

ВІДГУК

офіційного опонента, докторки хімічних наук, професорки кафедри харчової хімії Навчально-наукового інституту харчових технологій Національного університету харчових технологій Костенко Єлизавети Євгеніївни на дисертацію Кобилінської Наталі Григорівни **«КОЛОЇДНО-ХІМІЧНІ ПРИНЦИПИ СТВОРЕННЯ СОРБЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ ВИЛУЧЕННЯ АНТРОПОГЕННИХ ЗАБРУДНЮВАЧІВ ОБ'ЄКТІВ ДОВКІЛЛЯ**, подану до захисту до спеціалізованої вченої ради Д 26.183.01 при Інституті колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальностями 02.00.11 – колоїдна хімія та 21.06.01 – екологічна безпека

Дисертація присвячена розробці системного підходу до цілеспрямованого регулювання сорбційних властивостей на прикладі функціоналізованих матеріалів на основі мезопористого діоксиду кремнію, шаруватих подвійних гідроксидів та їх магнітокерованих нанокомпозитів, а також високодисперсного мезопористого вугілля для визначення та вилучення органічних та неорганічних сполук, в т.ч. екотоксикантів об'єктів довкілля. В основу роботи покладено розвиток колоїдно-хімічних уявлень про механізм сорбційних процесів при вилученні радіонуклідів ($^{234,235,238}\text{U}$, ^{137}Cs , ^{90}Sr), та інших органічних (фармацевтичних препаратів, барвників, хлорорганічних пестицидів, розчинників, консервантів, тощо) та неорганічних сорбатів (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Eu^{3+} , Ce^{3+} , Tb^{3+} , Nd^{3+} , CrO_4^{2-} , AsO_3^{3-} , AsO_4^{3-} , PO_4^{3-} та MnO_4^- іонів), в т.ч. екотоксикантів, з водних розчинів різного складу (модельних, природних, стічних, технологічних і т.д.). Всебічно проаналізовано вплив широкого спектру параметрів на структурно-сорбційні характеристики одержаних матеріалів, що дозволяє отримувати відтворювані структури та є важливим для створення високоселективних і ефективних функціональних сорбентів на їх основі. Досліджено закономірності впливу умов синтезу, хімічного та структурного складу моно- і мультифункціоналізованих матеріалів на їх сорбційні властивості при вилученні органічних і неорганічних сполук, більшість з яких є забруднювачами у водах різного складу. Ефективність одержаних матеріалів з закріпленими етилендіамінтриацетатними, фосфоновими, амінопропільними та сульфогрупами, як сорбентів, підтверджена їх високою сорбційною ємністю та селективністю до катіонів *3d*- та *4f*- металів, швидким встановленням рівноваги та здатністю до регенерування. Розроблені гібридні методики визначення та концентрування органічних та неорганічних забруднювачів з використанням розроблених сорбентів методами спектрофотометрії, люмінесценції та атомно-абсорбційних, хроматографічних методів детектування екотоксикантів у фазі сорбенту та у розчині. Усі одержані

головним чином, складом поверхневих шарів функціоналізованих *P,O-*, *S,O-* та *N,O-*вмісними групами

У першому розділі представлено результати дослідження особливостей структуроутворення функціоналізованих шаруватих подвійних гідроксидів (*Ni,Fe-* та *Mg,Fe-LDHs*) та їх застосування у сорбційному очищенні водних розчинів різного складу від катіонних і аніонних форм радіонуклідів, а також деяких органічних забруднювачів фармацевтичного походження.

Встановлено, що високі значення сорбції іонів $U(VI)$ досягаються вже протягом перших 20-30 хв, а сорбційна рівновага встановлюється у системі «розчин-сорбент» через 1 год. Швидкість вилучення $U(VI)$ на початковому етапі пов'язана з кількістю доступних активних центрів сорбентів, число яких з часом зменшується, що призводить до уповільнення процесу вилучення в часі. Крім того, вилучення іонів $U(VI)$ досліджуваними *Ni₃Fe-LDHs* здійснюється за рахунок їх електростатичної взаємодії з зарядженою поверхнею, а також реакції комплексоутворення сорбованих іонів з гідроксильними групами на поверхні бруситоподібних шарів сорбенту, хоча й осадження на поверхні сорбентів підтверджено рентгенівськими дослідженнями.

У другому розділі наведено результати дослідження поліфункціональних властивостей бінарних нанокompatитів на основі *Mg,Fe-*шаруватих подвійних гідроксидів з різним вмістом наночастинок магнетиту (*Mg,Fe-LDH·xFe₃O₄ (x = 0 – 2.0)*) і для порівняння – магнітних *Ni,Fe-*шаруватих подвійних гідроксидів (*Fe₃O₄/Ni,Fe-LDH*) та немодифікованого *Fe₃O₄*, а також сорбційних властивостей магнітних нанокompatитів *Zn,Al-*шаруватих подвійних гідроксидів (*Zn,Al-LDHs*), інтеркальованих органічними комплексоутворюючими лігандами *Zn,Al-LDH* та їх вихідних форм, як складових даного композиційного сорбенту, що містять аналогічні функціональні групи (ЕДТА та цитратні групи), придатних для сорбційного очищення водних середовищ різного хімічного складу від радіонуклідів та органічних екотоксикантів.

Розроблено загальні підходи одержання бінарних нанокompatитів *Mg,Fe-LDHs* та наночастинок магнетиту.

Синтезовані сорбційні матеріали демонструють вищі значення величин сорбції щодо диклофенаку натрію, ніж сорбенти на основі гідроталькиту, що описані в літературі. Ізотерма сорбції аніонів диклофенаку описується рівнянням Ленгмюра. Згідно з даними кінетичної моделі Вебера-Моріса, сорбція органічних забруднювачів відбувається переважно на зовнішній поверхні шаруватих сорбентів. З іншого боку, кінетичні дані сорбції для даного сорбату добре описуються моделлю псевдо-другого порядку.

Результати порошкової рентгенівської дифракції у поєднанні з даними ІЧ-спектроскопії показують, що сорбція органічних молекул на отриманих високодисперсних матеріалах відбувається за допомогою електростатичних та комплексоутворюючих процесів, без помітних реакцій іонного обміну.

Досліджено сорбційні властивості одержаних шаруватих матеріалів, в т.ч. магнітокерованих, щодо іонів UO_2^{2+} в широкій області рН розчину.

У **третьому розділі** описано сорбційні процеси та поверхневі явища на межі поділу фаз моно- та мультифункціональних високодисперсних кремнеземів, які одержані в одну стадію за реакціями гідролітичної поліконденсації з відповідними прекурсорами (тетраетоксисилану та Na_2SiO_3) і кремнеземів з ковалентно іммобілізованими γ -амінопропільними, четвертинними амонійними, етилендіамінтриацетатними, алкіл- та фенілсульфоновими, фосфоновими та амінофосфоновими групами.

В результаті розроблені методики твердофазно-флуоресцентного визначення антибіотиків тетрациклінового ряду у питних та бутильованих водах, які за метрологічними характеристиками не поступаються відомим з літературних джерел.

У **четвертому** розділі проаналізовано і систематизовано основні фактори, що впливають на сорбційні властивості магнітокерованих наноконструктивів із різним функціональним шаром, одержаних за технологією «ядро-оболонка» по відношенню до неорганічних та органічних екотоксикантів природного та антропогенного походження. Розроблено широкий спектр селективних сорбентів з магнітними властивостями для очищення водних джерел від екотоксикантів.

Питанню розробки загальних підходів до керування процесами структуроутворення і стабілізації дисперсних систем на основі наночасток шляхетних металів (Ag, Pd, Au) та слабоагломерованих магнітних наночасток феритів (MFe_2O_4 , де $M = Co, Ni$ та Fe) зі структурою шпінелі, а також їх застосуванню для сорбційного очищення від катіонних та аніонних форм неорганічних токсикантів водних середовищ присвячено **п'ятий розділ**.

У **шостому** розділі досліджено особливості процесів сорбції органічних забруднювачів (фармацевтичних препаратів, барвників, тощо) та колоїдних наночасток на вуглецевих матеріалах різних дисперсій (порошок, сфери, гранули) та пористості (непористі (біо- та есідчари) та мезопористі (СМК-1, СМК-3, тощо).

За матеріалами дисертаційної роботи Кобилінською Н.Г. опубліковано **59** наукових праць, з них **35** наукових статей, серед яких **32** статті опубліковано у міжнародних іноземних рейтингових журналах, що відносяться до квантилів Q1 (**19** статей), Q2 (**7** статей) та Q3 (**6** статей) відповідно до класифікації SCImago Journal and Country Rank, інші – у наукових фахових виданнях України, а також тези **24** доповідей на міжнародних та вітчизняних конференціях; розроблені нові методики визначення ряду важких і токсичних металів. Запропоновані нові методи очистки води від токсикантів з використанням нових сорбційних матеріалів.

Результати роботи впроваджені в навчальний процес кафедри харчової хімії Національного університету харчових технологій

Показано, що моно- та біфункціональні матеріали на основі мезопористого діоксиду кремнію типу SBA-15, з іммобілізованими амінопропільними, етилендіамінтриацетатними та четвертинними амонійними групами, можуть бути використані як для сорбційного концентрування та визначення перехідних металів у катіонній та аніонній формах, так і для створення систем їх моніторингу в природних водах з метою оцінки та прогнозування екологічного стану водних об'єктів.

Встановлено, що багаточарове покриття магнітного ядра діоксидом кремнію за технологією «ядро-оболонка» дозволяє одержувати слабоагломеровані магнітні наноккомпозити, що функціоналізовані етилендіамінтриацетатними групами, які характеризуються високими ємнісними параметрами, гідролітичною стійкістю у широкому інтервалі рН та здатні до регенерації протягом не менше, ніж п'яти циклів. З використанням даних наноккомпозитів у магнітній твердофазній екстракції розроблено методику визначення іонів перехідних металів у природних водах, що дозволило підвищити чутливість та розширити концентраційні інтервали їх визначення методом ІЗП-ОЕС.

Розроблено методологію одержання економічно доцільних вуглецевих сорбентів із агровідходів. Встановлено, що попередня обробка вторинної сировини органічними розчинниками є експресним методом, який, нарівні з кислотно-лужною активацією, дозволяє отримати сорбенти з розвиненою пористою структурою та високими сорбційними ємностями щодо низки органічних екоотоксикантів. Запропонований підхід спрямований на комплексне вирішення двох екологічно важливих проблем: утилізацію агровідходів та отримання ефективних сорбентів для очищення водних ресурсів.

Показано, що гранульовані хімічно активовані мезопористі вуглецеві матеріали ефективно застосовуються у сорбційному розділенні тетрациклінових антибіотиків з водних розчинів, тоді як їх мікророзмірні аналоги сферичної морфології, які характеризуються високими масообмінними показниками, механічною стабільністю та розвиненою площею поверхні, є перспективними не лише для застосування у рідких, але й у газоподібних дисперсійних середовищах, зі збереженням потенціалу до регенерації.

Дисертація захищається за сукупністю виконаних робіт і містить вступ, 6 розділів. Дисертацією є **сукупність наукових статей** за науковою тематикою, у яких висвітлено детальний аналіз стану наукової проблеми та запропоновано її експериментальне вирішення на основі проведених досліджень, які представлені в опублікованих працях.

Дисертація складається з шести розділів, в яких вивчено сорбційні процеси в дисперсних системах, що характеризуються не лише різною природою дисперсної фази (високодисперсний діоксид кремнію, шаруваті подвійні гідроксиди та наноккомпозити на їх основі, а також вуглецеві матеріали), а,

сорбенти апробовані при аналізі питних, природних вод, ґрунтів і повітря різного складу. Розроблені методики забезпечують визначення органічних та неорганічних сорбатів, більшість з яких є антропогенними забруднювачами природних вод на рівні ГДК й є важливим етапом у вирішенні наукової проблеми з колоїдної хімії в рамках екологічної безпеки.

Робота є частиною наукових досліджень, що виконувалися в межах ряду державних програм, науково-дослідних тем та міжнародних проєктів:

а) науково-дослідних тем Інституту колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАНУ: «Аналітичні системи для вилучення і концентрування токсичних компонентів з водних середовищ та розробка гібридних методів моніторингу їх якості» (№ д/р 0122U000150); «Поліфункціональні сорбенти та їх композити для видалення радіонуклідів та важких металів з різноманітних водних середовищ» (№ д/р 0123U101044); «Розробка методології аналізу і засобів контролю органічних і неорганічних мікрокомпонентів-забруднювачів водних систем» (№ д/р 0117U000015); Київського національного університету імені Тараса Шевченка: «Супрамолекулярні ансамблі в розчині і на поверхні твердих матриць, квантові точки і люмінесцентні реагенти спрямованої дії в хімічному аналізі» (№ д/р 0118U001125); «Новітні оптичні, електрохімічні і супрамолекулярні наноструктуровані сенсорні системи для екоаналітичних та медикобіологічних цілей» (№ д/р 0116U002557).

б) Міжнародних та вітчизняних наукових проєктів: «Розробка фармацевтичної композиції біофлавоноїдів з флєботонічними та протизапальними властивостями» (№ д/р 0121U108090); Українсько-Індійський проєкт «Створення нових органо-неорганічних гібридних матеріалів як сорбентів для очищення стічних вод від іонів важких металів» (№ М/10-2020); FP7-PEOPLE-2010-IRSES № 269099 «Fabrication of particles with photo receptors: bio-analytical application such as controlled drug delivery»; FP7-PEOPLE-2009-IRSES «Sol-gel materials synthesis and characterization for optical sensing».

Автором розроблено та узагальнено підходи до одержання гібридних органо-неорганічних високодисперсних мезопористих сорбентів на основі діоксиду кремнію з керованими сорбційними характеристиками, що досягається як хімічною модифікацією поверхневого шару, так і *'one pot'* методом, шляхом варіювання вмісту структуроутворюючої поверхнево-активної речовини, природи кремнієвого прекурсору, а також природи та концентрації функціональних силанів, що дозволяє спрямовано одержувати сорбенти з наперед заданими властивостями та використовувати їх як селективні або групові сорбенти.

Розроблено інноваційну процедуру сорбційного розділення катіонів 4f-елементів у присутності перехідних металів, яка базується на комплексному використанні моно- та біфункціональних Р,О- та N,О-вмісних мезопористих кремнеземних сорбентів, які забезпечують відтворювані результати при застосуванні у модельних та технологічних водних розчинах.

Дисертаційна робота Кобилінської Наталі Григорівни «Колоїдно-хімічні принципи створення сорбційних матеріалів для вилучення антропогенних забруднювачів об'єктів довкілля» є завершеною науковою працею, яку здобувач виконала самостійно на актуальну для нашої держави тематику. Зміст автореферату повною мірою відображає основні положення дисертації. Окремі стилістичні та синтаксичні помилки мають переважно дискусійний характер і не змінюють загальної позитивної оцінки роботи.

Вважаю, що за актуальністю, рівнем наукової новизни, обсягом виконаних досліджень, достовірністю одержаних висновків та практичною цінністю дисертаційна робота Кобилінської Наталі Григорівни «Колоїдно-хімічні принципи створення сорбційних матеріалів для вилучення антропогенних забруднювачів об'єктів довкілля» відповідає спеціальностями 02.00.11 – колоїдна хімія та 21.06.01 – екологічна безпека, вимогам п. 7, 8, 9 «Порядку присудження та позбавлення наукового ступеня доктора наук», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 17.11.2021 року № 1197 із змінами, внесеними згідно з Постановами КМ, № 502 від 19.05.2023, та № 507 від 03.05.2024 та № 928 від 30.07.2025, які висуваються до докторських дисертацій, а її автор, **Кобилінська Наталя Григорівна**, заслуговує на присудження ступеня доктора хімічних наук за спеціальностями 02.00.11 – колоїдна хімія та 21.06.01 – екологічна безпека.

Сформульовані у дисертаційній роботі наукові положення, висновки та узагальнення ґрунтуються на великому обсязі експериментального матеріалу та відповідають поставленій меті та завданням роботи.

На мою думку, робота Кобилінської Наталі Григорівни «**КОЛОЇДНО-ХІМІЧНІ ПРИНЦИПИ СТВОРЕННЯ СОРБЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ ВИЛУЧЕННЯ АНТРОПОГЕННИХ ЗАБРУДНЮВАЧІВ ОБ'ЄКТІВ ДОВКІЛЛЯ**», за науковим рівнем, новизною та цінністю одержаних результатів та рекомендацій, а також значною кількістю профільних публікацій за темою дисертації, дотриманням принципів академічної доброчесності повністю відповідає вимогам п.п. 7,8, і 9 «Порядку присудження та позбавлення наукового ступеня доктора наук, затвердженого постановою Кабінету Міністрів України № 1197 від 17 листопада 2021 р., а Кобилінська Наталя Григорівна заслуговує присудження наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальностями 02.00.11 – колоїдна хімія та 21.06.01 – екологічна безпека.

Офіційний опонент:

Професорка кафедри харчової хімії
Навчально-наукового інституту
харчових технологій
Національного університету харчових
технологій, докт. хім. наук

Єлизавета КОСТЕНКО

«07»січня 2026 р.



Підписано *Єлизавета Костенко*
завіряю
Вчений секретар *Г. А. Лесів*
Г. А. Лесів