



## Информация за изпълнение на етап на проект

<b>Наименование на конкурса:</b>
Конкурс за финансиране на научни изследвания – 2017 г.
<b>Основна научна област:</b>
Технически науки
<b>№ на договор:</b>
ДН 17-20
<b>Начална и крайна дата на проекта:</b>
12.12.2017 – 12.12.2020
<b>Заглавие на проекта:</b>
Функционални композитни наноматериали, получени от природни източници, за опазване на околната среда
<b>Базова организация:</b>
Минно-геоложки университет „Св. Иван Рилски“
<b>Партньорски организации:</b>
СУ „Св. Климент Охридски“ - Биологически факултет Институт по катализ при Българска академия на науките
<b>Ръководител на научния колектив (академична длъжност, научна степен, име):</b>
гл. ас. д-р Господинка Динкова Гичева
<b>Общ размер на отпуснатото финансиране за първи етап:</b>
60 000 лв
<b>Интернет страница на проекта (ако има такава):</b>
<b>Научни публикации по проекта: 8</b>
M. I. Panayotova, N. N. Mintcheva, O. T. Gemishev, G. T. Tyuliev, G. D. Gicheva, L. P. Djerahov "Preparation and antimicrobial properties of silver nanoparticles supported by natural zeolite clinoptilolite", Bulgarian Chemical Communications, 50, F (2018) 211–218.
Marinela Panayotova, Neli Mintcheva, Lubomir Djerahov, Gospodinka Gicheva, "Kinetics and thermodynamics of silver ion immobilisation by natural clinoptilolite", Journal of Mining and Geological sciences", Vol. 61, Part II, Mining, Technology and Mineral Processing, 2018, 87-91, ISSN 2535-1184
Gospodinka Gicheva, Neli Mintcheva, "Effect of amines on the silver nanoparticles formation at room temperature", Journal of Mining and Geological sciences, Vol. 61, Part II, Mining, Technology and Mineral Processing, 2018, 87-91, ISSN 2535-1184
O. Ts. Gemishev, M. I. Panayotova, V. T. Panayotov, E. S. Zaharieva, "Extracellular biosynthesis of silver nanoparticles by Trichoderma reesei and their application to remove xanthogenate from wastewater", Materials, Methods & Technologies (ISSN 1314-7269), брой 13, 2019



Marinela Panayotova, Neli Mintcheva, Gospodinka Gicheva, Vladko Panayotov, Lubomir Djerahov, Bozhidar Ivanov, "Xanthate removal from wastewater by using silver nanoparticles – zeolite composite", Ecology & Safety (ISSN 1314-7234), брой 13, 2019

O. T. Gemishev, M. I. Panayotova, N. N. Mintcheva, L. P. Djerahov, G. T. Tyuliev, G. D. Gicheva, "A green approach for silver nanoparticles preparation by cell-free extract from *Trichoderma reesei* fungi and their characterization", Materials Research Express 2"

Neli Mintcheva, Gospodinka Gicheva, Marinela Panayotova, Lubomir Djerahov, "Preparation of silver nanoparticles and nanocomposite silver nanoparticles – zeolite by chemical reduction at room temperature", Proceedings Book & "5th International Conference on New Trends in Chemistry" April 22 – 24, 2019, Athens, Greece

Neli Mintcheva, Gospodinka Gicheva, Lubomir Djerahov, Marinela Panayotova, "Functionalized clinoptilolite for removal of soluble dyes in aqueous solution", Proceedings Book & "5th International Conference on New Trends in Chemistry" April 22 – 24, 2019, Athens, Greece



**Описание на очакваните резултати по проекта (до 1 стр. в рамките на полето по-долу):**

Наноструктурираните материали придобиха значителна популярност през последното десетилетие. Интензивните изследвания и научноизследователската работа в тази насока позволиха широкото им приложение в много области на науката и технологиите, включително и разработването на продукти, станали част от ежедневието ни. Въпреки това, все още остава предизвикателство разработването на метод/и за получаване на наноматериали с предварително зададени характеристики.

С настоящия проект се цели разработването на нови и подобрени методи за получаване на наноразмерни материали, използвайки естествени източници. С помощта на различни химични и биологични методи ще бъдат получени наночастици от сребро и цинков оксид, както и нанокompозитни материали на тяхна основа. При получаването им ще бъде изследвано влиянието на различни фактори върху размера, разпределението по размер и морфологията на получените наночастици. Целта е да бъде дадена яснота върху механизма на образуване на наночастиците и възможността за контрол и моделиране на свойствата на получените материали. За да бъдат определени параметрите, които влияят върху характеристиките на наноматериалите, ще бъдат проведени серии от експерименти за получаването на сребърни наночастици чрез редукция във воден разтвор с различни редуктори, както и за образуването на наночастици от цинков оксид чрез хидролиза на цинкови прекурсори при различни условия (pH, температура и др.). На следващ етап ще бъде експериментирано получаването на наночастици от сребро и цинков оксид от имобилизирани сребърни и цинкови йони върху зеолит (естествен и модифициран), който ще служи като матрица за синтеза на наночастици с контролиран размер и директно получаване на нанокompозитен материал.

Друга иновативна насока, в която ще се работи по проекта, е използването на микромицетен щам *Trichoderma reesei* като метод за „зелен синтез“ на сребърни наночастици. Ще бъдат изследвани влиянието на промяната на параметрите на култивационния процес върху биологичната трансформация на сребърните йони в сребърни наночастици, характеристиките на получените частици и тяхното натрупване в биомасата на плесенния микроорганизъм.

Всички наноструктурирани материали, получени по разработените методики, ще бъдат напълно охарактеризирани чрез съвременни химични, физикохимични и физични методи за анализ.

Получените материали ще бъдат изследвани за антибактериална и фотокаталитична активност за потенциално приложение при третиране на води с цел опазване на околната среда.

На базата на получените резултати от анализите, а така също от икономически и екологични съображения, ще бъдат предложени подходящи методи за получаване на наноматериали с желани свойства



## Членове на научния колектив

<i>Организации/участници<sup>1</sup></i>	<i>Бележка<sup>2</sup></i>
<b>Базова организация:</b>	
Минно-геоложки университет „Св. Иван Рилски“	
<b>Ръководител на научния колектив</b>	
гл. ас. д-р Господинка Динкова Гичева	
<b>Участници:</b>	
проф. д-р Маринела Иванова Панайотова доц. д-р Нели Николова Минчева-Пенева гл. ас. д-р Любомир Петров Джерахов Албена Иванова Чолакова Васил Атанасов Чолаков Мариана Павлова Иванова	(МУ) (ПД) (СТ) (СТ) (СТ)
<b>Партньорска организация:</b>	
Софийски университет „Св. Климент Охридски“ – Биологически факултет	
<b>Участници:</b>	
гл. ас. д-р Орлин Цветанов Гемишев бакалавър Елеонора Славчева Захаријева	(ПД) (СТ)
<b>Партньорска организация:</b>	
Институт по катализ при Българска академия на науките	
<b>Участници:</b>	
проф. д-р Георги Тодоров Тюлиев д-р Божидар Кирилов Иванов	(ПД)

<sup>1</sup> Отбележете академичната длъжност, научната степен, име и фамилия на всеки участник като включите и участниците, които са работили по проекта не през целия период за изпълнение на проекта

<sup>2</sup> Отбележете дали участникът в колектива е млад учен (МУ), постдокторант (ПД), докторанти (ДО) или студенти (СТ), или учен от чужбина (УЧ).



**Постигнати резултати от изпълнението на проекта и кратък анализ на тяхната приложимост (до 1 стр. в рамките на полето по-долу)**

Цел на проекта е разработване на нови/подобвени методи за синтез на (а) сребърни наночастици (AgNPs) и композити AgNPs-естествен зеолит; (б) наноразмерен ZnO и нанокомпозити ZnO-естествен зеолит, като се изследва влиянието на различни фактори върху свойствата и характеристиките на получените материали. Специално внимание е отделено на биотрансформацията на  $Ag^+$  йони до AgNPs чрез използване на екзоклетъчни метаболити, синтезирани от вида *Trichoderma reesei*.

Чрез химична редукция на  $Ag^+$  йони, в присъствие на катализатор моноетаноламин или триетаноламин, при *стайна* температура са получени AgNPs, чийто размер е около 40-50 nm. Добавянето на поливинилпиролон води до стабилизиране на AgNPs с размер от 40 nm. Чрез редукция с безклетъчен екстракт (БЕ) от *T. reesei* са получени и охарактеризирани сферични AgNPs с диаметър 2.1 - 4.2 nm, които се стабилизират от обкръжаващите ги биомолекули без да е необходимо добавяне на химични реагенти. Установено е, че размерите на AgNPs варират в зависимост от средата за култивиране на *T. reesei* и количеството екстрахирана биомаса. Намирането на най-подходящите условия за култивиране на *T. reesei* и за синтез на AgNPs с помощта на БЕ от *T. reesei* може за послужи като основа за по-нататъшно разработване на "зелена" технология за получаване на AgNPs с малки размери.

Нанокомпозити AgNPs-естествен зеолит са синтезирани чрез термо- и химична редукция на  $Ag^+$  йони, предварително имобилизирани върху зеолит. Събрани са експериментални данни по отношение на ефекта на различните експериментални условия върху свойствата на синтезираните AgNPs. В материалите се наблюдават по-малки AgNPs, равномерно разпределени във вторичните пори на зеолита и по-големи, образувани чрез агрегация на малките и разположени по повърхността. Размерът на наночастиците от терморедукция е 3-5 nm, а на тези от химична редукция около 5 nm. Размерите на агрегатите са 20-25 nm и 40 nm, съответно. На базата на проведените изследвания са дефинирани методи за получаване на композити AgNPs-клиноптилолит чрез „*in situ*” редукция на  $Ag^+$  йони, имобилизирани върху зеолита.

Синтезиран е наноразмерен ZnO, като е намерено, че морфологията, размерът и формата, оптичните и фотокаталитичните му свойства зависят от метода за синтез. Синтезирани и охарактеризирани са композити ZnONPs-зеолит по следните методи: термично разлагане на соли на органични киселини, хидролиза на цинкови соли в среда на органичен разтворител и амин, хидролиза на цинкови соли във водно-основна среда, имобилизиране на цинкови йони върху зеолит и следваща хидролиза. Използваният термичен метод позволява получаване на нишковидни по форма наночастици от ZnO, с голяма повърхност и добра кристалност

Синтезираните нанокомпозити (AgNPs-клиноптилолит и ZnONPs-зеолит) показват антибактериални свойства и способност да елиминират някои органични замърсители от отпадъчни води.