

Отзыв

официального оппонента на диссертационную работу
Сабириной Людмилы Юрьевны «Термодинамические свойства систем
в процессе сверхкритического флюидного экстракционного извлечения
биологически активных компонентов»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.4. Физическая химия

В последнее десятилетие метод сверхкритической флюидной (СКФ) экстракции получил широкое распространение благодаря эффективности извлечения как полярных, так и неполярных соединений из различных видов сырья. Использование флюидов в сверхкритическом состоянии в качестве растворителя позволяет осуществлять углублённую переработку растительного сырья, и этот метод извлечения ценных компонентов является энергосберегающим и экологичным.

Вместе с тем реализация экстракционных процессов с участием сверхкритического диоксида углерода, в том числе применительно к растительному сырью, сдерживается практически полным отсутствием данных по термодинамическим свойствам (фазовое равновесие систем «извлекаемая компонента–экстрагент», растворимость биологически активных компонентов в СКФ среде и т.д.) и теплофизическим характеристикам систем, участвующих в данном процессе. Именно эти характеристики определяют реализуемость процесса и его осуществление в оптимальных термодинамических условиях. Поэтому исследование физико-химического поведения сред при реализации процессов СКФ экстракции различных биоконпонентов является **актуальной** задачей.

Диссертационная работа Сабириной Л.Ю., посвященная установлению оптимальных термодинамических характеристик систем и их теплофизических свойств в процессе сверхкритического флюидного экстракционного извлечения некоторых биологически активных компонентов, выполнена именно в этой **актуальной** области.

Работа Сабириной Л.Ю. изложена на 135 страницах и включает введение, четыре главы, заключение, список сокращений и условных обозначений, список цитируемой литературы из 147 наименований и пять приложений.

В **литературном обзоре** автором рассмотрены некоторые традиционные и СКФ методы получения лекарственных экстрактов из растительного сырья с точки зрения энергоэффективности процессов и возможности получения чистых компонентов. Рассмотрены термодинамические основы процессов экстракции, природа критического состояния, а также критически проанализированы методы исследования растворимости веществ в сверхкритических флюидных средах. Автор делает вы-

вод о том, что разработка новых методик и экспериментальных установок для исследования растворимости веществ в СКФ средах является актуальной проблемой и на этой основе формулирует задачи исследования.

Сабиновой Л.Ю. при выполнении работы получены результаты, обладающие **научной новизной и теоретической значимостью**, среди которых можно выделить следующие.

Диссертант впервые получила данные по растворимости бетулина в чистом и модифицированном сверхкритическом (СК) диоксиде углерода на изотермах 313.15 К, 323.15 К и 315 К и в диапазоне давлений 8-30 МПа, и установила давления, отвечающие первой и второй кроссоверным точкам – ~7.7-8.3 МПа и ~27.1-27.6 МПа, соответственно. Определен расход диоксида углерода – 1.5 г/мин, при котором обеспечивается достижение равновесного состояния и при котором далее были проведены исследования растворимости бетулина. Для данной модели разработана программа ЭВМ для расчета растворимости вещества в сверхкритических флюидах (Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2023680662 от 4.10.2023). Результаты исследования показали, что предложенная в работе модель описывает растворимость с неопределенностью в диапазоне от 5.7% до 10.1%, что позволило автору интерполировать результаты в пределах исследованного диапазона параметров.

Сабинова Л.Ю. получила новые данные по растворимости кристаллического *n*-трикозана в чистом и модифицированном СК диоксиде углерода (изотермы 308 К и 315 К, диапазон давлений 8-20.32 МПа). Установлено, что растворимость *n*-трикозана возрастает тем сильнее, чем выше полярность сорастворителя.

Автором проведено математическое описание результатов исследований растворимости бетулина и кристаллического *n*-трикозана в чистом и модифицированном СК CO₂ с использованием модели, основанной на уравнении состояния Пенга-Робинсона.

Определены характеристики фазового равновесия для системы «CO₂–*n*-трикозан» на изотермах 323.15 К и 343.15 К в диапазоне давлений 1.66-34.88 МПа, в том числе параметры критической точки. Определены критические термодинамические параметры ($P_{кр}$ и $T_{кр}$) для данной системы. Для математического описания результатов исследований фазового равновесия системы «CO₂–*n*-трикозан» использованы уравнения состояния Пенга-Робинсона и PC-SAFT. Диссертант впервые, с использованием параметра Кричевского, получила расчетные значения парциальной молярной изобарной теплоемкости, молярного объема, энтальпии и критической плотности растворенного *n*-трикозана в СК CO₂ в зависимости от плотности СКФ растворителя.

Сабинова Л.Ю. реализовала СКФ экстракционный процесс извлечения биологически активных компонентов из гриба чага в широком интервале давлений (30-48

МПа) и температур (313.15-333.15 К) с использованием чистого и модифицированного СКФ диоксида углерода. Лучший выход экстракта – 3.08 % – был достигнут при более высокой температуре экстракции, поскольку для области выше второй кроссоверной точки растворяющая способность СК CO_2 увеличивается с ростом температуры. При параметрах 30 МПа и 333 К выход экстракта является одинаковым с данными при более высоких параметрах, поэтому эти режимные значения были выбраны для проведения экстракции на пилотной установке с объемом экстрактора 25 литров. Полученный результат в пределах неопределенности результатов измерения согласуется с экспериментальным значением. Добавление при СКФ экстракции сорастворителя – этанола позволило повысить содержание фенольных соединений, флавоноидов и тритерпенов в экстрактах.

Практическая значимость работы состоит в том, что экспериментальные данные по термодинамическим свойствам (растворимость, фазовое равновесие) систем, участвующих в процессах СКФ экстракции биологически активных компонентов с СК диоксидом углерода, в сочетании с результатами процессов экстракции необходимы на этапах моделирования, оптимизации и масштабирования разрабатываемых инновационных технологий. Техничко-технологические решения изученного в диссертационной работе процесса СКФ экстракционного извлечения биологически активных компонентов из гриба чага приняты компанией ОАО «Татхимфармпрепараты» для внедрения в производство.

В **экспериментальной части** приведены некоторые характеристики реактивов и объектов исследования, описания экспериментальных установок и методик проведения эксперимента. Автор подробно описывает оригинальную экспериментальную установку по измерению растворимости веществ в сверхкритическом диоксиде углерода, в том числе с добавлением сорастворителей, а также методику анализа состава экстрактов. В работе представлена новая методика, которая позволяет точно определить массовое количество СК- CO_2 , прошедшего через эксперимент, что обеспечивает высокую точность при установлении растворимости при определённых параметрах давления и температуры.

Диссертант использовала современные методы исследования растворимости и свойств веществ, что не оставляет сомнений в **достоверности и обоснованности сделанных на основе полученных результатов научных положений и выводов.**

В **качестве замечаний и пожеланий** хотелось бы отметить следующее. Основные замечания по диссертационной работе касаются описания процессов растворения веществ и влияния на них различных факторов.

1. Так, в литературном обзоре (раздел 1.4, страницы 29-33) автор рассматривает «...физико-химические основы взаимодействия молекул, возникающих в процессе растворения...». На мой взгляд, многие положения этого раздела, в частности, касающиеся растворения неполярных и полярных веществ, дипольных взаимодействий, природы дипольного момента и его влияния на растворимость, не совсем корректны.

Кроме того, при интерпретации причин, влияющих на растворимость, автор совершенно не рассматривает процессы сольватации.

2. В главе 3 (страница 63 и далее) автор справедливо отмечает, что «...модификация сверхкритического диоксида углерода различными растворителями (диметилсульфоксид, этанол, ацетон, хлороформ) приводит к росту растворимости трикозана более чем в два раза» и связывает этот факт с величиной дипольного момента. Однако в данном случае правильнее было бы проанализировать величины диэлектрической проницаемости растворителей, которые отличаются друг от друга гораздо значительнее (ДМСО: $\epsilon = 45$, хлороформ: $\epsilon = 4.8$), чем дипольные моменты, имеющие близкие величины одного порядка.

3. На страницах 64 и 91 автор утверждает, что *n*-трикозан как *n*-алкан является полярным соединением, что совершенно неверно, тогда как на странице 67 пишет «*n*-трикозан неполярен».

4. Непонятно повторяющееся слово *результаты* в названиях разделов диссертации.

5. Теоретическая значимость работы описана очень сжато. Во введении следовало бы обосновать выбор объектов исследования и перечислить методы, использованные диссертантом.

6. Страница 11: фитопрепараты – не всегда лекарства, фармпрепараты – не обязательно витамины.

7. В работе встречаются досадные ошибки, например:

- страница 33 «Химические силы, в отличие от физических, становятся насыщенными», «Физические силы оценить легче, нежели химические силы»;
- страница 43 «химический состав включает в себя бетулин»;
- страница 82 «бесконечно разбавленной молекулы»;
- страница 89 «наилучшее моделирование получается»;
- страница 97 «других классов липидов, в частности углеводов» и т.д.

7. Как с помощью тонкослойной хроматографии был оценен состав экстрактов?

8. Раздел 3.3.3. – зачем было так подробно описывать уравнение состояния РС-SAFT?

9. В тексте встречаются ошибки и опечатки, ненужные повторы. Следует писать *гриб чага*, не *гриб Чага*.

10. Многие ссылки на литературные источники оформлены с нарушениями ГОСТа – названия журналов должны быть правильно сокращены, есть путаница в расстановке инициалов и знаков препинания. Ссылки [74] и [76], [[86] и [87] – двойные.

11. В списке сокращений непонятно приведение общеизвестных аббревиатур, например, CO₂, S, M и т.д. Упоминание рисунков и таблиц в тексте следовало бы указывать как «рис.» и «табл.». По всему тексту в диапазонах значений проставлено тире с интервалами, должен быть дефис.

Диссертация хорошо апробирована, материалы работы докладывались на Всероссийских и международных конференциях различного уровня.

Автореферат и опубликованные в научной печати работы (8 статей в ведущих российских и международных журналах, входящих в Перечень изданий, рекомендованных ВАК; 9 тезисов докладов, 1 свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ) полно и правильно отражают основные научные результаты, положения и выводы, приведенные в диссертации.

Оценивая диссертационную работу Сабировой Л.Ю. в целом, считаю, что по актуальности, объему выполненных исследований, научной новизне, теоретической и практической значимости, достоверности результатов и обоснованности научных положений, рекомендаций и выводов она соответствует требованиям пп. 9-11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 г. (в действующей редакции), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, и является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи, имеющей существенное значение для физической химии – установление оптимальных термодинамических характеристик систем и их теплофизических свойств в процессе сверхкритической флюидной экстракции, а её автор, Сабирова Людмила Юрьевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Профессор кафедры физической химии
Химического института им. А.М. Бутлерова
ФГАОУ ВО «Казанский
(Приволжский) федеральный университет»,
доктор химических наук
(02.00.04 – Физическая химия),
профессор



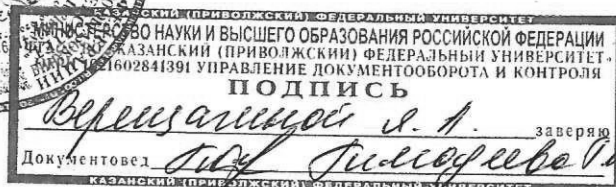
Верещагина Яна Александровна

23.04.2025 г.

420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 18.

Тел. +7(843)2337606, e-mail: Jana.Vereschagina@kpfu.ru

Вход. № 05-8385
«28» 04 2025 г.
подпись

ПОДПИСЬ
Верещагиной Я. А. заверяю
Документовед [подпись] [подпись]
КАЗАНСКИЙ (ПРИВОЛЖСКИЙ) ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ