается исследованием широкой выборки образцов сорбентов, большим количеством экспериментальных данных, обеспечивается применением взаимодополняющих независимых современных методов анализа, включая СНН-анализ, сканирующую электронную микроскопию, ИК-спектроскопию и спектрофотометрию, термогравиметрию в сочетании с дифференциальной сканирующей калориметрией, анализ удельной поверхности сорбентов методом БЭТ; потенциалом для практического использования; обсуждением установленных закономерностей на тематических российских и международных научных мероприятиях, публикацией результатов исследования в высокорейтинговых рецензируемых научных изданиях.

Полученные автором результаты отличаются научной новизной, заключающейся в разработке способов получения новых адсорбентов на основе возобновляемых природных материалов и коммерчески доступных



реагентов, и перспективными исследованиями в плане их практического использования для извлечения ионов металлов.

**Наиболее значимыми результатами, определяющими новизну исследования, их научную и практическую значимость** являются разработанные способы получения новых адсорбентов на основе аминокарбоксиметилхитозана и нанотрубчатого галлуазита, модифицированного полиэтиленгликолем, для глубокой очистки воды от ионов тяжелых металлов – Cu(II), Zn(II), которые благодаря хорошим кинетическим свойствам и высокой аффинности могут использоваться как в технологиях «point of use» в фильтрах малого объема, так и для аналитического разделения и концентрирования; комплексный анализ их состава, строения и физико-химических свойств; экспериментально верифицированные кинетические и термодинамические модели процесса адсорбции ионов тяжелых металлов на сорбционных центрах по константам скоростей сорбции/десорбции; установление зависимости сорбционной емкости полученных материалов от pH, концентрации ионов металлов, времени контакта фаз и температуры; а также разработанные протоколы исследований кинетики сорбции в статических условиях, которые позволяют получить необходимые экспериментальные данные для прогнозирования взаимного влияния ионов при сорбции из многокомпонентных систем, включая динамические режимы, а также возможности их разделения за счет разной скорости сорбции или аффинности.

Таким образом, как отдельные научные положения, так и их сочетание, направленное на комплексное решение задачи получения новых сорбционных материалов на основе модифицированных хитозана и нанотрубчатого галлуазита, отвечают критерию научной новизны.

**Содержание диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора (глава 1), экспериментальных глав результатов работы и их обсуждения (главы 2-4), заключения, библиографического списка, включающего 293 наименования.



**Во введении** приводится состояние вопроса в изучаемой области, обосновывается актуальность проблемы, сформулированы цели и конкретные задачи диссертационной работы. **Глава 1** (Литературный обзор) посвящена анализу состава и строения нативных галлуазита и хитозана и их производных, методам их модификации и применению в качестве адсорбентов. В первой части этой главы обсуждаются возможность использования галлуазита и его производных для очистки воды от токсичных ионов тяжелых металлов и органических загрязнителей, а также методы модификации галлуазитных нанотрубок для улучшения их сорбционных свойств. Специальное внимание уделено вопросам поверхностного состояния галлуазитных нанотрубок и механизмам адсорбции, включающие ионный обмен и поверхностное комплексообразование. Автор подчеркивает, что первый механизм не вносит заметный вклад в процессы адсорбции ввиду невысокой доли изоморфных замещений. Указывается, что эффективность процессов сорбции и сорбционная емкость используемых адсорбентов определяется рядом факторов как рН среды, температура, природа растворителя, а также состав, строение и морфология адсорбента, что позволяет, изменяя условия связывания ионов металлов, можно, в целом управлять сорбционным процессом и его количественными параметрами. Те же самые подходы использованы при анализе работ по другому природному соединению – хитозану. Проанализированы способы получения хитозана и его модифицированных производных. Подробно рассмотрены различные методы сшивания хитозана и прививочной полимеризации (следует отметить, что это все-таки не сополимеризация, как указано в диссертационной работе, поскольку описаны, в основном, примеры, где используется только один мономер). Выявлены наиболее эффективные и часто используемые сшивающие агенты, в частности, глутаровый альдегид, эпихлоргидрин, и системы на их основе находят широкое применение для адсорбции загрязняющих соединений, включая органические красители, ионы металлов. Делается вывод о том, что процесс адсорбции на



рассматриваемых сорбентах носит сложный характер, который может включать как физическую, так и/или хемосорбцию; играют важную роль как геометрия активного центра связывания, так и природа металла и эффект комплексообразования. Хотя автор на протяжении всей этой главы отмечает основные проблемы, существующие в рассматриваемой области, было бы целесообразно суммировать их в виде общего краткого заключения по литературному обзору, позволяющего акцентировать внимание на целях и задачах диссертационной работы. Глава 2 включает в себя экспериментальную часть, в которой основное внимание уделяется объектам исследований, оборудованию, материалам, методам и способам функционализации поверхности, идентификации, исследованию свойств и применению полученных материалов. Глава 3 посвящена экспериментальным результатам и обсуждению полученных данных. Рассмотрены влияние различных факторов (природы растворителя и катализатора, мольные соотношения реагентов, продолжительности синтеза), влияющих на прививку (3-замещенного пропил)триметоксисилана на поверхность галлуазитных нанотрубок. На основании анализа совокупности влияющих факторов для каждого производного алкоксисилана указываются образцы с максимальной степенью функционализации 99.8, 93.36, 81.35 % для HNT-P16, HNT-R9, HNT-Q18, соответственно. Модификацию HNT полиэтиленимином(PEI) осуществляли двухстадийным способом. На первой стадии проводили функционализацию галлуазита (3-хлорпропил)триметоксисиланом (СРТМ), затем полученный продукт HN-СРТМ связывали PEI посредством нагрева при 80°C в течение 12 ч. Полученный продукт HN-PEI охарактеризован различными физико-химическими методами. Отмечено изменение межплоскостных расстояний в решетке галлуазита (7.527 и 3.66 Å) после модификации, что отражается смещением соответствующих рефлексов на рентгенограммах. Текстуальные параметры материалов определялись методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота. Отмечено, что характер изотерм соответствует



IV типу по классификации IUPAC, имеет петлю гистерезиса, что свидетельствует о протекании капиллярной конденсации в мезопорах. Установлено, что модифицирование поверхности HNT приводит к уменьшению объема пор. В этой же главе приводится характеристика аминокарбоксиметилхитозана и промежуточных продуктов его многостадийного синтеза. Определены заряды поверхности аминокарбоксиметилхитозана в зависимости от pH среды, методом титрования установлено значение изоэлектрической точки. Полученные данные позволили оценить значения pH для наиболее эффективной адсорбции ионов металлов. В главе 4 представлены результаты исследования адсорбции ионов Cu(II) и Zn(II) на примере двух модифицированных сорбентов HN-PEI и аминокарбоксиметилхитозана (CTS-CAA). Адсорбционное равновесие систем описывали изотермами адсорбции экспериментальных данных уравнениями Ленгмюра и Фрейндлиха. Для описания кинетики адсорбции использованы модели псевдопервого и псевдвторого порядков, а также модели внутрочастичной диффузии. Сорбционная емкость исследуемых адсорбентов CTS-CAA и HN-PEI составила 3.47 ммоль Cu/г и 1.89 ммоль Zn/г, и 2.78 ммоль Cu/г и 1.84 ммоль Zn/г, соответственно. Определены термодинамические параметры сорбции в анализируемых системах, указывающие на самопроизвольный характер процесса сорбции.

По диссертационной работе имеются следующие замечания.

1. В экспериментальной части диссертационной работы не приведены данные о спецификации используемых реагентов и веществ: характеристики нанотрубчатого галлуазита, полиэтиленimina, хитозана; используемых (3-замещенныхпропилтриметокси)силановых производных, марка и степень чистоты растворителей, подвергались ли они дополнительной очистке, какое содержание воды в них; возможно эти данные представлены в фигурирующем Приложении, которого в составе диссертационной работы не обнаружено.



2. Не обсуждается, чем был обусловлен выбор разветвленного ПЭИ и какова степень разветвления и влияния ее на сорбционные характеристики продукта на его основе; то же касается выбора конкретных ионов металлов Cu(II) и Zn(II).

3. Способность связывания ионов металлов для хитозана и его производных в значительной степени определяется происхождением, молекулярной массой, степенью деацетилирования хитозана, так и условиями реакции комплексообразования (рН среды, температура, молярные соотношения исходных реагентов и т.д.). К сожалению, в работе эти вопросы не обсуждаются.

4. При интерпретации результатов сорбции автор не учитывает гидролиз ионов металлов, приводящий к образованию гидроксокомплексов в разбавленных растворах, в условиях, например, варьирования рН среды.

5. В главе 3 влияние различных факторов (природы растворителя, мольного соотношения реагентов, типа катализаторов) на степень функционализации интерпретируется лишь в терминах общего и не совсем понятного описания как, например, объяснение низкой степени функционализации в случае этанола и тетрагидрофурана или же вообще отсутствует какой-либо анализ, например, о влиянии катализаторов. Это же касается вклада процессов, гидролиза, олигомеризации и полимеризации алкоксипроизводных силана, которые могут протекать параллельно и приводить к побочным продуктам реакции, включая аналогичные процессы для тетраэтоксититана, используемого в качестве катализатора.

6. Обращает на себя внимание относительно низкие значения сорбционной емкости для полученных адсорбентов, возможно, это связано с низкой общей адсорбционной способностью немодифицированного галлуазита по отношению к этим катионам металлов. В чем основное преимущество в этом случае модифицированных производных, которые получены многоэтапными и достаточно затратными способами?



7. В таблицах 4.3- 4.6 автореферата указаны термодинамические параметры адсорбции ионов Cu (II) и Zn (II) полученными сорбентами. Поскольку термодинамические параметры адсорбции: стандартное изменение свободной энергии Гиббса ( $\Delta G^0$ , кДж/моль), энтальпии ( $\Delta H^0$ , кДж/моль) и энтропии ( $\Delta S^0$ , Дж/(мольК)) вычислялись графически по зависимости коэффициента распределения адсорбата  $\ln K_D$  от обратной температуры ( $1/T$ ), используя в вычислениях значения универсальной газовой постоянной, то следует указывать, что найденные значения относятся к стандартным условиям, а также диапазон погрешности полученных значений.

8. Поскольку практическое использование полученных сорбентов предполагает работу в реальных условиях окружающей среды, то интересны были бы сведения о рабочем температурном диапазоне сорбентов, прогноз сорбционных свойств при очистке полидисперсных систем и т.д. Не снизит ли это эффективность работы сорбентов?

Общие замечания и недостатки в содержании и оформлении диссертации:

- Имеются редакционно-неудачные или непринятые формулировки и опечатки типа, в частности, "revie" (стр. 3, 14); ...является природным неорганическим адсорбентом, обладающим ..... а также рядом таких уникальных особенностей, как морфология, химический состав, расположение функциональных групп ..... О каких конкретно особенностях идет речь непонятно, так как любой материал имеет морфологию, химсостав и пр.; во Введении встречаются много бытовых слов типа: лучшая адсорбция, считается более плохим адсорбентом и т.д. Автор употребляет обилие слов в сравнительной степени без количественных характеристик (типа большей, более удобный, более простой и т.д.; некорректная фраза "модифицированные адсорбенты на основе HNT могут иметь широкую область применений, включая различные технологические решения", не могут к области применения относиться технологические решения; *«хитозан обычно менее кристалличен, чем хитин, что, по-видимому, делает его более удобным для реагентов»*. В предложении обилие размытых слов - *обычно? о*



какой модификации хитозана идет речь, из какого сырья, выделенным каким методом? "по-видимому" - *неприемлемо использовать без фактологического материала, "более удобным" - для какой цели;* в табл.1.1 (стр.18, численные значения, соответствующие строкам 8 и 9, перепутаны местами; ИК-Фурье спектры влияния объема толуола... (Рис. 3.19, 3.20, 3.21 и т.д.) и т.д.

Высказанные замечания имеют рекомендательный характер и не влияют на общую положительную оценку проведенной работы. Диссертационная работа Абуелсоад Асмаа Мансур Ахмед выполнена на высоком научном и экспериментальном уровне с применением современных физико-химических методов, обеспечивающих выполненному исследованию надежность и достоверность полученных результатов и выводов.

**Соответствие диссертации научной специальности.** По тематике, методам исследования, предложенным новым научным положениям диссертация соответствует паспорту специальности научных работников 1.4.4. – физическая химия в следующих пунктах: 3 «Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях»; 10 «Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции».

Автореферат и опубликованные работы отражают основное содержание диссертации. Диссертационное исследование Абуелсоад Асмаа Мансур Ахмед на тему "«Новые адсорбенты на основе хитозана и галлуазитных нанотрубчатых материалов для сорбции Cu(II) и Zn(II)»", представленное к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия по объему выполненной работы, научному уровню, актуальности, научной новизне, значимости и практической полезности достигнутых результатов представляет собой завершенную научно-квалификационную работу, в которой разработаны научно-обоснованные физико-химические принципы создания новых



сорбционных материалов на основе природных соединений хитозана и галлуазита, обеспечивающих извлечение ионов металлов из загрязненных вод, соответствует требованиям п.9 Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ.

Автор диссертации, Абуелсоад Асмаа Мансур Ахмед заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и  
медицинской химии РАН (ФИЦ ПХФ и МХ РАН),  
Заведующая лабораторией металлополимеров,  
доктор химических наук (1.4.7. Высокмолекулярные соединения)



Джардималиева Гульжиан Искаковна

03.04.2023 г.

ФИЦ ПХФ и МХ РАН, Черноголовка, пр.акад.Семенова, д.1, 142432

Подпись зав.лаб. д.х.н. Г.И. Джардималиевой заверяю:

Ученый секретарь ФИЦ ПХФ и МХ РАН

доктор химических наук



Б.Л. Психа