



Krasimir DIMITROV
Professeur des universités
Institut Charles Viollette
Université de Lille
krasimir.dimitrov@univ-lille.fr

РЕЦЕНЗИЯ

от проф. Красимир Иванов Димитров
за дисертационния труд “СВРЪХКРИТИЧНА ЕКСТРАКЦИЯ НА
СЪЕДИНЕНИЯ С ПРИЛОЖЕНИЕ В БИОТЕХНОЛОГИЯТА”
на маг. инж. Грета Пеева Найденова
за присъждане на образователна и научна степен “доктор”
по научна специалност 4.2 Химически науки
(Процеси и апарати в химичната и биохимичната технология)

Работата по дисертационния труд е изработена в Института по инженерна химия – БАН под ръководството на проф. Драгомир Янков, като една значителна част от изследванията са проведени в Португалия в лабораторията на научния консултант на дисертационния труд проф. Jose P.A. Coelho (Chemical Engineering and Biotechnology Research Center, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, Lisboa, Portugal). Представена е в обем от 92 страници, включващи 29 фигури и 8 таблици. Използвани са 191 литературни източника, от които 127 са публикувани след 2000 г. и 73 след 2010 г., което свидетелства за актуалността на темата.

Сврѣхкритичните флуиди са една от “зелените” алтернативи на класическите органични разтворители, голяма част от които оказват неблагоприятно въздействие върху работещите с тях и върху околната среда. В настоящия дисертационен труд са представени изследвания на разтворимостта на няколко химични съединения с потенциални приложения в различни области на химията, биотехнологиите и медицината в сврѣхкритичен въглероден диоксид. Изследвани са съединения от две различни групи: на първичните амиди (пропанамид, бутанамид и ацетанилид) и на каликасарените (С-Тетраметил каликс[4]резорцинарен и С-Тетрапентил каликс[4]резорцинарен).

Дисертационният труд е представен под формата на 9 части: Въведение, Литературен обзор, Изводи от литературния обзор, Цели и задачи на дисертационния труд, Материали и методи, Резултати и дискусии, Изводи, Приноси, Използвана литература.

В раздела “Въведение” е представен накратко интересът към биологично активните вещества и “зелените” разтворители като средство за тяхното извличане.

В раздела “Литературен обзор” са описани клоновете на биотехнологиите, представени са различни приложения на биологично активните вещества и част от методите за извличане и изолиране на подобни вещества от различни суровини. По-подробно са представени методите за извличане: мембранни процеси, дестилация, ректификация и екстракция, като логично особено внимание е отделено на свръхкритичната екстракция и ползите от свръхкритичния въглероден диоксид като разтворител. Прави, обаче, впечатление отсъствието в литературния обзор на изследваните в настоящия труд вещества: амиди и каликсарени. Наистина, те са представени по-късно (в раздела Материали и методи), но смятам, че логичното място за представянето на тези вещества и интереса към тях (техните приложения) е в частта Литературен обзор, преди поставянето на целите и задачите на дисертационния труд. Относно екстракцията има някои неточности с използваните термини. Течността, в която се разтварят целевите компоненти при твърдо-течната екстракция, се нарича разтворител, а не екстрагент, както е написано на стр. 13 и 16. Солватираща сила и селективност не е едно и също нещо, както е написано на стр. 15. Мацерацията може да трае и по-малко от 3 дни. Противотоковата екстракция е класически използван метод. Газовете не са “лоши” разтворители (стр. 27), те изобщо не са разтворители. Би било също полезно за читателя дефинирането на използваното понятие “йонни течности”. Как може да се обясни следният цитиран недостатък на свръхкритичната екстракция: *“Повторяемостта може да варира при продължително производство”* (стр. 24)?

В раздела “Изводи от литературния обзор” са обобщени основните изводи като вниманието е насочено предимно към “зелените” разтворители и по-специално свръхкритичния въглероден диоксид.

В следващия раздел са представени целта и задачите на дисертационния труд, а именно получаване на нови експериментални данни за разтворимостта в свръхкритичен CO₂ на два класа (групи) вещества с приложение в биотехнологиите: амиди и каликсарени. Целта и задачите са поставени ясно. Има, обаче, сериозно разминаване между заглавието на дисертационния труд и поставените цели и задачи, както и последващо представените резултати. В заглавието се говори за екстракция, докато в дисертационния труд са представени резултати за разтворимостта на двете групи вещества в свръхкритичен CO₂. Екстракцията е разделителен процес, докато разтварянето не е. Би било редно заглавието да се промени, за да съответства на представените в дисертационния труд резултати.

Разделът “Материали и методи” започва с описание на избора на обекти за изследване: амидите (пропанамид, бутанамид и ацетанилид) и каликасарените (С-Тетраметил каликс[4]резорцинарен и С-Тетрапентил каликс[4] резорцинарен). После са представени подробно използваните апаратура, реактиви и аналитични методи. Разтварянето на всяко от петте вещества в свръхкритичния въглероден диоксид е изследвано при проточен режим. Как може да сме сигурни, че е достигнато равновесието при подобен режим? Изследвано ли е времето, необходимо за достигане на равновесие? Какъв е дебитът на свръхкритичния CO₂? Работено ли е при различни дебита? На стр. 48 пише *“Разтворимостта на амидите в свръхкритичния CO₂ се изразява като съотношение на масата на екстрахирания амид спрямо количеството CO₂ (обем, измерен при нормално налягане и температура)”*. По долу на същата страница, обаче, пише, че разтворимостта на веществото е изразена като молни фракции, без да е обяснен преходът от масова концентрация към молна фракция.

Разделът “Резултати и дискусии” представя първо експерименталните данни за разтворимостта на първичните амиди (ацетанилид, пропанамид и бутанамид) в свръхкритичен CO₂. Разтворимостта намалява логично с увеличаване на молекулната маса на amidите. Подобна зависимост е налице и при каликсарените, като тяхната разтворимост е видимо по-ниска, което също изглежда логично с оглед по-високата им молекулната маса. Отчетено е наличието на *cross-over* регион при amidите при налягане от около 12-14 MPa. Този феномен е описан, но би било интересно да се обясни защо влиянието на температурата върху разтворимостта не е еднозначно. Защо при относително ниски налягания (в случая под 12 MPa) ефектът на температурата върху разтворимостта е негативен? И защо е позитивен при по-високи налягания? Подобен *cross-over* регион не е отчетен при каликсарените, но при тях най-ниските използвани налягания са 12 MPa. Защо са изследвани различни интервали на налягането при двете групи изследвания? Надеждността на получените експериментални резултати е тествана и потвърдена с помощта на модела на *Méndez-Santiago and Teja*. По нататък са представени няколко термодинамични модела, които са използвани за представяне на разтворимостта на изследваните вещества в свръхкритичен CO₂. Използваните модели описват добре получените експериментални резултати, като отклонението на полуемпиричните модели за изчисляване на разтворимост от експерименталните резултати е по-малко отколкото това на широко използвания термодинамичен модел *Soave-Redlich-Kwong* (уравнение на състоянието). Би било добре да се представят в таблица получените коефициенти за всички използвани модели и съответните отклонения от експерименталните резултати. В Таблица 7 също би трябвало да се даде справка, подобно на справката в Таблица 6.

В следващите раздели са представени основните изводи от получените резултати, приносите на дисертационния труд и използваната литература.

За съжаление, в дисертационния труд има немалък брой правописни грешки и неточности, които би трябвало да бъдат оправени преди окончателното публикуване на труда.

За полезността и значимостта на представените в дисертационния труд резултати може да се съди по публикуването на 3 статии в специализирани списания (2 в списания с Импакт фактор) и 14-те забелязани цитата на тези статии. Резултати от този труд са докладвани също на 2 международни и 3 национални научни мероприятия.

С оглед значимостта на представените в дисертационния труд резултати, предлагам на Почитаемия научен съвет към Института по електрохимия и енергийни системи да даде за този дисертационен труд на маг. инж. Грета Пеева Найденова образователната и научна степен “доктор” по научна специалност 4.2 Химически науки (Процеси и апарати в химичната и биохимичната технология).

Лил, 14/10/2018

