

Рецензия

върху дисертационен труд за присъждане на образователната и научна степен „Доктор” по професионално направление 4.2 Теоретична химия – Макрокинетика

Автор на дисертационния труд: Соня Русиянова Цибранска-Гьорева редовен докторант (отчислен, с право на защита), Факултет по Химия и Фармация, Катедра по Инженерна Химия и Фармацевтично Инженерство на Софийски университет “Климент Охридски”

Тема на дисертационния труд: “Реология на емулсии стабилизирани със сапонини”.

Научен ръководител: Проф. д-р Славка Стоянова Чолакова

Рецензент: доцент д-р Христо Иванов Христов, ИФХ-БАН, член на научното жури, назначено със заповед на ректора на СУ РДЗ8-133/06.03.2020

Емулсиите се делят на три типа: прави (масло във вода М/В), обратни (вода в масло В/М) и многократни (диспергираните капки от едната течност съдържат в себе си по-малки капки от другата течност), т.е. те са от тип В/М/В или М/В/М. Емулсиите са сложни капилярни системи и свойствата и стабилността им зависят от редица физикохимични, термодинамични, хидродинамични, реологични и други фактори. Различните видове емулсии се използват широко в редица области на промишлеността и практиката и техните свойства и стабилност са обект на непрекъснат научен интерес. Дисертационният труд на докторант Соня Русиянова Цибранска-Гьорева на тема: “Реология на емулсии стабилизирани със сапонини” представлява мащабно, експериментално и теоретично, научно изследване на реологията на емулсии стабилизирани със сапонини в много актуална научна област с голямо значение за практиката.

Дисертационният труд е в обем от 90 страници, съдържа 5 глави, заключение, приноси, 30 фигури и илюстрации и 5 таблици. Цитирани са 227 литературни източника. Дисертацията се основава на 2 статии, като една е публикувана в “*J. Colloid Interface Sci.*,” с ИФ 6.361 и една в “*Food Chem.*”, с ИФ 5.399. Резултатите по дисертацията са представени на 8 национални и международни научни форума, с 5 доклада и 3 постера.

Кратък анализ на отделните глави на дисертацията

Първа глава озаглавена “Увод” съдържа 4 основни точки а именно: точка 1 “Емулсии”, точка 2 “Основни характеристики на концентрираните емулсии”, точка 3 “Реология на емулсии” и точка 4 “Сапонини”, както и целта и структурата на дисертацията. В първа точка са описани видовете емулсии, методите (високоенергийни и нискоенергийни) за тяхното получаване, както и основните процеси (коалесценция, флокулация, кремиране и Оствалдово зреене), водещи до тяхното дестабилизиране. Във втора точка са разгледани характеристиките и структурните елементи на концентрираните емулсии, както и механизмите на стабилизация им. Трета точка е посветена на основните понятия от реологията на емулсиите. Описани са различните видове деформации, модулите на еластичност, праговото напрежение на протичане и др. Разгледани са основните фактори определящи реологичното поведение на концентрираните емулсиите, като еластичния и вискозен компонент на напрежението при деформация, повърхностното напрежение, обемната част на маслената фаза, среден радиус и полидисперсност на капките, привличането между капките, междуфазовата еластичност и др. В четвърта точка са описани, класификацията, биологичната активност и основните физико-химични свойства на сапонините, които са природни повърхностно-активни вещества, широко разпространени в природата. Особено внимание е отделено на реологичните свойства на адсорбционните слоеве на сапонини при деформация на разширение на граница вода/въздух и при деформация на прехлъзване на граници вода/въздух и вода/масло. Отбелязано е, че в дисертационият труд е изследвано поведението на адсорбционните слоеве на сапонини при деформация на разширение на граница вода/масло, тъй като в литературата не са намерени данни за тези слоеве, които са важни за разбирането на поведението на концентрираните емулсии, стабилизирани със сапонини.

В края на увода са формулирани четири основни задачи на дисертацията, а именно: (1) Да се изследват свойствата на адсорбционните слоеве на тритерпеноидни и стероидни сапонини изградени на граница вода-масло и да се определи влиянието на маслената фаза върху междуфазовата еластичност при деформация на разширение. (2) Да се изследва влиянието на междуфазовата еластичност върху реологичните свойства на емулсии без привличане между капките. (3) Да се определи произхода на екстремно високите модули на еластичност на емулсиистабилизирани с *Yucca Schidigera* сапонини. (4) Да се оцени влиянието на привличането между капките, за системи с ниска и висока междуфазова еластичност, върху реологичните свойства на емулсиите.

В заключение ще отбележа, че в увода подробно са разгледани процесите, механизмите, експерименталните изследвания и съвремените

теоретични представи на научните проблеми които са предмет на настоящият дисертационен труд. Прочитът на увода дава ясна представа, че докторант Соня Русиянова е направила задълбочен литературен обзор на съответната специфичната научна област и е отлично запозната със съвременното състояние на научните проблеми свързани с дисертационния ѝ труд.

Във втора глава са представени използваните материали, експерименталните методи и процедури използвани за изследването на реологията на емулсии стабилизирани със сапонини. Детайлно е описана методологията на експериментите, като са посочени всички необходими стъпки, от подготвяне на пробите, до получаването на крайните резултати. За експерименталните изследвания са използвани осем сапонина и две синтетични повърхностно активни вещества, натриев додецил сулфат (SDS) и нейонното полиоксиетилен-8-тридецил етер (ROX), както и две маслени фази хексадекан и слънчогледово масло, пречистено и непречистено. Междофазовото напрежение и междофазовите реологични свойства на разтворите са изследвани с метода на висящата капка (Drop shape analysis - DSA). Емулсиите са получавани чрез два етапа: в първия се получава груба емулсия (премикс), посредством планетарен миксер след което премикса се поставя хомогенизатор Magic Lab за получаване на емулсии с необходимите характеристики. Формата на капките в емулсиите е определяна чрез оптична микроскопия в преминала светлина, посредством микроскоп AxioPlan, а разпределението на капките по размери посредством микроскоп Axio Imager M2m оборудван с държач за проби, позволяващ сканиране по размери. Реологичните характеристики на концентрираните емулсии са изследвани с ротационен реометър Bohlin Gemini и Discovery Hybrid Rheometer DHR-3. За определяне модула на еластичност и вискозния модул, са проведени са два типа реологични измервания: осцилаторни експерименти и експерименти при срязваща деформация. Тънките течни филми между емулсионните капчици от типа масло/вода/масло са наблюдавани с микроинтерферометричната апаратура, посредством клетката на Шелуко-Ексерова, състава на слънчогледово масло е определен посредством газова хроматография, а морфологията на капките в получените емулсии посредством криоскопски анализ със сканиращ електронен микроскоп.

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 Соня Русиянова се е справила отлично.

Трета глава озаглавена “Сапонинови адсорбционни слоеве формирани на граница вода-масло” съдържа две основни групи изследвания: определяне изотермите на междофазовото напрежение като функция от концентрацията на сапонин в разтвора и изследване

реологичните свойства на адсорбционните слоеве при деформация на разширение. Целта на тези изследвания е била получените данни да помогнат за разбирането на свойствата на съответните емулсии. От проведените експерименти е установено, че адсорбционният слой на границата слънчогледово масло/вода и хексадекан/вода се втвърдява при два от изследваните сапонини QD (Quillaja Dry 100) и BSC (Berry Saponin Concentrate). При адсорбционните слоеве от разтвори на сапонините TS (Tea Saponin) и Escin е намерено, че площта на молекулата е по-голяма на границата слънчогледово масло/вода в сравнение с тази на границата хексадекан-вода и вода-въздух. Този резултат най-вероятно се дължи на факта, че двата сапонина образуват по-разредени адсорбционни слоеве на граница слънчогледово масло-вода в сравнение с въздух-вода. По-лошото опаковане може да се обясни с навлизане на молекули на триглицерида между молекулите на сапонина. Втората серия експерименти за изследване реологични свойства на адсорбционните слоеве при деформация на разширение са проведени с метода на осцилираща капка. Основните резултати от това изследване са, че адсорбционните слоеве на QD и BSC получени на граница вода-слънчогледово масло са с много висока еластичност, в резултат на което се образуват не-Лапласови форми с гънки по повърхността на капката, както и че посредством използването на различни двойки сапонин-масло може да се променя междуфазовата еластичност между 2 и 500 mN/m. Последният резултат е важен от гледна точка на една от целите на дисертацията, а именно да се установи връзката между междуфазовата еластичност и реологичните свойства на емулсиите.

В четвърта глава със заглавие “Връзка между реологичните характеристики на адсорбционните слоеве и на емулсиите стабилизирани със сапонини в отсъствие на привличане между капките” са представени резултатите за обемните реологични характеристики на концентрирани емулсии, стабилизирани с тритерпеноидни сапонини. Идеята на изследванията е да се потърси връзката между междуфазовата реология на адсорбционните слоеве и характеристиките на концентрираните емулсии като форма на капките, обемна еластичност, прагово напрежение за протичане и др. Установено е, че двата сапонина QD (Quillaja Dry 100) и BSC (Berry Saponin Concentrate) стабилизират капки с несферична форма, която не релаксира до сферична за повече от 30 дни. Този резултат е в корелация с изключително високия междуфазов модул на еластичност на тези адсорбционни слоеве. При другите изследвани сапонини не се наблюдава отклонение от сферичната форма на капките. Експерименталните изследвания са показали, че увеличаването на междуфазовата еластичност при деформация на разширение оказва значително влияние върху формата на капките и реологичните свойства на емулсиите. Друг важен резултат е, че при нарастване на междуфазовата еластичност при деформация на разширение от 10 до 500 mN/m,

безразмерната еластичност на емулсията се увеличава повече от 4 пъти, а безразмерното праговото напрежение за протичане около 2 пъти, но няма ефект върху вискозното напрежение на концентрираните емулсии. Последният ефект не е наблюдаван при пените и евентуалното му обяснение е, че може да се дължи на чисто еластичния отговор на изследваните сапонинови адсорбционни слоеве.

В глава пет озаглавена “Произход на екстремно високата еластичност на емулсии стабилизирани с *Yucca Schidigera* сапоници” са изследвани обемните реологични характеристики на концентрирани емулсии, стабилизирани с тези сапоници. Комбинацията от сапоници и феноли в екстрактите от *Yucca schidigera* е причината за притежаваната силна биологична активност, способността им да инхибират растежа на различни дрожди, както и антимикубни, антиоксидантни, противовъзпалителни свойства и др. Същевременно те притежават и значителна повърхностна активност. Екстракти от *Yucca schidigera* съдържат стероидни сапоници и се използват в производството на различни напитки и хранителни продукти. Поради изброените причини (и не само) те са обект на многобройни научни изследвания. В настоящата дисертация са проведени систематични изследвания на реологичните свойства на емулсии стабилизирани с *Yucca Schidigera* сапоници, състава на пречистено и непречистено слънчогледово масло, ефекта на пречистването на маслото върху свойствата на адсорбционните слоеве на *Yucca Schidigera* сапоници, както и произхода на екстремно високата еластичност на емулсии стабилизирани с *Yucca Schidigera* сапоници. От проведените детайлни експериментални изследвания с емулсии и емулсионни филми на различните фактори на които може да се дължи на екстремно високата еластичност на емулсии стабилизирани с *Yucca Schidigera* сапоници е установено, че тя се дължи на силни взаимодействия между фитостеролите, присъстващи в непречистеното слънчогледово масло и сапониците в екстракта.

В последната точка от настоящата глава на базата на наличните експериментални резултати, както тези получени в рамките на дисертацията, така и тези получени от други автори, е установено, че както междуфазовата еластичност, така и привличането между капките увеличават еластичността на емулсиите до няколко пъти, като при емулсии, в които се комбинират и двата фактора, се наблюдава синергизъм между тях.

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. Не на последно място е и факта, че статиите послужили за основа на дисертацията са

публикувани в престижни международни списания с висок ИФ, 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 за мен няма никакво съмнение, че научните приноси са в голяма степен лично дело на докторант Соня Русиянова. Разбира се, трябва да се отбележи и заслугата на научния ѝ ръководител проф. Славка Чолакова, която я е въвела в тази изпълнена с предизвикателства научна област и я насочвала и помагала при изпълнението на поставените задачи.

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

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

Нямам забележки по дисертационния труд. Не забелязах грешки или пропуски, които заслужава да бъдат коментирани.

Заклучение

В заключение, искам да отбележа, че съм впечатлен от дисертационния труд на докторант Соня Русиянова Цибранска-Гьорева. Считам, че дисертацията надхвърля значително изискванията за присъждане на образователната и научна степен “Доктор”, както по качество, така и по значимост на получените научни резултати. С удоволствие ще гласувам и препоръчвам на уважаемите колеги, членове на Научното жури, да гласуват за присъждане на образователната и научна степен „Доктор” по професионално направление 4.2 Теоретична химия – Макрокинетика на докторант Соня Русиянова Цибранска-Гьорева

10.04.2020
София

Рецензент:
/Доц. д-р Христо Христов/