

РЕЗЮМЕ НА ОСНОВНИТЕ РЕЗУЛТАТИ, НАУЧНИ И НАУЧНО- ПРИЛОЖНИ ПРИНОСИ

**на трудовете на гл. ас д-р инж. Теменужка Христова Радойкова, Катедра
Аналитична химия, ХТМУ**

Проведените от мен изследвания, описани в научните публикации, с които участвам в конкурса са с мултидисциплинарен характер, но могат да бъдат класифицирани в област на висшето образование **4. Природни науки, математика и информатика, професионално направление 4.2 Химически науки, научна специалност „Аналитична химия (Инструментални методи за анализ)“**, тъй като прилагам широк набор от химични и инструментални методи за решаване на проблеми имащи фундаментално и екологично значение. Приложени са аналитични подходи за охарактеризиране и оползотворяване на отпадни продукти от биомаса (хидролизни лигноцелулозни материали, кори); отпадъчни, и вторични продукти от металургичното производство (хвост, доменна шлака); отпадъчен продукт от въглищните електроцентрали (летяща пепел). Основен момент в работите ми е приложението на газова хроматография (GC-MS; GC-FID) за анализ на нискомолекулни фенолни съединения с потенциални възможности за използването им като антиоксиданти.

Настоящата авторска справка е базирана само върху декларираните научни публикации за участие в конкурса за заемане на академична длъжност „Доцент“ 28 на брой (в показател 4 са декларирани 8 публикации и 20 публикации в показател 7), 19 от които са публикувани в издания с импакт фактор (IF); с импакт ранг (Scopus) са 4 броя, 3 са в сборници от научни конференции, представени в Conference Proceeding в Scopus и Web of Science, и 2 са в Conference Proceeding с ISSN номер.

Публикациите, включени в дисертацията за степен —Доктор (автореферат) няма да бъдат разгледани в настоящата справка за научните приноси на трудовете, участващи в конкурса. Въпреки това, те всъщност маркираха една от основната насока на последващите ми научни интереси, а именно получаване, изолиране и охарактеризиране на полезни продукти (нискомолекулни фенолни съединения, абсорбенти и биокрокс) от отпадни лигноцелулозни материали.

В 20 публикации, участващи в конкурса (71 %) съм първи автор или втори автор.

Участвала съм в изпълнението на 23 проекта, в това число като наставник в Проект BG05M2OP001 -2.013-0001” Студентски практики -Фаза 2“ и 5 проекта към ФНИ. Била съм ръководител на 9 договора към НИС-ХТМУ и един действащ под-проект към проект BG-RRP-2.004-0002-C01, BiOrgaMCT, 12.2023г.

За последни 5 учебни години имам средно годишно учебно натоварване над 350 часа.

Под мое ръководство са изработени и защитени 6 дипломни работи за ОКС „магистър“ специалност „Приложна аналитика“. Също така, съм била консултант на 6 дипломанта ОКС „Бакалавър“ и ОКС „магистър“ към катедра Целулоза, хартия и полиграфия“.

Обобщена количествена справка на научните трудове:

Общ брой научни трудове, представени за участие в конкурса 28

Общ импакт фактор: 20,00

Индивидуален импакт фактор: 4,52

h-index: 9

1. Публикации в реферирани списания в базите данни *Scopus* и *Web of Science* с импакт фактор или импакт ранг

А. с импакт фактор: **19**

Б. с импакт ранг: **4**

С. Conference Proceeding в *Scopus* и *Web of Science*: **3**

2. Conference Proceeding с ISSN номер: **2**

3. Участия в други научни форуми (доклади/постери) > **27**

4. Общ брой забелязани цитати > **283 (Scopus)**.

Показател	Научно списание (бр. публикации)	Година	Индексиране
Показател 4 от приложение 5г	Cellulose Chem. Technol	2007	SJR 0.383, IF 1.3, Q2
		2016	SJR 0.330, IF 0.908, Q3
	Chemistry of Natural Compounds	2010	SJR 0.251, IF 0.8, Q3
	J Univ Chem Technol Met	2013	SJR 0.146
	Oxidation communications	2011	SJR 0.211, IF 0.489, Q3
	Bulgarian Chemical Communications	2017	SJR 0.156, IF 0.242, Q4
	SGEM2017, Conference Proceedings	2017	ISBN 978-619-7408-29-4/ISSN 1314-2704, SJR 0.212
	Journal of Environmental Protection and Ecology	2015	SJR 0.592, IF 0.81, Q3
Показател 7 от приложение 5а	J Univ Chem Technol Met	2011	
		2014	SJR 0.205
		2024	SJR 0.196
	Bulgarian Chemical Communications	2018	SJR 0.137, IF 0.42, Q4
		2021	SJR 0.137, IF 0.39, Q4
	Compt. rend. Acad. bulg. Sci.	2015	SJR 0.209, IF 0.278, Q3
		2016	SJR 0.205, IF 0.321, Q3
	Int. J. Environ. Sci. Technol.	2016	SJR 0.592, IF 2.3, Q2
	Cellulose Chem. Technol	2018	SJR 0.277, IF 0.964, Q3
		2019-2 броя	SJR 0.273, IF 1.073, Q3
		2023	SJR 0.257, IF 1.467, Q3
	Molecules	2023	SJR 0.704, IF 4.9, Q2
	ScienceRise: Pharmaceutical Science	2023	SJR 0.16, IF 0,82, Q3

	Arch. Metall. Mater.	2025-2 броя	SJR 0.235, IF 0.7, Q3
	Journal of International Scientific Publications: Materials, Methods & Technologies	2012	ISSN 1313-2339
	Journal of International Scientific Publications: Materials, Methods & Technologies	2013	ISSN 1313-2339
	Proceeding 9th International Conference on Polysaccharides-Glycoscience	2013 -2 броя	Web of Science, ISBN: 978-80-86238-58-6

Приносите ми имат научен и научно-приложен характер и могат да бъдат групирани в следните тематични направления:

No.	Тематично направление	Публикации
1.	Получаване и охарактеризиране на нискомолекулни фенолни съединения от лигноцелулозни материали с потенциално приложение като инхибитори на окислението.	1, 2, 3, 4, 5, 6, 25
2.	Охарактеризиране и изследване възможността за оползотворяване на отпадни продукти от биомаса (хидролизни лигноцелулозни материали, кори, агрикултурни отпадъци) като абсорбенти;	7,8, 9, 10, 11, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 26, 27, 28
3.	Охарактеризиране и оползотворяване на отпадни и вторични индустриални продукти.	13, 14, 15, 16, 17

В тематично направление 1 декларирам 7 научни публикации в реферирани и индексирани списания.

Публикации от [1] до [6] и [25] са разширение и надграждане на изследванията по тематиката на дисертационния ми труд.

Химическата преработка на дървесината до целулоза и монозахариди е свързана с превръщането на около една трета от суровината в лигноцелулозен материал като отпадък. В последните години, производството на биоетанол от растителни суровини се увеличава, генерирайки такъв отпадък, понастоящем имащ приложение единствено като енергиен източник. Поради особеностите на своята химичната структура, лигнинът е подходяща суровина за получаване на мономерни фенолни съединения с инхибиращ ефект спрямо окисляването на въглеводороди.

Лигнинът е аморфен триизмерен естествен полимер като неговата структура, реакционно-способност зависят от метода на изолиране от лигноцелулозната матрица. Основните мономерни единици, изграждащи лигнина са р-кумарилов, кониферилов и синапилов алкохол. Разбирането на пространствената им конформация и тяхното поведение в различни разтворители може да предостави важна информация за прогнозиране на процесите на димеризация и полимеризация, протичащи при образуването на макромолекулата на лигнин. В публикация [1] *S.Nenkova, V. Momchev, **T. Vasileva**, Structure prediction of alkaline activated hydrolysis lignin based on the study of its model compounds, Cellulose Chemistry and Technology, 41(1), 29-35, 2007* са приложени методите на изчислителната химия върху структурата на алкално активиран хидролизен лигнин (ААХЛ) и прекурсорите му (кониферилов и синапилов алкохол) с цел прогнозиране на възможностите за химическа реакция. Получени са конформации и пространствени структури на основните монолигноли и на ААХЛ, изчислени по полуемпиричния метод МОРАС2002, а също и по метода на молекулярната механика ММ2. Ефектът на разтворителя се изчислен отново с МОРАС2002.

В публикация [2] ***T. Radoykova**, S. Nenkova, K. Stanulov, Production of phenol compounds by alkaline treatment of poplar wood bark, Chemistry of Natural Compounds, 46(5), 807-808, 2010 (3 цитата в Scopus)* бе изследвана възможността за получаване на нискомолекулни фенолни съединения чрез алкална обработка на кори от тополова дървесина (отпадъчен материал от дърводобивната промишленост). Установено е, че

алкалното обработване е ефективен процес, при който е основната част от лигнина деструктира и в резултат на това се получават нискомолекулни фенолни съединения. Алкалната обработка на кората бе проведена в разбъркващи се автоклави от неръждаема стомана, във вана от полиетиленгликол при 180°C за 2, 4 и 6 часа. Като деполимеризиращ разтвор бе използван воден разтвор на NaOH (3, 5 и 7%) при различни съотношения кори/разтвор на NaOH– 1:6, 1:8 и 1:10. Използвайки трикратна течно-течна екстракция с толуен (съотношение екстрагент: водна фаза -1:5) от водната фаза са изолирани и идентифицирани чрез газова хроматография с маспектрометричен детектор (GC/MS) следните съединения: 2-метоксифенол, 2,6-диметоксифенол, 4-хидрокси-3-метоксибензалдехид, 4-хидрокси-3,5-диметоксибензалдехид, 1-(4-хидрокси-3-метоксифенил) етанон и др. Определени бяха количествата на получените екстракти, неразтворим остатък и утаен и неутаен лигнин.

Публикация [25] *S. Nenкова, T. Radoykova, K.Stanulov, Preparation and antioxidant properties of biomass low molecular phenolic compounds, (Review), J Univ Chem Technol Met, 46 (2), 109-120, 2011* е обзорна статия, представяща възможностите за получаване на ценни продукти с антиоксидантни свойства от растителна биомаса. Разгледани са голям брой изследвания върху методите за деструкция на лигнина до нискомолекулни фенолни съединения и използването на последните като антиоксиданти. Инхибиращият ефект на тези съединения е от фундаментално значение. Приложението им при стабилизиране на моторни горива, в хранително-вкусовата промишленост и в медицината е от научно-приложно значение.

Окислителната стабилност на бензина и смазочните материали е едно от най-важните им експлоатационни свойства. За подобряване на химическата им стабилност се използват добавки, като фенолните антиоксиданти са едни от най-ефективните. В статия [3] *T. Radoykova, K. Stanulov, S. Nenкова, Ligin-derived methoxyphenols as antioxidant additives for gasoline, Oxidation communications, 34 (2), 463-468, 2011, (3 цитата в Scopus)*, бе изследвана възможността фенолни съединения, получени чрез алкална деструкция на кора от топола (2-метоксифенол, 2,6-диметоксифенол, 3-хидрокси-4-метоксибензалдехид (ванилин) и 1-(4-хидрокси-3-метоксифенил) етанон), да бъдат използвани като антиоксиданти. Определен е индукционният период на бензин, съдържащ различно количество (25, 75 и 200 ppm) фенолни съединения. Показано е, че ефектът им е сравним с

този на най-широко използвания нискотемпературен инхибитор на окисление – йонол. FT-IR спектрите доказаха антиоксидантната ефективност на изолираните от деструкцията на кора от топола фенолни съединения.

За първи път в публикация [4] ***T. Radoykova, S.Nenkova, I. Valchev, Black liquor lignin products, isolation and characterization, J of Chem. Tech and Metallurgy, 48 (5), 2013, 524-529, (18 цитата в Scopus)*** бе изследвана природата на съединенията, съдържащи се в течната фаза, отделена след изолиране на сулфатен лигнин от черна луга (остатъчен разтвор от сулфатното изваряване на дървесината) чрез трикратна екстракция с толуен (1:5 отношение органична: течна фаза), и последваща двукратна екстракция с етилацетат (1:5 отношение органична: течна фаза). Същите екстракции бяха използвани за изолиране на нискомолекулните компоненти, получени при деструкцията на сулфатния лигнин след алкалното му обработване при 180°C и продължителност 4 часа. Чрез GC/MS анализ в двата толуенови екстракта са идентифицирани следните съединения: 2-метоксифенол, 2,6-диметоксифенол, 4-хидрокси-3-метоксибензалдехид, 4-хидрокси-3,5-диметоксибензалдехид, 1-(4-хидрокси-3-метоксифенил) етанон, 1-(4-хидрокси-3,5-диметоксифенил) етанон. 4-етил-2-метоксифенол. В толуеновия екстракт от черна луга се съдържат още 4-хидрокси-3-метоксифенил пропанон; 1,2,4-триметоксибензен; 1,2 циклохексан дикарбоалдехид, 1,3-циклопентандион 2,4-диметил. Основните съединения, екстрахирани с разтворител етилацетат, са: 2,6-диметоксифенол; 2-метоксифенол и 1-(4-хидрокси-3,5-диметоксифенил) етанон. както и други кетони, алдехиди и киселини, които не се екстрахират в толуеновия екстракт. Установи се, екстрактите с толуен и етилацетат не съдържат органично свързана сяра, което е от съществено значение за потенциалното им приложение. Единствено осематомна сяра бе идентифицирана в толуеновия екстракт на черната луга.

Сравнителен кинетичен анализ на алкалната хидролиза на два вида тополова биомаса -кори и дървестни стърготини очерта ефекта от продължителността на процеса и концентрация NaOH върху добива на толуенов екстракт в хода на алкалната хидролиза [5] ***T. Radoykova, G. Radeva, S.Nenkova, Comparative kinetic analysis of poplar biomass alkaline hydrolysis, Cellulose Chem. Technol., 50(2), 269-274, 2016, (3 цитата в Scopus.)*** Проверени са кинетични уравнения, описващи кинетиката на процеса. Изчислени са стойностите на началната и текущата скорост. Добивът на нискомолекулни фенолни съединения, получени

от тополова кора е по-висок и относителното намаление на скоростта в хода на процеса е по-малък, въпреки по-високото съдържание на лигнин. Предложено е кинетично уравнение, валидно и за двата типа тополова биомаса. При установените оптимални условия от предходни изследвания бе проведена алкална обработка на отпадъчни хидролизирани лигноцелулозни материали от пшенична слама след киселинна (130°C) и ензимна хидролиза; пшенична слама след паро-взривна (190°C) и ензимна хидролиза; царевични стъбла след киселина (130°C) и ензимна хидролиза; царевични стъбла след паро-взривна (190°C) и ензимна хидролиза; пауловния след паро-взривна (190°C) и ензимна хидролиза [6] ***T. Hr. Radoykova, S. K. Nenkova, I. V. Valchev, Monomeric phenolic compounds from hydrolyzed waste lignocellulosic materials, Bulgarian Chemical Communications, 49(1), 40 – 45, 2017.*** Чрез последователна екстракция с два разтворителя, описана в статия [4] са изолирани НМФС от деструкцията на лигнина, съдържащ се в изходната биомаса. Основните съединения, идентифицирани чрез GC/MS в толуеновия екстракт са: 2,6-диметоксифенол (от 13,7 до 46,4 площ %); 1-(4-хидрокси-3,5-диметоксифенил) етанон (от 22,6 до 36,8 площ %) и 2-метоксифенол (от 11,6 до 24,2 площ %). Други, идентифицирани съединения са: 3-етилфенол, 4-етил-2-метоксифенол, 4-хидрокси-3-метоксибензалдехид, 4-хидрокси-3,5-диметоксибензалдехид, 1-(4-хидрокси-3-метоксифенил) етанон и др. Общият добив на екстрахирания мономерни съединения след 6 часа алкална обработка е от 16,45%_{mass} лигнин (пауловния, след паровзривна обработка) до 18,50%_{mass} лигнин (слама, след паровзривна обработка, последвана от ензимна хидролиза). Установено е, че най-висок общ добив на нискомолекулни съединения от отпадъците се получава с след паровзривна предварителна обработка.

Основните приноси, които биха могли да се отличат по представеното научно направление са:

- **Доказана е възможността за получаване на ценни нискомолекулни фенолни съединения с антиоксидантна активност от различни отпадни хидролизни лигноцелулозни материали (кори; технически хидролизен лигнин; сулфатен лигнин; агрикултурни отпадъци от биоетанолно производство-слама, царевични кочани след различни обработки);**
- **За първи път е изследвано поведението на получените от лигнин съединения като 2-метоксифенол, 2,6-диметоксифенол, ванилин, 1-(4-**

хидроксиг-3-метоксифенил) етанон и други при добавянето им към въглеводороди (течен парафин и автомобилен бензин).

- За първи път е установено и доказано, че получените от лигнин НМФС могат да се използват като добавки за повишаване на химическата стабилност на автомобилни бензини.
- Оптимизирани са условията за добив на тези съединения от различни отпадъчни биомаси, с което се създават предпоставки за тяхното промишлено приложение;
- За първи път бе изследвана природата на органичните съединения от течната фаза, отделена след изолиране на сулфатен лигнин от черна луга (остатъчен разтвор от сулфатното изваряване на дървесината);
- За първи път са изследвани нискомолекулните продукти, получени от алкалната обработка на технически хидролизен лигнин, използвана за неговото активиране.

В публикациите от тематично направление 2 са използвани различни инструментални методи и техники за охарактеризиране на отпадни растителни материали с практическо приложение. В това направление декларирам 15 научни публикации, от които 3 са в сборници от научни конференции, представени в Conference Proceeding в Scopus и Web of Science и 2 са в Conference Proceeding с ISSN номер.

За да се произведе биоетанол от целулозна биомаса (производството на второ поколение биоетанол), се използва процес на предварителна обработка за отваряне на структурата на целулозния компонент и подпомагане на ензимни реакции, разграждащи целулозата до глюкоза. Ефективността на ензимната хидролиза зависи главно от степента на отваряне на целулозните вериги в предходния етап на обработка. Киселинната хидролиза и хидротермалната обработка отстраняват основната част от хемицелулозите, в хода на което достъпността на ензимните макромолекули до целулозните вериги се увеличава значително. При метода с паровзривна обработка клетъчните стени се разрушават допълнително, което благоприятства целулозната хидролиза при обработката на дървесната суровина. Всички тези методи имат един недостатък – лигноцелулозният комплекс остава

практически незасегнат. Ефективността на ензимната хидролиза ще се увеличи, ако лигнинът, който блокира целулозните вериги, бъде отстранен. Класическите методи за делигнификация са неприложими в случая. Използването на етилов алкохол или други органични разтворители има положителен ефект, но при тези технологии има съпътстващи проблеми, които ги правят неприложими до момента. Процесът трябва да бъде в най-висока степен избиращ и да не води до разрушаване на въглехидратната част. Пероксидите могат да се използват за частична деполимеризация на комплекса лигнин-въглехидрати. Най-селективен агент е пероцентаната киселина. Обработката с пероксид и пероцетна киселина на земеделска лигноцелуозна целулоза бе изследвана [27] *S. Petrin, I. Valchev, **T. Radoykova**, S. Nenkova, Application of peroxides for bioethanol production from lignocellulosic materials, Proceeding 9th International Conference on Polysaccharides-Glycoscience, 06 - 08 November 2013, Prague, Czech Republic, p. 178-180, 2013. (Web of Science ISBN: 978-80-86238-58-6).* Процесът бе проведен след хидротермалната и преди ензимната хидролиза. Използвайки Dionex HPLC система бе определено съдържанието на глюкоза и фурфурол. Установи се увеличен добив на глюкоза, доказвайки, че пероксидите са подходящи и ефективни агенти за производството на биоетанол.

При производството на захари за биоетанол второ поколение основен проблем е оползотворяването на отпадния хидролизен лигнин, съдържащ известно количество труднохидролизируеми полизахариди. Сорбционните свойства на хидролизираните лигини са доказани в много публикации. Тези материали са ефективни самостоятелно или в комбинация с други материали за очистване на водни разтвори от йони на тежки метали (Pb, Cu, Zn и Cd и Ni(II) йони). В тази насока интерес представляваше да се оцени възможността за оползотворяване на различни отпадъчни лигноцелуозни материали като абсорбенти на йони на тежки метали и да се изследва механизма на абсорбцията.

Адсорбцията на Mn^{2+} йони от проби от хидролизирани лигноцелуозни материали (HL) и алкално обработен хидролизиран лигнин (AHL), получен от пауловния, пшеничена слама и царевични стъбла беше изследвано в статия [8] ***T. Hr. Radoykova**, S. V. Dimitrova, K. I. Aleksieva, S. K. Nenkova, I. V. Valchev, D. R. Mehadjiev, Comparative Mn^{2+} adsorption on waste lignocellulosic materials, Journal of Environmental Protection and Ecology 16 (1), 23–32, 2015, (9 цитата в Scopus)* чрез IR спектроскопия и EPR анализ. Изотермите на адсорбция на азот бяха използвани за изчисляване на специфичната повърхност, използвайки

уравнението на BET (нискотемпературна абсорбция на азот (Brunauer–Emmett–Teller)). Установи се, че адсорбционните изотерми на Mn^{2+} йони върху изследваните материали са от тип Лангмюр. EPR спектрите им след адсорбцията на манган се състоят от шест свръхфини линии на разделяне, специфични за Mn^{2+} йони, които са разположени така, че между тях няма взаимодействие.

Адсорбционните свойства на лигноцелулозни вторични продукти от биоетанолното производство (*Populus alba* L.(Топола) и *Robinia pseudoacacia* L. (Бяла акация)) спрямо йони на сребро (Ag^+) бе изследвано в публикации [9] *P. S. Vassileva, **T. Hr. Radoykova**, A. K. Detcheva, I. A. Avramova, K. I. Aleksieva, S. K. Nenкова, I. V. Valchev & D. R. Mehandjiev, Adsorption of Ag^+ ions on hydrolyzed lignocellulosic materials based on willow, paulownia, wheat straw and maize stalks, Int. J. Environ. Sci. Technol. 13(5), 1319–1328, 2016, (34 цитата в Scopus)* и [10] *P. S. Vassileva, A. K. Detcheva, **T. Hr. Radoykova**, I. A. Avramova, K. I. Aleksieva, S. K. Nenкова, I. V. Valchev and D. R. Mehandjiev, Studies On Ag^+ Adsorption Using Two New Lignocellulosic Materials Based On Populus Alba L. And Robinia Pseudoacacia L., Cellulose Chem. Technol., 52(7-8), 633-643, 2018, (9 цитата в Scopus)*. Състав на изследваните материали бе определен чрез серия химически анализи. Параметрите на текстурата бяха изчислени с помощта на изотермите на адсорбция-десорбция на азот при ниска температура. Механизмът на адсорбция беше изследван с помощта на IR, SEM, EPR и XPS спектроскопия. Установи се, че адсорбцията значително се влияе от стойността на pH на разтвора на металният йон. Оптималната стойност на pH е в диапазон от около 4-5. Адсорбционното равновесие се установява в рамките на 5 минути. Получените резултати от XPS и EPR потвърдиха, че адсорбцията на Ag^+ йони върху изследваните отпадъчни материали, преминава през няколко етапа. Последният етап е образуване на метален клъстер Ag^0 . И двата типа изотерми-Лангмюр, така и Фройндлих, могат да бъдат използвани за описване на процеса на адсорбция.

Методите XPS и IR спектрометрия са ефективни за изясняване в дълбочина химичният състав на изследваните материали и природата на функционалните групи на повърхността им. Повърхностната концентрация и наличието или отсъствието на някои функционални е изследвана по метода XPS в публикация [11] *I. A. Avramova, **T. Hr. Radoykova**, I. V. Valchev, D. R. Mehandjiev, X-ray photoelectron spectroscopy investigations of lignocellulosic materials, Bulgarian Chemical Communications, 50 (3), 411 – 416, 2018, (1*

цитат в Scopus). Изчисленото съотношение О/С потвърди данните от химични методи за състав, че на повърхността на пробите от пауловния и върба се съдържа повече лигнин, докато повърхността на пробата от слама повече целулоза. Нашите изследвания показаха, че тези материали могат да се използват както адсорбенти за Ag^+ йони, така и за получаване на модифицирани със сребро материали с антимикробни свойства. Тази идея бе доразвита в публикация [12] **T. Hr. Radoykova**, T. G. Angelova, P. S. Vassileva, N. V. Georgieva, A. K. Detcheva, K. I. Aleksieva, I. V. Valchev, S. K. Nenкова and D. R. Mehandjiev, *Investigation Of Antibacterial Activity Of Waste Lignocellulosic Materials Doped With Silver, Cellulose Chem. Technol.*, 53 (5-6), 427-433, 201, (*4 цитата в Scopus*). Установи се, че лигноцелулозни отпадъчни материали, получени след ензимната хидролиза на растителни суровини с адсорбирано сребро имат висок ефект при унищожаването на вредни бактерии, като грам-положителен *Bacillus subtilis* щам 3563 и грам-отрицателни *Escherichia coli* K12 във водни разтвори. Добре развитата вътрешна повърхност и наличието на кислород съдържащи функционални групи, които адсорбират сребърни йони, лежат в основата на тази активност.

В България най-перспективни селскостопански суровини за производство на захари за биоетанол са сламата и царевичните стъбла, тъй като при тях се постига най-висок добив на захари. Изследванията в публикация [26] **T. Hr. Radoykova**, S. V. Dimitrova, K. I. Aleksieva, S. K. Nenкова, I. V. Valchev, D. R. Mehandjiev, *Adsorption properties of waste lignocellulosic materials produced in reprocessing of wheat straw and maize stalks biomass, 15th International Symposium Materials, Methods & Technologies (MMT), June 10 – 14, 2013, Sunny Beach, Bulgaria, Journal of International Scientific Publications: Materials, Methods & Technologies*, 7 (2), 190-201, 2013 бяха насочени към изучаване на адсорбционните свойства на хидролизен лигнин (HL) от киселина и последваща ензимна хидролиза на пшенична слама HL(s) и царевични стъбла HL(m) и на лигнина, получен от тях след проведена алкална обработка (алкално активиран хидролизиран лигнин (AAHL) на Cu^{2+} йони от водни разтвори.

Механизмът на адсорбция, ролята на функционалните групи на компонентите на лигноцелулозните материали като центрове на адсорбция, специфичната повърхност бяха оценени чрез IR-спектроскопия, EPR и TG-DSC анализи. Изотермите на адсорбция-десорбция на азот бяха използвани за изчисляване на специфичната повърхност с помощта на уравнението на BET. Установено е, че адсорбционната изотерма на Cu^{2+} -йони върху изследваните проби е от тип Ленгмюр, като параметрите в уравнението на Ленгмюр зависят

от изходния материал и съответната обработка. ЕПР спектрите показват, че Cu^{2+} -йони се ориентират към кислородните йони и образуват тетраедричен комплекс. При условията на експеримента проба HL(m) показва най-добрата адсорбционна способност за 1 g проба. Въпреки това, максималният коефициент на адсорбция за единична повърхност за пробите, активирани чрез алкална обработка, е по-висок от този за проби без такава обработка.

Известно е, че по време на пиролиза лигнинът се деполимеризира до фенолни, гваяцилни и сиригилни производни. Тези продукти могат да се използват като гориво, като съединения за химичен синтез или за производство на фенолни смоли. Биококсът, получен като остатък след пиролиза, може да се използва за гориво или може да се преработи до активен въглен с широк спектър от приложения. за използването на този метод.

Чрез химичен анализ, Py-GC-MS, DSC и определяне на калоричност, отпадни хидролизни лигноцелулозни материали от производството на монозахариди бяха оценени като енергийни суровини. Аналитична пиролиза – Py-GC-MS/FID осигурява бърз анализ на състава на хидролизираните лигноцелулозни материали. Повече от 200 химични съединения са идентифицирани чрез Py-GC-MS анализа на изследваните материали. Резултатите показаха [28] **T. Radoykova**, T. Dizhbite, G.Dobele, S. Nenkova, I. Valchev, *Characterization of hydrolysed lignocellulosic materials for energy utilization, Proceeding 9th International Conference on Polysaccharides-Glycoscience, 06 - 08 November 2013, Prague, Czech Republic, p. 200-204*, че повечето продукти на деструкция са алдехиди, кетони, захари и продукти, производни на въглехидратите. Получените резултати за калорични стойности на тези материали са между 21,02 и 23,37 MJ/kg, доказвайки възможността за тяхното приложение като алтернативни горива. От изследваните биомаси техническият хидролизен лигнин има най-висока калорична стойност, вероятно поради по-голямото съдържание на лигнин. Чрез термогравиметричният анализ се установи, че хидролизните материали от селскостопански култури (HL(m) и HL(s)) се разлагат в три, сравнително прости стъпки. Индустриално полученият технически хидролизен лигнин (THL) показва сложен процес на разлагане, резултат от най-малко 5 припокриващи се стъпки с основния максимум на скоростта на загуба на маса при 377,8 °C. Вместо един пик при 300 °C, THL показва сложен процес на разрушаване в температурния диапазон 270 – 310 °C.

В статия [18] D. Ch. Vladov, L. P. Raicheva, R. N. Nikolov, **T. Hr. Radoykova** and S. K. Nenkova, *Preparation Of Efficient Carbonaceous Material (Active Carbon) From Hydrolysed*

Lignin Through Direct Activation With Phosphoric Acid, Cellulose Chem. Technol., 53 (7-8), 731-738, 2019, **(4 цитата в Scopus)** е изследвана възможността за получаване на ефективен въглероден материал (активен въглен) от технически хидролизен лигнин, чрез химическо активиране с H_3PO_4 . Получени бяха микро-мезопорести въглеродни проби, притежаващи много добри адсорбционни-текстурни параметри: специфична повърхностна площ, варираща от 1029 до 1824 m^2/g , обем на микропорите, от около 0,320 до 0,500 m^3/g , както и обем на мезопори, вариращи в широки граници, в зависимост относно условията на подготовка. Най-голяма специфичност повърхността притежава третираната проба с H_3PO_4 в съотношение 1:5. Най-голям обем на микропорите показва пробата, третирана с H_3PO_4 в съотношение 1:1.

Активен въглен бе получен от хидролизирана лигноцелулозна биомаса след химическа активация с калиев хидроксид и фосфорна киселина [19] *V. Toteva, T. Radoykova, Ch. Tzvetkova, L. Raicheva, S. Nenkov, R. Nickolov, Application of waste-derived activated carbon as a sorbent for Re ions recovery from acidic aqueous solution, Bulgarian Chemical Communications*, 53 (3), 287 – 293, 2021, **(1 цитата в Scopus)**. Параметрите на текстурата на получените адсорбенти са определени чрез нискотемпературна адсорбция на азот; термичната им стабилност е изследвана чрез DTA/TG, а повърхностните функционални групи - чрез FTIR спектроскопия. Адсорбционните свойства на получения активен въглен към перренатни йони от воден разтвор са изследвани при три различни стойности на рН. Установено е, че адсорбентът, получен след активиране на хидролизиран лигнин с KOH , има значително по-добър адсорбционен капацитет от този, получен след активиране с H_3PO_4 . Максималната стойност на адсорбция на перренатния анион – 95,7% е получена при концентрация на рений в разтвора 5 mg L^{-1} и рН 2. Резултатите от това изследване показваха, че полученият активен въглен може да действа като ефективен адсорбент за перренатни йони от киселинни отпадъчни води.

В изследване [20] *I. Naydenova, T. Radoykova, T. Petrova, O. Sandov, I. Valchev, Utilization Perspectives of Lignin Biochar from Industrial Biomass Residue. Molecules* 2023, 28(12), **(12 цитата в Scopus)** технически хидролизиран лигнин (THL) бе карбонизиран в хоризонтална тръбна пещ при атмосферно налягане, в инертна атмосфера и при три различни температури (500, 600 и 700 $^{\circ}\text{C}$). Термичната стабилност (термогравиметричен анализ) и текстурни свойства на получения биококс бяха изследвани. Повърхностната площ

и обемът на порите бяха определени чрез нискотемпературна абсорбция на азот (Brunauer–Emmett–Teller (BET)). Инфрачервените спектри (FTIR) на полученият биококс показват, че с повишаване на температурата на карбонизация се намаляват функционалните групи, образувайки материал с полициклични ароматни структури и висок процент на кондензация. Биококсът, получен при 600 и 700° C, притежава свойства, характерни за микропорите адсорбенти.

В публикация [21] *A. Mechshanova, V. Polyakov, **T. Radoykova**, The study of the natural substances obtained from the poplar buds and their use for protection against the action of ionizing radiation, ScienceRise: Pharmaceutical Science 3(43)2023. DOI: 10.15587/2519-4852.2023.271837* е показана възможността за идентифицирането и количествено определяне на флавоноиди чрез UV-VIS спектрометрия и HPLC/MS метод. в екстракта от пъпки на топола. Основните компоненти, идентифицирани в екстракта от тополови пъпки са: 2',6'-дихидрокси-4-метоксихалкон – 2,33%, 3,4-дихидро-2',6'-дихидрокси-4'-метоксихалкон – 2,33%, пинобаксин – 1,91%, кризин – 0,76% пиностробин – 0,04 %, пиноцембрин – 0,61%, тектохризин – 0,54 % и галангин – 0,18 % сухо вещество. Резултатите показва, значителен радиозащитен ефект върху йонизиращо лъчение с нисък интензитет. Проникващата радиация намалява от 78 % при слой от 0,5 mm до 10 % при дебелина на слоя 3 mm. Последващото увеличаване на дебелината на защитния слой (>3 mm), не оказва влияние върху силата на радиация.

През последните години упорито се търсят нови методи и технологии за отглеждане на отделни култури с цел повишаване на тяхната продуктивност и подобряване на качеството на продукцията. В Публикация [22] *Anna Mechshanova, Vladilen Polyakov, **Temenuzhka Radoykova**, Obtaining Balsamic Poplar Bud Essential Oil by The Barothermal Method and Studying the Effect of its Aqueous Emulsions on Seed Germination and Growth of Tomato Plants, Cellulose Chem. Technol., 57 (9-10), 953-962, 2023.*

Е получено етерично масло от тополови пъпки по баротермален метод и е изследван ефекта на водна емулсия от тополово масло върху растежа и развитието на семената на домати. Полученото при оптимални условия тополовото етерично масло е стандартизирано по органолептични и физико-химични показатели. Установи се, че използването на водна емулсия от маслото има значително влияние върху морфогенезата, физиологичните и биохимичните параметри на доматените семена.

В Публикация [23] *Mechshanova A., Polyakov V., Surleva A., **Radoykova T.** Obtaining of balsamic poplar extract as biostimulant for agricultural plants, Journal of Chemical Technology and Metallurgy, 59, 2, 2024, 269-278.* бе определен качественият и количественият състав на екстракти, получени от отпадъци от дърводобивната промишленост от тополова дървесна (пъпки, листа, клонки). Доказа се, че използването на екстракт от тополя оказва значително влияние върху морфогенезата, физиологичните и биохимичните показатели и продуктивността на бяло зеле сорт Подарок. Така при растения, отгледани от семена, напоени с 0,03% водна емулсия на екстракта, коефициентът на дишане е 2,7 mg CO₂ на 1 g сухо вещество, което е 540% спрямо контрола 1 (C1), а спрямо контрола 2 (C2) – 270% и по-висок добив в сравнение с други варианти на третиране. Интензивността на дишането и продуктивността на растенията, които са получили листно подхранване с 0,003% водна емулсия на екстракта, също надвишава съответните показатели в контролните проби. Така интензитетът на дишане в началната фаза на растеж на розетката и корените е 1,9 mg CO₂ на 1 g сухо вещество, което е 380% спрямо контрола 1 (C1) и 190% спрямо контрола 2 (C2). Добивът е 1008 ц/ха.

Получаването и характеризирането на нови нанокompозитни дървесно-влакнести материали, модифицирани с меден сулфид бе проследено в научна работа [24] *S. K. Nenkova, M. M. Dragnevskia, S. D. Lekova, S. B. Parvanov, **T. Hr. Radoikova**, Nanocomposite wood fibrous materials for electromagnetic wave protection, 14th International Symposium Materials, Methods & Technologies (MMT), June 11 – 15, 2012, Sunny Beach, Bulgaria, Journal of International Scientific Publications: Materials, Methods & Technologies, 6(2), 370-380, 2012.* Установи се, че тези материали са с висок физико-механичен индекс и с подобрена електропроводимост и могат да бъдат използвани за електромагнитна защита. В научна работа [7] ***T. Radoykova**, S. Nenkova, N. Georgieva, D. Todorova, T. Angelova, Improvement of operational properties of wood materials by modification through the penetration, 17th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2017, SGEM2017 Vienna GREEN Conference Proceedings, ISBN 978-619-7408-29-4 / ISSN 1314-2704, 27 - 29 November, 2017, Vol. 17, Issue 63, 579-586.* бе изследвана възможността за запазване на дървесината чрез модификация по метода на пропиване с различни агенти и изследване на въздействието на процеса върху някои експлоатационни свойства на дървесния материал. Експериментите бяха проведени с тополова дървесина, която има ниска плътност с добре развита капилярна система, добра

абсорбционна способност и принадлежи към ниските експлоатационен капацитет дървесни видове. Алкално активиран хидролизен лигнин (AAHL), Cu_2S и малеинов анхидрид (МА) бяха използвани за модифицирайте тополовата дървесина. Модификацията е извършена по метода на горещо и студено потапяне. Модифицираните проби бяха характеризирани чрез инфрачервена спектроскопия с трансформация на Фурие (FTIR), термогравиметрични методи (DTG, TG), водопоглъщане и бе определена антибактериална активност срещу *Bacillus subtilis* (G+) и *Escherichia coli* K12 (G-). IR спектрите на модифицираните проби показват промени в структурата на дървесните проби като резултат от физични и химични процеси. Методите DTG и TG бяха използвани за наблюдение на промяна в теглото на пробите като функция на температурата. Сравнявайки загубата на тегло на три типа модифицирани дървени проби беше установено, че използваните AAHL и Cu_2S агенти имат положителен ефект върху термичната стабилност, като имат забавящ ефект. Получените резултати показват, че пробите, модифицирани с малеинов анхидрид и Cu_2S характеризират с понижена водна абсорбция. Установи се, че изследваните модифицирани дървесни проби проявяват антибактериална активност срещу Ешерихия коли K12. Най-добър антибактериален ефект се наблюдава при проба, модифицирана с малеинов анхидрид.

Основните приноси, отнасящи се до изследванията ми във второто научно направление може да бъдат обобщени:

- Проучени са възможности за оползотворяване на различни хидролизни лигноцелулозни материали като адсорбенти на тежки метали (Mn^{2+} , Cu^{2+} , Ag^+), като са изследвани механизмите, определени са адсорбционни изотерми и текстурните им параметри;
- Показано е, че отпадъчни лигноцелулозни материали, модифицирани със сребро, притежават антимикробни свойства срещу патогенни микроорганизми;
- Различни отпадъчни лигноцелулозни материали са оценени като енергийни суровини, с доказана висока калорична стойност и потенциал за приложение като гориво;
- Разработени са методи за получаване на активен въглен от хидролизен лигнин с отлични текстурни характеристики и висока адсорбционна способност към тежки и редки метали;

В третото научно направление са обединени 5 публикации, насочени върху оползотворяване на отпадъчни (хвост) и вторични продукти (доменна шлака) от металургията, от топлоелектроцентрали (леляща пепел), решавайки важни екологични проблеми.

В публикация [13] I.Mihailova, T.Radoykova, G.Ivanov, D.Stoyanova, D.Mehandjiev, *Slag-based materials as catalysts in oxidation reactions, J Chem Technol Met*, 49(4), 391-401, 2014. Бе изследвана възможността за създаване на нови активни катализатори за пречистване на отпадъчни газове чрез пълно окисляване на въглероден окис и органични съединения, получени от металургична шлака. Синтезът на катализатори се извършва чрез киселинно и термично активиране на металургичната шлака, при което освен повишаване на каталитичната активност и специфичната повърхност също се увеличава няколко пъти. Използвани са редица съвременни инструментални техники (ICP-OES анализ, Диференциален термичен анализ (DTA), термогравиметричен анализ (TGA), рентгенов дифракционен анализ (XRD) и инфрачервена спектроскопия с трансформация на Фурие (FTIR) за изследване на състава и структурата на получените материали, както и процесите на фазообразуване. Текстурните свойства и химичния състав на повърхността са изследвани от сканираща електронна микроскопия (SEM), нискотемпературна абсорбция на азот (BET анализ) и рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS).

Ефектът от обработката на гранулираната доменна шлака в автоклав върху нейната каталитична активност по отношение на окисляването на CO бе изследвана в публикация [14] I. K. Mihailova, T. H. Radoykova, G. M. Ivanov, P. V. Vassileva, D. R. Mehandjiev, *Blast furnace slag based materials for catalytic applications, Compt. rend. Acad. bulg. Sci.*, 68 (5), 595–600, 2015. Резултатите показаха, че обработването в автоклав след химична обработка на шлаката с азотна киселина или азотна киселина и амоняк, води до увеличаване на специфичната повърхност, но намалява концентрацията на каталитично активни комплекси (CAC) на повърхността на катализатора. Последният ефект се дължи на излугване на каталитично активните елементи в шлаката по време на автоклавирането.

Чрез модифициране на шлака от доменни пещи бяха синтезирани материали с висока специфична повърхност ($329\text{--}621\text{ m}^2\text{g}^{-1}$) [15] I. K. Mihailova, T. H. Radoykova, D. R. Mehandjiev, *Synthesis of Materials With A High Specific Surface Area From Blast Furnace Slag*,

Compt. rend. Acad. bulg. Sci. 69 (4), 431–438, 2016. Процесът включва химическа и термична обработка. По време на химическата обработка бяха получени четири проби получени при различни стойности на рН. Връзката между условията на синтез, химичният състав и структурата получените материали бяха установени. Чрез редица съвременни аналитични методи (ICP-OES, XRD, FTIR, SEM, нискотемпературна абсорбция на азот (BET анализ) и други методи бяха приложени за фазово и структурно характеризиране на материалите. Химическият състав и структурата на материалите, включително техните специфичната повърхност е значително променена от тази на изходната шлака от доменни пещи. Установи се, че в синтезираните материали преобладаващата фаза е аморфна силикатна или алумосиликатна фаза с по-малко от 6 % барит. Доказана е възможността за използване на новосинтезираните материали като катализатори или носители на катализатори.

Повторното използване на промишлени отпадъци или странични продукти като суровини може да реши важни екологични проблеми. Статии [16] *Radoykova T., Surleva A., Ilieva D., Angelova L., Chernev G., Characterization of mine tailings and fly ash from Bulgaria as raw materials for geopolymerisation, has been finally accepted for publication in Archives of Metallurgy and Materials, (2025), 70(1), pp. 445–452* и [17] *Radoykova T., Surleva A., Ilieva D., Angelova L., Testing of geopolymer raw materials: Validation of methods and practical aspects, Arch. Metall. Mater. 70 (2025), 1, 165-169.* Са насочени към геополимерите. Те са модерна алтернатива на традиционните строителни материали с нисък CO₂ отпечатък. Химическият и минералогичен състав на суровините е от решаващо значение за структурата и физичните свойства на геополимерите. Оценено бе потенциалното приложение на минни отпадъци и странични продукти от изгаряне на въглища от България като суровини за получаване на геополимери [16]. Проби от минни хвостохранилища и вторични продукти от изгаряне на въглища от топлоелектрически централи бяха характеризирани чрез определяне на химичен и минералогичен състав, гранулометричен състав, физикохимични параметри на водната суспензия. Съдържанието на тежки метали бе определено чрез ICP-OES след киселинно обработване с царска вода. Бяха комбинирани подходящи валидирани аналитични методи за извличане на подробна информация. Валидираните процедури [17] бяха приложени към минни отпадъци и странични продукти от изгарянето на въглища от България, Румъния и Португалия. Резултатите показват, че изследваните суровини могат да се използват като прекурсори за геополимер.

Основните приноси в последното научно направление може да бъдат обобщени:

- **Демонстрирана е възможността за получаване на катализатори от металургична шлака за пречистване на отпадъчни газове;**
- **Охарактеризирани са минни отпадъци (хвост) и летяща пепел (от въглищни електроцентрали) като суровини за получаване на геополимери;**
- **Валидирани са методи за анализ на тези прекурсори за геополимери.**