

Резюмета на основните резултати и научните приноси
на гл. ас. д-р инж. Надежда Георгиева Рангелова
представени за участие в конкурс за доцент по научна специалност
5.10. Химични технологии (Технология на композитните материали), обявен от
ХТМУ в ДВ, брой 64/16.08.2016 г.

Публикационната дейност на гл. ас. Рангелова включва 33 публикации, от които 11 в международни списания с импакт фактор ($\sum IF = 13,67$), 10 в списания без IF, и 7 публикации в доклади в пълен текст от участие на международни и национални конференции. В общия брой на публикациите са включени и 5 от дисертационния труд на кандидатката. В 12 от представените публикации кандидатката е първи автор. Забелязаните цитата на научните работи на гл. ас. Рангелова са над 65 броя в списания, поредици и дисертации. Според SCOPUS (без автоцитатите) h-index е 4. Участията на кандидата на национални и международни научни форуми е 54. Гл. ас. Рангелова е участвала дейно в изпълнението на 8 договора, 2 от които към ФНИ. Била е ръководител и на 4 договора към НИС-ХТМУ. Тези научни показатели са постигнати при средно годишно учебно натоварване (за последни 4 учебни години) над 600 часа. Под нейно ръководство са изработени и защитени 10 дипломни работи, от които 7 за ОКС „бакалавър“ и 3 за ОКС „магистър“. Също така, е била консултант на 12 дипломанта от различни катедри (ЦХП, БТ, СЛ и ПИ), както и е била консултант, при разработването на два дисертационни труда, успешно защитени през 2015 и 2016 година.

Изследванията на гл. ас. д-р Рангелова са свързани със синтез и структурно охарактеризиране на мултифункционални хибридни композитни материали в системите SiO_2 – биополимер, SiO_2 – биополимер – метал и природен полимер – метал. Получени са голям брой композити, определени са оптималните концентрации на включване на биополимера, установени са различни физико-химични параметри, както и потенциалното им приложение.

Обобщение на научните приноси на кандидатката е представено по-долу.

I. Система SiO_2 – биополимер.

Синтезирани и структурно са охарактеризирани хибридни композитни материали на основа силициев диоксид и пектин (от различни източници и вид),

чрез зол-гелен метод. Като източници на силициев диоксид са използвани тетраметилсилоксан (TMOS) и метилтриетоксисилан (MTES), а количеството на биополимера е варирано в различни концентрации [I.2, I.3]. Прилагайки различни структурни изследвания е установено, че взаимодействието между органичната и неорганична компонента в получените аморфни образци се осъществява чрез формиране на водородни връзки (Н-връзки). Материалите са използвани като матрици за клетъчна имобилизация на бактериални клетки *Bacillus sp.* UG-5B, с цел биоразграждане на токсични съединения [I.2], а също така и за имобилизация на дрождеви клетки *Trichosporon cutaneum* R57, с цел биосорбция на йони на тежки метали. Установен е сорбционния капацитет (q_{eq}) на свободните и имобилизирани клетки по отношение на Cu^{2+} и Cd^{2+} йони [I.3].

Получени са композити на основа тетраетилортосиликат (TEOS) и (MTES) с участието на метилцелулоза (MC) или хидроксипропил целулоза (HPC). Синтезираните материали бяха използвани като матрици за имобилизация на дрождеви клетки *Tr. cutaneum* R57, с цел биосорбция на йони на тежки метали (Cu^{2+} и Cd^{2+} ; Cr^{6+} ; Mn^{2+}). Установен е и сорбционния капацитет на свободните и имобилизираните клетки по отношение на изследваните метални йони [II.6, III.5, III.6].

Следваща група материали от разглежданата система са композити с участието на смес от различни биополимери или природен-синтетичен полимер, с цел подобряване свойствата на хибридите. Комбинациите от използвани полимери за синтез на материалите са: пектин и алгинат; пектин и хитозан; к-карагенан и полиетиленов оксид (PEO) и алгинат и PEO [II.4, II.5, II.8, III.4]. Проследено е влиянието на състава и структурата на получените нанокомпозити, оказващи влияние върху потенциалното им приложение. Системите са използвани като матрици за имобилизация на дрождеви клетки *Trichosporon cutaneum* щам R57, с цел биосорбция на тежки метали (Cu^{2+} и Cd^{2+}) [III.4]. Също така материалите са използвани за имобилизация на спори на *Aspergillus awamori* K-1 и е проследена ензимната продукция [II.4]. В друго изследване приложимостта на метода за имобилизация на *Aspergillus oryzae* PP е оценена въз основа на способността за ензимна продукция на имобилизирания щам [II.7].

II. Система SiO_2 – биополимер – метал.

С цел получаване на мултифункционални материали с характеристични оптични и биологични свойства са синтезирани, по зол-гелен метод, хибриди на основа биополимер и силициев диоксид дотирани с различни метални йони като: Ag^+ ; Ni^{2+} ; Co^{2+} ; Cu^{2+} ; Zn^{2+} ; La^{3+} ; Ce^{3+} ; Cu^{2+} и Co^{2+} . Така получените материали показаха сравнително добра пропускливост във видимата част на спектъра с характеристични абсорбционни ивици на поглъщане, характерни за включените метални йони. Биологичните свойства на получените наноматериали са проследени чрез микробиологични изследвания по отношение на тяхната антибактериална и антифунгална активност спрямо прокариотни (*Escherichia coli* и *Bacillus subtilis*) и еукариотни (*Saccharomyces cerevisiae*, *Penicillium chrysogenum* и *Aspergillus niger*) микроорганизми [I.1, I.4-I.8, I.10, II.2, III.1, III.4].

★Синтез и структура на материалите в системата SiO_2 – биополимер – метал.

На база структурни изследвания и използването на различни методики е предложен вероятен модел на омрежване между природния полимер и силикатната мрежа. Установено е, че успешния синтез на хибридни композитни материали зависи основно от природата на взаимодействие между макромолекулата и неорганичната част. Важен параметър при синтеза на материалите е рН на средата. В условия на киселинно рН пектинът претърпява хидролиза, вследствие на което карбонилния йон е способен на по-лесно комплексообразуване с метала. В този случай единствения възможен начин на свързване между образувалия се комплекс и силикатната мрежа се осъществява посредством Н-връзки [I.1, III.1, III.3]. Морфологията на материалите е представена от множество агрегати със сферична форма, дължащи се най-вероятно на SiO_2 , образуван в процеса на биосилицификация. Установено е, че валентността на метала играе важна роля в процеса на омрежване [I.1, I.4-I.6, III.1-III.3].

Доказано е, че вида на използвания биополимер играе важна роля върху формата и размера на получените сребърни наночастици. При използването на пектин или СМС формиралите се сребърни наночастици са с неправилна форма и различни по размер, със склонност към формиране на агрегати, докато материалите на основа НРС се характеризират с правилна форма, размер и в по-малка степен склонност към агрегиране. Установено е, че внесеното количество

сребро оказва влияние върху грапавостта на композитите. Хидрофилният характер на материалите е доказан чрез измерване на контактния ъгъл на омокряне [I.4-I.8, I.10].

★Свойства на материалите в система SiO_2 – биополимер – метал.

Присъствието на Cu^{2+} и Co^{2+} в системата SiO_2 /пектин драстично намалява пропускливостта на светлината във видимата част на спектъра (5%), в сравнение с изходния материал (80%), в резултат на което успешно могат да бъдат използвани като филтри за видима светлина [I.1].

С цел изследване на магнитните свойства са синтезирани материали на основа SiO_2 /пектин или MC дотирани с Fe_2O_3 . Образците са термично третирани при различни температури и е установено, че след 800°C се наблюдава фазов преход от хематит до магнетит в аморфна мрежа, фаза характеризираща се с магнитни свойства [III.2].

SiO_2 /карбоксиметил целулоза (CMC)/Ag хибриди са синтезирани и тяхната антибактериална активност е тествана спрямо моделните Грам-положителни (*B. subtilis* 3562) и Грам-отрицателни (*E. coli* K12) бактерии. Като източници на силициев диоксид са използвани TEOS и етилтриметоксисилан (ETMS). Установено е, че увеличаването на количеството внесено сребро води до появата на различни по размер и форма сребърни наночастици (AgNPs), формиращи различни по тип агрегати. Изследвана е възможността за контрол на размера и формата на AgNPs, оказващи пряко влияние върху антибактериалната им активност. Антибактериалното поведение на тестваните материали е по-силно изразено спрямо Грам-отрицателните бактерии [I.5, I.6].

Изследвана е и антигъбичната активност на хибридите в системата SiO_2 /CMC/Ag спрямо *A. niger* 371. Установено е, че увеличаването на концентрацията на сребро води до значително по-големи зони на инхибиране на растежа на микроорганизма и е доказано, че материалите проявяват фунгистатично действие [II.9]. Проучена е и възможността на материалите спрямо антнифунгалното им поведение към *P. chrysogenum* 2303. Тестовите показват, че този тип материали не оказват инхибиращ ефект върху растежа на мицетите и не засягат процеса на спорообразуване [II.10]. Спрямо дрождевия щам *S. cerevisiae* 537 материалите проявяват значителна бактерицидна активност, която зависи от концентрацията на сребро. Въз основа на

изследваната цитотоксичност, към 3Т3 миши фибробласти, и тяхното добро антибактериално поведение е изказано предположение за биосъвместимост на материала [I.7].

След синтез и охарактеризиране на дотирани с различно количество сребро хибриди в системите силициев диоксид/НРС или силициев диоксид/хидроксипропилметил целулоза (НРС) е проследено тяхното антибактериално поведение към *B. subtilis* 3562 и *E. coli* K12. Отново е доказано, че по-добро инхибиране на растежа на тестовите микроорганизми се постига при Грам-отрицателните бактерии, което зависи и от количеството на AgNPs [I.4, I.8]. Антифунгалният ефект на материалите е изследван спрямо плесенните щамове *A. niger* 371 и *P. chrysogenum* 2303. Резултатите показват по-силно изразена чувствителност на *Penicillium chrysogenum* спрямо тестваните материали в сравнение с *Aspergillus niger*. Ефектът, който оказват хибридите върху изследваните щамове би могъл да бъде определен като фунгистатичен [II.8, II.10]. По-силно изразени антимикробни свойства имат хибридите в системата SiO₂/НРС/Ag. Следващ етап от проучванията, е проследяване на анти-адхезионната способност на последните две системи, при формиране на биофилм от *Pseudomonas aeruginosa* PAO1. Проследявайки дебелината на бактериалния слой, по повърхността на тестовите образци, е установено забавяне на растежа му от въздействието на сребърните йони. Проучването на клетъчната преживяемост на миши фибробласти върху материалите показва, че увеличаването на съдържанието на AgNPs в материала води до по-ниска клетъчна преживяемост и добро прикрепяне на клетките [I.10].

Хибридни композитни материали на основа SiO₂/НРС, с вариращо съдържание на сребро, успешно са използвани и за имобилизация на *Tr. cutaneum* R57 с последваща биосорбция на йони на тежки метали (Cr⁶⁺) при различна концентрация на замърсителя. Проследено е и влиянието на двата йона (Ag⁺ и Cr⁶⁺) върху динамиката на растеж на дрождевия щам [III.7].

III. Синтез, структура и приложение на материали в системата биополимер – метал.

Успешно са синтезирани медни лигноцелулозни нанокомпозити. Дървесните влакна (ДВ) и технически хидролизен лигнин (ТХЛ) са използвани като лигноцелулозни материали. За получаването на медни наночастици (CuNps) е

използвана двукомпонентна медно-редуцирана система в условия на наситена пара. Структурните изследвания показват, че основният механизъм на взаимодействие между лигноцелулозни материали и медни йони се осъществява чрез кислородни атоми на ОН групи в целулозата и в ароматното ядро на лигниновата макромолекула. Установена е склонност към образуване на клъстери от CuNps с различна форма. Размерът на образувалите се наночастици варира в интервала между 10-50 nm. Антибактериалната активност на модифицирани лигноцелулози бе тествана спрямо *B. Subtilis* 3562 и *E. coli* K12 бактерии. При сравнение между двата модифицирани материала резултатите показват, че ТХЛ на медна основа е с по-добра антибактериална активност спрямо ДВ материал. Също така са получени и лигнин-Cu композити чрез модифициране в условия на водна баня. Определени са термичните параметри на композитите, структурно са охарактеризирани и изпитани за антибактериална активност. Резултатите показват, че композитния материал получен в условията на наситена пара по-силно потиска растежа на бактериите (и от двата щам), в сравнение с композитния материал получен в условия на водна баня [I.9, I.11].

IV. Други изследвания

In vitro е изследвано продуцирането на лигнолитични ензими от базидомицети *Phanerochaete chrysosporium* 1038, с цел третиране на хидролизен лигнин. Проследени са условията за получаване на по-високо количество лигнолитичните ензими. Процесът на делигнификация е проследен и чрез Инфрачервена спектроскопия [II.1]. Изследвана е биоаккумуляцията на хексавалентни хромни йони чрез филаментозните дрожди *Tr. cutaneum* щам R57. Проследено е влиянието на различните концентрации хромни йони върху динамиката на растежи виталността на щамата [II.5].