

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу
Кутузової Анастасії Сергіївни
на тему «Фотокаталітична активність нанокompозитів на основі TiO_2 до
антибіотиків у водних об'єктах»,
представлену на здобуття ступеня доктора філософії
в галузі знань 16 «Хімічна та біоінженерія»
за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія»

Актуальність теми дисертації.

Забруднення природних вод антибіотиками є актуальною і гострою проблемою сьогодення. Такі антибіотики як ципрофлоксацин та сульфаметоксазол широко використовуються у медицині і ветеринарії, але їх некоректне застосування та утилізація, неефективне очищення стічних вод, забруднених цими речовинами, призводить до потрапляння ципрофлоксацину і сульфаметоксазолу до природних водних об'єктів, що в результаті спричиняє розвиток резистентності до антибіотиків у бактерій і, як наслідок, дефіцит варіантів лікування поширених бактеріальних захворювань. Перспективним вирішенням даної проблеми може бути використання гетерогенного фотокаталітичного процесу на основі титану (IV) оксиду, допованого оксидами рідкісноземельних металів і стануму (IV) оксидом, під дією сонячного освітла в технології водоочищення, що і є темою даної дисертаційної роботи.

Оцінка обґрунтованості наукових результатів дисертації, їх достовірності та новизни.

Наукова новизна результатів дисертаційного дослідження полягає в наступному.

Вперше експериментально доведено, що використання гідротермального методу серед золь-гель, комбінованого золь-гель-гідротермального, сольвотермального методів синтезу дозволяє отримати найбільш фотокаталітично активний титану (IV) оксид. Гідротермальним методом синтезовано новітні нанокompозитні фотокаталізатори складу $\text{TiO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$, $\text{TiO}_2\text{-Er}_2\text{O}_3$, $\text{TiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$, $\text{TiO}_2\text{-Pr}_2\text{O}_3$, $\text{TiO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$, серед яких нанокompозити на основі TiO_2 та Sm_2O_3 продемонстрували найвищу фотокаталітичну активність до ципрофлоксацину.

Встановлено, що найвища фотокаталітична активність у фотокаталітичній деградації і мінералізації антибіотиків ципрофлоксацину і сульфаметоксазолу притаманна фотокаталізатору TiO_2 , допованому 1 мас.% Sm, що обумовлено одночасним покращенням структурних та оптичних характеристик, а саме

збільшенням питомої площі поверхні і поруватості та зменшенням ширини забороненої зони.

Показано, що при використанні нанокompозитів $\text{TiO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$ у фотокаталітичному процесі очищені водні розчини після розкладання антибіотиків не виявляють токсичної дії щодо бактерій *E. coli*.

Наукові результати даної дисертаційної роботи достатньою мірою обгрунтовані і відповідають сформульованій меті та завданням дослідження.

Достовірність сформульованих у роботі наукових положень забезпечено використанням сучасних фізико-хімічних методів та стандартизованих методик досліджень, застосуванням новітнього обладнання та трактуванням отриманих численних результатів, що узгоджуються з наявними у літературі роботами вітчизняних та іноземних учених.

Отже, в дисертаційній роботі поставлене наукове завдання виконано повністю, здобувач повною мірою оволодів методологією наукової діяльності.

Оцінка змісту дисертації, її завершеність та дотримання принципів академічної доброчесності.

За своїм змістом дисертаційна робота здобувача Кутузової А.С. повністю відповідає Стандарту вищої освіти зі спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія» та напрямкам досліджень відповідно до освітньої програми «Хімічні технології та інженерія».

Дисертаційна робота є завершеною науковою працею і свідчить про наявність особистого внеску здобувача у науковий напрям створення новітніх високоактивних фотокаталізаторів.

Розглянувши звіт подібності за результатами перевірки дисертаційної роботи на текстові співпадіння, можна зробити висновок, що дисертаційна робота Кутузової Анастасії Сергіївни є результатом самостійних досліджень здобувача і не містить елементів фальсифікації, компіляції, фабрикації, плагіату та запозичень. Використані ідеї, результати і тексти інших авторів мають належні посилання на відповідне джерело.

Мова та стиль викладення результатів

Дисертаційна робота написана українською мовою із використанням загальноприйнятої для галузі знань термінології. Результати дослідження викладено послідовно і доступно, науковим стилем мовлення.

Дисертація містить зі вступ, шість розділів, висновки, список літератури та додатки. Загальний обсяг дисертації 172 сторінки.

У вступі обгрунтовано вибір теми дослідження, сформульовано мету і завдання, окреслено об'єкт, предмет і методи дослідження, описано наукову

новизну та практичне значення отриманих результатів, приведено особистий внесок здобувача та апробацію результатів дослідження.

Перший розділі дисертаційної роботи містить інформацію стосовно аналізу літературних даних щодо причин появи антибіотиків у природних водоймах, визначення ципрофлоксацину і сульфаметоксазолу як найбільш небезпечних антибіотиків, спричинення глобальної кризи охорони здоров'я резистентністю до протимікробних препаратів, шляхів потрапляння антибіотиків у водне середовище, методів очищення води від антибіотиків, видів прогресивних процесів окислення, ролі гетерогенного фотокаталізу на основі титану (IV) оксиду, шляхів добування і модифікації титану (IV) оксиду, переваг добування титану (IV) оксиду рідкісноземельними металами і стануму (IV) оксидом та необхідності визначення токсичності продуктів фотокаталізу.

Другий розділі присвячений об'єктам і методам дослідження. В розділі описано методики синтезу титану (IV) оксиду та методики добування титану (IV) оксиду гідротермальним методом. Наведено умови проведення досліджень фотокаталітичної активності, методику визначення концентрації антибіотиків методом спектрофотометрії, методом високоефективної рідинної хроматографії, методику визначення загального органічного вуглецю, токсичності фотопродуктів та структурно-адсорбційних властивостей матеріалів. Надано опис застосованих експериментальних методів аналізу, а саме рентгенофлуоресцентного аналізу, рентгено-дифракційного аналізу, рентгенівської фотоелектронної спектроскопії, спектроскопії дифузного відбиття в ультрафіолетовому та видимому світлі, скануючої електронної мікроскопії, просвічуючої електронної мікроскопії, термогравіметричного аналізу.

У третьому розділі надані результати характеристики синтезованого різними методами титану (IV) оксиду, його фізико-хімічні властивості та фотокаталітичну активність до антибіотику ципрофлоксацину.

Четвертий розділ присвячений дослідженню фізико-хімічним властивостям фотокаталізаторів титану (IV) оксиду, допованих рідкісноземельними металами (Sm, Er, Nd, Pr), визначенню їх фотокаталітичної активності до антибіотиків ципрофлоксацину і сульфаметоксазолу та результатам визначення токсичності фотопродуктів деградації.

У п'ятому розділі охарактеризовано фотокаталізатори титану (IV) оксиду, допованих самарієм та/або стануму (IV) оксидом, наведені їх фізико-хімічні властивості та фотокаталітичну активність до антибіотику ципрофлоксацину.

Шостий розділ містить інформацію про принципову схему технології одержання фотокаталізатору титану (IV) оксиду-самарію (III) оксиду та результати розрахунків матеріального та енергетичного балансу процесу синтезу.

Дисертаційна робота оформлена відповідно до вимог наказу МОН України від 12 січня 2017 р. № 40 «Про затвердження вимог до оформлення дисертації».

Оприлюднення результатів дисертаційної роботи

Наукові результати дисертації представлені у 8 наукових публікаціях здобувача: 1 стаття у наукових виданнях, включених на дату опублікування до переліку наукових фахових видань України; 6 статей у періодичних наукових виданнях, проіндексованих у базах даних Web of Science Core Collection та/або Scopus, з яких 6 статей у виданнях, віднесених до першого — третього квартилів (Q1—Q3) відповідно до класифікації SCImago Journal and Country Rank або Journal Citation Reports; 1 патент України на корисну модель.

Результати дисертації були апробовані на 17 наукових фахових конференціях.

Науковий рівень публікацій здобувача знаходиться на високому рівні. Всі принципи академічної доброчесності були дотримані дисертанткою при написанні наукових публікацій. Особистий внесок здобувача до публікацій, опублікованих із співавторами та зарахованих за темою дисертації, є дуже суттєвим.

Отже, наукові результати, описані в дисертаційній роботі, повністю висвітлені у наукових публікаціях дисертантки.

Недоліки та зауваження до дисертаційної роботи.

1. Деякі рисунки в літературному огляді та формули скопійовані з літератури без посилань, а саме рис.1.1. рис. 1.5.
2. У розділі матеріали і методи вживаються деякі тривіальні назви хімічних речовин, як, наприклад, азотна кислота замість нітратна. Також в методах дослідження дуже часто зустрічається вислів «за допомогою», наприклад, за допомогою центрифугування (краще центрифугуванням), за допомогою спектрофотометрії (спектрофотометрично), обробляли ультразвуком в ультразвуковій ванні, суспензії знаходились у стані постійного перемішування за допомогою магнітного перемішувача.
3. Кінетику фотокаталізу представлено у вигляді деградації антибіотика та мінералізації розчину і не представлено у вигляді класичних кривих зниження концентрації полютанту, що дозволяють визначити порядок реакції та константи швидкості. Константи швидкості дають змогу порівняти ефективність фотодеградації більш математично. Крім того, якщо відбувається зміна порядку реакції, це свідчить про зміну лімітуючої стадії. Так як фотокаталіз реакція гетерогенна, і відбувається

в декілька стадій, не можна не стверджувати, що при заміні каталізатора не змінюється лімітуюча стадія реакції, що не було досліджено в даній роботі. При чому в дисертації іде постійний наголос на те, що синтезовані зразки мають вищу фотокаталітичну активність саме через сорбційні властивості.

4. Стр.102. автор зазначає, що «оскільки фотодеградація СІР відбувалася дуже швидко: через ≈ 30 хвилин процесу полютант був видалений повністю, тому порівняти фотоактивність зразків за ефективністю фотокаталітичної деградації ципрофлоксацину було неможливо». Закінчення реакції за 30 хв не вважається такою, що проходить дуже швидко, ефективність розкладу можна оцінити шляхом визначення констант швидкості за кінетичними кривими.
5. Стр 104. Оптимальний вміст допantu 1% був визначений для зразків допованих самарієм. «Найвища ефективність мінералізації продемонстрована зразком P25 Sm 1%, який за 3 год процесу досяг 68,8% мінералізації ципрофлоксацину. Можна припустити, що така залежність є справедливою і для інших рідкісноземельних металів». На чому базується таке припущення?
6. Стр. 105. Автор порівнює зразки доповані самарієм і європієм так: «Порівнюючи зразки 2НТ Sm 1% і 2НТ Ер 1%, видно, що зразок, допований Sm_2O_3 , на 5 % ефективніший за зразок, допований Er_2O_3 .» Таке твердження сумнівне, так як на рис. 4.3 відсутні дані про похибки.
7. Рис. 4.5.,4.6, 4.8 та 4.9 містять малоінформативні підписи до рисунків.
8. Розділ 4.4. Варто було би провести порівняння та аналіз зразків щодо фотодеградації різних антибіотиків. Чому, наприклад, зразки демонструють адсорбцію до ципрофлоксацину і не демонструють до сульфометаксозолу, причому фотоліз першого не спостерігається зовсім, а сульфометоксазол розкладається і без каталізатора, що може бути пов'язано з особливостями хімічної структури препаратів.

Висловлені зауваження не є визначальними і не зменшують загальну наукову новизну та практичну значимість результатів та не впливають на позитивну оцінку дисертаційної роботи.

Висновок про дисертаційну роботу

Дисертаційна робота здобувача ступеня доктора філософії **Кутузової Анастасії Сергіївни** на тему «Фотокаталітична активність нанокompозитів на основі TiO_2 до антибіотиків у водних об'єктах» виконана на високому науковому рівні, не порушує принципів академічної доброчесності та є закінченим науковим дослідженням, сукупність теоретичних та практичних результатів якого розв'язує наукове завдання, що має істотне значення для галузі знань 16 «Хімічна та біоінженерія». Дисертаційна робота за актуальністю, практичною цінністю та науковою новизною повністю відповідає

вимогам чинного законодавства України, що передбачені в п.6–9 «Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії», затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України від 12 січня 2022 р. № 44.

Здобувач **Кутузова Анастасія Сергіївна** заслуговує на присудження ступеня доктора філософії в галузі знань 16 «Хімічна та біоінженерія» за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія».

Офіційний опонент:

Доцент кафедри хімії
Національного Університету
«Києво-Могилянська Академія»,
к.т.н., старший науковий співробітник



Вікторія КОНОВАЛОВА



«20» лютого 2023 року