

## ОТЗЫВ

### официального оппонента

на диссертационную работу Тиховой Алины Александровны  
«Коллоидно-химические эффекты в процессе окислительной деструкции  
неионогенных поверхностно-активных веществ в водных растворах»,  
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук  
по специальности 02.00.11 – коллоидная химия

Очистка воды с использованием современных окислительных систем основана на сочетании различных методов удаления вредных веществ путем их превращения в диоксид углерода (полное окисление) или в менее токсичные интермедиаты. По сравнению с озонированием, УФ-облучением, сонолизом, фотокатализом, электрохимическим окислением и т.д. химическое разложение экопеллютантов окислением пероксидом водорода в присутствии ионов  $Fe^{+2}$  (система Фентона) и  $Fe^{+3}$  (система Раффа) имеет некоторые преимущества. В основе действия «фентоноподобных» систем лежат гомогенно-каталитические реакции радикального типа. Первой стадией разложения является взаимодействие субстрата с гидроксил-радикалом, образующимся в системах  $Fe^{+z}-H_2O_2-H_2O$  при  $pH < 3$ . Однако в таких системах могут присутствовать и коллоидные частицы гидроксида железа. Переход от гомогенной системы к гетерогенной системе несомненно влияет на скорость деструкции субстрата, однако роль гетерогенно-каталитических процессов, как пишет автор, не учитывается. Выяснение влияния этого фактора и стало основной задачей диссертации.

Для изучения окислительной деструкции системой Раффа соискателем были выбраны производимые в РФ неионогенные ПАВ – этоксилаты нонилфенола марки Неонол АФ9-10 и АФ9-15, отличающиеся числом оксиэтильных групп (10 и 15) и строением алкильного радикала (разветвленный и неразветвленный соответственно). Для сравнения были использованы ПАВ-субстраты другой группы – полиэтиленгликоли разной молекулярной массы (ПЭГ-200, ПЭГ-400, ПЭГ-20000) и полипропиленгликоль (ППГ-1025), а также вещество, не обладающее поверхностной активностью (2,4-динитрофенол).

Эффективность разложения зависит от условий протекания реакции – концентрации субстрата  $S$ , соотношения компонентов в смеси  $[S]:[Fe^{+z}]:[H_2O_2]$ ,  $pH$ ,

температуры, присутствия электролитов. Процесс идет при большом избытке  $H_2O_2$ . Важной особенностью окислительных превращений ПАВ является образование ассоциатов – мицелл ПАВ при концентрациях  $S$ , превышающих критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ). В этих условиях многокомпонентный раствор переходит в состояние сложной дисперсной системы, состоящей из мицелл ПАВ и частиц гидроксида железа, в которой кинетические характеристики окислительной деструкции ПАВ уже другие. Поэтому цель исследования – «установление коллоидно-химических эффектов в процессе окислительной деструкции в водных растворах оксиэтилированных ПАВ и оценка влияния на них различных факторов» является актуальной. Странно, что в формулировках цели работы и её основных задач отсутствуют полиэтилен(пропилен)гликоли.

*Практическая значимость* работы состоит в экологической направленности выполненного исследования, а именно, автором показана возможность окислительной деструкции рассмотренных органических субстратов системой Раффа как в истинном растворе, так и в микрогетерогенных системах. Данный метод является хорошей альтернативой биodeградации этоксилатов нонилфенола, которые разлагаются трудно, а продукты биоразложения токсичны.

*Научная новизна и теоретическая значимость работы* частично обсуждалась выше. Исследованию деструкции НПАВ предшествовало определение ККМ и построение фазовых диаграмм водных растворов этоксилатов алкилфенолов (АФ).

Автором показано, что агрегаты  $Fe(OH)_3$  образуются и участвуют в окислительной деструкции АФ как в истинных, так и в ассоциативных растворах. Аналогичный результат получен и для полигликолей и динитрофенола. В ходе разложения проведен мониторинг степени дисперсности многокомпонентной гетерогенной системы. Присутствие фонового электролита (нитрат или сульфат натрия) снижает скорость окислительной деструкции из-за коагуляции  $Fe(OH)_3$ .

Автором использованы два основных метода для изучения деструкции ПАВ-субстрата – измерение поверхностного натяжения растворов (тензиометр Krüss, Германия) и метод динамического светорассеяния (анализатор Zetasizer Nano-ZS, Великобритания), позволяющий параллельно контролировать распределение частиц дисперсии по размерам с учетом фактора формы. Тот же прибор измеряет дзета-потенциал рассеивающих частиц. Методом просвечивающей электронной

микроскопии (JEOL 2100, Япония) для некоторых систем определялись форма, размер частиц и их химический состав (рентгеновский энергодисперсионный спектрометр INCA, Oxford Instrument). Имеются ИК-спектры исходных АФ (Nicolet 6700). Для контроля деструкции 2,4-ДНФ использован спектрофотометрический метод (Specord 50). Исходные концентрации  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{Fe}^{3+}$  (нитрат железа) в кислой окислительной системе определяли титрованием.

Диссертация изложена на 114 стр., включает 40 рисунков, 8 таблиц, список цитируемой литературы (135 ссылок). Работа хорошо оформлена, не содержит опечаток и стилистических ошибок, список литературы отвечает требованиям.

Результаты работы опубликованы в 3 статьях в журналах, рекомендованных ВАК РФ, и в тезисах конференций.

*Достоверность* полученных в диссертации результатов базируется на согласованности литературных сведений, известных механизмов образования радикалов в системах  $\text{Fe}^{+z}-\text{H}_2\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}$  и экспериментальных результатов автора, полученных современными методами анализа коллоидно-химических свойств дисперсий (тензиметрия, анализ дисперсности, измерение дзета-потенциала и др.).

Автором изучено ранее не исследованное влияние строения и поверхностной активности субстрата на полимеризацию гидроксокомплексов железа (образование частиц гидроксида железа) в условиях окислительного разложения ПАВ системой Раффа с анализом их размеров, электрокинетических характеристик. Разлагаемый НПРАВ ряда АФ9 был в виде истинного (домицеллярного) раствора и мицеллярно-везикулярных растворов, не содержащих и содержащих электролит.

*Достоинством работы* является удачное сочетание тензиметрического метода контроля процесса окислительной дегградации НПРАВ с дисперсионным анализом системы по светорассеянию для выяснения роли природы и строения субстрата, соотношения реагентов и введения электролитов на результативность процесса. Было бы желательно, по дегградации ПАВ иметь не только данные изменения поверхностного натяжения раствора, но и знать продукты превращения. Образуются ли при деструкции гидрофильной части из оксиэтильного фрагмента уксусная кислота, низкомолекулярные ПАВ, а также фенол?

*Структура диссертации* традиционная – введение, обзор литературы (глава 1), объекты и методы исследования (глава 2), коллоидно-химические свойства изучаемых оксиэтилированных алкилфенолов (глава 3), окислительная деструкция

субстратов системой Раффа (глава 4), обозначения и сокращения, выводы, список литературы, приложения. В литературном обзоре автор приводит сведения об окислительных системах, основанных на разложении перекиси водорода ионами железа, деструктивных превращениях органических веществ в системе  $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Fe}^{n+}$  и влияющих на них факторах. Отметим неточность в записи реакций кислотно-основных равновесий на стр.11 и формальное цитирование большим списком ссылок [20-46] на стр.20 и [65-94] на стр.25. В главе 2 описываются объекты и методы исследования. Глава 3 содержит результаты изучения некоторых свойств растворов оксиэтилированных алкилфенолов: критические точки – ККМ и границы растворимости (помутнения), на основании которых построены фазовые диаграммы «температура-концентрация» и установлены области существования истинного, мицеллярно-везикулярного растворов и двухфазной системы. Это исследование удачно дополняет анализ влияния температуры (20-90<sup>0</sup>) на размер и форму агрегатов АФ9-10 и АФ9-15. Заметим, что ККМ АФ определены только методом поверхностного натяжения без учета влияния электролита. В главе 4 приводятся результаты изучения процесса окислительной деструкции АФ с дисперсионным анализом частиц системы с ПАВ в виде домицеллярного и мицеллярно-везикулярного раствора ПАВ, а также влияния электролитов – нитрата натрия ( $C = 0,5\div 1,5\text{M}$ ) и сульфата натрия (0,1 М). Ингибирование деструкции электролитами связано с коагуляцией частиц  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . При изучении окислительной деструкции полигликолей автор, варьируя состав реакционной смеси, также параллельно проводит дисперсионный анализ и сравнивает его результаты с системой без окислителя. Последний, как пишет автор, вызывает дезагрегацию глобул ПЭГ-20000 (рис.4.16), тогда как у ПЭГ-200 и ППГ-1025 размер рассеивающих частиц увеличивается (рис.4.14 и 4.18). Очень кратко, двумя страницами текста представлены данные для 2,4-динитрофенола.

Диссертация хорошо оформлена, написана кратко и понятно, не содержит опечаток и стилистических погрешностей, список литературы сделан по правилам.

Автореферат соответствует содержанию диссертации.

Основные положения и выводы диссертационной работы обоснованы и не вызывают сомнений. Они представляют практический интерес для специалистов в области физико-химии растворов ПАВ и очистки воды.

Критические замечания.

- 1) Автор пишет о выбранных оптимальных соотношениях компонентов реакционной смеси, но как они получены, ничего не сказано.
- 2) Четко не объяснены причины замедления роста и даже снижения поверхностного натяжения растворов в ходе деструкции НПАВ (ступени и максимумы на кривых рис.4.4, рис.4.6-7, рис.4.10-11). Целесообразно кинетический эксперимент дополнить контролем pH.
- 3) «Дробление» везикул АФ9-15 в начале окисления вызывает сомнение (стр.75 ссылка на рис.4.8 или рис.10 автореферата). Это могут быть и малые агрегаты  $Fe(OH)_3$ , т.к. метод светорассеяния не различает частицы ПАВ и гидроксида.

Замечания не влияют на высокую оценку диссертации, которая выполнена на высоком научном и экспериментальном уровне.

*Заключение.*

Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.11– Коллоидная химия в части п.1(поверхностные силы, устойчивость коллоидных систем, смачивание и адсорбция), п.2 (теоретические основы действия поверхностно-активных веществ на границах раздела фаз, теория мицеллообразования и солубилизации в растворах ПАВ) и п.8 (электрокинетические явления в дисперсных системах).

Считаю, что диссертационная работа Тиховой А.А. отвечает требованиям, предъявляемым ВАК при Минобрнауки РФ к кандидатским диссертациям в п.п. 9,10,11 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (утверждено Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013, №842 с ред.от 30.07.2014), а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.11 – Коллоидная химия.

Доктор химических наук, профессор  
профессор кафедры физической и коллоидной химии  
ФГАОУ ВПО Российский университет дружбы народов

И.И. Михаленко

(Москва, 198117, Миклухо-Маклаев пр., тел. 8-495-438-6802, 8-926-315-0617)

Подпись профессора Ирины Ивановны Михаленко заверяю  
Ученый секретарь Ученого Совета РУДН  
профессор



В. М. Савчин

19.08.2015г.