

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию **Никифоровой Татьяны Евгеньевны** на тему: «**Физико-химические основы хемосорбции ионов d-металлов модифицированными целлюлозосодержащими материалами**», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности: 02.00.06 «Высокомолекулярные соединения»

Адрес официального оппонента: 191186, Санкт-Петербург, Большая Морская 18, e-mail: [sburinskij@yandex.ru](mailto:sburinskij@yandex.ru); тел. 8-812-315-02-56, моб. тел. 8-921-347-56-50

**1. Актуальность** диссертационной работы Никифоровой Т.Е. определяется тем, что она посвящена решению важнейшей проблемы: разработке научных основ модифицирования полисахаридных биополимерных материалов, образованию в них полидентатных сорбционных центров, способных формировать хелатные комплексы с ионами тяжелых металлов и установлению физико-химических закономерностей сорбции ионов тяжелых металлов модифицированными материалами из водных сред, что вносит важный вклад в развитие теоретических основ сорбционных процессов, имеющих важное значение для развития таких наукоемких отраслей отечественной промышленности, как медицина, фармацевтика, производство продуктов питания.

Создание и использование в качестве сорбентов ионов тяжелых металлов модифицированных целлюлозных материалов, содержащих в своем составе значительно большее число сорбционно-активных центров, вследствие наличия возобновляемой сырьевой базы и низкой стоимости, является безусловно актуальным направлением исследований и разработок.

Тема диссертации и ее содержание соответствует специальности 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения.

**2. Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации**

На базе глубокого осмысления опыта отечественных и зарубежных исследований в данной области, результатов собственных обширных исследований, использования моделей сорбции Ленгмюра, Фрейндлиха и ТОЗМ, использования современных физико-химических методов исследования,

определения влияния полного набора факторов на изменение сорбционных показателей различных препаратов целлюлозы до и после их направленной модификации, развития научных основ их создания, свидетельствуют о высокой степени обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в данной диссертации.

Теоретический анализ факторов, управляющих кинетикой и степенью завершенности сорбционных процессов, базировавшийся на основных положениях строения и компонентного состава целлюлозных препаратов, предшествовал каждой главе экспериментальных исследований.

### **3. Достоверность и новизна исследования, результатов, выводов и рекомендаций**

О достоверности и новизне исследований, полученных результатах свидетельствуют использование автором комплекса надежных физико-химических методов исследований, воспроизводимостью экспериментальных данных, статистической оценкой погрешностей измерений и расчетов, а также многочисленные патенты (12), содержание публикаций в научных изданиях, рекомендованных ВАК (33), а также всесторонняя апробация научных положений и результатов исследований в форме десятков докладов на Всероссийских и Международных научных и научно-практических конференциях.

### **4. Значимость для науки и практики полученных автором результатов**

Выполненные автором комплексные систематические исследования сорбционных свойств природных и модифицированных полисахаридных материалов по отношению к ионам тяжелых металлов и установление физико-химических закономерностей распределения металлов в гетерофазной системе биополимер – водный раствор несомненно вносят существенный вклад в науку о природе межфазных взаимодействий в гетерогенных системах самого распространенного в природе биополимера – целлюлозы.

Исследовано влияние природы целлюлозосодержащих биополимерных материалов, особенностей их состава, основности и дентатности функциональных групп на кинетику и термодинамику сорбции ионов тяжелых металлов из водных растворов. Определены закономерности влияния рН среды, температуры, концентрации электролитов, гидромодуля на кинетику и термодинамику распределения ионов тяжелых металлов.

Обоснован сольватационно-координационный механизм распределения ионов тяжелых металлов в гетерогенной системе биополимер – водный раствор соли металла замены сольватной оболочки катиона в растворе на координационную оболочку в фазе биополимера с участием полидентатных центров сорбции и аддитивное заполнение бидентатных одноосновных сорбционных центров полисахаридов и ступенчатое заполнение бидентатных двухосновных центров сорбции.

## **5. Конкретные рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации**

Поскольку исходные целлюлозные материалы обладают невысокими кинетическими сорбционными характеристиками, низкой селективностью и малой сорбционной емкостью, поэтому в диссертации предпринят цикл исследований по их физической, физико-химической, химической и биохимической модификации с помощью плазменных технологий, биотехнологий, использованию методов полимераналогичных превращений для создания или качественного увеличения в структуре целлюлозы числа сорбционно-активных центров для увеличения ее сорбционной емкости, селективности и реакционной способности.

Некоторые из таких модифицированных полисахаридных материалов превосходят по эффективности ряд известных сорбентов и рекомендованы к практическому применению для очистки от ионов тяжелых металлов водных и водно-органических растворов таких пищевых систем, как соки, вина и др.

Промышленные испытания опытных партий отдельных модифицированных целлюлозных препаратов на производствах ОАО «Ивхимпром» и ООО

«Лимонадный Джо» показали возможность их практического применения для очистки питьевой воды и безалкогольных напитков, а также сточных вод на предприятиях химической и пищевой промышленности.

## **6. Оценка содержания диссертации, ее завершенность**

В диссертации Т.Е. Никифоровой полно и убедительно достигнуты основные цели работы: разработаны научные основы направленного модифицирования полисахаридных биополимерных материалов, формирование в них полидентатных сорбционных центров, способных образовывать хелатные комплексы с ионами тяжелых металлов, установлены физико-химические закономерности сорбции ионов тяжелых металлов в гетерофазной системе водный раствор – сорбент. Определены особенности сорбции ионов металлов разными видами целлюлозного сырья.

Катионы двухвалентных металлов можно расположить в ряд в порядке уменьшения прочности связи с сорбционными центрами целлюлозы:  $Cu > Fe > Ni > Zn > Cd$

Модифицирование биосорбентов за счет повышения их гидрофильности, набухания и пористости, увеличения количества и доступности сорбционно-активных групп, улучшает их равновесно-кинетические характеристики, повышает величину предельно-достижимой емкости и сокращает время достижения сорбционного равновесия.

Показано, что сорбция тяжелых металлов полисахаридными материалами относится к экзотермическим процессам, который можно охарактеризовать как обратимую хемосорбцию ионов металлов за счет сольватации и комплексообразования.

Максимальная сорбция двухзарядных катионов имеет место в интервале рН 5–6,5.

Все эти данные свидетельствуют о том, что цель работы – разработка научных основ направленного модифицирования полисахаридных биополимеров

и установление физико-химических закономерностей распределения ионов тяжелых металлов в гетерогенной системе биополимер – водный раствор достигнута полностью.

Также успешно решены все поставленные задачи исследований. Все это свидетельствует о целостности, завершенности, теоретической и практической значимости выполненных исследований и разработок.

## **7. Достоинства и недостатки в содержании и оформлении диссертации**

К несомненным достоинствам теоретических исследований и разработок диссертации следует отнести то, что они базируются на прочном фундаменте основных законов физической химии, ионного обмена, комплексообразования ионов тяжелых металлов в структуре целлюлозосодержащих сорбентов.

Диссертация написана очень хорошим языком, каждое заключение хорошо и полно обосновано. Вместе с тем, при анализе представленных материалов возникли вопросы и замечания, на которые желательно получить дополнительные ответы.

1. Почему обработка изотерм сорбции ионов тяжелых металлов из водных растворов целлюлозными сорбентами разной природы и характера функциональных групп в них практически одинаково хорошо описываются в Ваших опытах моделями Ленгмюра, Фрейндлиха и ТОЗМ.
2. Почему Вы ссылаетесь только на работы отечественных и зарубежных авторов последних лет, и не учитываете данные прошлых лет, когда исследования по модификации целлюлозы с целью придания ей специфических сорбционных свойств велись значительно более масштабно, например в книге З.А.Роговина о модификации целлюлозы.
3. В работе отсутствуют данные о возможности и методах проведения качественной десорбции сорбированных ионов тяжелых металлов, не означает ли это однократность процессов сорбции, особенно учитывая

ограниченную гидролитическую стабильность препаратов модифицированной целлюлозы к действию большинства минеральных кислот.

4. Может быть более целесообразно крахмал и целлюлозосодержащие отходы сельскохозяйственного производства направлять на био- и ферментные технологии их превращения в лактиды и полилактиды, а из них получать биоразлагаемые волокна, пленки и пластиковую тару.
5. Почему в ряду модифицирующих целлюлозу реагентов отсутствует аммиак и его водные растворы, обладающие более сильным сродством к гидроксилам целлюлозы чем ионы гидроксония NaOH.
6. Отсутствуют динамические характеристики сорбции модифицированными целлюлозными препаратами.
7. Часто используется показатель степени извлечения ионов тяжелых металлов, но не указывается ни концентрация водного раствора, ни соотношение сорбента и извлекаемого вещества, не всегда указывается и продолжительность сорбции.

Отмеченные замечания носят частный характер и не влияют на общую высокую оценку работы в целом.

Автореферат, опубликованные работы полно отражают содержание диссертации.

Представленные материалы дают основание утверждать, что диссертация Татьяны Евгеньевны Никифоровой представляет собой крупное научное достижение, имеющее важное теоретическое и практическое значение.

Диссертационная работа Татьяны Евгеньевны Никифоровой на тему Физико-химические основы хемосорбции ионов d- металлов модифицированными целлюлозосодержащими материалами на соискание ученой степени доктора химических наук является законченной научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований и разработок решена важная научная проблема, имеющая широкое народнохозяйственное значение.

По актуальности проблемы, новизне, теоретической и практической значимости, объему исследований, глубине анализа и обобщения материала, диссертационная работа Т.Е.Никифоровой полностью соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», а ее автор заслуживает присуждения искомой ученой степени.

Официальный оппонент,  
профессор кафедры Наноструктурных,  
волоконистых и композиционных материалов  
ФГБОУ «Санкт-Петербургский государственный  
университет технологии и дизайна»  
доктор технических наук, профессор  
16.06.2014



*С.В. Буринский*  
С.В. Буринский  
*Васильев Д.А.*  
*Васильев Д.А.*

ЗАВЕРЯЮ  
" \_\_\_\_\_"  
Федеральной государственной службы в образовательном  
учреждении высшего профессионального образования  
«Санкт-Петербургский государственный  
университет технологии и дизайна»