

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию

Сабировой Людмилы Юрьевны на тему:

«Термодинамические свойства систем в процессе сверхкритического флюидного экстракционного извлечения биологически активных компонентов» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия

В диссертационной работе Сабировой Людмилы Юрьевны «Термодинамические свойства систем в процессе сверхкритического флюидного экстракционного извлечения биологически активных компонентов» применяются методы сверхкритических флюидных технологий для решения важной практической задачи сверхкритической экстракции биологически активных соединений. Сверхкритическая экстракция (СКФЭ) – это мощная и универсальная техника, используемая в различных областях, таких как пищевая промышленность, фармацевтика и материаловедение. Этот метод использует уникальные свойства сверхкритических флюидов (СКФ), в первую очередь, воды и диоксида углерода (CO_2), для селективной экстракции соединений. К преимуществам СКФЭ относится:

Во-первых, экологичность, поскольку в основном в качестве растворителя применяется вода и диоксид углерода — нетоксичные и невоспламеняющийся растворители.

Во-вторых, эффективность - высокий коэффициент диффузии сверхкритических флюидов позволяет интенсифицировать процессы экстракции, часто сокращая время экстракции по сравнению с традиционными методами, такими как экстракция в растворителе при нормальных условиях состояния.

В-третьих, селективность - изменение параметров состояния в процессе экстракции удается проводить селективную экстракцию заданных соединений, что приводит к высокой чистоте экстрактов.

Несмотря на свои преимущества, СКФЭ обладает некоторыми недостатками, главный из которых ограниченность растворяющей способности растворителей. Хотя вода и диоксид углерода являются отличными растворителями, каждый для своего класса соединений, их эффективность заметно варьируется в зависимости от параметров состояния и соразтворителей. В этой связи крайне важно определить оптимальные условия процесса экстракции, что и является целью диссертации. Таким образом, **актуальность** работы не вызывает сомнений.

При всем разнообразии процессов протекающих при экстракции наиболее важное значение имеет растворимость. По этой причине автор делает упор на исследование растворимости бетулина и трикозана в широкой области параметров состояния, используя как экспериментальные методы, так и расчетные, основанные на уравнении Пенга-Робинсона.

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы (глава 1), экспериментальной части (глава 2), результатов исследования термодинамических характеристик систем и их теплофизических свойств (глава 3), результатов исследования процессов сверхкритического флюидного экстракционного извлечения биологически активных компонентов (глава 4), заключения, условных обозначений, списка литературы, цитирующего 147 источников и пяти приложений.

Литературный обзор полно отражает состояние вопроса о применении СКФ как растворителей для процессов экстракции. В нем проанализированы традиционные методы экстракции, показаны их недостатки, такие как длительность процесса, потери летучих соединений остатки токсичных растворителей, разложение ненасыщенных соединений. В противовес обозначенным недостаткам традиционных методов, показаны преимущества методов СКФЭ, к которым относятся высокий выход целевого продукта (до

100%), экономичность, отсутствие остатков растворителей, возможность извлечения термочувствительных соединений. Кроме этого, в обзоре подробно проанализированы особенности растворимости веществ в сверхкритических средах и методы изучения растворимости.

Во второй главе обсуждаются экспериментальные методы, применяемые в работе. Для измерения растворимости был применен динамический метод. Обсуждаются ограничения этого подхода, касающиеся точности контроля концентрации растворенного соединения и объема растворителя.

В третьей главе обсуждаются результаты работы. В качестве основных объектов исследования были рассмотрены бетулин и трикозан. Было показано, что бетулин практически не растворяется в чистом диоксиде углерода. Добавление 5% этанола в качестве соразтворителя значительно улучшает растворимость. Для бетулина получена область ретроградной растворимости с точками кроссовера давлениях (7.7-8.3) МПа и (27.1-27.6) МПа. Также как и для бетулина растворимость трикозана заметно увеличивается при добавлении соразтворителей. Интересным наблюдением является факт, что растворимость увеличивается с повышением полярности соразтворителя.

В заключении обобщены результаты исследований, даны обоснованные рекомендации по практическому применению полученных в работе результатов и описаны возможности дальнейшего развития работы.

Диссертационная работа представляет собой законченное научное исследование, в котором решены актуальные научные задачи. Все перечисленные выводы и положения, выносимые на защиту, полностью **обоснованы**. Основные результаты настоящей работы находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными, опубликованными в литературе, материалы диссертации апробированы на научных конференциях, опубликованы в профильных журналах, что и определяет ее **достоверность**.

Новизна работа определяется тем, что получены данные по растворимости бетулина и трикозана в чистом СК CO_2 и добавлении сорастворителя, определены характеристики фазового равновесия для смеси диоксид углерода – н-трикозан, реализован экстракционный процесс извлечения биологически активных компонентов из гриба Чага при сверхкритических параметрах диоксида углерода.

Диссертационная работа логично изложена, структурирована, однако к ней имеются следующие замечания и вопросы:

1. В части 1.2 диссертации автор, описывая сверхкритическую флюидную экстракцию пишет: *«Он основан на использовании углекислого газа в качестве экстрагента»*. Термин *«углекислый газ»* для сверхкритических параметров состояния не является корректным, точнее использовать термин *«сверхкритический диоксид углерода»*.

2. Не могу согласиться с мнением автора об экономичности СКФЭ. Это спорный тезис, поскольку СК оборудование весьма дорогое, также как и его обслуживание.

3. В разделе 1.2 автор пишет: *«Известно [45, 46], что CO_2 экстракты содержат в себе природные консерванты и антиоксиданты, которые значительно замедляют развитие микроорганизмов и уменьшают образование продуктов жизнедеятельности в жидкости. Это происходит из-за того, что в экстракте отсутствуют живые или мертвые микроорганизмы, которые обычно содержатся в сырье»*. С моей точки зрения этот тезис противоречив, хотя фактический материал изложен корректно. Наличие консервантов, замедляющих развитие микроорганизмов и отсутствие в полученном экстракте микроорганизмов независимые категории.

4. В разделе 1.3 автор пишет: *«Сверхкритическая флюидная среда – это вещество выше критической температуры и давления, проявляющее хорошую растворяющую способность»*. Я не согласен с термином *«сверхкритическая флюидная среда»*, точнее употреблять термин

«сверхкритический флюид». Кроме того, нельзя определять СК флюид как среду, обладающую хорошей растворяющей способностью, поскольку такая способность зависит от природы растворяемого соединения.

5. На этой же странице находится следующее утверждение: *«Когда плотность вещества становится высокой, его растворимость также возрастает. Это явление наблюдается, когда температура приближается к критической точке, а давление значительно превышает критическое значение»*. Этот тезис неточно сформулирован: увеличение плотности при увеличении давления приводит к увеличению растворимости и при температуре выше критической точки.

6. Трудно согласиться с мнением автора, что большинство соединений имеют критическое давление в диапазоне от 35 до 60 бар, за исключением воды (221 бар) и аммиака (113.5 бар), поскольку даже у диоксида углерода критическое давление 73.6 бар, не говоря о спиртах.

7. В тексте диссертации достаточно много неточных выражений. В качестве примера можно привести следующий тезис: *«...растворимость или сила растворимости зависит от поляризуемости, а сама поляризуемость зависит от размера молекул. И ее значение растет с ростом размера молекул, так как таким молекулам характерен большой свободный объем внешних электронов»*. Непонятно, что означает большой свободный объем внешних электронов.

8. Автор изучает особенности поведения растворимости бетулина в СК CO_2 , демонстрируя наличие области, где растворимость уменьшается при увеличении температуры. Этот эффект именуется в диссертации как кроссоверное поведение растворимости. Все-таки, более правильно называть эту особенность ретроградным поведением растворимости.

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация отвечает требованиям, установленным ВАК РФ к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует специальности 1.4.4. Физическая химия (по химическим

наукам), а именно следующим ее направлениям: «п.2. Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, изучение термодинамических аспектов фазовых превращений и фазовых переходов; п.7. Макрокинетика, механизмы сложных химических процессов, физико-химическая гидродинамика, растворение и кристаллизация».

Автореферат диссертации соответствует основному ее содержанию.

На основании вышеизложенного можно сделать вывод, что диссертационная работа Сабировой Л.Ю. является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований решена важная задача физической химии по определению оптимальных условий проведения процесса сверхкритической флюидной экстракции биологически активных соединений, имеющая значение для развития сверхкритических флюидных технологий. Она отвечает всем критериям пункта 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 (в действующей редакции), а ее автор, Сабирова Людмила Юрьевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент,
доктор химических наук,
Директор Института химии
растворов РАН им. Г.А. Крестова



Киселев Михаил Григорьевич

22.04.2025 г.

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:
1.4.4. Физическая химия

Контактные данные:

Адрес места работы:

153045, Ивановская область г. Иваново, ул. Академическая, д. 1,

Институт химии растворов РАН им. Г.А. Крестова

Тел.: +7 (4932) 33 62 65; e-mail: mgk@isc-ras.ru

Вход. № 05-8386
«28» 04 2025 г.
подпись