

## РЕЦЕНЗИЯ

върху дисертационен труд за присъждане на образователната и научна степен „Доктор“ по професионално направление 4.2. Химически науки (Теоретична химия - макрокинетика)

Автор на дисертационния труд: **Ли́дия Мано́лова Димитрова**, редовен докторант (отчислен, с право на защита), в Катедра по Инженерна химия, ФХФ, Софийски университет “Климент Охридски”

Тема на дисертационният труд: “**Стабилизация на пени и емулсии с протеина хидрофобин и негови смеси с други протеини**”

**Научни ръководители:** Академик проф. дфзн Петър А. Кралчевски, Доц. д-р Кръстанка Г. Маринова.

**Научен консултант:** Чл.-кор. проф. дмн Красимир Д. Данов.

**Рецензент:** доцент д-р Христо Иванов Христов, член на научното жури.

Дисертационният труд за присъждане на образователната и научна степен „доктор“ на докторант Ли́дия Димитрова е на тема: “Стабилизация на пени и емулсии с протеина хидрофобин и негови смеси с други протеини”. Съвременните научни познания в областта на колоидите все още не позволяват да се получат пени или емулсии с предварително зададени свойства, без експериментални изследвания. Пените и емулсиите са сложни капилярни системи и свойствата им зависят от редица термодинамични, хидродинамични и кинетични фактори. От друга страна те имат много широко приложение в различни области на индустрията и практиката и изследванията им, допринасящи за разширяване възможностите за известен контрол на свойствата им, са много актуални. Всяка година, за получаването на пени и емулсии се използват значителни количества повърхностно активни вещества, предимно синтетични, които замърсяват околната среда. По тази причина замяната на тези ПАВ с природни и/или биоразградими ПАВ, е от изключителна важност. Изследваният в настоящият дисертационен труд хидрофобин е природен продукт и това допълнително обуславя актуалността на изследванията.

Намирам, че представения за рецензия дисертационен труд е в актуална научна област със значение за практиката.

## **Кратки биографични данни**

Докторант Димитрова е придобила бакалавърска степен през 2010 по специалност Компютърна химия в Химически факултет на СУ "Св. Климент Охридски" а през 2012 год. магистърска степен по Колоидни системи в съвременната наука и технологии в същия факултет. От 2007 година е постъпила като кръжочник в Катедрата по Инженерна химия, а след придобиването на магистърска степен е назначена на работа в катедрата. През февруари 2013 година е зачислена като редовен докторант към катедрата, с научни ръководители акад. проф. дфзн Петър Кралчевски и доц. д-р Кръстанка Маринова. Съавтор е на 3 статии, 2 от тях, които са в основата на дисертационния труд, са публикувани в списанието *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* (Elsevier), с импакт фактор 2.760.

Дисертационният труд е в обем от 94 страници и съдържа 4 глави, едно приложение, заключение, приноси, 43 фигури и 10 таблици. Цитирани са 102 литературни източника. Резултатите по дисертацията са представени на 6 национални и международни научни форуми, с три доклада и три постера.

## **Анализ на отделните глави на дисертацията.**

Уводът обхваща 16 страници и се състои от 6 подточки, като в последната е посочена целта и структурата на дисертацията. В първа точка озаглавена "Обща характеристика на пените и емулсиите като дисперсни системи" са разгледани основни свойства, например: структурните елементи на пяната, видовете емулсии, прави (масло във вода,) обратни (вода в масло) и кратни т.е. капките от едната фаза съдържат капки от другата фаза. Дискутирани са и процесите които протичат в пените и емулсиите, като синерезис, колесценция, оствалдово зреене, и др. както и факторите от които зависят тези процеси. Във втора точка озаглавена "Протеинът HFBI като пеностабилизатор и емулгатор" са разгледани наличните в литературата данни за свойствата на хидрофобин HFBI, обект на изследване в настоящия дисертационен труд, като пеностабилизатор и емулгатор. Трета точка се отнася за свойствата на адсорбционни слоеве от HFBI на границите вода/въздух и вода/масло. Установено е, че на междуфазовите граници вода/въздух и вода/масло хидрофобините молекули се самоорганизируют и образуват плътни адсорбционни слоеве, които след образуването си

се втвърдяват с течение на времето. В четвърта точка “Пенни филми и пени” са дискутирани свойствата на пените стабилизирани с хидрофобин и неговите смеси с други протеини, както и свойствата на единичните пенни филми. В пета точка озаглавена “Хидрофобините като стабилизатори на емулсии” е посочено, че за разлика от пените, изследванията на хидрофобина, като стабилизатор на емулсии, са сравнително малко. Основният извод от разгледаните литературни данни е, че хидрофобините молекули образуват плътни адсорбционни слоеве на междуфазовата граница вода/въздух и вода/масло, които спират процесите водещи до дестабилизация на пените и емулсиите.

Считам, че докторант Димитрова е направила достатъчно задълбочен обзор на научните публикации. Анализирани са получените от други автори резултати, разграничени са решените от нерешените научни проблеми, свързани с темата на дисертацията. За мен няма съмнение, че докторант Димитрова е отлично запозната със съвременното състояние на научните проблеми свързани с дисертационния труд.

В последната точка (1.6) от тази глава озаглавена “Цел и структура на дисертацията” е дефинирана основната цел на дисертацията а именно: да се изследват свойствата на протеина HFBI като пеностабилизатор и емулгатор, както и влиянието на различни фактори като рН, частична замяна на хидрофобина с други протеини или ниско молекулни ПАВ и др.

Във втора глава са представени материалите и методите, използвани за провеждане на изследванията, предмет на дисертацията. Подробно са характеризирани основните използвани вещества: протеини, повърхностно активни вещества, масла и др. Детайлно са описани експерименталните методи и процедури за получаване и изследване на свойствата на пени и емулсии, както и за изследване на пенни и емулсионни филми, повърхностното и междуфазово напрежение и др. Подробно са разгледани математичните методи, използвани за обработка на експерименталните данни.

От казаното до тук е видно, че овладяването на разнообразни експериментални методи, обработката, анализа и интерпретацията на получените данни не е лека задача,

с която докторант Димитрова се е справила отлично. Както теоретичната подготовка, така и експерименталните ѝ умения са на високо научно ниво.

В трета глава са описани и дискутирани свойства на пени получени от водни разтвори на хидрофобин и негови смеси с други протеини. Като начало са изследвани концентрационните зависимости на дисперзитета (размера на мехурчетата), пенливостта (пенообразуващата способност) и стабилността на пени от разтвори на хидрофобин. Получените резултати са показвали, че хидрофобина стабилизира пените главно по три начина: пенните филми образувани между мехурчетата на пяната са с висока стабилност, което предотвратява коалесценцията на мехурчета, образуваните плътни адсорбционни слоеве блокират преноса на газ и предотвратяват оствалдовото зреене и трето образуваните стабилните микронни мехурчета и протеинови агрегати запушват каналите на Плато и предотвратяват синерезиса (изтичането на разтвора от пените). Втората част на изследванията е да се провери дали може част от сравнително скъпия хидрофобин бъде заменен с друг протеин без забележимо влошаване свойствата на получените пени. Проверено е влиянието на добавянето на протеините ( $\beta$ -лактоглобулин (BLG), Овалбумин (OVA) и Говежди серумен албумин (BSA), върху горните зависимости. Установено е, че заместването на хидрофобина с някои от горните протеини (лоши пеностабилизатори) в количество до 94% не влияе забележимо на стабилността на пените. След този процент стабилността на пените рязко намалява.

Четвърта глава е озаглавена “Коалесценция и оствалдово зреене в емулсии стабилизиращи с хидрофобин, млечни протеини и ПАВ”. Подробно са изследвани стабилизиращите свойства на хидрофобина върху прави емулсии (масло във вода). Изучени са свойствата на емулсионните филми от типа масло/вода/масло стабилизиращи с хидрофобин и е установено, че при равновесие се образуват стабилни, бислойни, филми с дебелина около 6 nm). Изследвани са свойствата на емулсиите в зависимост от концентрацията на хидрофобина във водната фаза, както и влиянието на обемната част на маслената фаза. Получените резултати показват, че при концентрация на хидрофобина по-голяма от 0.05 тегловни процента се получават стабилни емулсии. Установено е също, че тези емулсии се разрушават при механични въздействия (поради образуването на “твърди” адсорбционни слоеве от хидрофобин, както условията при които тази нестабилност може да се предотврати. Показано е също, че от четирите изследвани протеина, хидрофобина предотвратява най-добре оствалдовото зреене.

Достоверността на получените експериментални данни не буди никакво съмнение. Във всички случаи е направен подробен анализ на получените експериментални резултати, сравнени са със съответните теоретични зависимости (където е било възможно), оценени са грешките, коментирани са и резултати, получени от други автори. Статиите послужили за основа на дисертацията са публикувани в престижно международно списание с висок импакт фактор, след рецензии на компетентни в тази научна област учени.

Резултатите и теоретичните разглеждания в дисертацията са представени по много добре организиран и ясен начин и нямам съмнение, че научните приноси са в голяма степен лично дело на докторант Димитрова. Разбира се, трябва да се отбележи и заслугата на научните ръководители, академик Кралчевски и доц. Маринова, които са я насочвали и помагали при изпълнението на поставените задачи.

Авторефератът отразява коректно основните положения и научните приноси на дисертационния труд,

Основните научни приноси (шест на брой) са дефинирани много добре и отразяват точно научните и научно приложните резултати получени в рамката на поставените цели в дисертационния труд.

В документите по дисертацията е отбелязано, че докторант Димитрова е съавтор на три статии, но са дадени данните само за двете статии включени в дисертацията. Според мен е добре да са посочат данните и за третата статия независимо, че не е включена в дисертацията.

При изследванията, като метод за получаване на пяната, са използвани два типа хомогенизатори. Освен този метод, друг много често използван механичен метод за получаване на пени, е пропускането на газ в разтвора през порести материали. Между двата метода има много съществени различия по доста параметри. Предвид специфичните свойства на хидрофобина (по отношение на кинетиката на адсорбция, получаването на “твърди” адсорбционни слоеве и др.) не е ясно, дали пяната получена по втория метод би имала близки характеристики с тази получена чрез хомогенизатори.

В тази връзка бих искал да попитам дали са правени подобни сравнения. Задавам този въпрос защото в края на трета глава и написано, че “Резултатите и изводите от настоящето изследване могат да бъдат полезни при приложението на HFBI, като пеностабилизатор”. Ако обаче се окаже, че характеристиките на пяната зависят от метода за получаването, то тогава би било добре това да се подчертае.

### **Заключение**

В заключение, искам да отбележа, че съм впечатлен от дисертационния труд на докторант Лидия Манолова Димитрова. Считам, че напълно удовлетворява изискванията за присъждане на образователната и научна степен “Доктор”, както по качество, така и по значимост на получените научни резултати. С удоволствие препоръчвам на уважаемите колеги, членове на Научното жури, да гласуват за присъждане на образователната и научна степен “Доктор” по професионално направление 4.2. Химически науки (Теоретична химия - макрокинетика) на докторант Лидия Манолова Димитрова.

04.05.2017  
София

**Рецензент:**  
/Доц. д-р Христо Христов