

РЕЦЕНЗИЯ

върху дисертационен труд за получаване на образователната и научна степен “Доктор” в професионално направление 4.2 „Химически науки” (Теоретична химия-Макрокинетика)

Автор: Соня Русиянова Цибранска-Гьорева,
Катедра „Инженерна химия и фармацевтично инженерство”
Факултет по химия и фармация, Софийски университет „Св. Кл. Охридски”,

Тема: “Реология на емулсии стабилизирани със сапонини”

Рецензент: проф. дхн Елена Димитрова Милева, Институт по физикохимия, БАН

Изучаването на основни физикохимични свойства на концентрирани емулсионни системи е от основно значение за постигане на значителен напредък в изясняване на факторите, които влияят върху структурата и стабилността на комплексни течни среди. Тази тематика е тясно свързана със създаването на нови продукти, които имат пряко приложение във фармацевтичната, хранителната и козметична промишлености. В този смисъл, един интересен и важен подход е систематичното изследване на моделни емулсии с подходящо подбран състав с оглед на насочен дизайн и оптимизация на свойствата на тези дисперсни системи.

Основната цел на представения дисертационен труд е да се изследва връзката между повърхностната реология на адсорбционните слоеве по фазовата граница вода/масло и обемните реологични характеристики на концентрирани емулсии, стабилизирани с природни повърхностно-активни вещества (ПАВ) от групата на сапонините. Акцентът в работата е върху два типа от тези ПАВ, а именно тритерпеноидни и стероидни сапонини. Главен мотив е разработването на методика за оценка на условията, при които тези сърфактанти стабилизират емулсионни системи, съдържащи два типа маслени фази: хексадекан и слънчогледово масло. Водещата идея е, че структурните особености на ПАВ и възможността за взаимодействие с компоненти от маслената фаза по границата вода-масло са от определящо значение за баланса в състава на обемните и повърхностните фази, който от своя страна, е определящ за реологичните свойства и стабилността на тези системи. Въпреки наличието на редица изследвания, които подкрепят тази идея, в досегашната специализирана литература няма достатъчно данни от насочени моделни експерименти с цел изясняване на факторите, които регулират този баланс. В този смисъл основната част от получените в дисертационния труд резултати са нови и оригинални и разкриват допълнителни възможности за разбиране на взаимната връзка между обемната и междуфазовата еластичности в подобни комплексни течности.

Дисертационният труд на Соня Цибранска се състои от пет глави. Първата глава (Увод) има обзорен характер. В нея са въведени основните понятия и зависимости, свързани с образуване и стабилност на емулсионни системи, анализирани са известни от научната литература данни за повърхностната активност и емулгиращите свойства на сапонините. В Глава 2 (Материали и методи) са представени изследваните в дисертацията вещества, както и прилаганите процедури за получаване на емулсиите и методиките за определяне на техните свойства. Следващите три глави (3-5) са посветени на систематично описание на получените резултати. В края на дисертацията са приложени главните приноси, справка за научната активност на дисертантката, както и списък на използваната литература.

Соня Цибранска познава много добре научната литература в областта: цитирани са 227 източника, направен е преглед на всички по-важни експериментални и теоретични подходи и резултати от изследванията на други автори. Ядрото на дисертационния труд обхваща Глави 3-5, където е изложена приносната част в изследванията.

Най-съществените моменти от изследванията в дисертационния труд според мен, са следните:

1. Изяснено е взаимното влияние на междуфазовата еластичност и привличането между капките в изследваните емулсионни системи. Показано е, че за емулсии, в които капките не се привличат помежду си, по-високата междуфазовата еластичност води до значително повишаване на обемната еластичност, има умерено влияние върху праговото напрежение за протичане, и не влияе върху обемното вискозно напрежение, измерено при деформация на прехлъзване. Предложена е количествена оценка за връзката между еластичността на адсорбционните слоеве и обемната еластичност на емулсиите.

2. Установено е, че увеличаването на междуфазовата еластичност при деформация на разширение може в определени случаи да доведе до значително влияние върху формата на капките. Така например, образуването на „твърди“ адсорбционни слоеве по граница вода-слънчогледово масло при стабилизация със сапонинови екстракти *Quillaja Dry* и *Berry Saponin Concentrate* води до образуване на капки с несферична форма, които не релаксират повече от 30 дни.

3. В случаите на наличие и на допълнително привличане между капките са анализирани ефектите на спрягане на междуфазовата еластичност и силите на привличане. Показано е, че най-съществено синергетично влияние върху реологичните свойства на емулсиите се наблюдава при системи с висока междуфазова еластичност и деплиционно привличане между капките. Например, систематичното изследване на емулсии, стабилизирани със стероидни сапонини извлечени от растението *Yucca Schidigera*, дава достатъчно експериментални доказателства, че изключително високата еластичност на емулсиите може да се свърже с комбинацията от висока междуфазова еластичност и деплиционно взаимодействие между капките в обема. Сравнението на получените експериментални резултати с тези от подобни предишни проучвания показва следното: във всички системи, в които се комбинират, както високата междуфазова еластичност, така и привличане между капките, еластичността на съответните емулсии е много по-висока в сравнение с системи, в които присъства само един от тези два ефекта. Може обосновано да се предположи, че наблюдаваният синергичен ефект между високата междуфазова

еластичност и адхезията между капките е общо явление и то би могло да се използва като универсален подход за получаване на емулсии с висока еластичност.

Изследванията в дисертацията са проведени като са използвани в максимална степен възможностите на комбиниран протокол, който включва разнообразни експериментални методики (DSA, CPT, AxioPlan, Axio Imager M2m, реометри, TTF, Trace GC, Freeze-fracture SEM). Дисертантката успешно се е справила със специфичните трудности, които съпътстват използването на тези методика към емулсионни системи.

Основните научните приноси на дисертационния труд са със значителна степен на новост и представляват в завършен вид едно систематично и грижливо проведено експериментално изследване на взаимната връзка и условията за възникване на синергетични ефекти в реологичните свойства на емулсии, стабилизирани с внимателно подбрани сапонини. Приносите са формулирани в четири точки. Приемам тези приноси и считам, че те могат да се определят като доказване с нови средства на съществени нови страни в съществуващи научни проблеми.

Като цяло текстът на дисертацията е много добре организиран, със стегнато и ясно представяне на изследвания проблем, използваните вещества и експерименталните подходи. Получените резултати са ясно формулирани и анализирани след всяка глава с приносен характер (Глави 3-5). Нямам никакви възражения по същество. Техническото оформяне на дисертационния труд също е на много добро ниво.

Бих помолила докторантката да коментира следните въпроси:

1. При интерпретация на резултати в Глава 3 се използва двойно-експоненциална функция (ур. (28), стр.30). Какъв механизъм на образуване и структуриране на адсорбционния слой по границата вода/масло предполага използването на това уравнение и може ли да се прецени физическият смисъл на отделните параметри в него при интерпретация на експериментални данни, като например представените на фиг.8 (стр.38)?

2. Какъв е механизъмът на влияние на възникнали отделни домени (неравномерно разпределение на стабилизационния ПАВ, както е предложено на стр. 44) в адсорбционния слой по границата вода/масло върху модула на еластичност? Възможно ли е образуване на приповърхностни (мицеларни) агрегати във водната фаза, които да участват в обмена адсорбционен слой/приповърхностна област?

3. От какви съображения са избрани стойностите на честотата на деформация, например 1 Hz за експеримента, показан на фиг.14 (стр.49)? Общият ход на зависимостите запазва ли се, например при 0.1 Hz?

Дисертационният труд се основава на 2 научни статии. Те са публикувани в специализирани международни издания с висок импакт фактор (Journal of Colloid and Interface Science, ИФ = 6.361; Food Chemistry, ИФ = 5.399). В тези статии докторантката е първи автор и това ми дава основание да смятам, че приносите в дисертационния труд са в значителна степен нейно лично дело. Публикациите са излезли през тази година (2020 г.) и засега не е съобщено за забелязани цитати. Резултатите са представяни на 8 международни и български научни форуми под формата на 5 устни доклада (4 са представени лично от

докторантката) и 3 постерни презентации. Не познавам лично г-жа Цибранска, но от предоставените материали по защитата може обосновано да се твърди, че приносите в дисертационния труд са в значителна степен нейно лично дело.

Авторефератът е направен съгласно изискванията и отразява правилно основните положения и научните приноси на дисертацията.

Въз основа на гореизложеното считам, че предложеният дисертационен труд напълно удовлетворява всички изискванията на ЗРАСРБ, както и на Препоръчителните критерии при придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности в СУ за професионално направление 4.2. „Химически науки”. Убедено препоръчвам на Почитаемото Научното жури да присъди на редовен докторант Соня Русиянова Цибранска-Гьорева образователната и научна степен “Доктор” в професионалното направление 4.2 „Химически науки” (Теоретична химия-Макрокинетика).

Рецензент:

13 април, 2020 г., София

(проф. дн Елена Милева)