

УТВЕРЖДАЮ

Исполняющей обязанности ректора
федерального государственного
автономного образовательного
учреждения высшего образования
«Северный (Арктический)
федеральный университет имени М.В.
Ломоносова», доктор технических
наук, доцент



П.А. Марьяндышев

2025 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертацию

Сабировой Людмилы Юрьевны

«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

Актуальность темы диссертационной работы

В современном мире, где все больше внимания уделяется натуральным и экологически чистым продуктам, методы экстракции, которые позволяют эффективно и бережно извлекать ценные компоненты из растительного сырья, становятся особенно актуальными.

Традиционные методы экстракции не всегда подходят для получения высококачественных экстрактов. Поэтому поиск новых, более экологически чистых и эффективных способов извлечения ценных биологически активных веществ становится все более важным.

Одним из таких перспективных методов является сверхкритическая флюидная (СКФ) экстракция, в которой в качестве экстрагента используется диоксид углерода. Этот метод позволяет комплексно перерабатывать растительное сырье, что особенно важно для рационального использования природных ресурсов. Сверхкритические флюиды обладают высокой

селективностью к извлекаемым компонентам, что делает их особенно эффективными.

Экстракты, полученные с помощью СКФ экстрагирования, содержат значительно больше биологически активных веществ, а некоторые из них могут быть в десятки раз более концентрированными, чем экстракты, полученные с использованием обычных растворителей.

Эффективность и целесообразность реализации подобных СКФ процессов во многом зависят от глубокого понимания физико-химических основ процесса. В этой связи исследования термодинамических и теплофизических свойств систем, участвующих в процессе СКФ экстракции, проведенные в диссертационной работе Сабировой Л.Ю., представляют собой актуальную задачу.

Структура диссертационной работы

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, библиографического списка (147 наименований) и 5 приложений. Диссертация изложена на 135 страницах машинописного текста, включая 43 иллюстрации и 14 таблиц.

Во введении обоснованы актуальность и практическая значимость, сформулированы цель и задачи исследования, изложены новизна полученных результатов, основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе приведен литературный обзор по тематике исследования. Рассмотрены традиционные и СКФ методы получения лекарственных экстрактов из растительного сырья с точки зрения эффективности и возможности получения чистых компонентов.

Проанализированы термодинамические основы процессов экстракции, реализованных с использованием растворителей в сверхкритическом флюидном состоянии. Подробно описаны физико-химические свойства диоксида углерода в околокритической области, включая аномальные изменение теплофизических свойств, фазовых переходов первого и второго рода и растворяющая способность.

Во второй главе (методическая часть) дано описание физико-химических свойств объектов исследования, экспериментальных установок и методик проведения экспериментов, методов анализа состава экстракта. В качестве объектов исследования выбраны бетулин и н-трикозан, в качестве СКФ растворителя – диоксид углерода.

Представлена оригинальная экспериментальная установка по измерению растворимости веществ в сверхкритическом диоксиде углерода, позволяющая проводить исследования в диапазоне температур от 303 до 373 К и давлении

до 50 МПа. Коротко описаны принципиальные схемы экспериментальных установок, предназначенных для исследования фазового равновесия «жидкость-пар» бинарных систем с использованием оптической ячейки высокого давления и СКФ экстракции.

В третьей главе приведены результаты экспериментального и теоретического исследования растворимости бетулина и кристаллического н-трикозана в чистом и модифицированном сверхкритическом диоксиде углерода, а также результаты исследования фазового равновесия бинарной системы «жидкий н-трикозан - CO₂».

Диссертантом экспериментально установлено, что при использовании в качестве экстрагента диоксида углерода с полярным соразтворителем растворимость бетулина и н-трикозана возрастает. Приведены характеристики фазового равновесия для системы «CO₂ - н-трикозан» (критические параметры, тип фазового равновесия и расчеты для смеси в околокритической области диоксида углерода)

Результаты математического описания с использованием модели, основанной на уравнении состояния Пенга–Робинсона, показали хорошую сходимость с результатами экспериментальных исследований.

Приведены результаты расчета неопределенности экспериментальных исследований.

В четвертой главе приведены результаты экспериментальной реализации процесса экстракции гриба Чага с использованием чистого и модифицированного СК диоксида углерода в широком интервале температур и давлений. Найдены оптимальные параметры проведения и реализован СКФ экстракционный процесс для извлечения биологически активных компонентов из гриба Чага. Установлены термодинамические параметры, обеспечивающие максимальный выход экстракта. Получены новые данные по управлению кинетикой процесса СК CO₂ экстракции биологически активных компонентов из гриба Чага.

В заключении кратко приведены основные выводы по проделанной работе.

Соответствие автореферата основным положениям диссертации

Автореферат диссертации в полном объеме соответствует содержанию диссертационной работы.

Научная новизна работы:

1) Данные по растворимости бетулина и кристаллического н-трикозана в чистом и модифицированном СКФ диоксиде углерода получены впервые. Установлены давления, отвечающие первой и второй кроссоверным

точкам растворимости бетулина в СК диоксиде углерода $\sim (7,7-8,3)$ МПа и $\sim (27,1-27,6)$ МПа, соответственно. Установлено, что при использовании полярного соразтворителя, растворимость н-трикозана возрастает тем сильнее, чем выше полярность соразтворителя.

2) Проведено математическое описание результатов исследований растворимости бетулина и кристаллического н-трикозана в чистом и модифицированном СК CO_2 с использованием модели, основанной на уравнении состояния Пенга-Робинсона (на модель получено 1 свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ).

3) Определены характеристики фазового равновесия для системы « CO_2 - н-трикозан» на изотермах 323,15 К и 343,15 К в диапазоне давлений (1,66 – 34,88) МПа. Определены критические термодинамические параметры для данной системы. Установлен тип фазового равновесия.

4) Проведено математическое описание результатов исследований фазового равновесия системы « CO_2 - н-трикозан» с использованием уравнений состояния Пенга-Робинсона и PC-SAFT.

5) Расчетные значения парциальной молярной изобарной теплоемкости, молярного объема, энтальпии и критической плотности растворенного н-трикозана в СК CO_2 в зависимости от плотности сверхкритического растворителя получены впервые.

6) Установлены оптимальные параметры проведения СКФ экстракционного процесса для извлечения биологически активных компонентов из гриба Чага с использованием чистого и модифицированного СК CO_2 .

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость работы заключается в разработке физико-химических основ процесса СКФ экстракции биологически активных компонентов с диоксидом углерода в качестве растворителя. В частности, данные по растворимости биологически активных компонентов в СКФ среде, фазовое равновесие системы «извлекаемая компонента – экстрагент» и кинетические характеристик систем, впервые полученные в этой работе, позволили реализовать процесс СКФ экстракции в оптимальных термодинамических условиях.

Выявленные механизмы и оптимальные условия процесса могут быть использованы для практического использования в целях экстракции биологически активных компонентов в реальном секторе экономики.

Соответствие содержания диссертации заявленной специальности и теме:

Содержание диссертации соответствует заявленной теме и паспорту научной специальности 1.4.4. Физическая химия, пункт 2 – «Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамических аспектов фазовых превращений и фазовых переходов».

Личный вклад соискателя состоит в непосредственном участии в постановке и реализации задач исследований, проведении экспериментальных работ, обработке и анализе полученных результатов, подготовке материалов к публикации и представлении научных докладов на конференциях.

Достоверность результатов работы диссертационного исследования подтверждаются соблюдением фундаментальных законов физической химии. В диссертационной работе использованы хорошо проверенные методы измерений, проведены контрольные опыты с веществами, для которых имеются надежные экспериментальные данные и приведены расчеты неопределенности результатов измерений.

Научные и практические результаты апробированы на многочисленных конференциях и в достаточной степени отражены в публикациях автора.

Замечания по диссертации

1. Не совсем понятно, почему при исследовании растворимости бетулина в СК диоксиде углерода диссертантом выбран именно такой расход растворителя СКФ — 1,5 г/мин. Возможно, при увеличении расхода до 2,5 г/мин (см. рисунок 3 в автореферате), эксперимент мог бы завершиться быстрее?

2. При изучении растворимости бетулина в СК CO_2 не обоснована добавка этанола в качестве сорастворителя в количестве 5%. Может ли изменение процентного содержания сорастворителя оказать влияние на зависимость, представленную на рисунке 4 (в автореферате)?

3. Существуют ли ограничения на целесообразное увеличение доли сорастворителя?

4. При изучении растворимости н-трикозана в СК CO_2 , модифицированном органическими сорастворителями, такими как хлороформ, этанол, ацетон и диметилсульфоксид, было выявлено, что последний, обладающий наибольшим дипольным моментом, демонстрирует наилучшую растворимость. Почему в процессе СКФ-экстракции автор остановился на этаноле в качестве сорастворителя?

5. В главе 4, посвященной изучению СКФЭ биологически активных веществ из гриба Чаги, автор использует термин «кинетика» (рис.4.1, 4.2), а в

положениях, выносимых на защиту (стр.3 автореферата, п.5) говорит о кинетических характеристиках процесса экстракции. Какие кинетические характеристики (скорость процесса, константы скорости, энергию активации) имеет в виду автор? В работе речь идет скорее о динамике изменения выхода продукта и не более.

Отмеченные недостатки не влияют на общую положительную оценку работы и носят рекомендательный характер.

Заключение

Диссертационная работа **Сабировой Людмилы Юрьевны** «Термодинамические свойства систем в процессе сверхкритического флюидного экстракционного извлечения биологически активных компонентов» является законченной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение важной научной задачи по разработке физико-химических основ процесса сверхкритической флюидной экстракции биологически активных компонентов, что соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г № 842 (в редакции от 25.11.2024 г.), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Диссертация, автореферат и отзыв обсуждены на заседании кафедры теоретической и прикладной химии ФГАОУ ВО «Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова», протокол №3 от 23 апреля 2025 г.

Отзыв подготовила:

Доцент кафедры теоретической и прикладной химии, кандидат химических наук, доцент

Скребец Татьяна Эдуардовна

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Северный (Арктический) федеральный университет имени М. В. Ломоносова»

Адрес: 163002, Российская Федерация, г. Архангельск, набережная Северной Двины, 17, телефон: +7 (8182) 21-891-48, t.skrebec@narfu.ru

Вход. № 05-8334
«28» 04 2025 г.
подпись

