

Абстракти

На публикациите включени в конкурса за заемане на академична длъжност „професор“

Публикации, включени като доказателствен материал в група показатели „В“

Теравичарова S, Rabadjieva D, Todorov T, Kovacheva A, Dassenakis M, Paraskevopoulou V. Chemical speciation in fresh, saline and hyper-saline waters, *PURE APPL CHEM*, 86 (7) (2014) 1097-1104. Q1 (2014, Scimago), IF (Web of Science) 2.492 (2014)

Abstract: A thermodynamic model is proposed, which combines the ion association and the ion interaction models using the extended database pit2010.dat for a more precise modeling of the chemical species of micro components in natural waters of varying ionic strength (fresh, saline and hyper-saline). Compared to the ion association model, the proposed combined model more adequately describes the complex character of the ionic interactions. The performance of the combined ion association/ion interaction model compared to that of the ion association model is illustrated in case studies of several Bulgarian natural water systems of different ionic strength and type of pollution. The results are interpreted in terms of the chemical behavior of the metals and of their chemical species in the water systems, which is defined by the redox potential, pH, cationic and anionic organic and inorganic composition of the water systems and by the ability of the metals to preferentially coordinate with some anions, as well as by the stability of the corresponding species. The affinity of the transition metals towards the ligands is explained by the “hardness-softness” factor and the crystal field stabilization energy (CFSE).

Теравичарова С, Рабаджиева Д, Тодоров Т, Ковачева А, Дасенакис М, Параскевопулу В, Химични форми в сладки, солени и хиперсолени води, *PURE APPL CHEM*, 86 (7) (2014) 1097-1104.

Предложен е термодинамичен модел, който комбинира моделите на йонна асоциация и на йонно взаимодействие, използвайки разширената база данни pit2010.dat, за по-прецизно моделиране на химичните форми на микрокомпонентите в природни води с различна йонна сила (сладки, солени и хиперсолени). В сравнение с модела на йонна асоциация, предложеният комбиниран модел описва по-адекватно сложния характер на йонните взаимодействия. Работата на комбинирания модел на йонна асоциация/йонно взаимодействие в сравнение с тази на модела на йонна асоциация е илюстрирана в казуси на няколко български природни водни системи с различна йонна сила и тип замърсяване. Резултатите се интерпретират от гледна точка на химичното поведение на металите и на техните химични форми във водните системи, което се определя от редокс потенциала, pH, катийонния и анионния органичен и неорганичен състав на водните системи и от способността на металите да се координират предпочитано с някои аниони, както и чрез стабилността на съответните форми. Афинитетът на преходните метали към лигандите се обяснява с фактора „твърдост-мекост“ и енергията за стабилизиране на кристалното поле (CFSE).

Kovacheva A, Rabadjieva D, Tepavitcharova St, Simulation of stable and metastable sea-type carbonate systems for optimization of $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ precipitation from waste sea brines, *DESALINATION*, 348 (2014) 66–73. Q1 (2014, Scimago), IF (Web of Science) 3.756 (2014)

The thermodynamic simulation of the systems Na^+ , $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$, $\text{CO}_3^{2-}/\text{H}_2\text{O}$ and Na^+ , $\text{Mg}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$, $\text{CO}_3^{2-}/\text{H}_2\text{O}$ using the Pitzer method at 25°C revealed that both stable and metastable crystallizations take place in these systems. $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ is always a metastable phase. Thermodynamic modeling of Mg^{2+} removal as a part of desalination of hyper-saline sea-salt waste brines, which can be described by these systems, pointed to the coprecipitation of various salts. Ensuing from the obtained data and considering the crystal chemistry and kinetic crystallization of the co-crystallizing salts we designed the precipitation of $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ from sea-salt brines avoiding its further transformation to metastable $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and stable MgCO_3 . Our experimental studies confirmed the designed method and optimized the conditions for precipitation of high-purity $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ with good filtration characteristics.

Ковачева А, Рабаджиева Д, Тепавичарова С, Симулация на стабилни и метастабилни карбонатни системи от морски тип за оптимизиране на утаяването на $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ от отпадни морски луги, *DESALINATION*, 348 (2014) 66–73.

Термодинамичното симулиране на системите Na^+ , $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$, $\text{CO}_3^{2-}/\text{H}_2\text{O}$ и Na^+ , $\text{Mg}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$, $\text{CO}_3^{2-}/\text{H}_2\text{O}$ при 25° С по метода на Пицер, показва, че в тях протичат както стабилни, така и метастабилни кристализационни процеси. $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ винаги е метастабилна фаза. Термодинамичното моделиране на извличането на Mg^{2+} като част от обезсоляването на хиперсолениите луги, отпадни от морския солодобив, което може да бъде описано от тези системи, показва съвместно утаяване на различни соли. Въз основа на получените данни и предвид кристалохимията и кинетиката на кристализация на съкристализиращите соли, ние прогнозирахме утаяването на $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ от отпадни луги на морския солодобив, при избягване по-нататъшното му превръщане в метастабилен $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и стабилен MgCO_3 . Нашите експериментални изследвания потвърдиха разработения метод и оптимизираха условията за утаяване на $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с висока чистота с добри филтрационни характеристики.

Rabadjieva D, Tepavitcharova S, Sezanova K, R. Gergulova, Chemical Equilibria Modeling of Calcium Phosphate Precipitation and Transformation in Simulated Physiological Solutions, *J SOLUTION CHEM*, (2016) 45:1620–1633. Q3 (2016, Scimago), IF (Web of Science) 1.342 (2016)

Abstract: The metastable and stable equilibria during the precipitation of calcium phosphates in three biomimetic systems, namely $\text{SBFc}-\text{CaCl}_2-\text{K}_2\text{HPO}_4-\text{H}_2\text{O}$, $\text{SBFc}-\text{CaCl}_2-\text{MgCl}_2-\text{K}_2\text{HPO}_4-\text{H}_2\text{O}$ and $\text{SBFc}-\text{CaCl}_2-\text{ZnCl}_2-\text{K}_2\text{HPO}_4-\text{H}_2\text{O}$, where SBFc denotes a conventional simulated body fluid, were modeled by a thermodynamic approach (ionassociation model, computer program PHREEQCI v.2.14.3). In all cases the highest saturation indices (SI) and the thermodynamic stability were calculated for hydroxyapatite, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$. Co-precipitation of metastable phases of seven salts in the first system, coprecipitation of additional four magnesium salts in the second system, and no co-precipitation of zinc salts in the third system were calculated at pH 8. Precipitation of amorphous calcium phosphate incorporating Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , CO_3^{2-} and Cl^- ions at levels close to those of natural enamel, dentin and bone, instead of the thermodynamically stable

hydroxyapatite, was experimentally found. This reveals that kinetic factors are decisive for the precipitation processes. In addition, the phase transformations of the precipitated metastable amorphous products ($9.94 < SI > 0$) during their maturation in the three simulated body fluids, differing in their concentrations of HCO_3^- and Cl^- ions and organic macromolecules, were also modeled. Dissolution of all magnesium salts was found to occur and equilibrium of the more stable calcium salts was established, depending on the HCO_3^- concentration. In contrast, transformation of the stable equilibrium products ($SI > 0$) to the thermodynamically stable hydroxyapatite ($SI = 0$), independent of the HCO_3^- concentration, was both calculated and experimentally proven. Analogous distribution of the species was calculated for the initial and equilibrium solutions of the studied SBFs, while it was different for the metastable solutions. The predominance of free Me^{2+} ions ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Mg}$) was calculated in all studied cases.

Рабаджиева Д, Тепавичарова С, Сезанова К, Гергулова Р, Моделиране на химични равновесия при утаяване и трансформация на калциев фосфат в симулирани физиологични разтвори, *J SOLUTION CHEM*, (2016) 45:1620–1633.

Термодинамичен подход (модел на йонна асоциация, компютърна програма PHREEQC v.2.14.3) е приложен за моделиране метастабилните и стабилни равновесия при утаяването на калциеви фосфати в три биомиметични системи, а именно $\text{SBFc-CaCl}_2\text{-K}_2\text{HPO}_4\text{-H}_2\text{O}$, $\text{SBFc-CaCl}_2\text{-MgCl}_2\text{-K}_2\text{HPO}_4\text{-H}_2\text{O}$ и $\text{SBFc-CaCl}_2\text{-ZnCl}_2\text{-K}_2\text{HPO}_4\text{-H}_2\text{O}$, където SBFc е конвенционална симулирана телесна течност. Във всички случаи най-висок индекс на насищане (SI) и термодинамична стабилност са изчислени за хидроксиапатит, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$. Съвместно утаяване на седем метастабилни фази в първата система, на допълнителни четири магнезиеви соли във втората система и липса на съвместно утаяване на цинкови соли в третата система са изчислени при $\text{pH } 8$. Утаяване на аморфен калциев фосфат, включващ Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , CO_3^{2-} и Cl^- йони с нива, близки до тези на естествения емайл, дентин и кости, вместо термодинамично стабилния хидроксиапатит, бяха експериментално установени. Това показва, че кинетичните фактори са определящи за процесите на утаяване. Освен това са моделирани и фазовите трансформации на утаените метастабилни аморфни продукти ($9.94 < SI > 0$) по време на престоя им в трите симулирани телесни течности, различаващи се по техните концентрации на HCO_3^- и Cl^- йони и органични макромолекули. Установено е, че се разтварят всички магнезиеви соли и се установява равновесие на по-стабилни калциеви соли, в зависимост от концентрацията на HCO_3^- . Обратно, трансформацията на стабилните равновесни продукти ($SI > 0$) в термодинамично стабилен хидроксиапатит ($SI = 0$), независимо от концентрацията на HCO_3^- , беше както изчислена, така и експериментално доказана. Аналогично разпределение на химичните форми е изчислено за изходните и равновесните разтвори на изследваните SBF, докато то е различно за метастабилните разтвори. Преобладаването на свободните йони Me^{2+} ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Mg}$) се изчислява във всички изследвани случаи.

Rabadjieva D, Kovacheva A, Tepavitcharova S, Dassenakis M, Karavoltos S, Trace metal pollution of waters and soils in Kardjali region, Bulgaria, *ENVIRON MONIT ASSESS* , 190(7) (2018) 383-399. Q2 (2018, Scimago), IF (*Web of Science*):1.959 (2018)

Abstract: Trace metals pollution of surface waters and their nearby soils in the metallurgically polluted Kardjali region, Bulgaria, were studied. Thermodynamic modeling including the dissolved organic carbon (DOC) was carried out for evaluating the distribution of metal species in waters and soil solutions. Zn was found to be the most widespread pollutant in the water samples, followed by Cu, Mn, and Cd. Geoaccumulation indices of trace metals for the tested soils were calculated, indicating that regarding Al, Fe, Co, Ni, and Cu all soils are „uncontaminated“. The most significant soil pollutant was found to be Cd, with all soils being either “extremely contaminated” by this metal or close to the limit, followed by Pb and Zn. The dynamics of trace metal chemical species distribution in surface waters and in the water-soluble soil fractions, as a result of possible spontaneous precipitations, was calculated by applying different thermodynamic models. Regarding Mn, Co, Ni, and Cd in waters and aqueous soil extracts and Zn in aqueous soil extracts, their free ion species prevailed, being more labile and hence toxic for the ecosystem. In the case of Al, Fe, Cu, Cd, and Pb in the waters and aqueous soil extracts and of Zn in waters, stable organic complexes with bidentate bonds, $\text{Me}(\text{OH})_4^-$ или $\text{Me}(\text{OH})_2^0$ prevailed.

Рабаджиева Д, Ковачева А, Тепавичарова С, Дасенакис М, Караволцос С, Замърсяване с преходни метали на водите и почвите в област Кърджали, България, *ENVIRON MONIT ASSESS*, 190(7) (2018) 383-399.

Изследвано е замърсяването с преходни метали на повърхностните води и прилежащите им почви в замърсената от металургична дейност област Кърджали, България. Проведено е термодинамично моделиране, включващо и разтворения органичен въглерод (DOC) за оценка на разпределението на формите на металите във водите и почвените разтвори. Установено е, че Zn е най-разпространеният замърсител във водните проби, следван от Cu, Mn и Cd. Изчислени са геоаккумулятивните индекси на преходните метали в изследваните почви, които показват, че по отношение на Al, Fe, Co, Ni и Cu всички почви са „незамърсени“. Най-значимият замърсител на почвата е Cd, като всички почви са или „изключително замърсени“ с този метал, или близо до границата, последвани от Pb и Zn. Динамиката на разпределението на химичните форми на преходните метали в повърхностните води и във водоразтворимите почвени екстракти, в резултат на възможни спонтанни кристализационни процеси, е изчислена чрез прилагане на различни термодинамични модели. По отношение на Mn, Co, Ni и Cd във водите и водните почвени екстракти и Zn във водните почвени екстракти преобладават техните свободни йони, които са по-лабилни и оттам токсични за екосистемата. В случая на Al, Fe, Cu, Cd и Pb във водите и водните почвени екстракти и на Zn във води преобладават стабилни органични комплекси с бидентатни връзки, $\text{Me}(\text{OH})_4^-$ или $\text{Me}(\text{OH})_2^0$.

Rabadjieva D, Sezanova K, Gergulova R, Titorenkova R, Tepavitcharova S, Precipitation and phase transformation of dicalcium phosphate dihydrate in electrolyte solutions of simulated body fluids: thermodynamic modeling and kinetic studies, *J BIOMED MATER RES, Part A*, 108 (8) (2020) 1607–1616. Q1 (2020, Scimago), IF (Web of Science) 3.525 (2019)

Abstract: The metastable and stable equilibria of a precipitation in the biomimetic system Simulated Body Fluid (SBF)– CaCl_2 – K_2HPO_4 – KOH – H_2O were modeled in the pH region 3–7 at a

Ca/P molar ratio of 1 using a thermodynamic approach. Saturation indices (SI) of the solid phases were calculated and used to prognose the salt precipitation/ dissolution processes. At pH < 4, the solutions are undersaturated (SI < 0) in respect of all solid phases; co-precipitation of dicalcium phosphate dihydrate (DCPD) and hydroxyapatite (HA) occurs at pH 4 while at pH > 4 the stable phase is DCPD but the number of other co-precipitated solid phases increases. This result is associated with the increase in HPO_4^{2-} , CaHPO_4^0 and KHPO_4^- species in the studied solution. The phase transformations of five model DCPD-based calcium phosphate precursors in three simulated body fluids differing in their composition, to more stable octacalcium phosphate and hydroxyapatite was thermodynamically prognosed and experimentally confirmed by kinetic studies, as well as by chemical, XRD, SEM, and IR methods.

Рабаджиева Д, Сезанова К, Гергулова Р, Титоренкова Р, Тепавичарова С, Утаяване и фазова трансформация на дикалциев фосфат дихидрат в електролитни разтвори на симулирани телесни течности: термодинамично моделиране и кинетични изследвания, *J BIOMED MATER RES, Part A*, 108 (8) (2020) 1607–1616.

Метастабилни и стабилни равновесия са моделирани при утаяване в биомиметичната система симулирана телесна течност (SBF) – CaCl_2 – K_2HPO_4 – KOH – H_2O в рН интервала 3-7 и при моларно съотношение $\text{Ca/P}=1$ чрез прилагане на термодинамичен подход. Индексите на насищане (SI) на твърдите фази са изчислени и използвани за прогнозиране на процесите на утаяване/разтваряне на солите. При рН <4 разтворите са ненаситени (SI <0) по отношение на всички твърди фази; съвместно утаяване на дикалциев фосфат дихидрат (DCPD) и хидроксипатит (HA) протича при рН 4, докато при рН > 4 стабилната фаза е DCPD, но броят на другите съутаяващи се твърди фази се увеличава. Този резултат е свързан с увеличаването на формите HPO_4^{2-} , CaHPO_4^0 и KHPO_4^- в изследваните разтвори. Фазовите трансформации на пет моделни прекурсори на основата на DCPD до по-стабилен октакалциев фосфат и хидроксипатит след престой в три симулирани телесни течности, различаващи се по техния състав, са термодинамично прогнозирани и експериментално потвърдени от кинетични изследвания, както и чрез химични, XRD, SEM и IR методи.

Rabadjieva D, Tepavitcharova S, Kovacheva A, Gergulova R, Ilieva R, Vladov I, Nanev V, Gabrashanska M, Karavoltsov S, Trace metals accumulation in the eco-system water – soil – vegetation (*Agropyron cristatum*) – common voles (*Microtus arvalis*) – parasites (*Hymenolepis diminuta*) in Radnevo region, Bulgaria, *J TRACE ELEM MED BIOL*, 66 (2021) 126750. Q1 (2020, Scimago), IF (*Web of Science*) 3.245 (2019)

Abstract: *Background:* Coal and coal processing industries provoke trace metal pollution, which has a negative effect on the water – soil – vegetation – small mammals eco-system, constituting part of the food chain and exerting a serious impact on human health. *Objectives:* Assessment of the environmental impact of Maritza iztok coal complex, situated east of Radnevo town, Bulgaria, by tracking the dynamics and accumulation of trace metals in the eco-system water – soil – vegetation – common voles – parasites. *Methods:* Samples from surface waters, their nearby uncultivated soils, meadow uncultivated vegetation (*Agropyron cristatum*) and field common voles (*Microtus arvalis*) were collected. In situ measurements and laboratory extraction procedures and analyses were performed. Accumulation and mobility indices were calculated. The distribution of dissolved Mn, Ni, Cu, Zn and Pb chemical species in water-soil extracts was

calculated using a thermodynamic approach. Two thermodynamic models were applied – the classical ion-association model for calculating the inorganic trace metal species and the Stockholm Humic Model (SHM) accounting for the complexation reactions of trace metals with organic matter. Visual Minteq computer program, Version 3.1 was used. The relationship chemical species - bioaccumulation was discussed. *Results:* Pb and Mn, together with SO_4^{2-} and PO_4^{3-} were found to be the main pollutants of waters in the region. The soils studied exhibited low concentrations of trace metals, not exceeding the specified MACs. The content of Mn was the highest, followed by Zn, Pb, Cu and Ni. The highest phytoaccumulation coefficients in the studied uncultivated grass vegetation were calculated for Cu and Zn, being 1–2 orders of magnitude higher than those of Mn and Ni. The accumulation of trace metals was explained on the basis of ions mobility and chemical species distribution. In the case of the host-parasite system *Microtus arvalis* - *Hymenolepis diminuta*, Zn displays the highest accumulation coefficient, followed by those of Cu and Pb. The parasite showed a higher bioaccumulation compared to infected common voles, with the highest bioaccumulation found for Ni. *Conclusions:* The bioaccumulation of trace metals depends on their mobility, concentration and chemical forms in water-soil solutions. Metal-organic species stimulate the phytoaccumulation of trace metals while inorganic ones suppress it. The sequence of trace metals bioaccumulation in common voles is analogous to that of soil contamination. The parasite exhibited higher bioaccumulation levels compared to infected common voles

Рабаджиева Д, Тепавичарова С, Ковачева А, Гергулова Р, Илиева Р, Владов І, Нанев В, Габрашанска М, Караволцос С, Акумулиране на преходни метали в екосистемата вода-почва-растителност (*Agropyron cristatum*)-полски мишки (*Microtus arvalis*)-паразити (*Hymenolepis diminuta*) в Раднево, България, *J TRACE ELEM MED BIOL*, 66 (2021) 126750.

Обосновка: Въгледобивната и въглепреработващата промишленост провокират замърсяване с преходни метали, което има отрицателен ефект върху екосистемата вода-почва-растителност-дребни бозайници, съставляваща част от хранителната верига и оказва сериозно въздействие върху човешкото здраве. *Цел:* Оценка на въздействието върху околната среда на въглищен комплекс „Марица изток“, разположен източно от град Раднево, България, чрез проследяване на динамиката и натрупването на преходни метали в екосистемата вода-почва-растителност-полеви мишки-паразити. *Методу:* Събрани са проби от повърхностни води, близките им необработени почви, ливадна некултивирана растителност (*Agropyron cristatum*) и полеви мишки (*Microtus arvalis*). Извършени са *in situ* измервания, лабораторни анализи и екстракционни процедури. Изчислени са индексите на натрупване и мобилност. Разпределението на разтворените химични форми на Mn, Ni, Cu, Zn и Pb във водно-почвени екстракти е изчислено с помощта на термодинамичен подход. Приложени са два термодинамични модела - класическият йонно-асоциативен модел за изчисляване на неорганичните форми на преходните метали и Стокхолм хумичен модел (SHM), отчитащ реакции на комплексообразуване на преходни метали с органичните вещества. Използвана е компютърна програма Visual Minteq, версия 3.1. Обсъдена е връзката химични форми - биоакумулиране. *Резултати:* Установено е, че Pb и Mn, заедно със SO_4^{2-} и PO_4^{3-} са основните замърсители на водите в региона. Изследваните почви показват ниски концентрации на преходни метали, които не надвишават определените ПДК. Съдържанието на Mn е най -високо, следвано от Zn, Pb, Cu и Ni. Най -високите

фитоакмулиращи коефициенти в изследваната некултивирана тревна растителност са изчислени за Cu и Zn, като са с 1-2 порядъка по-високи от тези на Mn и Ni. Натрупването на преходни метали е обяснено въз основа на подвижността на йоните и разпределението на химичните форми. В случая на системата гостоприемник (*Microtus alvaris*) - *Hymenolepis diminuta*, Zn показва най-висок коефициент на натрупване, следван от тези на Cu и Pb. Паразитът показва по-високо биоакмулиране в сравнение с заразените обикновени полеви мишки, като най-висока биоакмулация, е установена за Ni. *Изводи:* Биоакмулирането на преходни метали зависи от тяхната подвижност, концентрация и химични форми във водно-почвените разтвори. Метално-органичните форми стимулират фитоакмулирането на преходни метали, докато неорганичните форми го подтискат. Последователността от биоакмулиране на преходни метали в полевите мишки е аналогична на тази на замърсяването в почвата. Паразитът показва по-високи нива на биоакмулиране в сравнение със заразените полеви мишки

Публикации, включени като доказателствен материал в група показатели „Г“

Rabadjieva D, Tepavitcharova S, Gergulova R, Sezanova K, Ilieva R, Gabrashanska M, Alexandrov M, Calcium phosphate porous composites and ceramics prospective as bone implants, *AIP CONF PROC 1569 (2013) 466-470. SJR (Scimago) 0.164 (2013)*

Abstract. Two types of calcium phosphate materials prospective as bone implants were prepared in the shape of granules and their biochemical behavior was tested *by in vivo* studies: (i) composite materials consisting of gelatin and bi-phase ion modified calcium phosphate Mg,Zn-(HA + β -TCP); and (ii) ceramics of ion modified calcium phosphate Mg,Zn-(HA + β -TCP). The starting fine powders were prepared by the method of biomimetic precipitation of the precursors followed by high temperature treatment. Then granules were prepared by dispersion in liquid paraffin of a thick suspension containing 20% of gelatin gel and thus prepared calcium phosphate powders (1:1 ratios). The composite granules were obtained by subsequent hardening in a glutaraldehyde solution, while the highly porous ceramic granules - by further sintering at 1100°C. The *in vivo* behavior of both types of granules was tested in experimental rat models. Bone defects were created in rat tibia and were filled with the implants. Biochemical studies were performed. Three months after operation both bio-materials displayed analogous behavior.

Рабаджиева Д, Тепавичарова С, Гергулова Р, Сезанова К, Илиева Р, Габрашанска М, Александров М, Порести композити и керамики на основата на калциев фосфат, перспективни като костни импланти, *AIP CONF PROC 1569 (2013) 466-470*

Два вида калциево-фосфатни материали, перспективни като костни импланти, са получени под формата на гранули и е тествано тяхното биохимично поведение чрез *in vivo* изследвания: (i) композити, състоящи се от желатин и двуфазен йонно-модифициран калциев фосфат Mg, Zn- (HA + β -TCP); и (ii) керамики от йонно-модифициран калциев фосфат Mg, Zn- (HA + β -TCP). Изходните фини прахове са получени по метода на биомиметично утаяване на прекурсорите, последвано от обработка при висока температура. Гранулите се получават чрез диспергиране в течен парафин на гъста суспензия, съдържаща 20% желатинов гел и получените прахове от калциев фосфат (съотношение 1:1). Композитните

гранули се получават чрез последващо втвърдяване в разтвор на глутаралдехид, докато силно порестите керамични гранули - чрез последващо синтероване при 1100°C. Поведението *in vivo* на двата вида гранули е тествано в експериментални модели на плъхове. Създадени са костни дефекти в пищяла на плъховете, в които са имплантирани получените гранули. Проведени са и биохимични изследвания. Три месеца след операцията и двата биоматериала показват аналогично поведение.

Sezanova K, Tepavitcharova S, Rabadjieva D, Gergulova R, Ilieva R, Optimization of calcium phosphate fine ceramic powders preparation, *AIP CONF PROC*, 1569 (2013) 433-436. *SJR (Scimago)* 0.164 (2013)

Abstract. The effect of biomimetic synthesis method, reaction medium and further precursor treatments on the chemical and phase composition, crystal size and morphology of calcium phosphates was examined. Nanosized calcium phosphate precursors were biomimetically precipitated by the method of continuous precipitation in three types of reaction media at pH 8: (i) SBF as an inorganic electrolyte system; (ii) organic (glycerine) modified SBF (volume ratio of 1:1); (iii) polymer (10 g/l xanthan gum or 10 g/l guar gum) modified SBF (volume ratio of 1:1). After maturation (24 h) the samples were lyophilized, calcinated at 300°C for 3 hours, and washed with water, followed by new gelation, lyophilization and step-wise (200, 400, 600, 800, and 1000°C, each for 3 hours) sintering. The reaction medium influenced the chemical composition and particle size but not the morphology of the calcium phosphate powders. In all studied cases bi-phase calcium phosphate fine powders with well-shaped spherical grains, consisting of β -tricalcium phosphate (β -TCP) and hydroxyapatite (HA) with a Ca/P ratio of 1.3- 1.6 were obtained. The SBF modifiers decreased the particle size of the product in the sequence guar gum ~ xanthan gum < glycerin < SBF medium

Сезанова К, Тепавичарова С, Рабаджиева Д, Гергулова Р, Илиева Р, Оптимизиране получаването на фини калциево фосфатни керамични прахове, *AIP CONF PROC*, 1569 (2013) 433-436

Изследван е ефектът на метода на биомиметичен синтез, реакционната среда и последващите обработки на прекурсора върху химичния и фазов състав, размера на кристалите и морфологията на калциеви фосфати. Наноразмерните калциево фосфатни прекурсори се утаяват биомиметично по метода на непрекъснато утаяване в три различни реакционни среди при рН 8: (i) SBF като неорганична електролитна система; (ii) органичен (глицерин) модифициран SBF (обемно съотношение 1:1); (iii) полимер (10 g/l ксантан гум или 10 g/l гуар гум) модифициран SBF (обемно съотношение 1:1). След матуриране (24 часа) пробите се лиофилизират, калцинират при 300°C за 3 часа и се промиват с вода, следва ново гелиране, лиофилизация и степенно (200, 400, 600, 800 и 1000 ° C, по 3 часа за всяка температура) синтероване. Реакционната среда влияе върху химичния състав и размера на частиците, но не и върху морфологията на праховете от калциев фосфат. Във всички изследвани случаи са получени двуфазни калциеви фосфатни фини прахове с добре оформени сферични зърна, състоящи се от β -трикалциев фосфат (β -TCP) и хидроксиапатит (HA) със съотношение Ca/P 1,3-1,6. Модификаторите на SBF намаляват размера на частиците на продукта в последователността гуар гум ~ ксантан гум < глицерин < SBF,

Gergulova R, Tepavitcharova S, Rabadjieva D, Sezanova K, Ilieva R, Alexandrova R, Andonova-Lilova B, Biomimetic synthesis of modified calcium phosphate fine powders and their in vitro studies, *AIP CONF PROC* 1569 (2013) 194-198 *SJR (Scimago)* 0.164 (2013)

Abstract. Biomimetic approach and subsequent high-temperature treatment were used to synthesize ion modified calcium phosphate fine powders. Thus, using Simulated Body Fluid (SBF) as an ion modifier, a bi-phase mixture of ion modified β -tricalcium phosphate and hydroxyapatite (β -TCP + HA) was prepared. The use of SBF electrolyte solution enriched with Mg^{2+} or Zn^{2+} yielded monophasic β -tricalcium phosphate additionally modified with Mg^{2+} or Zn^{2+} (Mg - β -TCP or Zn - β -TCP). The *in vitro* behavior of the prepared powders on cell viability and proliferation of murine BALB/c 3T3 fibroblasts and of human Lep 3 cells was studied by MTT test assays and Mosmann method after 72 h incubation. The relative cell viability was calculated.

Гергулова Р, Тепавичарова С, Рабаджиева Д, Сезанова К, Илиева Р, Александрова Р, Андонова-Лилова В, Биомиметичен синтез на модифицирани прахове от калциев фосфат и техните *in vitro* изследвания, *AIP CONF PROC* 1569 (2013) 194-198

Биомиметичен подход и последваща високотемпературна обработка са приложени за синтезиране на йонно-модифицирани калциево фосфатни прахове. По този начин, използвайки симулираната телесна течност (SBF) като йонен модификатор, се получава двуфазна смес от йонно модифициран β -трикалциев фосфат и хидроксиапатит (β -TCP + HA). Използването на електролитен разтвор на SBF, обогатен с Mg^{2+} или Zn^{2+} , води до получаване на монофазен β -трикалциев фосфат, допълнително модифициран с Mg^{2+} или Zn^{2+} (Mg - β -TCP или Zn - β -TCP). *In vitro* поведението на пригответените прахове върху клетъчната жизнеспособност и пролиферацията на миши BALB/c 3T3 фибробласти и на човешки Lep 3 клетки е изследвано чрез MTT тестове и метода на Мосман след 72 h инкубация. Изчислена е относителната клетъчна жизнеспособност.

Gyurov S, Rabadjieva D, Kovacheva D, Kostova Y. Kinetics of copper slag oxidation under non isothermal conditions. *J THERM ANAL CALORIM*, 116(2) (2014) 945–953. *Q2 (2012, Scimago)*, *IF (Web of Science)* 2.042 (2014)

Abstract The kinetics of air copper slag oxidation under nonisothermal conditions is studied using simultaneous TG–DTA at a varying heating rate of slag and flow rate of the oxidizing gas flux. The values of the kinetic parameters, activation energy and pre-exponential factor, have been determined based on: data from DTA by the methods of Kissinger and Ozawa; data from TG using an isoconversion method and the computation procedures of Ozawa–Flynn–Wall and Kissinger–Akahira–Sunose. No relationship between the kinetic parameters and the oxidation gas flow rate has been established. The changes of the phase composition with temperature are investigated by X-ray powder diffraction analysis on the basis of data obtained for the products formed at the different stages of the oxidation process. The morphology of the oxidized slag as well as the elements distribution is studied by electron microscopy and EDS analysis.

Гюров С, Рабаджиева Д, Ковачева Д, Костова Ю., Кинетика на окисляване на медна шлага при неизотермични условия. *J THERM ANAL CALORIM*, 116(2) (2014) 945–953

Кинетиката на въздушно окисляване на медна шлака при неизотермични условия е изследвана, като се използва едновременно ТГ-ДТА анализ при вариране скоростта на нагряване на шлаката и дебита на окисляващия газ. Стойностите на кинетичните параметри, активираща енергия и преекспоненциален фактор, са определени на базата на: данни от DTA по методите на Кисинджър и Озава; данни от ТГ, използващи изоконверсен метод и изчислителните процедури на Озава-Флин-Уол и Кизинджър-Акахира-Суносе. Не е установена връзка между кинетичните параметри и дебита на окислителния газ. Промените във фазовия състав с температура са изследвани чрез рентгеново-прахов дифракционен анализ на продуктите, образувани на различните етапи от процеса на окисляване. Морфологията на окислената шлака, както и разпределението на елементите са изследвани чрез електронна микроскопия и EDS анализ.

Balarew Ch, Tepavitcharova S, Rabadjieva, D, Kamburov S, On the crystallization kinetics of highly soluble salts, *PURE APPL CHEM*, 87(5) (2015) 445-451. Q1 (2015, Scimago), IF (Web of Science) 2.615 (2015)

Abstract: For the spontaneous crystallization of highly soluble salts, a sufficiently high concentration of certain ionic species (complexes) or clusters has to be created in the solution, so that their grouping could yield a suitable crystal nucleus in a reasonably short time. The lowest critical supersaturation needed for nucleation and the highest rate of crystallization are displayed by those salts whose complexes in the solution have analogues in the crystal structure of the crystallizing salt, i.e., when the structure and the composition of the complexes enable their incorporation into the crystal lattice of the crystallizing salt with minimum changes. From this point of view a crystallochemical nucleation mechanism for explaining the Ostwald step rule is advanced. Concerning the rate of crystallization this concept was confirmed by studies on the system Na^+ , $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$, $\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{O}$ and by parallel Raman spectroscopic studies of the microstructure of these solutions. It was established that upon increasing the concentration of Mg^{2+} ions and respective lowering of the water activity in the solution, the variety of the SO_4^{2-} complexes increases. A direct correlation was found between the presence of various SO_4^{2-} associations and the rate of crystallization of the corresponding salts in these systems.

Баларев Х, Тепавичарова С, Рабаджиева Д, Камбуров С, Върху кинетиката на кристализация на много разтворими соли, *PURE APPL CHEM*, 87(5) (2015) 445-451

За протичане на спонтанна кристализация на много разтворими соли, в разтвора трябва да се създаде достатъчно висока концентрация на определени йонни форми (комплекси) или клъстери, така че тяхното групиране да даде подходящ кристален зародиш за сравнително кратко време. Най-ниско критично пренасищане, необходимо за зародишообразуване и най-висока скорост на кристализация, показват тези соли, чиито комплекси в разтвора имат аналози в кристалната структура на кристализиращата сол, т.е. когато структурата и съставът на комплексите позволяват тяхното включване в кристална решетка на кристализиращата сол с минимални промени. От тази гледна точка е предложен кристалохимичен механизъм на зародишообразуване за обясняване на степенното правило на Оствалд. Що се отнася до скоростта на кристализация, тази концепция беше потвърдена от изследвания върху системата Na^+ , $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$, $\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{O}$ и от паралелни спектроскопски изследвания на микроструктурата на тези разтвори. Установено е, че при

увеличаване на концентрацията на Mg^{2+} йони и съответно намаляване на активността на водата в разтвора, разнообразието от комплексите SO_4^{2-} се увеличава. Установена е пряка връзка между наличието на различни асоциати на SO_4^{2-} и скоростта на кристализация на съответните соли в тези системи.

Тепавичарова S, Havlíček D, Matulkova I, Rabadjieva D, Gergulova R. Plocek J, Nemeц I, Císarova I, New zinc-glycine-iodide complexes as a product of equilibrium and non-equilibrium crystallization in the Gly - ZnI_2 - H_2O system, *J MOL STRUCT* 1120 (2016) 42-49. Q3 (2016, Scimago), IF (Web of Science) 1.753 (2014)

Abstract: Equilibrium crystallization of two anhydrous complex compounds, $[Zn(gly)_2I_2]$ and $[Zn(gly)I_2]$, and nonequilibrium crystallization of the $[Zn_3(H_2O)_4(\mu-gly)_2I_6]$ complex have been observed in the Gly - ZnI_2 - H_2O system at 25°C. Different mixed zinc-glycine-iodide-aqua complexes exist in the studied solutions and those with the highest activity are responsible for the crystallization process. The stable $[ZnI_2O_{2(2-Gly)}]^0$ complexes are responsible for the large equilibrium crystallization field of the compound $[Zn(gly)_2I_2]$ (monoclinic system, C2/c space group), in whose crystal structure they are incorporated as discrete distorted electroneutral tetrahedra. In zinc-iodide solutions with a low water activity it is more probable that the glycine zwitterions act as bidentate ligands and form polynuclear complexes. We assume the $[ZnI_2O_{2(2/Gly)}]^0$ infinite chains build the compound $[Zn(gly)I_2]$, for which we have found a narrow equilibrium crystallization field. We have failed to describe the crystal structure of this compound because of its limited stability in the air. Non-equilibrium crystallization of $[Zn_3(H_2O)_4(\mu-gly)_2I_6]$ (triclinic system, P-1 space group) was demonstrated, with crystal structure built by trinuclear complexes $[ZnI_3O_{(1/2Gly)}][ZnO_4(4H_2O)O_{2(2/2Gly)}(trans)][ZnI_3O_{(1/2Gly)}]$. The FTIR and Raman spectra and also the thermal behaviour of the three compounds were discussed.

Тепавичарова С, Хавличек Д, Матулкова И, Рабаджиева Д, Гергулова Р, Плоцек Й, Немец И, Цизарова И, Нови комплекси цинк-глицин-йодид като продукт на равновесна и неравновесна кристализация в Gly- ZnI_2 - H_2O система, *J MOL STRUCT* 1120 (2016) 42-49.

Равновесна кристализация на две безводни комплексни съединения, $[Zn(gly)_2I_2]$ и $[Zn(gly)I_2]$ и неравновесна кристализация на $[Zn_3(H_2O)_4(\mu-gly)_2I_6]$ са установени в система Gly - ZnI_2 - H_2O при 25°C. В изследваните разтвори съществуват различни смесени цинк-глицин-йодид-водни комплекси и тези с най-висока активност са отговорни за процеса на кристализация. Стабилните комплекси $[ZnI_2O_{2(2-Gly)}]^0$ са отговорни за голямото равновесно поле на кристализация на съединението $[Zn(gly)_2I_2]$ (моноклинна система, C2/c пространствена група), в чиято кристална структура те са включени като дискретни изкривени електронеутрални тетраедри. В разтвори на цинково-йодид с ниска водна активност е вероятно глициновите цвитериони да действат като бидентатни лиганди и да образуват полиядрени комплекси. Предполагаме, че $[ZnI_2O_{2(2/Gly)}]^0$ безкрайни вериги изграждат съединението $[Zn(gly)I_2]$, за което сме открили тясно равновесно кристализиращо поле. Не успяхме да опишем кристалната структура на това съединение поради ограничената му стабилност на въздух. Демонстрирана е неравновесна кристализация на $[Zn_3(H_2O)_4(\mu-gly)_2I_6]$ (триклинна система, пространствена група P-1), с кристална структура, изградена от

триядрени комплекси $[Zn_3O_{(1/2Gly)}][ZnO_4(4H_2O)O_2(2/2Gly)(trans)][Zn_3O_{(1/2Gly)}]$. Дискутирани са FTIR и Раман спектрите, както и термичното поведение на трите съединения.

Gyurov S, Marinkov N, Kostova Y, Rabadjieva D, Kovacheva D, Tzvetkova C, Gentscheva G, Penkov I, Technological scheme for copper slag processing, *INT J MINER PROCESS* 158 (2017) 1–7. Q1 (2017, Scimago), IF (Web of Science) 2.255 (2017)

Abstract: A technological scheme for copper slag processing is proposed. It comprises 5 stages, namely: (i) air oxidation of the copper slag at a temperature above 800 °C for 2 h; (ii) hydrothermal treatment of the oxidized slag with sodium hydroxide solution (140 g/l) at 190 °C for 3 h; (iii) separation of the solid from the liquid phase by hot filtration; (iv) gel formation through hydrolysis of the liquid silicate phase by changing pH; (v) obtaining of amorphous SiO₂ (silica gel) by drying at 80 °C. The processes used for slag manipulation were elucidated and optimized for silicon extraction. It was established that the increase in the oxygen partial pressure in the oxidizing gas does not change the mechanism nor significantly intensifies the oxidizing process. A decisive factor for the extraction of SiO₂ during hydrothermal treatment was the concentration of NaOH. Its increase from 60 to 140 g/l reduced the amount of residual SiO₂ more than half and significantly decreased the formation of analcime (NaAlSi₂O₆·H₂O) in the solid phase. Hydrolysis of the liquid silicate phase by changing pH is an appropriate process for gel formation.

Гюров С, Маринков Н, Костова Ю, Рабаджиева Д, Ковачева Д, Цветкова С, Генчева Г, Пенков И, Технологична схема за преработка на медна шлака, *INT J MINER PROCESS* 158 (2017) 1–7.

Предложена е технологична схема за преработка на медна шлака. Тя включва 5 етапа, а именно: (i) въздушно окисляване на медната шлака при температура над 800°C за 2 часа; (ii) хидротермална обработка на окислената шлака с разтвор на натриев хидроксид (140 g/l) при 190°C в продължение на 3 часа; (iii) отделяне на твърдата от течната фаза чрез филтруване на горещо; (iv) формиране на гел чрез хидролиза на течната силикатна фаза с промяна на рН; (v) получаване на аморфен SiO₂ (силикагел) чрез сушене при 80°C. Процесите за третиране на шлаката с цел извличане на SiO₂, са изяснени и оптимизирани. Установено е, че увеличаването на парциалното налягане на кислорода в окислителния газ не променя механизма, нито значително ускорява процеса на окисляване. Решаващ фактор за екстракцията на SiO₂ по време на хидротермалната обработка е концентрацията на NaOH. Увеличаването ѝ от 60 на 140 g/l понижава количеството на остатъчния SiO₂ повече от два пъти и значително намалява образуването на аналцим (NaAlSi₂O₆·H₂O) в твърдата фаза. Хидролизата на течната силикатна фаза чрез промяна на рН е подходящ процес за образуване на гел.

Теравитчарова S, Havlíček D, Matulková I, Rabadjieva D, Balarew C, Gergulova R, Němec I, Císařová I, Plocek J, Solid phases in the systems glycine–ZnX₂–H₂O (X = Cl⁻, Br⁻, I⁻) at 25 °C, *MONATSH CHEM*, 149 (2) (2018) 299-311. Q2 (2018, Scimago), IF (Web of Science) 1.501 (2018)

Abstract: The crystallization in the systems glycine– ZnX₂–H₂O (X = Cl⁻, Br⁻, I⁻) was summarised. Occurrence of both equilibrium and non-equilibrium crystallization was found for these systems. The systems include complex compounds, from which three anhydrous and four hydrate formula types were obtained. The main building units of their crystal structures were mixed electroneutral tetrahedra, isolated in the case of xGly.ZnX₂.yH₂O (x = 1, 2, 3; y = 0, 1, 2) compounds, or connected in more complex polymer chains in the cases of Gly.ZnX₂ and 2Gly.3ZnI₂.4H₂O. These crystallization processes were explained on the basis of Pearson's softness– hardness concept and the chemical species existing in the solutions. The study of the system glycine–ZnBr₂–H₂O at 25°C showed the occurrence of equilibrium and nonequilibrium crystallization in it. Three hitherto unknown compounds were obtained, Gly.ZnBr₂ (monoclinic crystal system, space group P21), 3Gly.ZnBr₂ (orthorhombic crystal system, space group Pna21) and 2Gly.ZnBr₂.2H₂O (monoclinic crystal system, space group C2/c), and characterised by XRD, IR, Raman, and DTA methods.

Тепавичарова С, Хавличек Д, Матулкова И, Рабаджиева Д, Баларев, Х, Гергулова Р, Немец И, Цизарова И, Плоцек Й, Твърди фази в системите глицин – ZnX₂–H₂O (X = Cl⁻, Br⁻, I⁻) при 25°C, *MONATSH CHEM*, 149 (2) (2018) 299-311

Обобщена е кристализацията в системите глицин – ZnX₂–H₂O (X = Cl⁻, Br⁻, I⁻). За тези системи е установена както на равновесна, така и на неравновесна кристализация. Системите включват комплексни съединения, от които са получени три безводни и четири хидратни формулни типа. Основните градивни единици на техните кристални структури са смесени electroneutral тетраедри, изолирани в случай на съединения xGly.ZnX₂.yH₂O (x = 1, 2, 3; y = 0, 1, 2), или свързани в по-сложни полимерни вериги в случаите на Gly.ZnX₂ и 2Gly.3ZnI₂.4H₂O. Тези процеси на кристализация са обяснени въз основа на концепцията за „мекост и твърдост“ на Пиърсън и химичните форми, съществуващи в разтворите. Изследването на системата глицин – ZnBr₂–H₂O при 25°C показва протичането на равновесна и неравновесна кристализация в нея. Получени са три досега неизвестни съединения, Gly.ZnBr₂ (моноклинна кристална система, пространствена група P21), 3Gly.ZnBr₂ (орторомбична кристална система, пространствена група Pna21) и 2Gly.ZnBr₂.2H₂O (моноклинна кристална система, пространствена група C2/c), и са охарактеризирани с XRD, IR, Raman и DTA методи.

Marinkov N, Markova-Velichkova M, Gyurov S, Kostova Y, Spassova I, Rabadjieva D, Kovacheva D, Penkov I, Tzvetkova Ch, Gentscheva G, Preparation and characterization of silicagel from silicate solution obtained by autoclave treatment of copper slag, *J SOLGEL SCI TECHNOL* 87 (2018) 331 –339. Q1 (2018, *Web of Science*), IF (*Web of Science*) 1.986 (2018)

Abstract: The formation of silicagel from sodium silicate solution obtained by alkaline autoclave treatment of copper slag was investigated. The influence of the parameters of the gelation process (type of acid used, the pH of the medium, and drying conditions) on the structure and properties of the resulting silicagel, were studied. Silicagels obtained under different conditions were characterized by XRD, low-temperature nitrogen adsorption, FTIR, SEM, and TEM analyses. All silicagels are amorphous with a different degree of crosslinking. The physicochemical characterizations show that the type of acid, the mode of drying and pH influence the dispersity and the morphology of the silicagels prepared. Silicagels obtained at low-pH medium have a

higher specific surface area and porosity than silicagels obtained at high-pH medium. Silicagels obtained at low-pH medium have no micropores and their porosity is only expressed by a narrow mesopore distribution. Freeze-drying improves the porosity of the silicagels obtained at high-pH medium. It is confirmed that the dilution of the sodium silicate solution affects the initial pH and the time of gelation. The moisture absorption capacity of the prepared silicagels increases in the following order: silicagel obtained at high-pH medium, dried in air < silicagel obtained at high-pH medium, freeze pH medium, dried in -dried < silicagel obtained at low- air.

Маринков Н, Маркова-Величкова М, Гюров С, Костова Ю, Спасова И, Рабаджиева Д, Ковачева Д, Пенков И, Цветкова Ч, Генчева Г Получаване и характеризиране на силикагел от силикатен разтвор, получен чрез автоклавна обработка на медна шлака, *J SOLGEL SCI TECHNOL* 87 (2018) 331–339

Изследвано е образуването на силикагел от разтвор на натриев силикат, получен чрез алкална автоклавна обработка на медна шлака. Изследвано е влиянието на параметрите на процеса на гелиране (вида на използваната киселина, pH на средата и условията на сушене) върху структурата и свойствата на получения силикагел. Силикагелите, получени при различни условия, се характеризират с XRD, нискотемпературна азотна адсорбция, FTIR, SEM и TEM анализи. Всички силикагели са аморфни с различна степен на омрежване. Физико-химичните характеристики показват, че видът на киселината, начинът на сушене и pH влияят върху дисперсията и морфологията на приготвените силикагели. Силикагелите, получени в среда с ниско pH, имат по-висока специфична повърхност и порьозност от силикагелите, получени в среда с високо pH. Силикагелите, получени в среда с ниско pH, нямат микропори и тяхната порьозност се изразява само чрез тясно разпределение на мезопорите. Сушенето чрез замразяване подобрява порьозността на силикагелите, получени при среда с високо pH. Потвърдено е, че разреждането на разтвора на натриев силикат влияе върху първоначалното pH и времето на желиране. Капацитетът на абсорбция на влага на приготвените силикагели се увеличава в следния ред: силикагел, получен в среда с високо pH, изсушен на въздух < силикагел, получен в среда с високо pH, сушен чрез замразяване < силикагел, получен в среда с ниско pH, изсушен на въздух.

Sezanova K, Kovacheva D, Rabadjieva D, Gergulova R, Mg- and Zn-modified calcium phosphate fine powders examined by Rietveld refinement, *BULG CHEM COMMUN*, 50 Special Issue: F (2018) 99-106. Q4 (2018, Scimago), IF (Web of Science) 0.242 (2017)

Abstract: Fine powders, consisting of single phase Mg- or Zn-modified β -tricalcium phosphate (Mg/Zn- β -TCP) or biphasic mixture of Mg/Zn- β -TCP and hydroxyapatite (HA) with a (Ca+Mg+Zn)/P ratio of 1.3–1.4 and Me/(Me+Ca) (Me = Mg, Zn) molar ratios from 0 to 0.10 were prepared by a two-step method: (i) continuous precipitation in biomimetic electrolyte systems of simulated body fluids, keeping pH=8; and (ii) step-wise calcination to 1000 °C. Rietveld refinement of the XRD data was performed. The refinement confirms that both Mg²⁺ and Zn²⁺ ions substitute the Ca²⁺ ions in the octahedral Ca(5) sites of Mg/Zn- β -TCP, which results in a decreasing trend of Ca(5)-O average distances and *a* and *c* cell parameters. The contraction of the crystal lattice is more pronounced for the Zn-substituted samples due to differences in the preferred coordination polyhedrons of Zn and Mg. The results also show that in the case of Mg substitution,

as well as for the low levels of Zn substitutions, Ca(1), Ca(2) and Ca(3) positions remain fully occupied by Ca²⁺ ions. For high levels of Zn substitution Ca(1) and Ca(2) are partially occupied by Ca²⁺ ions, thus calcium vacancies appear. The latter affects the values of Ca(2)-O and Ca(4)-O mean distances by increasing them.

Сезанова К, Ковачева Д, Рабаджиева Д, Гергулова Р, Mg- и Zn- модифицирани калциево фосфатни прахове, изследвани чрез метод на Ритвелд, *BULG CHEM COMMUN*, 50 Special Issue: F (2018) 99-106

Фини прахове, състоящи се от монофазен Mg- или Zn-модифициран β-трикалциев фосфат (Mg/Zn-β-TCP) или двуфазна смес от Mg/Zn-β-TCP и хидроксиапатит (HA) с (Ca+Mg+Zn)/P съотношение 1,3–1,4 и Me/(Me+Ca) (Me = Mg, Zn) моларни съотношения от 0 до 0,10 бяха получени по двустепенен метод: (i) непрекъснато утаяване в биомиметични електролитни системи, съдържащи симулирани телесни течности, при поддържане pH 8; и (ii) степенно калциниране до 1000°C. Извършено е рафиниране на XRD данните чрез метод на Rietveld. Резултатите потвърждават, че както Mg²⁺, така и Zn²⁺ йони заместват Ca²⁺ йони в октаедричните Ca(5) места на Mg/Zn-β-TCP, което води до тенденция на намаляване на средните разстояния Ca(5)-O и клетъчните параметри *a* и *c*. Свиването на кристалната решетка е по-изразено за Zn-заместените проби поради различията в предпочитаните координационни полиедри на Zn и Mg. Резултатите показват също, че в случай на заместване с Mg, както и при ниските нива на заместване с Zn, Ca(1), Ca(2) и Ca(3) позициите остават напълно заети от Ca²⁺ йони. При високи нива на заместване с Zn, Ca(1) и Ca(2) са частично заети от Ca²⁺ йони, поради което се появяват калциеви ваканции. Последното води до увеличаване на средните разстояния на Ca(2)-O и Ca(4)-O.

Balarew C, Rabadjieva D, Tepavitcharova S, Kamburov S, Moisture-mediated mechanism of the decomposition of Na₂SO₄·7H₂O and Na₂SeO₄·7.5H₂O, *J SOLID STATE CHEM*, 279 (2019) 120934. Q2 (2019, Scimago), IF (Web of Science) 2.726 (2019)

Abstract: The spontaneous decomposition of Na₂SO₄·7H₂O and Na₂SeO₄·7.5H₂O is investigated by thermal analysis and differential scanning calorimetry. It is found that their decomposition occurs when cooled, only in presence of moisture, in the temperature range from -8 °C to -14 °C. The decisive role of the presence of moisture on the Na₂SO₄·7H₂O crystals is explained by the relative humidity-temperature diagram of the Na₂SO₄-H₂O system. On cooling of well-dried Na₂SO₄·7H₂O the relative humidity (RH) moves along the boundary Na₂SO₄·7H₂O–anhydrous Na₂SO₄ and at *t* = -9.75 °C enters the stability zone of Na₂SO₄·7H₂O. In the presence of moisture, respectively ice, on lowering the temperature, the relative humidity of the system is determined by that of ice and Na₂SO₄·7H₂O remains in the metastable zone down to the triple point ice–Na₂SO₄·10H₂O–Na₂SO₄·7H₂O at *t* = -92.5 °C. In this case, the Na₂SO₄·7H₂O crystals should decompose in the temperature range from -8 °C to -14 °C.

Баларев Х, Рабаджиева Д, Тепавичарова С, Камбуров С, Механизъм на разлагане на Na₂SO₄·7H₂O и Na₂SeO₄·7.5H₂O в присъствие на влага, *J SOLID STATE CHEM*, 279 (2019) 120934.

Спонтанното разлагане на Na₂SO₄·7H₂O и Na₂SeO₄·7.5H₂O е изследвано чрез термичен анализ и диференциална сканираща калориметрия. Установено е, че то настъпва при

охлаждане, само в присъствието на влага, в температурния интервал от -8°C до -14°C . Решаващата роля на присъствието на влага в кристалите $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ е обяснена с диаграмата на относителната влажност-температура на системата $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$. При охлаждане на добре изсушен $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ относителната влажност (RH) се движи по границата $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ -безводен Na_2SO_4 и при $t = -9.75^{\circ}\text{C}$ навлиза в стабилната зона на $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. В присъствието на влага, съответно лед, при понижаване на температурата, относителната влажност на системата, която се определя от тази на леда и $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, остава в метастабилната зона чак до тройната точка лед - $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ при $t = -92,5^{\circ}\text{C}$. В този случай кристалите $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ трябва да се разложат в температурния диапазон от -8°C до -14°C .

Kovacheva A, Vladov I, Gabrashanska M, Rabadjieva D, Tepavitcharova S, Nanev V, Dassenakis M, Karavoltos S, Dynamics of trace metals in the system water – soil – plant – wild rats – tapeworms (*Hymenolepis diminuta*) in Maglzh area, Bulgaria, *J TRACE ELEM MED BIOL*, 58 (2020) 126440. Q1 (2020, Scimago), IF (Web of Science) 3.245 (2019)

Abstract: Background: The impact of chemical elements on the biosphere is a function of their concentration and chemical form. Elucidation and prognosing of the latter in water basins and soil extracts is of particular significance for the assessment of their bioaccumulation in plants and animals. Objectives: Trace metals dynamics in the system water – soil–plant–wild rats – *Hymenolepis diminuta* in two agroindustrial zones (East and West) around Maglzh city, Bulgaria were investigated through experimental studies and thermodynamic modelling of the chemical species. Methods: Samples from surface waters of rivers, their nearby uncultivated soils, meadow uncultivated vegetation (*Ranunculus acris* and Gramineae) and field rats were collected. In situ measurements and laboratory analyses were performed for the determination of the physico-chemical characteristics and total concentrations of Al, Fe, Mn, Ni, Cu, Zn and Pb. The distribution of their dissolved chemical species in water samples and in the aqueous soil extracts was calculated using a thermodynamic approach. The relationship chemical species - bioaccumulation was discussed. Results: Waters and soils in the East zone of Maglzh area were found to be more polluted compared to those in the West one, regarding Ni, Mn, Zn, Pb and Cu, while Mn and Cu displayed the highest mobility in West zone soils. Trace metals contents in *Ranunculus acris* exceed that in Gramineae, since the highest accumulation factors were calculated for Cu and Zn. The highest accumulation in rats was found for Zn followed by Cu, being higher in the West zone. Thermodynamic modelling shows that Mn^{2+} free ions are dominant in both waters and aqueous soil extracts. Ni^{2+} and Zn^{2+} ions followed by metal-organic complexes are dominant in waters of East zone while metal-organic complexes followed by free ions are dominant in waters of West zone and both soil extracts. Metal-organic complexes are dominant for Fe, Cu and Pb in all samples studied, while mainly hydroxy forms ($\text{Al}(\text{OH})_4^-$) followed by metal-organic complexes are typically for Al depending on pH. Conclusions: Experimentally established bioaccumulation of trace metals in the studied vegetation and rats is a consequence of the total concentration of trace metals in waters and soils, their mobility and chemical species. The dominance of organic complexes of trace metals is a prerequisite for their bioaccumulation in plants. Rats are in direct contact with the soil solution and therefore, of importance is the content

of free ions of Mn^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , which are easily absorbed through the skin. The host-helminth system (wild rat/*H. diminuta*) could be used as a bioindicator for trace metals pollution.

Ковачева А, Владов И, Габрашанска М, Рабаджиева Д, Тепавичарова С, Нанев В, Дасенакис М, Караволцос С, Динамика на преходни метали в системата вода - почва - растение - диви плъхове - тении (*Hymenolepis diminuta*) в района на Мъглиж, България, , *J TRACE ELEM MED BIOL*, 58 (2020) 126440.

Обосновка: Въздействието на химичните елементи върху биосферата е функция от тяхната концентрация и химична форма. Изясняването и прогнозирането на последната във водните басейни и почвени екстракти е от особено значение за оценката на тяхното биоакмулиране в растения и животни. *Предмет на изследване:* Динамиката на преходните метали в системата вода - почва - растение - диви плъхове - *Hymenolepis diminuta* в две агропромишлени зони (Изток и Запад) около град Мъглиж, България е изследвано чрез експериментални изследвания и термодинамично моделиране на химичните форми на елементите. *Методи:* Събрани са проби от повърхностни речни води, прилежащите им необработени пощи, ливадна некултивирана растителност (*Ranunculus acris* и *Gramineae*) и полски плъхове. Бяха проведени измервания *in situ* и лабораторни анализи за определяне на физико-химичните характеристики и общите концентрации на Al, Fe, Mn, Ni, Cu, Zn и Pb. Разпределението на техните разтворени химически форми във водни проби и във водни почвени екстракти са изчислени с помощта на термодинамичен подход. Обсъдена е връзката химически форми - биоакмулиране. *Резултати:* Установено е, по-високо замърсяване на водите и почвите в източната зона на района на Мъглиж в сравнение с тези в западната, по отношение на Ni, Mn, Zn, Pb и Cu, докато Mn и Cu показват по-висока мобилност в почвите от западната зона. Съдържанието на преходни метали в *Ranunculus acris* надвишава това в *Gramineae*, тъй като са изчислени най-високите коефициенти на натрупване за Cu и Zn. Най-голямото натрупване при плъхове е установено за Zn, последвано от Cu, което е по-високо в западната зона. Термодинамичното моделиране показва, че свободни йони на Mn^{2+} са доминиращи във всички води и водно-почвени екстракти. Ni^{2+} и Zn^{2+} йони, последвани от метало-органични комплекси, са доминиращи във водите на източната зона, докато метало-органични комплекси, последвани от свободни йони, доминират във водите на западната зона и двата почвени екстракта. Метало-органичните комплекси са доминиращи за Fe, Cu и Pb във всички анализирани проби, докато главно хидрокси формите ($Al(OH)_4^-$), последвани от метало-органични комплекси, са типични за Al в зависимост от pH. *Изводи:* Експериментално установеното биоакмулиране на преходни метали при изследване на растителността и плъховете е следствие от съответната концентрация на преходните метали във води и почви, тяхната подвижност и химичните им форми. Доминирането на органични комплекси на металите е предпоставка за тяхното биоакмулиране в растенията. Плъховете са в пряк контакт с почвените разтвори и за това, за биоакмулирането им е важно присъствието на свободни йони на Mn^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , които лесно могат да се абсорбират през кожата.

Системата гостоприемник – тения (див плъх/*H. diminuta*) може да се използва като биоиндикатор за замърсяване със преходни метали.

Camilleri J, Arias Moliz T, Bettencourt A, Costa J, Martins F, Rabadjieva D, Rodriguez D, Visai L, Combes C, Farrugia C, Koidis P, Neves C, Standardization of antimicrobial testing of dental devices, DENT MATER, 36 (3) (2020) e59-e73. Q1 (2020, Scimago), IF (Web of Science) 4.495 (2019)

Abstract: *Objective.* Dental device is a very broad term that can be used to include any foreign material or product that is introduced in the host oral cavity to replace missing tissues. These devices are subjected to different environments which include dental hard tissues, tissue fluids, blood and saliva. All dental devices are continuously challenged microbiologically and a number of failures in clinical management are related to microbial colonization. Thus, the assessment of the antimicrobial properties of dental devices are extremely important. In this paper, a classification of dental devices is being proposed. This classification distinguishes the devices based on whether they are implantable or not, and also sub-classified based on their specific application and the substrate receiving the device. *Methods and Results.* A literature search was conducted to identify how dental devices have been tested with relation to the microbial strains used and whether the testing has been performed in isolation or reported with other relevant tests such as material characterization and biological activity.

Камилиери Й, Ариас Молиз Т, Бетенкърт А, Коста Й, Мартинс Ф, Рабаджиева Д, Родригез Д, Визаи Л, Комбес К, Фаругиа К, Коидис П, Нежес К, Стандартизация на антимикробното изпитване на стоматологични устройства, DENT MATER, 36 (3) (2020) e59-e73.

Предмет на изследване: Стоматологичните приспособления са много широко понятие, което може да включва всякакъв чужд материал или устройство, които се въвеждат в устната кухина на гостоприемника, за да замести липсващи тъкани. Тези материали или устройства са подложени на различни среди, които включват твърди зъбни тъкани, тъканни течности, кръв и слюнка. Всички стоматологични устройства и материали са подложени постоянно на микробиологични предизвикателства и редица неуспехи в клиничната практика са свързани с развитие на микробни замърсявания. В тази връзка оценката на антимикробните свойства на стоматологичните приспособления е изключително важна. Тази статия предлага класификация на стоматологичните устройства и материали. Тази класификация разграничава устройствата и материалите според това дали са имплантируеми или не, а също и подкласифицирани въз основа на специфичното им приложение и подложката, която приема устройството или материала. *Методи и резултати.* Наличната литература е обобщена, за да се определят методите на тестване на зъбните устройства или материали по отношение на използваните микробни щамове и дали тестването е извършено изолирано или докладвано с други съответни тестове, като характеристики на материала и биологична активност.

Rabadjieva D, Kovacheva A, Tepavitcharova S, Gergulova R, Ilieva R, Vladov I, Karavoltsov S, Modelling of chemical species of Al, Mn, Zn, and Pb in river body waters of industrial areas of

West Rhodope Mountain Bulgaria, ENVIRON MONIT ASSESS 193 (2021) 430. Q2 (2018, Scimago), IF (Web of Science):1.959 (2018)

Abstract: The assessment of the ecological status of natural surface water, in terms of dominant trace metals, within an area subject to various sources of pollution including a non-ferrous metal ore mining, such as the West Rhodope Mountain, Bulgaria, is significant. The present study estimates the ecological status of river body waters at industrial areas of the West Rhodope Mountain, Bulgaria, simultaneously evaluating the possibility of state forecasting, together with assessing the potential risks, through the study of scenarios focusing on (i) possible variations of physicochemical parameters such as pH, concentration levels of trace metals, sulphates, and dissolved organic carbon (DOC) of surface water and (ii) consideration of potential spontaneous precipitation reactions in the studied waters. The ecological status of river body waters was assessed through a combination of experimental field, laboratory, and computational techniques. Al, Mn, Zn, and Pb were found to be the dominant pollutants with a variety of chemical species and distribution. The most significant difference characterizing the chemical species distribution in light of total spontaneous crystallization in the systems was found for Pb, followed by Zn and Mn, with the differences being more significant at lower trace metal levels. The calculated species were discussed on the basis of HSAB (hard and soft acids and bases) principle.

Рабаджиева Д, Ковачева А, Тепавичарова С, Гергулова Р, Илиева Р, Владов І, Караволцос С, Моделиране на химични форми на Al, Mn, Zn и Pb във речни води от индустриалните зони на Западна Родопска планина, България, ENVIRON MONIT ASSESS 193 (2021) 430

Оценката на екологичното състояние на природни повърхностни води, по отношение на доминиращи преходни метали, в зона, подложена на различни източници на замърсяване, включително рудодобив от цветни метали, като например Западна Родопска планина, България, е сериозна. Настоящото работно изследване екологичното състояние на речните водни басейни в индустриалните зони на Западните Родопи, България, като едновременно оценява възможността за прогнозиране и оценява потенциалните рискове, чрез изучаване на сценарии, фокусирани върху (i) възможните вариации на физико-химични параметри като pH, концентрационни нива на преходни метали, сулфати и разтворен органичен въглерод (DOC) на повърхностните води и (ii) разглеждане на потенциални реакции на спонтанно утаяване в изследваните води. Екологичното състояние на речните води е оценено чрез комбинация от експериментални полеви, лабораторни и изчислителни техники. Установено е, че Al, Mn, Zn и Pb са доминиращите замърсители с разнообразни химични форми и разпределението им. Най-значимата разлика, характеризираща разпределението на химичните форми в светлината на пълната спонтанна кристализация в системите, е открита за Pb, последвана от Zn и Mn, като разликите са по-значими при по-ниски нива на преходни метали. Изчислените форми са дискутирани на базата на принципа на „твърди и меки“ киселини и основи (HSAB).