

## ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Горди Руслани Вікторівни «Сорбція благородних металів на поверхні силікагелю та фітосорбентів з прищепленими тіосечовинними групами», представлену до захисту на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.11. – колоїдна хімія.

Розширення знань є основною задачею кожної наукової роботи. То є необхідним для розкриття властивостей відомих та нових матеріалів, розуміння природних і техногенних процесів та їх подальшого ефективного використання у різних галузях науки та виробництва. Досліджені у роботі сорбційні матеріали на основі силікагелю, кристалічної целюлози та тирси, хімічно модифіковані тіосечовинними групами, є перспективними з цього приводу оскільки вони відрізняються простотою отримання та гарними сорбційними властивостями по відношенню до благородних металів. Вивченню сорбційних властивостей силікагелів, хімічно модифікованих похідними тіосечовини, приділено достатньо уваги, проте синтез таких сорбентів є дорогим та довготривалим, що обмежує їх використання. В той час, як сорбенти на основі рослинної сировини є недостатньо вивченими. Тому актуальність обраної теми дисертаційного дослідження «Сорбція благородних металів на поверхні силікагелю та фітосорбентів з прищепленими тіосечовинними групами» та її наукове значення не викликає сумнівів.

Крім наукового значення робота має і практичне значення. Проведені автором дослідження дозволяють запропонувати використання фітосорбенту для вилучення благородних металів із складних технологічних розчинів з наступним отриманням високонцентрованих десорбатів чи металів у порошкоподібному вигляді.

Дисертаційна робота виконувалась відповідно до плану науково-дослідних робіт Інституту біоколоїдної хімії ім. Ф.Д. Овчаренка НАН

України в рамках держбюджетних наукових програм. Експериментальні дослідження по тематиці дисертації виконано у відділі функціональних гідрогелів Інституту біоколоїдної хімії ім. Ф.Д. Овчаренка НАН України.

За матеріалами дисертації опубліковано 15 наукових праць, у тому числі 5 статей у спеціалізованих фахових журналах та 10 тез доповідей на вітчизняних і міжнародних конференціях.

Основний зміст дисертації по розділах.

У вступі обґрунтовано актуальність обраної теми дисертації, стан проблеми, сформульовано мету і основні завдання досліджень, встановлено об'єкт і предмет дослідження, показано особистий внесок здобувача, визначено новизну і практичну значимість роботи.

Складність обраних об'єктів дослідження обумовлює значимість літературного огляду. У першому розділі «Сорбенти різної природи для вилучення металів» представлено огляд літератури, цих даних в якому йдеться про переваги та недоліки використання силікагелів, хімічно модифікованих сірковмісними групами для визначення та вилучення благородних металів. Розглядаються перспективи використання у якості сорбційних матеріалів речовин природного походження, модифікованих органічними лігандами, та їх сорбційні характеристики по відношенню до благородних та перехідних металів. Викладені відомості про об'єкти досліджень є необхідними і досить цікавими. Літературний огляд виконано достатньо повно та кваліфіковано.

У другому розділі «Матеріали і методи дослідження» охарактеризовано обрані об'єкти та наведено методи та методики їх дослідження. Описано спосіб синтезу сорбентів, який базується на реакції розкладу роданіду амонію, та методики дослідження їх сорбційних властивостей по відношенню до благородних металів.

У третьому розділі «Фізико-хімічні дослідження поверхні синтезованих сорбентів» представлено результати досліджень ІЧ-

спектроскопії, термодесорбції, дериватографії (ДСК), скануючої електронної мікроскопії та низькотемпературної сорбції-десорбції азоту.

За допомогою ІЧ-спектроскопії, термодесорбції та дериватографії вивчено силікагель, хімічно модифікований тіосечовинними групами та фітосорбент і підтверджено хімічний характер взаємодії продуктів розкладу роданіду амонію та, як наслідок, прищеплення молекул тіосечовини до поверхні.

Використовуючи скануючу електронну мікроскопію з подальшим аналізом поверхні з адсорбованим металом показано, що його сорбція відбувається по тіосечовинних групах, що підтверджує процес комплексоутворення. За даними низькотемпературної сорбції-десорбції азоту було встановлено, що силікагель з прищепленими тіосечовинними групами, є мезопористим сорбентом та має розвинену площу поверхні, тоді як кристалічна целюлоза та тирса, хімічно модифіковані тіосечовинними групами, мають малу площу поверхні і є макропористими сорбентами.

Четвертий розділ дисертації «Особливості сорбції благородних металів на поверхні ТСС» присвячено встановленню закономірностей сорбції благородних металів на поверхні силікагелю, хімічно модифікованого тіосечовинними групами. Час встановлення сорбційної рівноваги не перевищує 15 хв., а максимальний ступінь вилучення досягається при сорбції благородних металів у кислій області. Сорбент має високу сорбційну ємність по відношенню до паладію (II) у порівнянні з іншими елементами. Також варто звернути увагу на факт, що сам сорбент не має забарвлення, тоді як деякі метали утворюють на його поверхні забарвлені комплекси з прищепленими молекулами тіосечовини. Це дозволило розробити сорбційно-кольорометричну методику їх визначення.

Оскільки благородні метали знаходяться на фоні перехідних, то доцільно було вивчити і сорбцію останніх. Експериментально підтверджено, що перехідні метали на поверхні силікагелю, хімічно модифікованого тіосечовинними групами, вилучаються в області рН 5 – 7.

З використанням синтезованого сорбенту у цьому розділі було представлено методики визначення паладію та платини в алюмопаладієвих та алюмоплатинових каталізаторах.

У п'ятому розділі дисертації «Сорбція благородних металів на поверхні фітосорбенту» йдеться про оптимальні умови вилучення благородних металів фітосорбентом. Показано залежності кінетики сорбції, сорбційної ємності та концентрації металу у розчині. Отримані експериментальні дані оброблено за допомогою кінетичних моделей псевдопершого- та псевдодругого порядків та адсорбційних моделей Ленгмюра і Фрейндліха. Розглянуто можливість вилучення благородних металів з технологічних розчинів різної кислотності, які містили у своєму складі надлишок перехідних металів, та показано, що за таких умов благородні метали вилучаються у значній кількості.

Шостий розділ дисертаційної роботи «Застосування фітосорбенту та КЦТ для концентрування благородних металів» присвячено розробці способів концентрування благородних металів. Пропонується два варіанти такого концентрування: шляхом отримання концентратів після десорбції та шляхом озолювання фітосорбенту з адсорбованим металом та отримання металів у порошкоподібному вигляді.

Найбільш вагомими науковими результатами, одержані автором дисертації:

- Розроблено методи синтезу сорбентів з ковалентно зв'язаними з поверхнею тіосечовинними групами на основі силікагелю, кристалічної целюлози та тирси, в основі якого лежить взаємодія аміно-(ТСС) та гідроксогруп з продуктами ізомеризації роданіду амонію. Встановлено, що найвища концентрація прищеплених тіосечовинних груп досягається при температурі синтезу 155 – 160 °С.
- Встановлено, що на вказаних сорбентах сорбція благородних металів відбувається в межах 4 М HCl – рН 2, тоді як максимальний ступінь вилучення перехідних металів досягається при рН 6 – 8. Це дозволяє вибірково і кількісно відділити благородні від перехідних металів.

- Розроблено сорбційно-кольорометричні та тест-методики визначення паладію (II), родію (III), рутенію (IV) на поверхні силікагелю з прищепленими тіосечовинними групами з нижньою межею визначення 0,75; 0,36; 1,31 мкг/см<sup>3</sup> для паладію (II), родію (III), рутенію (IV), відповідно.
- Запропоновано способи одержання концентратів благородних металів шляхом використання в якості елюенту 10 % розчину тіосечовини чи отримання порошку металів після озолування сорбенту.

Наукове та практичне значення одержаних результатів очевидне. Автором вперше застосовано колоїдно-хімічні підходи для систематичного дослідження синтезу та вивчення сорбційних властивостей силікагелю, кристалічної целюлози та тирси, хімічно модифікованих тіосечовинними групами по відношенню до процесів визначення та вилучення благородних металів; вперше запропоновано можливість використання фітосорбенту для концентрування благородних металів шляхом десорбції чи у порошкоподібному вигляді шляхом озолування фітосорбенту з адсорбованим металом.

Наукову новизну і достовірність одержаних наукових результатів підтверджено застосуванням сучасних колоїдно-хімічних і фізико-хімічних методів досліджень, публікаціями у наукових виданнях.

Дисертація Р.В. Горди носить завершений характер. Основний зміст роботи повністю висвітлено у 5 наукових статтях. Апробація роботи проведена на 10 вітчизняних і міжнародних наукових конференціях. Опубліковані наукові праці та автореферат повністю відображають зміст дисертації, яка може бути корисною для фахівців в галузі колоїдної хімії.

Дисертація Р.В. Горди оформлена у відповідності з діючими вимогами ДАК України, складається із анотації, вступу, шести розділів, висновків та списку використаних літературних джерел з 103 найменувань. Робота викладена на 137 сторінках друкованого тексту.

Разом з тим по роботі слід зробити деякі зауваження:

1. На рис. 10 згадується про наявність на поверхні фітосорбенту елементної сірки, але не наводиться реакції, яка б підтверджувала її утворення;
2. З рис. 35 не зовсім зрозуміло, яка крива відповідає цинку (II), а яка кобальту (II). Бажано було б зробити більш чіткі позначення та приділити більше уваги поясненню;
3. На мій погляд, дуже стисло наводиться опис методики отримання металів у порошкоподібному вигляді. Не зовсім зрозуміло, якої чистоти отримуються метали, коли сорбція відбувається з технологічних розчинів;
4. Для представлення залежностей ступеня сорбції від кислотності середовища автор дисертації користується позначеннями, наприклад, 4M HCl – pH 2. У такому випадку важко оцінити діапазон концентрацій кислоти, краще було б зазначити або концентрацію або pH;
5. Не зовсім зрозуміло, що можуть являти собою важко- та легкодоступні групи на поверхні адсорбенту. У такому випадку можна було більш детально розглянути адсорбційні властивості сорбенту;
6. Невдало використано вираз «Кількісне вилучення»;
7. Важко зрозуміти аналіз ЕПР спектру (рис. 47). Варто було приділити більше уваги опису;
8. Вважаю, що після отримання порошків чистих металів золота та паладію можна було б оцінити економічну ефективність даних реакцій або представити матеріали на патент.

Зроблені зауваження не є принциповими і не впливають на загальну позитивну оцінку роботи. Великий об'єм експериментальних результатів, отриманих з використанням сучасних приладів, забезпечують достовірність,

надійність і обґрунтованість наукових висновків, положень і рекомендацій,  
що сформульовані в роботі.

Оцінюючи дисертаційну роботу Р.В. Горди в цілому вважаю, що вона є завершеним науковим дослідженням. Здобувачем одержано науково обґрунтовані результати сорбційних властивостей синтезованих сорбентів на основі силікагелю, кристалічної целюлози та тирси, хімічно модифікованих тіосечовинними групами по відношенню до благородних металів та запропоновано конкурентно здатні методики їх визначення та вилучення з технологічних розчинів. Дисертаційна робота відповідає паспорту спеціальності 02.00.11 – колоїдна хімія.

Вважаю, що дисертаційна робота є закінченою науковою роботою. За актуальністю, новизною, об'ємом і сукупністю сформульованих наукових положень та практичних результатів дисертаційна робота «Сорбція благородних металів на поверхні силікагелю та фітосорбентів з прищепленими тіосечовинними групами», відповідає вимогам «Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника» ДАК України щодо кандидатських дисертацій, а її автор Р.В. Горда заслуговує присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.11 – колоїдна хімія.

Доктор хімічних наук, професор  
кафедри технології жирів  
і парфумерно-косметичних продуктів  
Національного університету харчових технологій



В.В. Манк

