

СТАНОВИЩЕ

за дисертационния труд на магистър Величка Колева
„Комбиниране на твърдо-течна екстракция с нанофилтруване“
представена за присъждане на научната и образователна степен „доктор“
от проф. д-н Георги Пеев

Преглед на дисертационния труд и анализ на резултатите

Дисертационният труд третира актуална тематика-извличане на биологично-активни вещества от природни суровини. Макар и известна от дълбока древност твърдо-течната екстракция от растения си остава основен метод за постигане на тази цел. Поради голямото многообразие на суровини и извличани вещества, развитието на медицината и аналитичните методи и сложността си този процес продължава да е обект на интензивни изследвания, а комбинирането му с нанофилтруване на екстракти с органични разтворители е проблем на деня. Трябва да се отбележи, че в дисертацията е надхвърлена тематиката формулирана със заглавието ѝ, като са изследвани възможности за комбиниране на нанофилтруването и с процесите течна-течна екстракция /раздел 4.3.3/ и разтваряне /р. 4.3.4/. Това намирам за най-същественото положително качество на труда. В екстракционната му част /р. 4.2/ е разгледано извличането на танини, феноли и флавоноиди от корени на кръвен здравец и листа на смрадлика и на сапунини /в частност протодиосцин/ от надземната част на бабини зъби. Използвани са главно водно-етанолни смеси, а в отделни случаи вода, метанол и етанолно-воден азеотроп. Изследвани чрез монофакторни експерименти и дискутирани са предимно зависимостите на екстракционната концентрация от температурата, хидромодела и размера на смляната дрога. При една комбинация от тези 3 параметъра са сравнени използваните разтворители. Такъв подход е прилаган многократно в този род изследвания и са констатирани аналогични по характер ефекти. Нови факти са конкретните им количествени стойности. Кинетичните зависимости концентрация на екстракта-време са описани с експоненциална зависимост, предложена в предходни изследвания, която има връзка с известните функции на Акселруд. Нови факти са конкретните стойности на коефициентите A , B и N в нея. Демонстрирана е тяхната полезност за построяване на стандартната и кинетичната функция и за определяне на ефективния дифузионен коефициент в твърдата фаза. Демонстрирано е използването на програмен продукт MATLAB 7.9.0 за намиране на кинетичната крива чрез дифузионния модел с постоянен дифузионен коефициент. В раздел 4.3.2 са представени задържането и потока на 4 мембрани DURAMEM при нанофилтруване на екстракти от изследваните суровини. От DM300 са удовлетворени изискванията за внедряване /задържане над 90%/ по отношение на всички биологично-активни вещества обект на извличане, което е нова полезна информация. С тази мембрана в отделни случаи са получени задоволителни потоци /над 10 l/m²h/. Постигнато е и добро концентриране /над 3.5 пъти/ на веществата извличани от кръвен здравец. Остават обаче открити проблемите с намаляващия с времето поток и възможността за използване на пермеатите като екстрахиращ агент. В последните два раздела на експерименталната част са разработени две нови технологични приложения на нанофилтруването в комбинация с течна-течна екстракция /р.4.3.3/ и разтваряне /р.4.3.4/. Първото е заявено за патентоване. При него богато на антиоксиданти сурово растително масло се третира с метанол, след което полученият екстракт се концентрира чрез диафилтрация с екстрагента като промивна течност. Остава открит проблемът с ниските пределно-допустими концентрации на метанол! За второто е получен патент, което е доказателство за неговата оригиналност. При него

сурово рибено масло, съдържащо нежелани примеси (например холестерол), се разтваря в етилов ацетат и полученият разтвор се подлага на концентриране чрез двустъпално днафилтруване, като в първото стъпало се промива с разтворителя, а във второто – пермеата от първото стъпало. В резултат се постига висока степен на пречистване от примесите и оползотворяване на полезните компоненти на маслото.

За разработването на дисертацията са използвани голям брой аналитични методи в т.ч. течна /HPLC/ и газова хроматография, както и съвременни апаратури в мембранната технология, което заедно с разнообразните експерименти и тълкуването на тяхните резултати освен научни приноси е гарантирало квалификационното израстване на магистър Колева-образователната цел на докторантурата.

Съответствие между автореферата и дисертационния труд

Авторефератът в общи линии съответства на дисертацията. Има известно разминаване в адресирането ѝ към научна специалност /02.10.09 „Процеси и апарати в химичната и биохимичната технология“ в труда срещу 5.10 „Химични технологии(Процеси и апарати в химичната и биохимичната технология) в автореферата/. Липсват изцяло теоретичната част и използваните символи и обозначения, при което много неща от автореферата остават неразбираеми /например А, В, Н (Табл.1), уравнение 58 (стр.16), ур. 25 (стр. 17), C_2/C_0 (стр.17), дифузионния модел (стр.18) и пр./. Не са дадени цитатите, които фигурират в дисертацията. Препоръчително е да има двойна номерация на фигурите, таблиците и уравненията, като в скоби се покаже и тяхният номер в дисертацията.

По моя преценка авторефератът се нуждае от преработка, за да стане разбираем без да се разнишва непрекъснатостта на дисертацията. Списъкът на трудовете трябва да се редушира до действително използваните, което е в интерес на дисертанта. Дублиращите се трудове да се дадат под един номер с „а“ и „б“.

Мнение за публикациите

Дисертантката е представила списък, който включва 10 публикации, 6 доклада и постерни съобщения и 2 патента. От списъка само патент WO2013/068846 е цитиран в текста на дисертацията, поради което оценката на колко труда тя е изградена е много затруднена. Докладите и постерните съобщения са представени с резюме или като заглавие с програмата на съответния научен форум. Това предполага, че те се дублират със съответни публикации и не са отпечатани в сборници. Неоспорима е обаче голямата активност за представяне пред научната общност, като са използвани високопрестижни конференции и конгреси.

По моя преценка в дисертационния труд не са използвани патент WO2013/068443 и публикации №1 (екстракция от кръвен здравец с вода) и №7 (извличане на биологично-активни вещества от пикория). Трудове №5 и №6 се дублират. Труд №9 в настоящия си вид е неприемлив за научната общност, тъй като в него са публикувани опитните резултати за екстракция на полифеноли от труд №4 (фиг.1 и фиг.2), а се дискутира екстракцията на танини. Получава се разминаване с резултатите от обработка на данните в следващото изложение (напр. с таблица 1 и фиг. 5). Академичната етика изисква спешно да се изпрати корекция на списанието. Таблица 2 от труд №3 се разминава с табл. 21 от дисертацията по вида на използваната мембрана. От тази преценка следва, че дисертацията е изградена на базата на 6 публикации, от които 3 в списанието на ХТМУ-София, 2 в Научни трудове на УХТ-Пловдив и 1 в Industrial & Engineering Chemistry Research (списание с IF), и един патент. Тази продукция многократно надвишава изискванията на ХТМУ към публикационната активност на дисертационните процедури.

Трудове №5 и №9 са цитирани по два пъти!

Критични бележки

Настоящите критични бележки нямат за цел да отрекат постигнатото в дисертацията, а да повишат нивото на бъдещите изследвания на докторантката и да предизвикат дискусия при защитата.

Значителна част от изследванията нямат оценка за възможните грешки, която да се има под внимание при интерпретацията им. Не е указана точността на аналитичните определения, при някои от които калибрационната линия е построена по 3-4 точки (фиг.23, 25). При 2 точки коефициентът на линейна корелация е винаги 1! Материалните баланси често са пренебрегнати като индикатор за грешки. Приложени към табл.21, стр.158 те показват отклонения от -16% до +5% за танини и феноли. При задържане 100% от мембраната степента на концентриране е отношение от обемите на захранването и ретентата. Това приложено към концентрирането на протодиосцин чрез DM300 дава 1.83, а на стр.162 се съобщава стойността 2.5, което е грешка от +27%.

Изборът на оптимални стойности за параметрите, влияещи върху даден процес е сложна процедура, изискваща формулирането на критерий и фактори за оптимизация, съставяне на оптимизационна функция и съответни изчисления, а не умозрителното им деклариране (стр. 198).

Извеждат се регресионни уравнения с три определяеми коефициента чрез три „експериментални“ точки, което е статистически неоправдано. При това измененията на определяемата величина са незначителни и вероятно в границите на експерименталните грешки, какъвто е случаят с влиянието на хидромодула върху Deq (фиг.62, стр.144 и фиг.63, стр.145) или стойностите на променливата са неудачни с оглед на поставената цел (влияние на концентрацията на етанола върху Deq , фиг.65, стр.147 и фиг.66, стр. 149). В крайна сметка двата параметъра са обединени в един обобщен (тяхното произведение), което има друг физически смисъл (ур.83, стр.150). При съизмеримост между броя на определяемите регресионни коефициенти и броя на експериментите, чрез които те се определят, какъвто е налице в раздел 4.2.8 (изключая времето), е наложително да се прави оценка за значимост на коефициентите чрез подходящи статистически критерии (например чрез критерия на Student).

На редица места предоставената информация е крайно недостатъчна, за да се разбере как е проведено съответното изследване:

Не е ясно от кого и как е проведено изследването, показано на фиг. 70, стр. 157;

Не е обяснено как е определена порестостта на твърдата фаза (стр.126);

Какво е R , каква е връзката му с размера на частичките, с които е експериментирано, и защо е избрана стойността 0.15 мм (стр.144);

Каква е бъркачката на лабораторния екстрактор като тип и с какъв размер? Откъде са взети спазените геометрични симплекси? При какви стойности на хидродинамичните критерии е работено (стр.94);

Защо не е даден математичният модел, изведен за анализ на резултатите от филтруване с промивка, а само предсказаните от него резултати? Няма ли в литературата модели, предложени за същата цел?

Съществено е да се отбелязва как собствените резултати кореспондират с изследванията на други автори, особено в случаите на термодинамична необоснованост, какъвто е установеното влияние на размера на частичките върху равновесната концентрация в течната фаза (фиг.36, стр.106 и фиг.37, стр.107).

Недостатъчно внимание е отделено на задърстването на мембраните, което при някои от опитите е драстично (фиг.71, стр.159, фиг.73, стр.162, фиг.75, стр.165). Могат ли

мембраните да се регенерират? Предварително филтруване през подходящ филтър може ли да намали или да елиминира задръстването?

Допуснати са и редица технически грешки, които са неизбежен спътник на всяка дисертация, но използването на пълен и непълен член за съжаление изглежда, че има случаен характер (виж например страници 41, 42, 48, 56, 57, 63, 146, 147, 149, 150, 154 и др.).

Лични впечатления за докторантката

Такива имам като член на комисията за провеждане на изпита по дисциплината „Специални химически процеси и апарати „ от учебния план на магистър Колева. Те са количествено оценени с Мн.добър (5.25) в изпитния протокол.

Заключение

Изложеният разбор на дисертационния труд след баланс на постиженията и пропуските ми дава основание да му дам положителна оценка и да препоръчам допускането му до защита, в хода на която очаквам тази оценка да бъде потвърдена.

София, 18.09.2014

Член на научното жури:



/ Проф. д-р Г.Пеев /