

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертационную работу Абуелсоад Асмаа Мансур Ахмед

«Новые адсорбенты на основе хитозана и галлуазитных нанотрубчатых материалов для сорбции ионов Cu (II) и Zn (II)» (Novel adsorbents based on chitosan and halloysite nanotubes for sorption of Cu (II) and Zn (II) metal ions), представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия

Ионы цинка и меди присутствуют во многих недостаточно очищенных перед сбросом в водоемы промышленных сточных водах и отличаются при этом канцерогенными свойствами, способностью к биоаккумуляции, не поддаются биологическим превращениям. Для удаления этих металлов из сточных вод в настоящее время наиболее распространены реагентные методы очистки, недостатком которых является безвозвратная потеря ценных веществ с осадками. Физико-химические методы очистки сточных вод (в т.ч. адсорбция) по сравнению с ними имеют ряд существенных преимуществ: достигается более стабильная степень очистки; более глубокая изученность кинетики некоторых процессов; возможность рекуперации получаемых веществ. Сорбционный метод особенно предпочтителен для обработки промывных вод, так как эффективен при низких концентрациях загрязнений и позволяет снизить остаточное содержание ионов металлов до требований нормативов. Принимая во внимание высокую токсичность тяжелых металлов, удаление их из объектов окружающей среды становится одной из важнейших задач современной физической химии и экологии. В этой связи в последние годы большой интерес представляет разработка эффективных сорбентов, структура и свойства которых определяются методами химической и физической активации. Применением таких методов удастся достичь повышения сорбционной емкости новых сорбентов, роста количества активных центров в их составе, способных интенсифицировать переход загрязнений в структуру материала.

Результаты исследований, представленные в диссертации Абуелсоад Асмаа Мансур Ахмед, позволяют развить направление синтеза новых адсорбентов методом химической модификации нанотрубчатого галлуазита (HNT) и хитозана. Работа направлена на исследование физико-химических характеристик и сорбционных свойств впервые синтезированных аминокарбоксиметилхитозана и нанотрубчатого галлуазита, модифицированного полиэтиленмином, в качестве адсорбентов для извлечения ионов Cu(II) и Zn(II). **Актуальность** исследования определяется необходимостью установления параметров функционализации поверхности HNT и аминокарбоксиметилхитозана (CTS-CAA), а также механизма сорбционного извлечения с их помощью ионов меди и цинка, поскольку адсорбционные процессы в системе «твердое – жидкость» являются одними из наиболее сложных с точки зрения моделирования процессов химической технологии.

Диссертационная работа Абуелсоад Асмаа Мансур Ахмед имеет логичную внутреннюю структуру, включающую введение, четыре главы, заключение, список литературы.

Введение построено в соответствии с общими требованиями и включает обоснование актуальности темы диссертации, степень обоснованности темы исследования, цель и задачи работы, научную новизну, теоретическую и практическую значимость, основные положения, выносимые на защиту, соответствие паспорту научной специальности, реализацию результатов работы, степень достоверности и апробацию результатов, сведения о публикациях.

В первой главе (*Обзор литературы / Literature review*) автор систематизирует информацию о методах модификации HNT и хитозана и создании эффективных адсорбентов на их основе. Особое внимание при этом уделяется способу изменения состава функциональных групп за счет различных сшивающих агентов и условий модификации.

Во второй главе (*Экспериментальная часть / Experimental*) приведены сведения о реактивах, материалах, методиках синтеза и инструментальной базе, используемой для установления структуры и характеристик исследуе-

мых сорбентов (элементный анализатор Perkin Elmer PE 2400, портативный ИК-Фурье спектрометр ALPHA II, сканирующий электронный микроскоп Carl Zeiss EVO LS 10, рентгеновский дифрактометр Panalytical X'PERT PRO MRD, снабженный антикатодом из Cu K α , термоанализатор NETZSCH STA449F3, спектрофотометр SHIMADZU: UV-2600 240V IVDD и др.). Представлены данные по условиям процесса функционализации исследуемых исходных объектов – нанотрубчатого галлуазита и хитозана, в том числе расчетные формулы для оценки степени функционализации и количества органической составляющей на поверхности адсорбентов. Все используемые соискателем экспериментальные методики соответствуют современному состоянию экспериментальных возможностей.

Третья глава (*Исследование влияния различных факторов на модифицирование поверхности нанотрубчатого галлуазита различными 3-замещенными пропилтриметоксисиланами / The effect of different parameters which influence on grafting of (3-substituted propyl) trimethoxy silane on halloysite nanotubes surface*) диссертационной работы посвящена уточнению условий адсорбентов с наибольшей степенью функционализации. Так, при использовании (3-меркаптопропил)триметоксисилана (MPTMS) и (3-хлорпропил)триметоксисилана (CPTMS) получены образцы HNT с самой высокой степенью функционализации в толуоле, а при использовании (3-глицидилоксипропил)триметоксисилана (GOPTMS) необходима среда н-гексана. Установлено, что увеличение количества воды в реакционной смеси приводит к снижению степени функционализации, а раствор аммиака выполняет роль оптимального катализатора для реакции конденсации между гидроксильными группами на поверхности HNT и метоксигруппами силанов. Более подробно проведены исследования свойств и поверхности образцов, получаемых при постадийном синтезе HNT, модифицированного полиэтиленимином, (HN-PEI) и аминокарбоксиметилхитозана (CTS-CAA). В диапазоне pH от 3 до 7 аминогруппы HN-PEI протонируются, в следствие чего поверхность адсорбента заряжается положительно и взаимодействие с катионами затрудняется. В случае же CTS-CAA при pH>3 поверхность сорбента

заряжена отрицательно из-за депротонирования карбоксильных групп, что должно способствовать протеканию процессов образования хелатов при адсорбции ионов тяжелых металлов. Достоверность полученных данных обеспечена целым комплексом методов анализа: ИК–Фурье спектроскопия, элементный анализ, сканирующая электронная микроскопия, рентгенодифракционный анализ и анализ методом БЭТ.

Четвертая глава (*Исследование равновесия, кинетики и термодинамики адсорбции / Sorption experiments and fitting the data using different kinetic and thermodynamic models*) содержит достаточно обширный экспериментальный материал, который позволил автору выявить особенности сорбционного поведения исследуемых модифицированных образцов нанотрубчатого галлуазита и хитозана – HN–PEI и CTS–CAA. Интегральные кинетические кривые были обработаны по различным кинетическим моделям, в т.ч. использованы модель внутримолекулярной диффузии, уравнение Еловича и др. Для интерпретации полученных результатов по сорбционному извлечению ионов меди и цинка с помощью исследуемых сорбентов были применены модели адсорбции Ленгмюра, Фрейндлиха, Дубинина-Радушкевича, Темкина, в полной мере соответствующие современному состоянию науки, рассчитанные коэффициенты аппроксимации указывают на мономолекулярную адсорбцию на энергетически однородных поверхностях материала. Установлено, что адсорбция ионов Cu(II) и Zn(II) сорбентом HN–PEI наилучшим образом описывается моделями псевдо-второго и псевдо-первого порядка соответственно, а модели псевдо-второго порядка и Еловича являются наиболее оптимальными для описания результатов адсорбции этих же ионов сорбентом CTS–CAA на основе хитозана. Модель Ленгмюра дает наиболее достоверные результаты для описания процесса адсорбции на обоих типах сорбентов. Но отличительной особенностью CTS–CAA стоит считать более высокую скорость извлечения ионов металлов, что связано с экспериментально установленными в этой работе более выраженными адсорбционными характеристиками этого сорбента, а для модифицированного полиэтиленмином HN–PEI рассчитан-

ные термодинамические параметры сорбции ионов (например, отрицательные значения ΔG° при исследованных значениях температуры) свидетельствуют о самопроизвольном характере сорбционного процесса извлечения ионов меди и цинка. Изучены условия регенерации сорбционных материалов. В качестве регенерантов были использованы растворы 6 веществ.

В **Заключении / Conclusion** диссертации автор излагает итоги выполненного исследования в виде восьми выводов, которые экспериментально обоснованы и соответствуют поставленной цели работы, перспективы дальнейшей разработки темы.

В целом **научная новизна** результатов, представленных в диссертации Абуелсоад Асмаа Мансур Ахмед, заключается в том, что автором путем комбинирования параметров привития силанов к поверхности HNT с его последующей модификацией была осуществлена попытка направленной вариации физико-механических свойств адсорбентов на основе нанотрубчатого галлуазита. Впервые были синтезированы сорбционные материалы на основе нанотрубчатого галлуазита, модифицированные полиэтиленимином, и аминокарбоксиметилпроизводного хитозана, изучен ряд их физико-химических характеристик (термическая устойчивость, кристаллографическая структура и поверхностный заряд) и определены оптимальные условия (pH, концентрация ионов металлов, время контакта фаз и температура) адсорбции ионов металлов Cu(II) и Zn(II).

Практическая значимость работы Абуелсоад Асмаа Мансур Ахмед, как критерий, показывающий реальную пользу от применения результатов исследования в практике адсорбционных процессов и технологий, заключается в установлении условий и механизма сорбционного извлечения ионов токсичных металлов (на примере меди и цинка) исследуемыми сорбционными материалами, что особенно важно для водоподготовки, обеспечения требуемых нормативов качества воды и минимизации воздействия на водные объекты. Стоит отметить перспективность разработки адсорбентов именно на основе хитозана, поскольку он является вполне доступным полимером, к

тому же обладает экологической безопасностью для человека и окружающей среды.

По результатам исследования Абуелсоад Асмаа Мансур Ахмед опубликовано 16 научных работ, из них 9 в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК и аттестационным советом УрФУ и входящих в международные базы цитирования Web of Science и Scopus, 7 – в материалах и сборниках трудов всероссийских и международных конференций.

Текст диссертации был представлен на английском языке и не вызвал трудностей в понимании. Текст автореферата был представлен как на английском, так и на русском языке. Диссертация и автореферат оформлены на достаточно хорошем уровне, нет особых замечаний по стилю, корректности употребления научных терминов. Автореферат диссертации и опубликованные работы адекватно отражают ее содержание. Автореферат соответствует тексту диссертации.

Диссертация соответствует паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия в следующих пунктах: п. 3 – Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях, п. 12 – Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов.

При ознакомлении с текстом работы возникли следующие замечания:

1. Прошу пояснить фразу «...хитозана для использования в качестве вторичного биоматериала для адсорбции ионов ...». Что имелось здесь в виду – вторичное использование или переработка?

2. Нумерация образцов HNT-R(...) отличается в тексте диссертации и в автореферате.

3. В состав таблиц 3.1, 3.3, 3.5 стоило внести графу с типом растворителя, поскольку сложно ориентироваться в материале и приходится обращаться к таблицам 2.1, 2.2, 2.3, которые представлены гораздо ранее в тексте.

4. Чем определялся выбор соотношений компонентов HNT:модификатор:H₂O:катализатор (мольное соотношение), используемых соискателем? Почему в случае применения катализаторов концентрация дисперсного галлуазита увеличена?

5. Хотелось бы услышать, как соотносятся данные элементного анализа исследуемых сорбентов (представлены в таблицах 3.1, 3.2, 3.3, 3.8) с природой привитых или модифицированных функциональных группировок? Какова была причина, что соискатель не использовала известные (стандартные) методики по определению количества кислород- и азотсодержащих функциональных групп в составе исследуемых сорбентов?

6. Предлагаю соискателю сформулировать общий вывод или рекомендации для дальнейшего продолжения исследований по достаточно обширному экспериментальному материалу по функционализации нанотрубчатого галлуазита.

7. В работе представлены расчетные модели для объяснения механизма адсорбции ионов меди и цинка на поверхности исследуемых нанотрубчатого галлуазита, модифицированного полиэтиленгликолем, и аминокарбоксиметилхитозана. Однако не привлечены, имеющиеся в распоряжении соискателя, различные физико-химические методы анализа, которые могли бы подтвердить предположение о депротонировании amino- и карбоксигрупп в составе сорбентов, а также объяснить уменьшение сорбционной емкости при последующих циклах «сорбция-десорбция».

8. В тексте автореферата нет информации о грантовой поддержке данного исследования (указание на такую поддержку имеется в публикациях соискателя).

Отмеченные по ходу обсуждения замечания не затрагивают существа работы, выполненной на высоком экспериментальном уровне с привлечением самых современных физико-химических методов исследования и характеризующей соискателя как высоко квалифицированного исследователя, умеющего формулировать и решать самые сложные проблемы, возникающие в физической химии. Считаю, что в целом диссертационная работа Абуелсоад Асмаа Мансур Ахмед «Новые адсорбенты на основе хитозана и

галлуазитных нанотрубчатых материалов для сорбции ионов Cu (II) и Zn (II)» (Novel adsorbents based on chitosan and halloysite nanotubes for sorption of Cu(II) and Zn(II) metal ions) соответствует требованиям п. 9 Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, то есть представляет собой научно-квалификационную работу, в которой решена важная для развития физической химии научная задача по установлению физико-химических основ синтеза новых сорбционных материалов на основе нанотрубчатого галлуазита и хитозана и определению кинетических, термодинамических характеристик процесса адсорбции ионов Cu(II) and Zn(II) на поверхности химически модифицированных сорбентов.

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

Официальный оппонент:

Первова Инна Геннадьевна

Доктор химических наук (1.4.1. Неорганическая химия), доцент

Директор

Химико-технологический институт Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уральский государственный лесотехнический университет»

Почтовый адрес: 620100, г. Екатеринбург, Сибирский тракт, 37

Телефон: 8 (343) 221-21-85

Электронная почта: pervovaig@m.usfeu.ru

« 31 » марта 2023 г.

подпись
Ведущий ин
Кадрово-пр:

