

UNIVERSITATEA „POLITEHNICA” din BUCUREȘTI  
FACULTATEA de ȘTIINȚA ȘI INGINERIA MATERIALELOR



# TEZĂ DE DOCTORAT

## REZUMAT

**MATERIALE OXIDICE CU PROPRIETĂȚI CATALITICE AVANSATE  
OBTINUTE PRIN VALORIFICAREA UNOR DEȘEURI INDUSTRIALE**

**OXIDIC MATERIALS WITH ADVANCED CATALYTIC PROPERTIES  
OBTAINED FROM INDUSTRIAL WASTES**

**Conducători de doctorat**

Prof. univ. dr. ing. Predescu Cristian  
Prof. univ. dr. chim. Matei Ecaterina

**Doctorand,**

ing. Burlacu Iasmina- Florina

Ingineria Materialelor  
BUCUREȘTI  
2020

## CUPRINS

INTRODUCERE.....	4
CAPITOLUL 1.....	7
Stadiul actual privind utilizarea materialelor oxidice în procesele fotocatalitice specifice decontaminării apelor .....	7
1.1. Scopul temei de cercetare.....	7
1.2. Motivația temei de cercetare .....	7
1.3. Tehnici și metode de obținere a suprafețelor funcționale fotocatalitice pe suporturi fixe ..	8
1.4. Procese de Oxidare Avansată. Mecanismul fotocatalizei heterogene a oxidului de zinc ...	9
1.4.1. Contaminarea resurselor de apă cu poluanți emergenți .....	9
1.4.2. Fotocataliza heterogenă a oxidului de zinc .....	10
CAPITOLUL 2.....	11
Obiective generale și metodologia .....	11
cercetărilor experimentale pentru realizarea obiectivelor .....	11
2.1. Obiective generale și specifice .....	11
2.2. Program de cercetare experimentală.....	11
2.3. Metodologia cercetărilor experimentale .....	12
2.4. Aparatură utilizată și tehnici de analiză utilizate pentru realizarea obiectivelor .....	14
2.4.1. Analiza structurală prin difracție de raze X (XRD) .....	14
2.4.2. Analiza prin microscopie electronică de baleiaj (SEM) și spectroscopie de raze X prin dispersie de energie (EDX) .....	14
2.4.3. Profilometrie optică.....	14
2.4.4. Analiza microdurității .....	14
2.4.5. Cromatografia de lichide de înaltă performanță (HPLC).....	15
CAPITOLUL 3.....	16
Obținerea unui material oxidic fotocatalitic din deșeuri .....	16
3.1. De la valorificarea unor deșeuri la un subprodus funcțional .....	16
3.2. Obținerea materialului suport în vederea acoperirii cu ZnO. Etapa 1 .....	17
3.2.1. Pregătirea probelor și elaborarea pulberii pentru obținerea materialului suport .....	17
3.2.2. Presarea la rece și tratamentul termic .....	17
3.3. Funcționalizarea fotocatalitică prin depunerea filmului oxidic de zinc pe suprafața materialului spongios suport. Etapa 2.....	18
CAPITOLUL 4.....	22
Caracterizarea morfologică, compozițională și structurală .....	22
a materialului oxidic spongios funcționalizat fotocatalitic .....	22
4.1. Analiza structurală prin difractometrie de raze X (XRD).....	22
4.1.1. Analiza structurală a pudrei de material oxidic spongios obținut- SpongeMat/ZnO	22
4.2. Caracterizarea morfologică prin microscopie electronică de baleiaj (SEM) .....	23
4.2.1. Analize SEM a materialului oxidic sintetizat -SpongeMat/ZnO .....	23

4.3. Analize compoziționale spectre SEM- EDX .....	24
4.3.2. Pulbere de sticlă lampă fluorescentă .....	25
4.4. Profilometrie optică .....	26
4.4.1. Măsurători 2D și 3D de profilometrie optică .....	26
4.5. Caracterizarea rugozității suprafețelor .....	28
4.5.1. Influența straturilor de oxid de zinc depuse pe suprafața materialului suport.....	29
4.6. Evaluarea durtății materialului oxidic- SpongeMat/ZnO .....	31
4.6.1. Teste micro- indentație Vickers.....	31
Capitolul 5. ....	32
Teste de degradare fotocatalitică a unui compus organic din clasa farmaceuticelor utilizând materialul oxidic spongios obținut .....	32
5.1. Materiale .....	32
5.1.1. Acidul Clofibrin (4- Chloro-p-nitro- 2 methylpropionic acid) .....	32
5.1.2. Fotocatalizator utilizat- materialul oxidic SpongeMat/ZnO sintetizat .....	33
5.2. Instalația experimentală utilizată în testarea capacităților de degradare fotocatalitică a materialului sintetizat- SpongeMat/ZnO .....	33
5.2.1. Instalația de laborator pentru degradare fotocatalitică și modul de lucru .....	33
5.3. Studiul cinetic de degradare fotocatalitică.....	34
5.3.1. Protocol experiență de lucru .....	34
5.3.2. Influența variației concentrației de poluant la concentrație constantă de catalizator ZnO imobilizată pe MS (SpongeMat/ZnO/0,1%) .....	35
5.3.3. Influența variației concentrației de catalizator ZnO imobilizat pe MS .....	37
5.3.4. Influența barbotării cu aer comprimat asupra eficienței procesului de degradare fotocatalitică .....	40
5.3.5. Influența variației intensității fluxului luminos în procesul de degradare fotocatalitică	41
5.3.6. Reutilizarea materialului oxidic SpongeMat/ZnO în degradarea poluanților .....	43
5.3.7. Capacitatea materialului oxidic SpongeMat/ZnO de degradare fotocatalitică a compusului organic studiat și în spectrul VIZIBIL .....	46
5.3.8. Evaluarea capacității materialului oxidic SpongeMat/ZnO de degradare fotocatalitică și a altor tipuri de compuși organici .....	46
5.3.9. Influența anionilor în procesul de degradare fotocatalitică, utilizând materialul oxidic sintetizat, SpongeMat/ZnO .....	47
CAPITOLUL 6.....	50
Concluzii generale, Contribuții originale și Direcții viitoare de cercetare.....	50
6.1. Concluzii generale .....	50
6.2. Contribuții originale.....	52
6.3. Direcții viitoare de cercetare.....	52
BIBLIOGRAFIE .....	54
VALIDAREA REZULTATELOR CERCETĂRII.....	56

## INTRODUCERE

Teza de doctorat cu titlul „*Materiale oxidice cu proprietăți catalitice avansate obținute prin valorificarea unor deșeuri*” are ca scop dezvoltarea de noi materiale prin valorificarea unor deșeuri și funcționalizarea acestora pentru aplicații în protecția mediului. Aceste noi materiale sunt importante în contextul economiei circulare și al dezvoltării durabile prin reintegrarea în circuitul economic a unor deșeuri obținând un nou produs funcțional ce are aplicații la tratarea apelor uzate, contribuind astfel la conservarea uneia dintre cele mai importante resurse- apa dar și la gestionarea eficientă a deșeurilor.

Activitatea de cercetare științifică ce face obiectul acestei teze a fost direcționată spre obținerea și caracterizarea unui nou tip de material și anume un material suport obținut din deșeuri și funcționalizarea fotocatalitică a acestuia prin impregnarea cu diferite concentrații de ZnO. Materialele obținute au fost testate pentru aplicații în domeniul protecției mediului. Acestea au fost utilizate cu succes pentru degradarea prin fotocataliză heterogenă din soluții apoase contaminate cu compuși organici persistenti.

Lucrarea de doctorat intitulată „*Materiale oxidice cu proprietăți catalitice avansate obținute prin valorificarea unor deșeuri*” este structurată în 3 părți: o parte teoretică, o parte de cercetare experimentală și o parte în care sunt prezentate concluziile generale, direcțiile ulterioare de cercetare și contribuțiile științifice ale autorului în domeniul temei de cercetare, totalizând un număr de **6 capitole, 60 figuri și 16 tabele**. La sfârșitul fiecărui capitol sunt prezentate concluziile parțiale, iar la finalul lucrării referințele bibliografice.

În **capitolul 1** cu titlul „*Stadiul actual privind utilizarea materialelor oxidice în procesele fotocatalitice specifice decontaminării apelor*” s-a realizat un studiu bibliografic ce vizează cercetările desfășurate în plan național și internațional în domeniul materialelor oxidice catalitice, accentul fiind pus pe tipurile de materiale utilizate ca și suporturi de imobilizare dar și pe prezentarea tehnicilor și metodelor de imobilizare a oxizilor pe suprafețele suport.

În cadrul **capitolului 2** intitulat „*Obiective generale și metodologia cercetărilor experimentale pentru realizarea obiectivelor*” a fost realizată o prezentare a obiectivelor propuse, a programului și metodologiei de cercetare experimentală și a aparatului utilizat în cadrul programului de cercetare doctorală.

În cadrul **capitolului 3** cu titlul „*Obținerea unui material oxidic fotocatalitic din deșeuri*” a fost prezentat aportul propriu în domeniul cercetat, ce a constat în obținerea unui nou material oxidic funcționalizat pentru aplicații în tratarea apei, prin valorificarea unor deșeuri de sticlă, alimentare și un îngrășământ agricol, cât și brevetarea procedurii prin depunerea unei cereri de brevet la OSIM, cu numărul de înregistrare A/00386/2019.

În cadrul **capitolelor 4 și 5** intitolate „*Caracterizarea morfologică, compozițională și structurală a materialului oxidic spongios funcționalizat fotocatalitic*” și respectiv „*Teste de degradare fotocatalitică a unui compus organic din clasa farmaceuticelor utilizând materialul oxidic spongios obținut*”, au fost realizate caracterizarea morfologică, compozițională și structurală a materialului oxidic sintetizat și respectiv efectuate teste de eficiență în ceea ce privește degradarea fotocatalitică în soluții apoase a unor compuși organici din diferite grupe, cu precădere pe un compus din clasa farmaceuticelor, totodată a fost testată și capacitatea de reutilizare a materialului sintetizat dar și eficiența acestuia în spectrul VIZIBIL.

**Obiectivul principal** al acestei lucrări îl reprezintă obținerea unui nou material suport bazat pe valorificarea deșeurilor și funcționalizarea cu oxizi catalitici, care să permită ulterior folosirea materialului pe post de catalizator, în vederea degradării fotocatalitice a compușilor organici refractari din apele uzate. Prin urmare, obiectivul principal al tezei mele este acela de a obține noi catalizatori reutilizabili pe bază de zinc, pe suporturi poroase, folosind metode simple de preparare optimizate – depunerea filmului oxidic pe suprafața materialului suport prin scufundare, agitare orbitală și ulterior fixarea filmului oxidic pe substrat printr-un proces de autoclavizare și uscare.

Tema de cercetare propusă în această lucrare de doctorat are ca **obiective specifice** :

- Studiul bibliografic privind materialele oxidice imobilizate cât și tehnicile de imobilizare a semiconductorilor oxidici pe suporturi fixe;
- Obținerea unui nou material suport pentru aplicații de mediu prin valorificarea deșeurilor;
- Imobilizarea ZnO pe suprafața poroasă a materialului suport obținut;
- Caracterizarea compozițională, morfologică și structurală a materialului spongios oxidic - SpongeMat/ZnO sintetizat.
- Testarea aplicabilității materialului oxidic în degradarea compușilor organici prezenți în apele uzate prin procese de oxidare avansată- fotocataliză heterogenă;

Cele mai recente studii în domeniul fotocatalizei se îndreaptă în direcția preparării de catalizatori imobilizați pe suporturi fixe funcționalizate, în vederea obținerii de activități fotocatalitice și selectivități ridicate și astfel evitarea amestecurilor de reacție ce necesită separarea produșilor de reacție secundari. De asemenea, un aspect foarte important îl reprezintă scăderea numărului de etape necesare preparării materialelor catalitice și utilizarea de precursori economici bazați pe oxizi, care să nu aibă un efect negativ asupra mediului înconjurător. La modul general, atunci când se discută despre proprietățile catalitice ale ZnO, se iau în considerare interacțiunile pe care acesta le formează cu suportul utilizat, raportul dintre suprafața activă și suprafața totală a suportului.

Cercetările în domeniul fotocatalizei au scos în evidență faptul că, pentru obținerea de catalizatori imobilizați pe suporturi fixe, cu o activitate fotocatalitică ridicată, un factor important ce trebuie avut în vedere este constituit de alegerea unui suport eficient care să permită ancorarea particulelor oxidice pe suprafața materialului gazdă. În vederea depunerii ZnO, există o serie de tehnici dintre care cea mai des utilizată în practica industrială este constituită de impregnare/spray-ere. Această metodă presupune punerea în contact a suportului cu soluția de precursori, urmată de uscare, calcinare și activarea catalizatorului. În funcție de volumul soluției de precursori utilizat, acest procedeu este regăsit sub diverse denumiri și anume: impregnarea umedă, atunci când volumul soluției de precursori este mai mare decât volumul porilor suportului sau impregnare cu umectare incipientă, atunci când volumul soluției de precursori este egal cu volumul porilor.

Datorită importanței proceselor catalitice din industria chimică și a necesității continue ca acestea să fie îmbunătățite, în scopul de a reduce poluarea de mediu, dar și de a reduce costurile, se fac multe eforturi pentru a dezvolta noi căi de sinteză care să permită îmbunătățirea proprietăților fizico- chimice ale catalizatorilor și care să maximizeze activitățile lor. Una din preocupările actuale din domeniul fotocatalizei este aceea de a dezvolta catalizatori imobilizați pe suporturi fixe, astfel că în acest fel se poate evita problema recuperării particulelor de catalizatori clasici.

În cadrul **Capitolului 6** cu titlul „*Concluzii generale, Contribuții originale și Direcții viitoare de cercetare*” sunt prezentate concluziile generale asupra rezultatelor experimentale prezentate în cadrul tezei în domeniul obținerii unui material oxidic cu proprietăți catalitice din deșeuri cât și randamentul de degradare a unor compuși emergenți din mediul apos.

Tot în cadrul capitolului 6 sunt prezentate *Contribuțiile originale și Direcțiile viitoare de cercetare*, unde sunt prezentate contribuțiile autorului în domeniul temei de cercetare, realizările științifice care reflectă elementele de originalitate aduse în domeniul tezei de

doctorat demers finalizat prin depunerea unei cereri de brevet la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci, diseminarea rezultatelor prin publicarea de articole științifice și prin participarea la manifestări științifice naționale și internaționale. Teza de doctorat se încheie cu prezentarea *Bibliografiei* și a *Realizărilor științifice din domeniul temei de cercetare*.

**Cuvinte cheie:** materiale oxidice, fotocatalizatori imobilizați pe substrat, valorificare deșeuri, ZnO, fotocataliza heterogenă, UV, lumină VIZIBILĂ, Procese de Oxidare Avansată (POA), epurare ape uzate, compuși organici

# **CAPITOLUL 1. Stadiul actual privind utilizarea materialelor oxidice în procesele fotocatalitice specifice decontaminării apelor**

## **1.1. Scopul temei de cercetare**

Scopul temei de cercetare constă în obținerea unor materiale oxidice prin valorificarea deșeurilor, în vederea utilizării acestora în îndepărtarea compușilor emergenți din apele uzate, în special a compușilor farmaceutici prin Procese de Oxidare Avansată (POA) de fotocataliză heterogenă. În cadrul acestui capitol se va face o scurtă prezentare a stării de conservare a resurselor de apă din România și a nivelului de contaminare a acestora cu poluanți din clasa produselor farmaceutice, de unde rezidă necesitatea găsirii unor noi materiale oxidice imobilizate pe suport fix care să contribuie la procesele de oxidare avansată de tratare a apelor uzate.

## **1.2. Motivația temei de cercetare**

Nevoia de dezvoltare continuă de noi materiale suport pentru imobilizarea unor semiconductori fotocatalitici utilizați în degradarea poluanților organici din apele uzate, a câștigat în ultimul deceniu un loc important, datorită multiplelor avantaje pe care acestea le au, în comparație cu pulberile catalitice în suspensie.

Pornind de la aceste premise, în cadrul acestui capitol, au fost prezentate tipurile de materiale suport, tehnicile și metodele utilizate la nivel național/internațional în imobilizarea oxizilor fotocatalitici pe suprafața unor materiale suport cât și utilizarea Proceselor de Oxidare Avansată prin fotocataliză heterogenă cu semiconductorul oxidic de zinc în tratarea apei.

La nivel național și internațional, studiile anterioare prezintă ca și materiale utilizate ca și suport pentru imobilizarea oxizilor fotocatalitici diverse tipuri de substraturi, inclusiv deseuri industriale care printr-o minimă prelucrare pot fi reutilizate în diverse aplicații. În cadrul prezentei teze, o atenție deosebită a fost acordată materialelor suport obținute din deșeuri industriale și avicole datorită convergenței către principiile unei economii circulare dar și din considerente de mediu în ceea ce privește dezvoltarea durabilă. În special, a fost acordată o atenție deosebită deșeurilor ce prezintă un conținut ridicat de oxizi, datorită posibilităților multiple de valorificare a acestora în subproduse utile.

Problemele de mediu tot mai grave cauzate de depozitarea necorespunzătoare a deșeurilor industriale a condus la necesitatea dezvoltării unor procese fie de reciclare, fie de valorificare care să transforme aceste deșeuri în materiale cu potențial de utilizare în diferite domenii de activitate.

În ultimii ani, interesul pentru valorificarea/reciclarea deșeurilor, a crescut pe plan mondial, situându-se în prezent în jurul valorii de 60%. În ultima vreme, utilizarea deșeurilor ca și materie primă în obținerea unor noi produse, a devenit tot mai studiată datorită compoziției ridicate în elemente pretabile spre reutilizare.

Deșeuri cu compoziții oxidice ce ar putea fi utilizate ca materie primă în obținerea materialelor suport, conform literaturii de specialitate, sunt prezentate în tabelul 1.1.:

**Tabelul 1.1.** Deșeuri generale industriale ce prezintă un conținut ridicat în oxizi pretabile spre valorificare

DEȘEURI GENERALE INDUSTRIALE ȘI MATERIALE RECICLABILE, %							
Materiale	SiO <sub>2</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Construcții și demolări	72	9.84	1.28	0.26	0.22	2.09	1.88
Deșeu beton	71	12.76	2.43	0.39	1.04	0.33	2.84
Deșeu sticlă	76.42	9.70	0.20	3.30	13.7	-	0.4
Deșeuri de cărămidă	50.95	9.92	6.68	5.62	0.55	3.37	16.92

O altă categorie de deșeuri ce poate constitui o sursă valoroasă de material reutilizabil se referă la deșeurile provenite din industria alimentară. Deșeurile avicole reprezintă unele dintre cele mai emergente probleme din industria alimentară datorită costurilor ridicate de eliminare a acestora. Cojile de ouă reprezintă deșeuri generate nu numai în urma activităților agroindustriale (din ferme avicole), mari cantități fiind rezultate și din industria alimentară, în urma fabricării diferitelor produse cu conținut de ouă. Conform reglementărilor UE deșeurile de coji de ouă sunt considerate ca fiind deșeuri periculoase, cu toate acestea, anual sunt aruncate sute de mii de tone în toată lumea iar zilnic sunt estimate producerea unor cantități de peste 250 000 tone coji de ouă. Potențialul acestor deșeuri de a fi valorificate este ridicat, întrucât ele au un conținut ridicat de calciu, legat sub formă de carbonat de calciu (peste 95% CaCO<sub>3</sub>), astfel că aceste deșeuri de coji de ouă ar putea constitui o sursă valoroasă de material reutilizabil, care poate fi utilizat în diferite domenii de activitate inclusiv în calitate de mediu de ancorare pentru semiconductorii fotocatalitici [19, 20].

### 1.3. Tehnici și metode de obținere a suprafețelor funcționale fotocatalitice pe suporturi fixe

Metoda aleasă pentru imobilizarea fotocatalizatorului pe materialul suport, joacă un rol semnificativ în determinarea activității fotocatalitice a fotocatalizatorului și a randamentului acestuia. Prin urmare, în alegerea adecvată a materialului suport este necesar să se țină cont de tipul catalizatorului utilizat și molecula poluantă care trebuie degradată. Tehnica urmată de depunere trebuie să fie făcută astfel încât să nu reducă activitatea fotocatalitică a fotocatalizatorului.

Multe din aceste tipuri de metode au fost prezentate în literatura de specialitate, unele dintre aceste metode includ:

- metoda sol- gel, care constă în acoperire prin scufundare (*dip coating*) [44, 45];
- depunerea de vapori chimici (CVD) care include tehnici cum ar fi depunerea de vapori chimici la presiunea atmosferică (APCVD);
- depunerea de vapori chimici sporită în plasmă (PECVD), depunerea de vapori chimici metalorganici (MOCVD);
- depunerea hibrid de vapori fizico-chimică (HPCVD);
- metoda tratamentului termic, depunerea electroforetică [46, 47];
- metode sol- spray [48].



Cu toate acestea, majoritatea acestor tehnici nu sunt utilizate pe scară largă, deoarece necesită o temperatură ridicată de calcinare care poate provoca descompunerea substratului complex conducând la proceduri și instrumente costisitoare. Metodele sol- gel și sputtering sunt metode populare din punctul de vedere al cercetătorilor. Acestea sunt principalele tehnici de depunere la temperatură scăzută pentru imobilizare particule nano- fotocatalizatoare pe diverse suporturi inerte. A fost observat în multe cazuri că activitatea fotocatalitică prin utilizarea  $\text{TiO}_2$  imobilizat obținut prin metoda sol- gel este în general restricționată datorită formării fazei  $\text{TiO}_2$  amorphe după sinteza sol- gel. Acest lucru poate fi explicat prin faptul că separarea încărcăturii foto-induse are loc efectiv numai în faza cristalină (anatas). Dacă această fază cristalină este recuperată din pelicule amorphe de  $\text{TiO}_2$  sintetizate prin metoda sol- gel, tratament termic la temperaturi relativ ridicat sunt necesare după procesul de acoperire. Acest lucru ilustrează cum, anumite tehnici de imobilizare versatile sunt de asemenea împiedicate prin tratamentul termic final, care necesită sprijinul pentru o stabilizare termică ridicată.

Materialele catalitice imobilizate există în diferite forme, iar prepararea lor se poate face folosind o multitudine de protocoale experimentale, urmărind diferite scheme de sinteză.

## **1.4. Procese de Oxidare Avansată. Mecanismul fotocatalizei heterogene a oxidului de zinc**

### **1.4.1. Contaminarea resurselor de apă cu poluanți emergenți**

O populație în creștere rapidă și o industrializare în continuă îmbunătățire a făcut ca în ultimii ani problema apelor uzate să fie una vitală și prin urmare, a condus la necesitatea dezvoltării cercetărilor asupra Procese de Oxidare Avansată (POA). Există numeroase cercetări în dezvoltarea tehnicilor durabile de tratare a apei capabile să îmbunătățească calitatea apei. Indisponibilitatea apei potabile este o problemă crucială în special în regiunile în care sistemele convenționale de tratare a apei potabile nu reușesc degradarea poluanților emergenți, ionii metalici toxici și deșeurile industriale prezente în mediul acvatic. Cercetarea - dezvoltarea în acest domeniu au dat naștere unei noi clase de procese numite POA, în special de fotocataliză heterogenă, care transformă energia fonică în energie chimică. Progresele tehnologiei în acest domeniu, au îmbunătățit capacitatea de dezvoltare și adaptare în mod specific ale proprietăților materialelor fotocatalitice utilizate în această zonă.

O apă curată și potabilă, fără materiale toxice, substanțe cancerigene și bacterii dăunătoare, este necesară pentru sănătatea umană. Potrivit Raportului Mondial de Dezvoltare a Apei al Organizației Națiunilor Unite din 2018, cererea de apă curată va crește cu aproape o treime până în 2050 [65]. Apa curată este o cerință primară elementară într- o varietate de industrii cruciale, spre exemplu electronică, produse alimentare și farmaceutice. Prin urmare, pentru a satisface cererea de aprovizionare cu apă, se depun tot mai multe eforturi pentru dezvoltarea de noi metode și materiale de tratare a apelor uzate.

Astfel, în acest context, utilizarea unor tehnici care facilitează reutilizarea catalizatorului vin în întâmpinarea acestui neajuns, făcând procesul de fotocataliză să fie mai prietenos cu mediul. Mulți autori au raportat fezabilitatea utilizării catalizatorului imobilizat pe substrat pentru degradarea fotocatalitică a moleculelor organice poluante [90, 91, 92, 93, 94, 95].

Diverse tehnici au fost utilizate cu succes în demersurile efectuate pentru imobilizarea catalizatorilor pe diferite materiale suport precum substraturi de sticlă, zeoliți, suporturi metalice și Foto- electrozi etc., aceste tehnici au fost prezentate în *Capitolul 1*.

#### 1.4.2. Fotocataliza heterogenă a oxidului de zinc

Fotocataliza heterogenă a oxidului de zinc (ZnO) face parte din clasa *Proceselor de Oxidare Avansată* care utilizează energie luminoasă pentru a produce intermediari foarte reactivi cu un potențial de oxidare sau reducere ridicat, ce elimină compușii țintă [96]. Interesul ridicat pentru această metodă se datorează faptului că procesul poate fi realizat în condiții ambiante și poate conduce la mineralizarea totală a carbonului organic la CO<sub>2</sub> [97].

Recent, **oxidul de zinc (ZnO)** a fost folosit intens ca fotocatalizator pentru descompunerea poluanților emergenți prin procesele de fotocataliză heterogenă ca o alternativă posibilă la tehnologiile convenționale de tratare a apei, întrucât valoarea potențială a benzilor sale de valență și conducție permit oxidarea apei și adsorbița pe suprafața lor a mai multor substanțe organice și cu reducerea oxigenului.

Motivul pentru care am ales prezentarea semiconductorului oxidic de zinc este acela că în această lucrare se prezintă studii privind funcționalizarea fotocatalitică prin acoperire cu oxid de zinc a unui material suport obținut din deșeuri.

## **CAPITOLUL 2. Obiective generale și metodologia cercetărilor experimentale pentru realizarea obiectivelor**

### **2.1. Obiective generale și specifice**

**Obiectivul general** al acestei lucrări îl reprezintă obținerea de noi materiale suport prin valorificarea deșeurilor și funcționalizarea cu oxizi catalitici, care să permită ulterior folosirea materialului pe post de fotocatalizator, în vederea degradării compușilor organici refractari din apele uzate din clasa compușilor farmaceutici. Studiul de față s-a concentrat pe obținerea unor noi catalizatori reutilizabili pe bază de oxizi de zinc, pe suporturi poroase, folosind metode simple de preparare optimizate - depunerea filmului oxidic pe suprafața materialului suport prin agitare orbitală și ulterior aplicarea unui procedeu de autoclavizare și uscare pentru imobilizarea acestuia pe substrat.

**Obiectivele specifice** setate în cadrul prezentei teze au constat în:

- Realizarea unui studiu documentar privind stadiul actual al cercetărilor recente pe plan național și internațional în domeniul sistemelor fotocatalizatorilor imobilizați pe materiale suport utilizate la tratarea apelor uzate;
- Prezentarea tehnicilor de imobilizare a fotocatalizatorilor pe substraturi;
- Optimizarea parametrilor de lucru în procesul sintezei materialelor oxidice fotocatalitice;
- Obținerea unui material suport prin valorificarea unor deșeuri și depunerea unui film oxidic de zinc pe suprafața acestuia;
- Caracterizarea compozițională, morfologică și structurală a materialului oxidic SpongeMat/ZnO obținut (analize SEM, XRD, determinări profilometrice de rugozitate 2D și 3D, micro-indentare Vickers);
- Evaluarea capacității de degradare fotocatalitică a materialului spongios acoperit cu oxid de zinc, pentru diferite tipuri de compuși organici prezenți în apele uzate;
- Diseminarea rezultatelor obținute și direcții viitoare de cercetare.

### **2.2. Program de cercetare experimentală**

Programul de cercetare experimentală s-a derulat în cadrul laboratoarelor Institutului Național de Cercetare- Dezvoltare pentru Protecția Mediului- București (INCDPM-București), École Nationale Supérieure de Chimie de Rennes (ENSCR), Université de Rennes 1, Franța, Universitatea Politehnică din București, România și Université de Lille 1, Unité Matériaux et Transformation- Faculté Sciences et Technologies, Franța.

În cele ce urmează sunt prezentate separat contribuțiile științifice pe perioada desfășurării Programului de cercetare doctorală:

**Obținerea materialului spongios acoperit cu oxid de zinc cu proprietăți fotocatalitice** s-a efectuat în cadrul Laboratoarelor *Institutului Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Protecția Mediului- București* (INCDPM-București), în urma derulării Programului Nucleu PN 18 26 02 03 cu titlul: „*Contribuții privind îmbunătățirea calității apelor reziduale prin utilizarea unor tehnologii moderne în scopul eliminării unor compuși organici periculoși*”, Fazele 1, 2 și 3, în calitate de director de proiect, proiect finanțat de Ministerul Educației și Cercetării.

Cercetările privind **Caracterizarea morfologică și structurală a materialului spongios** au fost efectuate în cadrul *Université de Lille 1, Unité Matériaux et Transformation-Faculté Sciences et Technologies, Franța* sub îndrumarea Prof. dr. ing. Guy REUMONT, Prof. dr. ing. Ingrid PRORIOL-SERRE, Prof. ing. David BALLOY și în cadrul *Universității Politehnice din București, Facultatea de Știința și Ingineria Materialelor, România* sub îndrumarea Prof. univ. dr. ing. Cristian PREDESCU și a Prof. univ. dr. chim. Ecaterina MATEI. Finanțarea mobilității de formare de înalt nivel, de o lună în cadrul *Université de*

Lille 1, a fost posibilă cu sprijinul Ministerului Afacerilor Externe prin Institutul Francez Român.

**Evaluarea materialelor obținute din punct de vedere al activității fotocatalitice, în prezența luminii ultraviolete și a luminii din spectrul vizibil utilizând procedee de oxidare avansată de fotocataliză heterogenă,** s-a efectuat în cadrul *École Nationale Supérieure de Chimie de Rennes (ENSCR), Université de Rennes 1*, Franța, departamentul de Chimie și Inginerie a Procedeelor, prin intermediul Programului de doctorat în coîncadrare, sub îndrumarea dnei. Prof. dr. ing Lidia FAVIER. Finațarea celor 2 mobilități doctorale a câte 4 luni fiecare (2018 și 2019), efectuate în Franța a fost posibilă prin intermediul Programului Bursele Guvernului Francez (BGF)- ediția 2017 finanțat de Ambasada Franței în România.

### 2.3. Metodologia cercetărilor experimentale

În vederea realizării obiectivelor stabilite, a fost trasată o metodologie de cercetare experimentală care îmbină trei dintre ramurile fundamentale ale cercetării și anume: *cercetarea fundamentală, cercetare aplicativă și dezvoltarea experimentală* în vederea obținerii unui rezultat unic și inovator, ce constă într-un material oxidic cu proprietăți fotocatalitice după cum urmează :

✓ *cercetarea fundamentală* - realizarea unui *State of the art* în ceea ce privește tipurile de materiale utilizate drept suport pentru imobilizarea pe suprafața acestora a unor filme oxidice și care au aplicații în tratarea apelor uzate prin fotocataliza heterogenă, cât și prezentarea tehnicilor și metodelor de obținere a acestora;

✓ *cercetare aplicativă* - în urma sintezei bibliografice, a urmat generarea și testarea unor ipoteze cu scopul de a transpune în practică obținerea unui nou material oxidic imobilizat prin valorificarea unor deșeuri;

✓ *dezvoltare experimentală* – etapă în care am obținut o serie de materiale oxidice din deșeuri și le-am testat funcționalitatea în aplicații de tratare a apelor uzate încărcate cu poluanți organici.

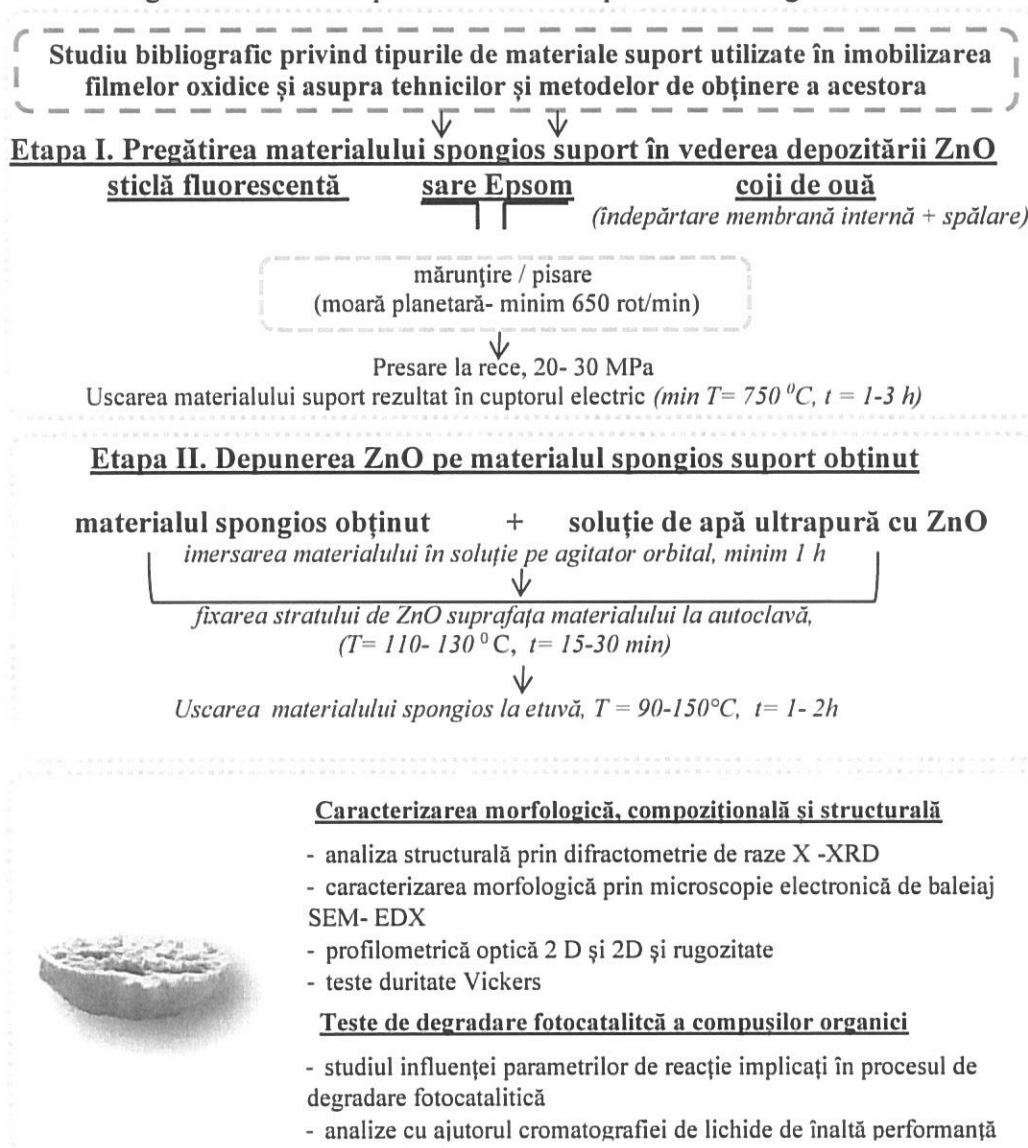
În cadrul *cercetărilor aplicative și experimentale* au fost elaborate o serie de materiale suport (MS) prin valorificarea unor deșeuri de sticlă provenite de la lămpi fluorescente, coji de ouă și îngrășământ agricol- sare Epsom și ulterior funcționalizarea fotocatalitică cu un film oxidic de zinc în vederea degradării fotocatalitice a unor compuși organici din apele uzate.

Pentru elaborarea acestora au fost utilizate deșeuri de sticlă, coji de ouă și sare Epsom cu compoziția prezentată în tabelul 2.1. :

**Tabelul 2. 1. Compoziția materialului spongios suport (MS)**

Deșeu de sticlă		Deșeu de coji de ouă CaCO <sub>3</sub>		sare Epsom MgSO <sub>4</sub>	
(%)	g	(%)	g	(%)	g
86-94	6.51	5-10	0.49	1-4	-
	6.44		0.49		0.07
	6.16		0.49		0.35
	6.93		0.07		-
	6.86		0.07		0.07
	6.58		0.07		0.35
	6.79		0.21		-
	6.72		0.21		0.07
	6.44		0.21		0.35

Schema metodologiei cercetărilor experimentale este reprezentată în figura 2.1.:



**Figura 2. 1** – Metodologie de cercetare experimentală privind materialul spongios acoperit cu oxid de zinc, cu activitate fotocatalitică în domeniul UV și VIZIBIL– SpongeMat/ZnO

Pentru funcționalizarea fotocatalitică, au fost immobilizate pe suprafața MS obținut având compoziția unică  $\text{CaCO}_3 = 0.21 \text{ g}$ ,  $\text{MgSO}_4 = 0.07 \text{ g}$ , sticla = 6.72 g următoarele cantități de ZnO prezentate în tabelul 2.2. rezultând un număr de 7 eșantioane :

**Tabelul 2. 2** Cantitățile de ZnO în vederea funcționalizării MS obținut

film oxidic	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
ZnO	20	50	100	250	500	1000	1750

Materialele oxidice SpongeMat/ZnO folosite pentru cercetările experimentale au fost obținute prin încapsularea pulberii prin presare la rece, sintetizate la 750<sup>0</sup> C într-un cuptor de calcinare HTCT 08/14 timp de 1- 3h din dotarea INCDPM- București și ulterior funcționalizarea fotocatalitică prin depunerea unui film oxidic de zinc pe suprafața probei prin scufundare, agitare orbitală și ulterior autoclavizare și răcire în cuptor cu arc electric la o temperatură între 90- 150<sup>0</sup> C.

Pașii parcurși pentru elaborarea probelor de material oxidic SpongeMat/ZnO pot fi împărțiți în două etape după cum urmează:

1. Obținerea materialului suport din deșeuri și îngrășământ agricol;
2. Imobilizarea catalizatorului pe suprafața materialului suport obținut.

## **2.4. Aparatură utilizată și tehnici de analiză utilizate pentru realizarea obiectivelor**

### **2.4.1. Analiza structurală prin difracție de raze X (XRD)**

Caracterizarea structurală a materialului oxidic sintetizat la diferite concentrații de oxid de zinc prin metoda autoclavizării s-a realizat cu ajutorul metodei de difracție de raze X (XRD) folosind echipamentul Bruker D8, din dotarea *Université de Lille 1, Unité Matériaux et Transformation- Faculté Sciences et Technologies, Franța*.

### **2.4.2. Analiza prin microscopie electronică de baleiaj (SEM) și spectroscopie de raze X prin dispersie de energie (EDX)**

Microscopul electronic FLEXSEM 1000- HITACHI din cadrul *Université de Lille 1, Unité Matériaux et Transformation- Faculté Sciences et Technologies, Franța*, a fost utilizat pentru captarea imaginilor de rezoluție înaltă.

#### **Pregătirea probelor**

Înainte de efectuarea analizelor, probele- secționare au fost pregătite prin lustruirea suprafeței cu hârtie SiC și ulterior pentru îndepărtarea oricărei zgârieturi a fost utilizată o pastă de lustruit diamantată de 6, 3 și 1  $\mu\text{m}$ , iar probele de pulbere de sticlă și coajă de ouă au fost înglobate în rășină.

Datorită faptului că straturile poroase de oxid de zinc de la suprafața materialului suport, sunt izolatoare electrice, toate probele analizate au fost acoperite cu un strat subțire de crom, pentru a preveni încărcarea cu sarcină electrică a probelor non- conductoare care poate fi indusă de fasciculul de electroni incidenți, această acoperire a fost realizată cu ajutorul aparatului de sprayere model GATAN- 682, cu valori de depunere cuprinse în intervalul 30 – 100 Å. În figura 4.5. este prezentat un exemplu de eșantion acoperit cu, crom utilizând aparatul Gatan- model 682 din cadrul Universite de Lille.

### **2.4.3. Profilometrie optică**

Profilometria optică , rugozitatea și măsurătorile 2 D și 3D, au fost efectuate utilizând microscopul optic Contour GT-K 3D din dotarea *Université de Lille 1, Unité Matériaux et Transformation- Faculté Sciences et Technologies, Franța*.

### **2.4.4. Analiza microdurtății**

Determinarea microdurtății prin metoda Vickers pe suprafețele probelor a fost efectuată cu ajutorul microdurimetrului automat, aparat BUEHLER, sarcina folosită a fost de 500 g timp de 10 s pentru fiecare probă.

#### 2.4.5. Cromatografia de lichide de înaltă performanță (HPLC)

Probele de apă tratate cu ajutorul materialului oxidic fotocatalitic obținut – SpongeMat/ZnO, au fost analizate utilizând cromatografia de lichide de înaltă performanță (HPLC), aparatură din dotarea laboratorului *Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes (ENSCR)*, Franța. Sistemul HPLC a constatat dintr- o fază mobilă formată dintr- un amestec de acetonitril/ apă/acid formic (60/40/0,1), coloană utilizată de tip WAT054275 referință C18 cu un diametru de 5 mm și 25 cm în lungime.

## CAPITOLUL 3.

### Obținerea unui material oxidic fotocatalitic din deșuri

În cadrul acestui capitol sunt prezentate contribuțiile proprii aduse în domeniul temei de cercetare doctorală, după cum urmează:

- identificarea parametrilor optimi de sinteză a unui nou material suport obținut prin valorificarea unor deșuri;
- funcționalizarea fotocatalitică, prin depunerea unui film de oxid de zinc pe suprafața materialului suport sintetizat, cât și testarea acestuia pentru aplicații în tratarea apelor uzate prin procese de oxidare avansată;
- elaborarea unui procedeu de obținere a materialului spongios funcționalizat și brevetarea acestuia, prin depunerea și înregistrarea unei cereri de brevet la Oficiul Național de Invenții și Mărci (OSIM).

#### 3.1. De la valorificarea unor deșuri la un subprodus funcțional

Materialul obținut în cadrul tezei, converge principiului de la deșeu la subprodus funcțional prin faptul că presupune valorificarea unei serii de deșuri într-un material suport și ulterior acoperirea acestuia cu un semiconductor oxidic. S-a pornit de la premisa că, România este invadată de munți de deșuri, care, din diverse motive (financiare, legislative, tehnice etc.), rămân nevalorificate și continuă să degradeze mediul înconjurător. În afara aspectelor legate de mediu, acești munți de deșuri ocupă spații enorme și înghit sume importante de bani, în condițiile în care ar putea constitui surse valoroase de material reciclabil/valorificabil.

Creșterea gradului de valorificare a deșeurilor de sticlă reprezintă în prezent unul dintre obiectivele DIRECTIVEI (UE) 2018/852 a Parlamentului European și a Consiliului, din 30 mai 2018. În acest context este necesară dezvoltarea de noi tehnologii și materiale având la bază conceptul valorificării deșeurilor de sticlă [106].

Materialul compozit spongios rezultat în cadrul prezentei teze, a fost obținut prin valorificarea unei serii de deșuri după cum urmează: deșuri de sticlă provenită de la tuburi fluorescente, coji de ouă și îngrășământ agricol sare Epsom ( $MgSO_4$ ). Acest suport este ulterior acoperit cu un strat de ZnO ce îi conferă proprietăți fotocatalitice. Atât materialul compozit sintetizat cât și procedeu de obținere au fost dezvoltate având la bază 2 principii convergente către bunele practici din domeniul protecției mediului:

- ⇒ procedeu nu generează componente secundari și presupune valorificarea unor deșuri (sticlă de la tuburi fluorescente, coji de ouă) și sare Epsom pentru obținerea materialului suport spongios (MS), contribuindu-se astfel la reducerea impactului asupra mediului generat de volumul de deșuri depozitate necorespunzător;
- ⇒ materialul compozit spongios acoperit cu oxid de zinc (SpongeMat/ZnO) să prezintă potențial de aplicabilitate în domeniul protecției mediului, având capacitate de degradare fotocatalitică a compușilor organici din apele uzate în domeniul UV și în domeniul vizibil.

Materialul spongios acoperit cu oxid de zinc sintetizat pe bază de deșuri de sticlă (conținut de sticlă cuprins între 86-94%), este valorificat în vederea obținerii materialului spongios suport pentru depunerea ZnO cu proprietăți fotocatalitice pe suprafața acestuia. Deșeurile de sticlă utilizate nu prezintă potențial toxic, analizele de fluorescență cu raze X arătând prezența elementelor chimice specifice sticlei - Si, Na, Ca, Mg, K, Ba, Al, și a unei proporții nesemnificative de elemente grele (suma concentrațiilor elementelor Pb, Sr, Cr, Mn este sub 0,5%). Ca urmare a structurii poroase, materialele spongioase prezintă interes datorită suprafeței specifice mare ce poate fi funcționalizată cu diferiți oxizi metalici pentru utilizarea acestora drept materiale cu proprietăți fotocatalitice, în domeniul protecției mediului.



Materialul compozit spongios SpongeMat/ZnO prezintă activitate fotocatalitică în domeniul UV și VIZIBIL, obținut printr-o metodă simplă de depunere a ZnO și autoclavizare. Oportunitatea și necesitatea prezentului material spongios acoperit cu ZnO rezultă din faptul că în raport cu alte tipuri de materiale sintetizate, acest material a fost obținut pe baza valorificării deșeurilor și prezintă eficiență ridicată de degradare a compușilor organici în domeniul UV (peste 97%), având în plus și activitate fotocatalitică în domeniul VIZIBIL (eficiență peste 43%). Materialul poate fi reutilizat de până la 5 ori consecutiv cu aceeași eficiență de degradare a compușilor organici, evitându-se astfel problema recuperării dificile a catalizatorilor clasici, sub formă de pulbere, în *capitolul 5* fiind prezentat pe larg studiul privind eficiențele materialului de degradare a compușilor organici din clasa compușilor farmaceutici, coloranților și fenolilor prezenți în apele uzate.

În cele ce urmează vor fi prezentate cele două etape tehnologice aplicate pentru obținerea materialului SpongeMat/ZnO ce constau în *Etapa 1. Obținerea materialului suport* și *Etapa 2. Depunerea pe suprafața materialului suport a filmului oxidic de zinc*, în vederea funcționalizării catalitice.

### 3.2. Obținerea materialului suport în vederea acoperirii cu ZnO. Etapa 1

#### 3.2.1. Pregătirea probelor și elaborarea pulberii pentru obținerea materialului suport

Pentru **Etapa tehnologică 1** de obținere a materialului suport spongios (MS) au fost utilizate: deșeuri de sticlă provenite de la tuburi fluorescente pentru descărcări în gaze, de la sursele de iluminat, sare Epsom (MgSO<sub>4</sub>) anhidră și coji de ouă, provenite din ferme avicole. Sticla a fost spălată în vederea îndepărtării pulberii fluorescente din interiorul tuburilor și ulterior uscată. Cojile de ouă au fost pregătite prin îndepărtarea membranei internă cochiliară și ulterior spălate în jet de apă, în vederea eliminării urmelor organice (de albuș sau gălbenuș). Sarea Epsom anhidră, adăugată cu rol de liant, nu a necesitat o pregătire prealabilă. Componentele amestecului conform rețetei prezentată în tabelul 3.1., au fost mărunțite și măcinate fin în moară planetară cu bile, până la trecerea totală prin sita cu ochiuri de 63 μm. Cojile de ouă, ca urmare a conținutului ridicat de carbonat de calciu (CaCO<sub>3</sub>), au fost utilizate în calitate de agent de spumare (AS). CaCO<sub>3</sub> din compoziția ouălelor determină formarea structurii spongioase a materialului deoarece prin decarbonatere la temperaturi cuprinse între 600-750°C, CO<sub>2</sub> degajat determină formarea porilor caracteristici materialului.

**Tabelul 3.1.** Compoziția materialului spongios suport (MS), pe bază de sticlă

Deșeu de sticlă (%)	Deșeu de coji de ouă (%)	sare Epsom (%)
86-94	5-10	1-4

#### 3.2.2. Presarea la rece și tratamentul termic

Pulberea obținută în urma măcinării a fost presată la rece cu ajutorul unei prese hidraulice (la o presiune de până la 25 tone), pentru obținerea materialului suport ( $\phi = 4 - 6$  cm), după care acesta a fost uscat într-un cuptor electric, la o temperatură cuprinsă între 100-150°C, timp de până la 24 h. Structura spongioasă a fost obținută prin sinterizarea materialului la o temperatură de 750°C, palier 1-3 h.

În vederea sintetizării materialului spongios suport, au fost efectuate o serie de încercări de laborator variind rapoarte compoziționale diferite pentru componentele ce intră în compoziția probelor, aceste rapoarte și cu codificarea probelor sunt prezentate în tabelul 3.2.

**Tabelul 3.2. Codificarea probelor de material suport sintetizate**

		Codificare probe Material Suport (MS)								
		A	B	C	D	E	F	G	H	I
CaCO <sub>3</sub>	[g]	0.49	0.49	0.49	0.07	0.07	0.07	0.21	0.21	0.21
MgSO <sub>4</sub>		-	0.07	0.35	-	0.07	0.35	-	0.07	0.35
sticla		6.51	6.44	6.16	6.93	6.86	6.58	6.79	6.72	6.44

### 3.3. Funcționalizarea fotocatalitică prin depunerea filmului oxidic de zinc pe suprafața materialului spongios suport. Etapa 2

În **Etapa tehnologică 2**, Materialul Suport (MS), obținut în prima etapă, este utilizat ca suport pentru depunerea unor cantități diferite de semiconductor oxidic de zinc, în vederea funcționalizării fotocatalitice.

#### Mod de lucru

În acest scop oxidul de zinc a fost dispersat în apă ultrapură, într-un raport masic de 1/1000 – 5/1000. În soluția obținută a fost imersat materialul spongios și menținut sub agitare continuă timp de 1-2 h, utilizând un agitator orbital. Datorită flotabilității materialului suport, acesta a fost menținut complet imersat în soluție pe toată perioada agitării prin amplasarea unei contragreutăți pe suprafața acestuia.

După finalizarea perioadei alocate depunerii stratului de ZnO, recipientul conținând soluția și materialul spongios au fost supuse unui tratament termic de autoclavizare, pentru fixarea stratului oxidic, timp de până la 1h, la o temperatură de 110- 150°C. Materialul compozit spongios acoperit cu ZnO (SpongeMat/ZnO) a fost uscat la etuvă la o temperatură cuprinsă între 90- 150°C, timp de până la 1- 2h. â

În tabelul 3.3. sunt prezentate concentrațiile de ZnO care au fost depuse pe suprafața Materialului Suport (MS) ales.

**Tabelul 3.3. Funcționalizarea fotocatalitică a MS prin depunerea unui film oxidic de zinc**

Codificare probelor funcționalizate fotocatalitic/ SpongeMat/ZnO [%]	Concentrație soluție ZnO în care este imersat MS [mg/L]
J/ ZnO 0.2%	20
K/ZnO 0.5%	50
L/ ZnO 1%	100
M/ ZnO 2.5%	250
N/ ZnO 5%	500
O/ ZnO 10%	1000
P/ ZnO 17.5%	1750

În figura 3.2. este prezentat procedeul de depunere pe suprafața MS a filmului oxidic de zinc, după cum urmează:



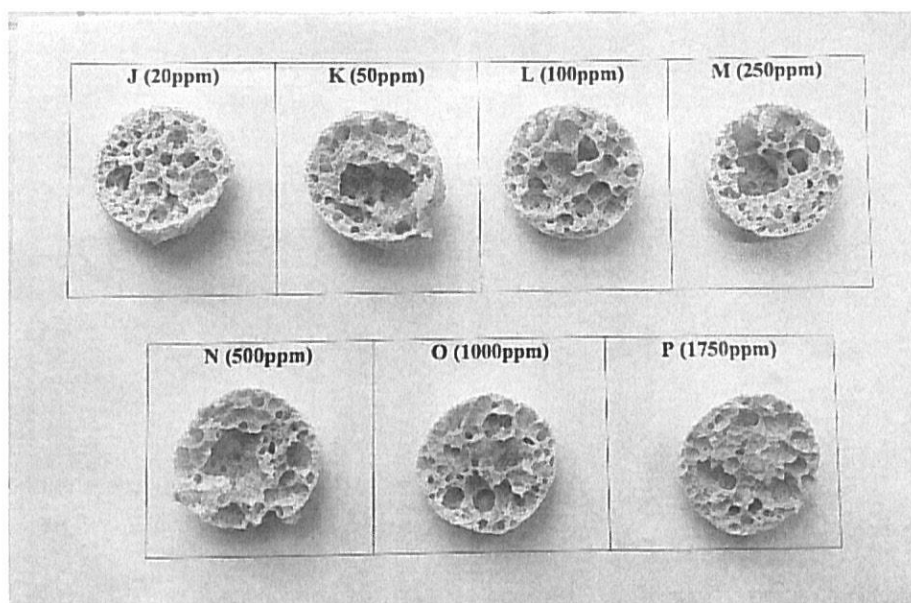
I. Autoclavizarea probelor MS/ZnO, pentru fixarea stratului oxidic de zinc la o temperatură de  $T = 110^\circ - 150^\circ \text{C}$ ,  $t = 15 - 30 \text{ min}$



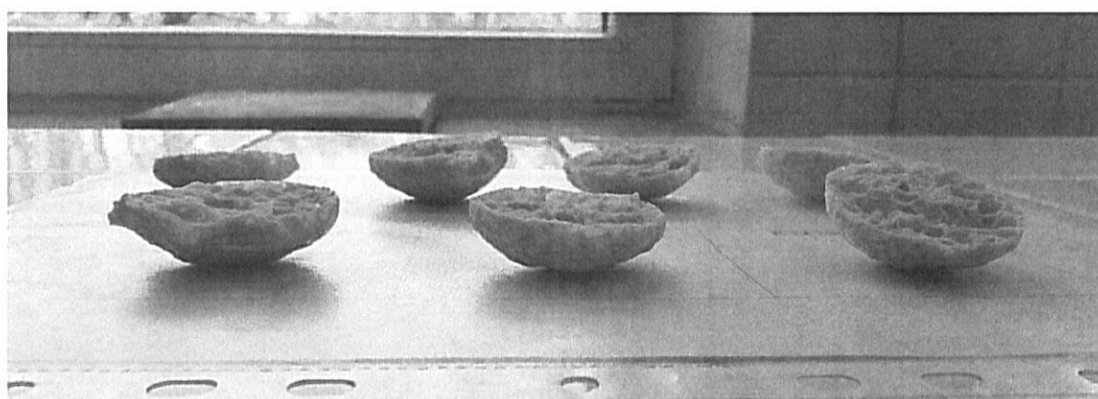
II. Uscarea la Etuvă a probelor, Materiale Suport funcționalizate cu ZnO (SpongeMat/ZnO),  $t = 24 \text{ h}$



IV. a)



IV. b)



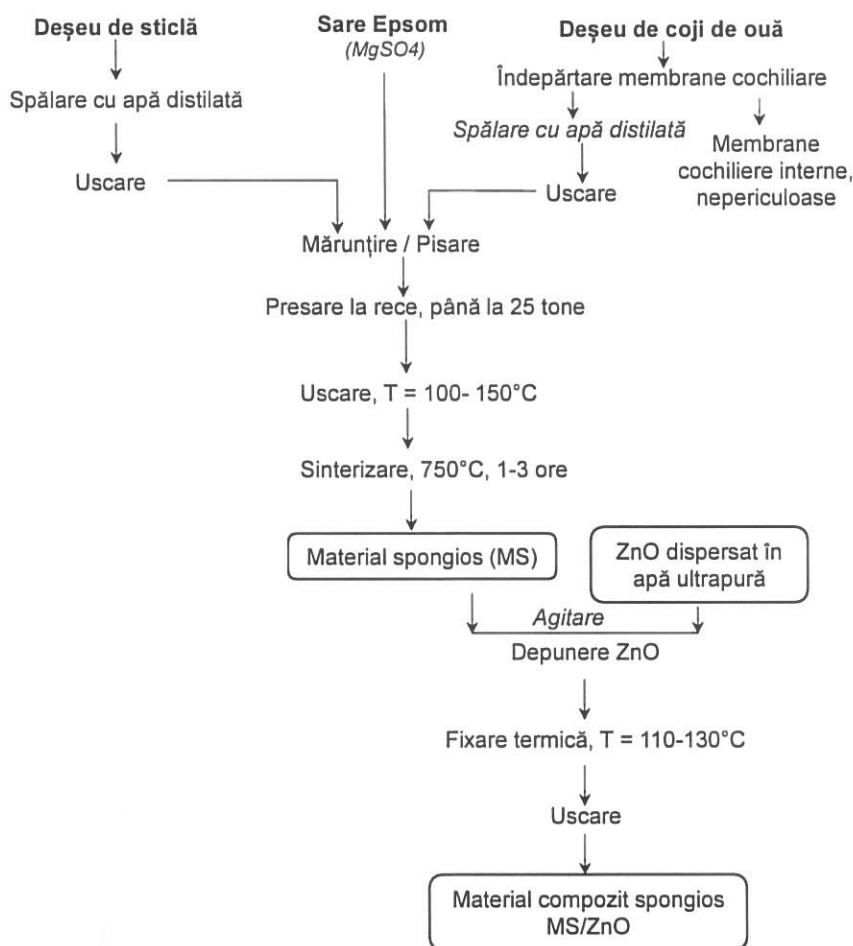
IV. c)

**III.** Materialul spongios suport (MS), obținut prin valorificarea deșeurilor și funcționalizat fotocatalitic prin acoperirea cu ZnO (SpongeMat/ZnO); a) strat superior a SpongeMat/ZnO; b) strat inferior a SpongeMat/ZnO; c) vedere laterală a SpongeMat/ZnO

**Figura 3.1.** Procedul de depunere a filmului oxidic de zinc pe suprafața materialului suport

Materialul oxidic- SpongeMat/ZnO obținut a fost caracterizat morfologic și microstructural prin microscopie electronică de baleiaj, difractometrie de raze X și au fost determinate rugozitatea, duritatea și efectuate măsurători de profilometrie, ulterior acesta a fost testat în laborator în vederea evaluării eficienței de degradare a compușilor organici din clasa farmaceuticelor și alte clase, în domeniul UV și VIZIBIL.

Procedul tehnologic de obținere a materialului oxidic spongios - SpongeMat/ZnO, ce face și obiectul unei cereri de brevetare depusă la OSIM cu nr. de înregistrare A/00386/2019, este prezentat în figura 3.3.



**Figura 3.2.** Procedeu tehnologic de obținere a materialului oxidic spongios (SpongeMat/ZnO), ce face și obiectul unei cereri de brevetare depusă la OSIM cu nr. de înregistrare A/00386/2019

Cercetările privind obținerea materialului oxidic spongios- SpongeMat/ZnO au fost efectuate în laboratoarele Institutului Național de Cercetare- Dezvoltare pentru Protecția Mediului- București, în cadrul Proiectului Nucleu PN 18 26 02 03, Fazele 1, 2 și 3, în anul 2018, proiect cu titlul: „*Contribuții privind îmbunătățirea calității apelor reziduale prin utilizarea unor tehnologii moderne în scopul eliminării unor compuși organici periculoși*”, realizat în calitate de Director de proiect și finanțat de Ministerul Educației și Cercetării. Acestea au presupus determinări de laborator pentru obținerea unui material inovativ cu proprietăți fotocatalitice, cu aplicabilitate în protecția mediului. Totodată în urma acestui studiu a rezultat și o cerere de brevet *depusă la OSIM* cu numărul de înregistrare A/00386/2019 și numărul de publicare 11 în Catalogul de invenții BOPI din anul 2019.

## CAPITOLUL 4.

### Caracterizarea morfologică, compozițională și structurală a materialului oxidic spongios funcționalizat fotocatalitic

Acest capitol este dedicat caracterizării morfologice și structurale a materialului oxidic spongios *SpongeMat/ZnO* sintetizat și prezentării rezultatelor obținute. Pentru caracterizarea structurală a suprafeței materialului a fost utilizată difractometria de raze X (XRD), caracterizarea morfologică de suprafață și elementală a fost efectuată cu ajutorul microscopului electronic de baleiaj cuplat cu analizor de raze X (SEM- EDX) și în cele din urmă au fost efectuate măsurători 2D și 3D de profilometrie, rugozitate și duritate - Vickers.

#### 4.1. Analiza structurală prin difractometrie de raze X (XRD)

Caracterizarea structurală a materialului suport acoperit cu oxid de zinc s-a realizat cu ajutorul metodei de difracție de raze X (XRD) pentru a observa modificările de fază ale suprafeței materialului obținut prin metoda scufundării și autoclavizării. În cele ce urmează este prezentată difractograma XRD materialul compozit spongios în formă solidă.

##### 4.1.1. Analiza structurală a pudrei de material oxidic spongios obținut- *SpongeMat/ZnO*

În figura 4.3. este reprezentată difractograma XRD pentru materialul oxidic *SpongeMat/ZnO* sintetizat, observăm că banda de intensitate este aceeași ca în cazul analizelor de reziduuri ale lămpii fluorescente, respectiv între  $20^\circ$  și  $40^\circ$  care este caracteristică pentru un material amorf și este normal, datorită prezenței a mai mult de 90% a reziduurilor de lampă fluorescentă în compoziția materialului oxidic sintetizat.

De asemenea, observăm câteva peak-uri la  $29^\circ$  și  $39^\circ$ , care ar putea fi asociate cu difractogramele cojilor de ouă, prezente în cantitate mică și în compoziția materialului sintetizat *SpongeMat/ZnO*.

În plus, putem observa apariția unor peak-uri mici la  $24^\circ$ ,  $31^\circ$ ,  $32^\circ$  și  $33^\circ$  datorate prezenței elementului Yttrium și un peak corespunzător la  $36.5^\circ$  datorită acoperirii cu *ZnO* a materialului suport.

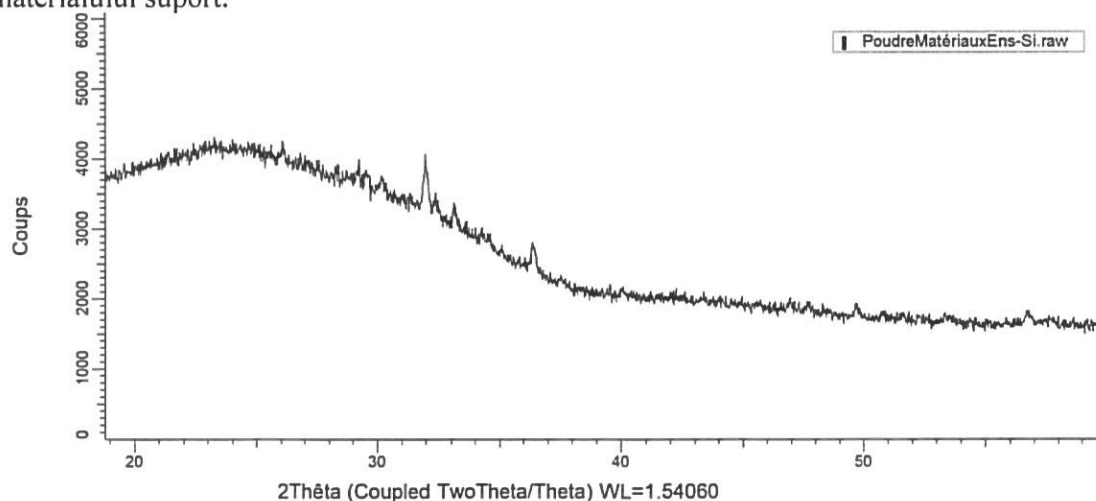


Figura 4.1. Spectru XRD la temperatura camerei pentru materialul oxidic *SpongeMat/ZnO* sintetizat

În figura 4.4. este prezentată o comparație între difractogramele reziduurilor de lampă fluorescentă și materialul spongios sintetizat acoperit cu pulbere de ZnO, din care putem observa o potrivire bună a difractogramei pulberii de material cu difractograma pulberii lămpii fluorescente, ceea ce este normal datorită prezenței reziduurilor de lampă fluorescentă într-un procent ridicat în compoziția materialului sintetizat. Singura diferență se referă la peakul apărut la  $36.5^\circ$  prezent pentru materialul spongios și nu și pentru pulberea de lampă fluorescentă. Mai mult, au fost observate o serie de modificări în apropiere de peak-ul  $29^\circ$ . Această ultimă observație s-ar putea datora prezenței cojilor de ou în compoziția materialului spongios. Un peak redus ca și dimensiune este observat în jurul valorii de  $36.5^\circ$ , acesta ar putea fi asociat cu prezența ZnO conform datelor din literatura de specialitate [115].

## 4.2. Caracterizarea morfologică prin microscopie electronică de baleiaj (SEM)

Caracterizarea morfologică s-a realizat cu ajutorul microscopului electronic de baleiaj (SEM) pe suprafața probelor de SpongeMat/ZnO de diferite concentrații de oxid de zinc, dar și pentru componentele din compoziția materialului obținut.

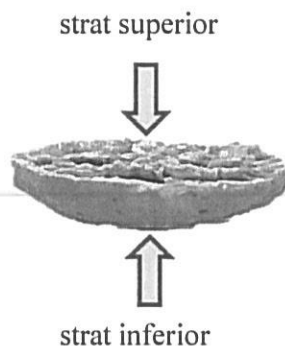
### 4.2.1. Analize SEM a materialului oxidic sintetizat -SpongeMat/ZnO

Cele mai interesante dintre specițiile de materiale oxidice sintetizate (SpongeMat/ZnO) și prezentate în cadrul *capitolului 2*, au fost studiate pentru a investiga dezvoltarea microstructurală cu ajutorul microscopiei electronice de baleiaj (SEM), pentru probele SpongeMat/ZnO/17.5%, SpongeMat/ZnO/10%, SpongeMat/ZnO/5%, SpongeMat/ZnO/1%, specițiile analizate sunt centralizate în tabelul 4.1. după cum urmează :

*Tabelul 4.1. Probe SpongeMat/ZnO la diferite concentrații de ZnO analizate SEM*

Denumire probe analizate	ZnO (mg/L)
SpongeMat/ZnO/17.5 %	1750
SpongeMat/ZnO/10 %	1000
SpongeMat/ZnO/5 %	500
SpongeMat/ZnO/1 %	100

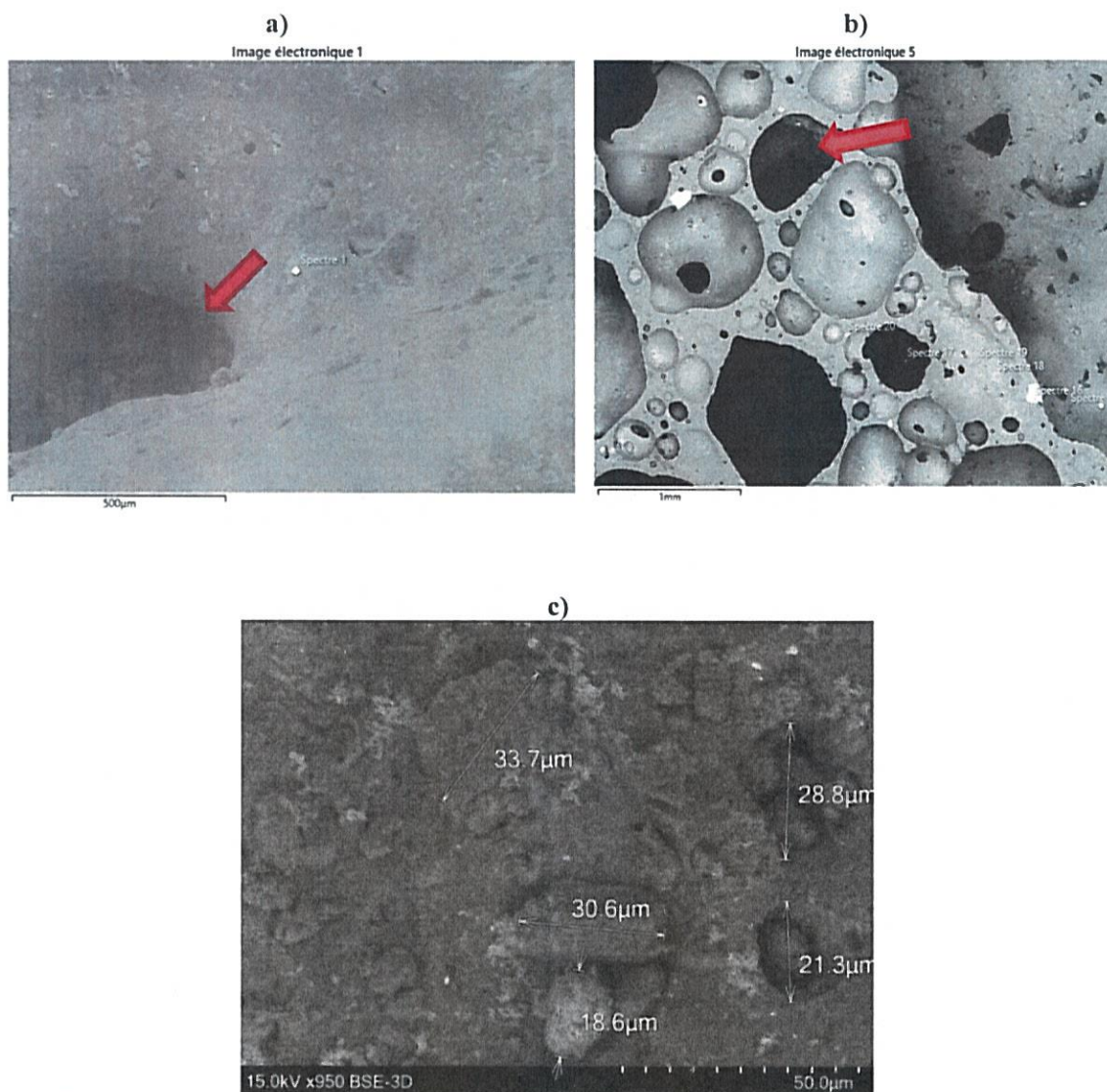
În figura 4.7. este prezentat aspectul probei cu stratul de ZnO depus pe suprafața materialului suport sintetizat - SpogeMat/ZnO. Materialul a fost analizat morfologic și structural prin microscopie electronică SEM.



**Figura 4.7. Aspectul materialului oxidic- SpongeMat/ZnO sintetizat**

Microstructura tuturor materialelor sintetizate este aproape aceeași și constă într-o arhitectură spongioasă și poate fi observată în figura 4.8. a) și b) (săgeți roșii). Cantitatea de gaze eliberate ( $\text{CO}_2$  și  $\text{N}_2$ ) cauzată de decarbonatarea cojilor de ouă și crearea unei temperaturi ridicate ( $750^\circ\text{C}$ ) în timpul procesului de sintetizare a condus la formarea unei structuri poroase.

Din cauza distribuției neregulate a pulberii de coajă de ouă în diferite regiuni ale materialului, a avut loc distribuția neomogenă a porilor în dimensiune și formă. Diametrul mediu al particulelor este cuprins între  $18,6 - 33,7 \mu\text{m}$  și este prezentat în imaginile SEM din figura 4.8. c).



**Figura 4.8.** Microscopia electronică de baleiaj a structurii spongioase a materialului oxidic-  
SpongeMat/ZnO sintetizat a) strat inferior și b) strat superior al specimenului pentru  
SpongeMat/ZnO/17.5 % ; c) porozitatea probei - strat superior SpongeMat/ZnO/1 %

### 4.3. Analize compoziționale spectre SEM- EDX

Au fost efectuate pe rând analizele compoziționale spectre SEM- EDX pentru: pudră de coajă de ou necalcinată, pudră de sticlă provenită de la lămpile fluorescente și pudră din materialul oxidic sintetizat- Sponge Mat/ZnO.



### 4.3.2. Pulbere de sticlă lampă fluorescentă

Analizele SEM- EDX ale pulberii de sticlă provenită de la rezidurile de lampă fluorescentă au fost efectuate pentru a analiza compoziția elementară a pulberii înainte de sinterizarea materialului oxidic- SpongeMat/ZnO. Spectrele SEM- EDX de pulbere de sticlă sunt prezentate în figura 4.13. și 4.14., toate spectrele obținute arată prezența peak-urilor predominante caracteristice elementelor chimice Si, O și Na specifice compoziției sticlei, în plus se observă mici urme ale altor elemente chimice precum: Fe, Mo, Na, Cr, Mg și Al.

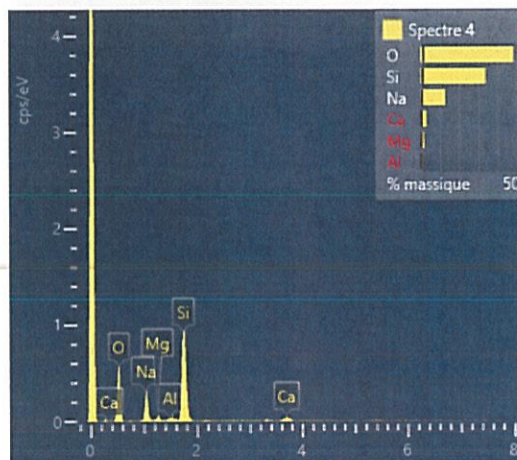
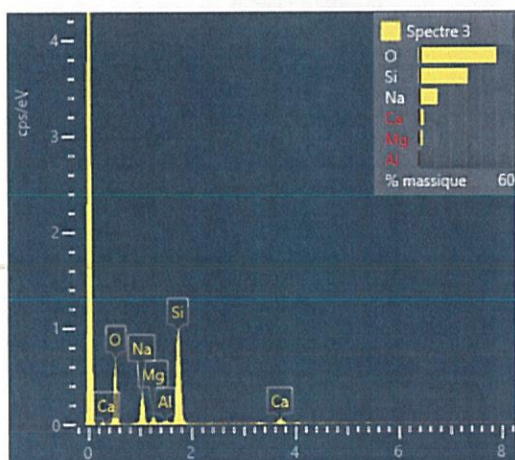
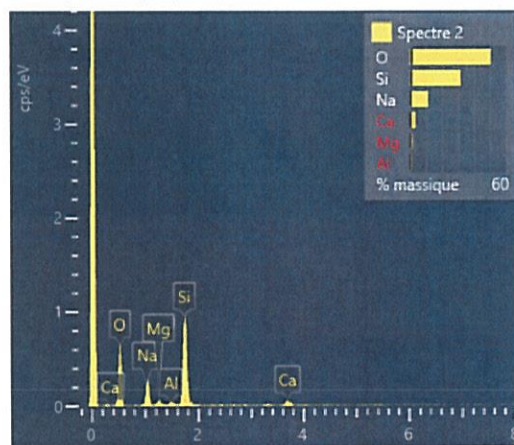
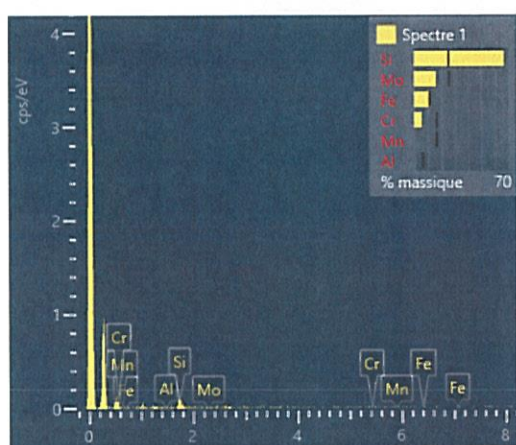
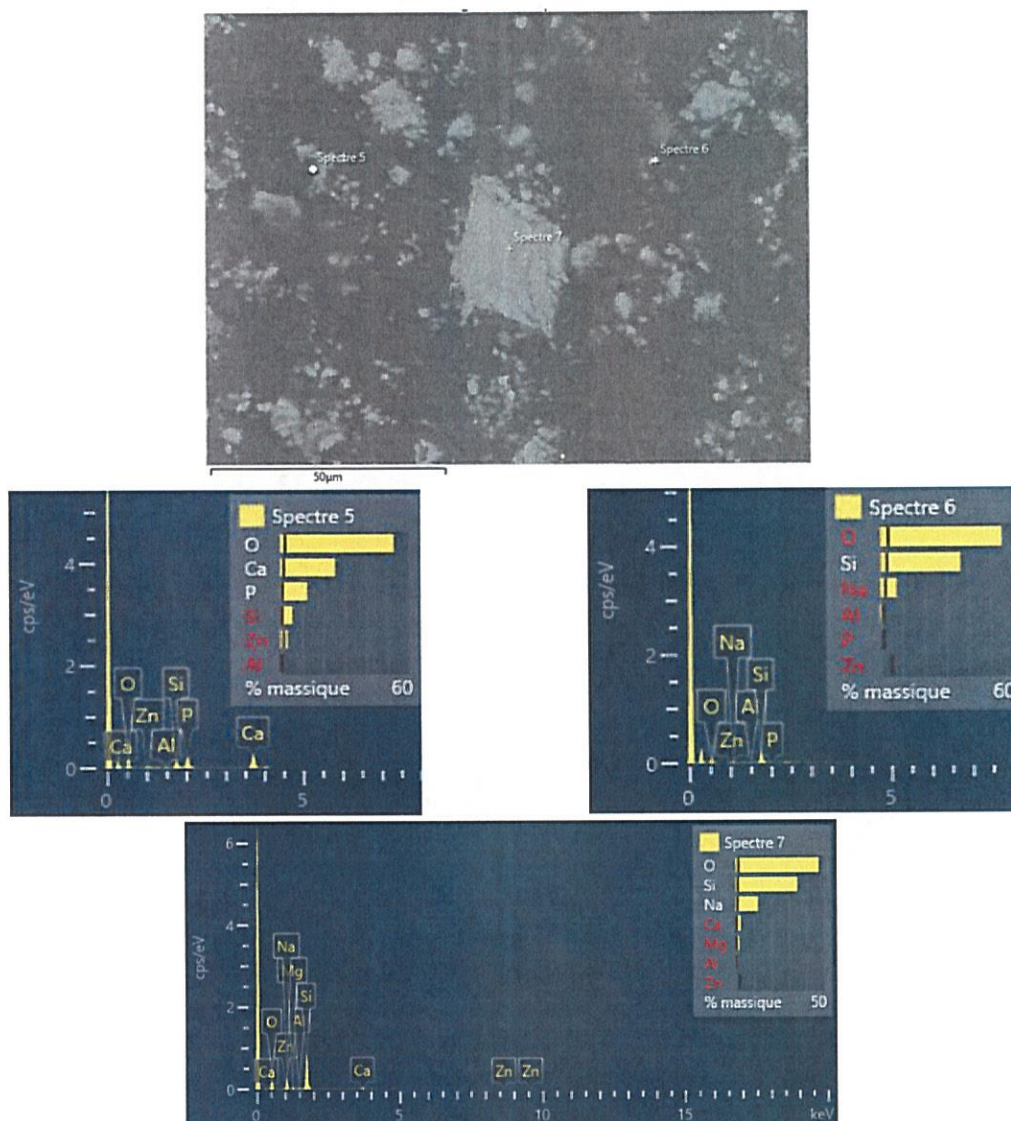


Figura 4.13. Spectre SEM- EDX corespunzătoare pudrei de sticlă, spectrele 1, 2, 3,4



**Figura 4.14.** Spectre SEM- EDX corespunzătoare pudrei de sticlă lampă fluorescentă, spectrele 5, 6, 7

Din analizele SEM- EDX prezentate în figurile 4.13. și 4.14., imaginile spectrului corespunzătoare pulberii de sticlă fluorescentă, din spectrele SEM- EDX ale pulberii de sticlă provenită de la rezidurile de lampă fluorescentă, s-a observat prezența peak-urilor elementelor predominante Si, O și Na care sunt caracteristice compoziției sticlei.

#### 4.4. Profilometrie optică

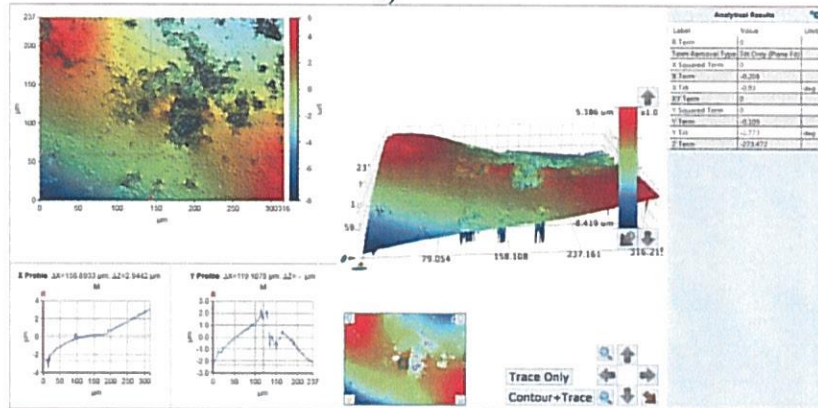
Profilometria optică și măsurătorile 3D, au fost efectuate utilizând microscopul optic Contour GT-K 3D .

##### 4.4.1. Măsurători 2D și 3D de profilometrie optică

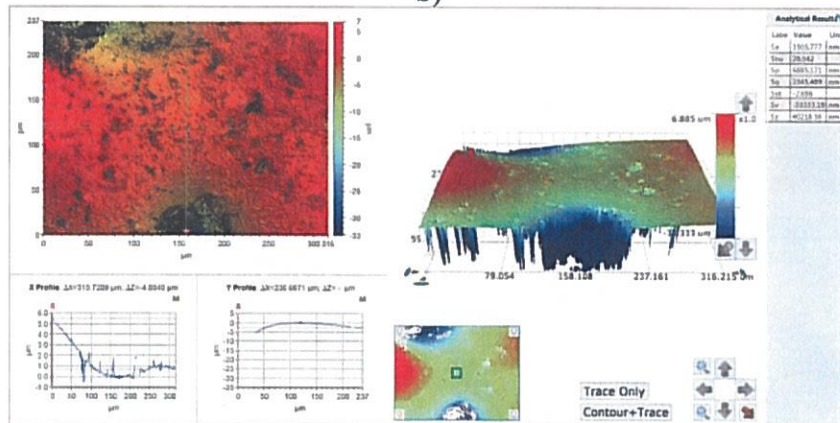
Grosimea straturilor de oxid de zinc depuse pe materialul suport sintetizat, a fost măsurată prin profilometrie optică. În figura 4.15. sunt prezentate profilele celor 4 eșantioane diferite ale materialului oxidic sintetizat- SpongeMat/ZnO acoperite cu cantități diferite de ZnO după cum urmează, a) SpongeMat/ZnO/17,5%, b) SpongeMat/ZnO/10%, c) SpongeMat/ZnO/5% și d) SpongeMat/ZnO/1% obținute printr-un proces de autoclavizare cu o durată de 15 minute. Morfologia stratului de oxid de zinc depus pe suprafața materialului

suport a putut fi observată cu ajutorul profilometriei, prin observarea prezenței fisurilor, aderența la substrat și omogenitatea straturilor.

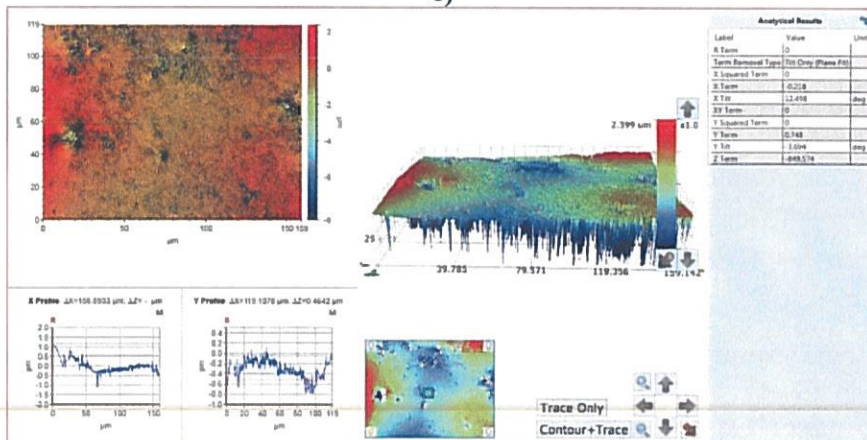
a)



b)



c)



d)

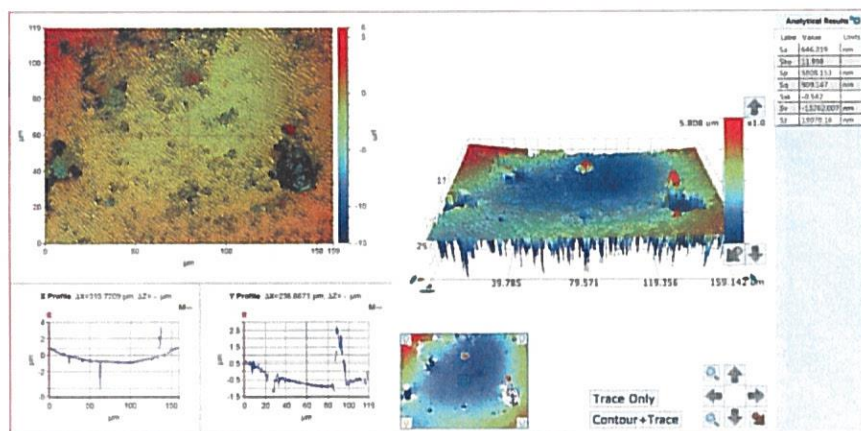


Figura 4.3. Profile 2 D și 3D ale probelor a) SpongeMat/ZnO/17,5%, b) SpongeMat/ZnO/10%, c) SpongeMat/ZnO/5% și SpongeMat/ZnO/1%

În Tabelul 4.2 este prezentată grosimea filmelor oxidice obținute:

Tabelul 4.2. Grosimea filmelor oxidice

Probă analizată / %	Concentrația soluției în catalizator, ZnO (mg/L)	Grosimea stratului de ZnO (nm)
SpongeMat/ZnO/17.5%	1750	5.386
SpongeMat/ZnO/10 %	1000	6.885
SpongeMat/ZnO/5 %	500	5.399
SpongeMat/ZnO/1 %	100	5.808

S-a demonstrat că grosimea stratului crește odată cu numărul de scufundări în soluția cu film oxidic. Conform datelor obținute vedem că grosimea filmului oxidic depus pe suprafața materialului suport nu variază foarte mult în cazul celor 4 probe analizate, acest lucru se poate datora ratei de scufundare, care în cazul nostru a fost egală cu 1, dar și vitezei de retragere a eșantionului dar și altor variabile.

Grosimea unui film oxidic de zinc este strict dependentă de numărul de cicluri de scufundări al materialului suport în soluția cu oxid de zinc. O calitate bună a filmelor oxidice (absența fisurilor, aderența bună pe substrat, omogenitatea stratului etc.) poate fi observată și cu ajutorul SEM. S-a observat că fenomenul de colorare observat pe filme depinde puternic de grosime și variază de la maro la galben, albastru și roz atunci când grosimea crește. Filmele produse în aceleași condiții prezintă întotdeauna aceeași culoare de interferență, datorită grosimii lor comparabile.

#### 4.5. Caracterizarea rugozității suprafețelor

Determinarea parametrilor de rugozitate a straturilor de oxid de zinc depuse pe suprafața materialelor oxidice - SpongeMat/ZnO sintetizate, are un rol semnificativ în ceea ce privește evaluarea modului în care aceste suprafețe funcționalizate catalitic au randament în degradarea poluanților organici.

Au fost utilizate metode de analiză 2 D și 3 D ale suprafețelor, pentru a calcula parametri de rugozitate, în vederea obținerii de informații importante legate de topografia suprafeței și performanțele fizico- chimice și mecanice ale acesteia, existând o strânsă legătură între creșterea rugozității și anumite procese cristalografice ce au loc la suprafața materialului.

Conform unor date din literatură, s-a constatat că o rugozitate mai ridicată a suprafeței conduce la o aderență mai bună a oxizilor pe suprafața materialului, de aceea este atât de important studiul acestui indicator.

#### 4.5.1. Influența straturilor de oxid de zinc depuse pe suprafața materialului suport

Din analiza profilului de rugozitate 2D și 3D înregistrat pe suprafața materialului oxidic – SpongeMat/ZnO/17.5% prezentat în figura 4.16. a fost determinată o valoare de  $0.082 \mu\text{m}$  a parametrului de rugozitate medie Ra.

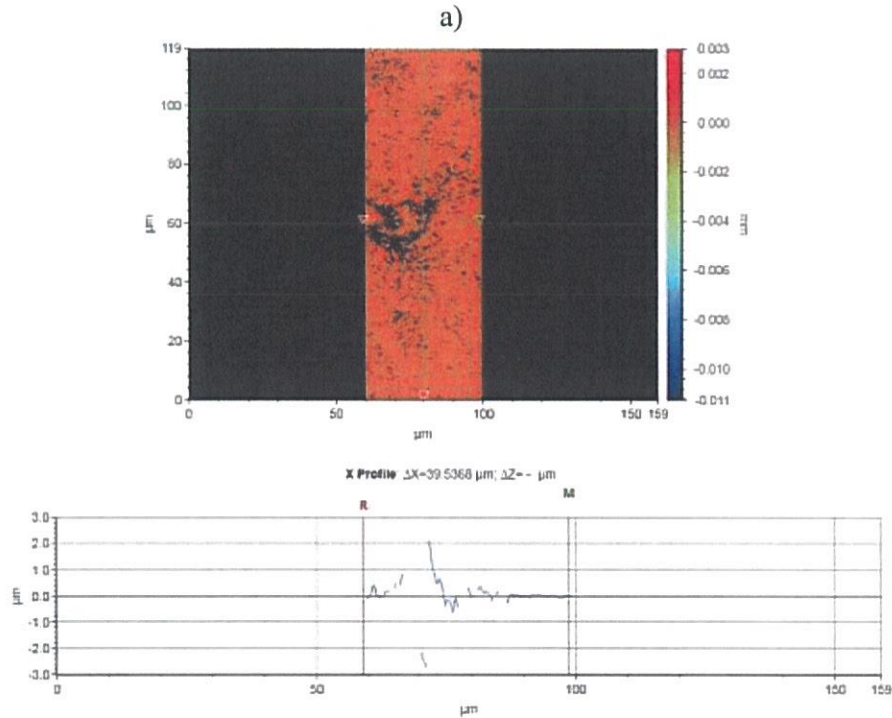


Figura 4.16. Rugozitatea eșantionului de material oxidic- SpongeMat/ZnO/17.5 %

Din analiza profilului de rugozitate 2D și 3D înregistrat pe suprafața materialului oxidic – SpongeMat/ZnO/10% prezentat în figura 4.17. a fost determinată o valoare de  $0.112 \mu\text{m}$  a parametrului de rugozitate medie Ra.

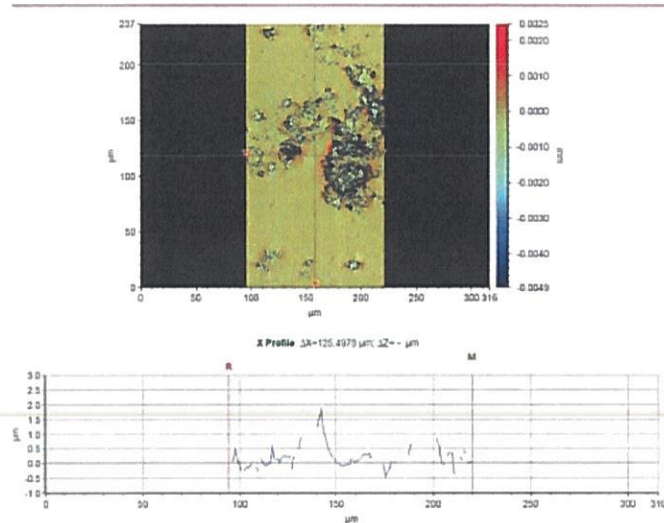
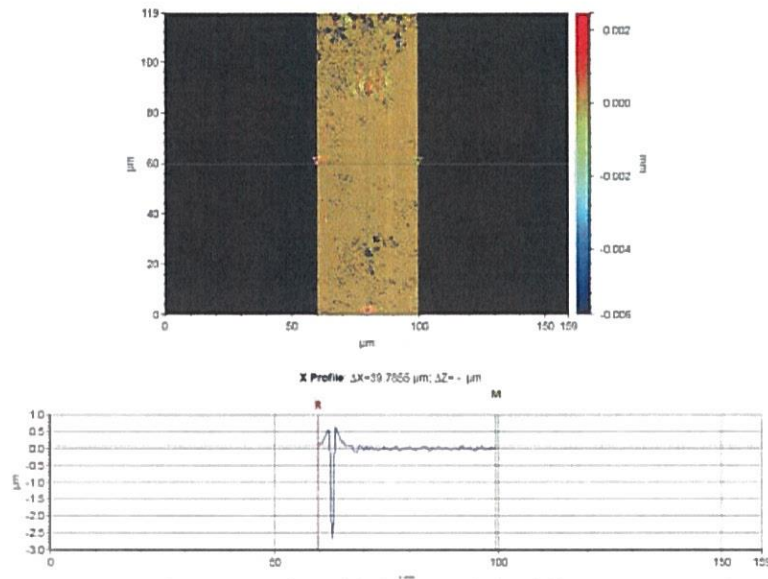


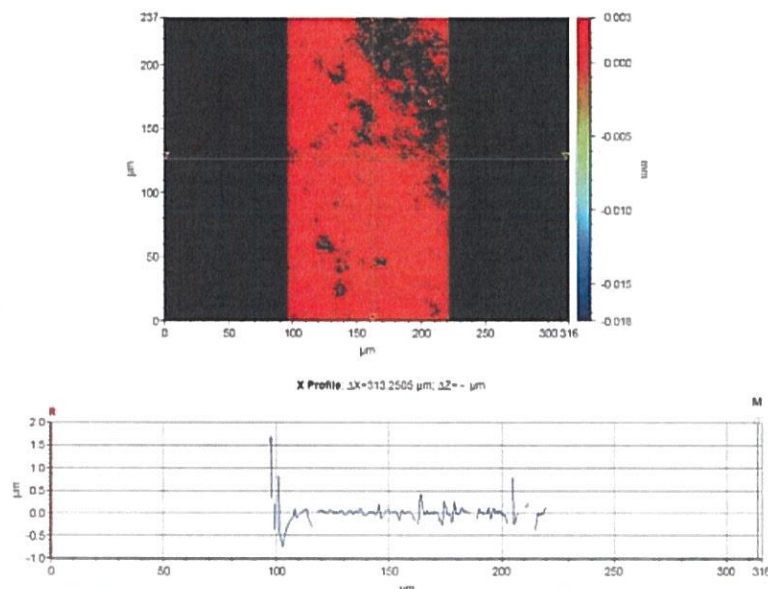
Figura 4.4. Rugozitatea eșantionului de material oxidic- SpongeMat/ZnO/10%

Din analiza profilului de rugozitate 2D și 3D înregistrat pe suprafața materialului oxidic – SpongeMat/ZnO/5 % prezentat în figura 4.18. a fost determinată o valoare de  $0.089 \mu\text{m}$  a parametrului de rugozitate medie Ra.



**Figura 4.5.** Rugozitatea eșantionului de material oxidic- SpongeMat/ZnO/5 %

Din analiza profilului de rugozitate 2D și 3D înregistrat pe suprafața materialului oxidic – SpongeMat/ZnO/1% prezentat în figura 4.19. a fost determinată o valoare de  $0.101 \mu\text{m}$  a parametrului de rugozitate medie  $R_a$ .



**Figura 4.19.** Rugozitatea eșantionului de material oxidic- SpongeMat/ZnO/1 %

Rugozitatea celor 4 eșantioane de materiale oxidice – SpongeMat/ZnO funcționalizate fotocatalitic la procente de concentrații diferite în oxid de zinc de 17.5%, 10 %, 5% și respectiv 1% este diferită în cazul fiecărui eșantion analizat, însă nu se observă o evoluție semnificativă asupra parametrului de rugozitate  $R_a$ . Rugozitatea dintre porozități este scăzută:  $R_a$  fiind în mare parte inferior valorii  $0,1 \mu\text{m}$ .

Acest efect poate fi datorat, reproductibilității de sinteză a materialelor oxidice, în aceleași condiții operatorice. Observăm la suprafața unele porozități, cu dimensiuni în jurul valorii de  $50 \mu\text{m}$ ; putem spune că, avem o aderență mai ridicată a straturilor de ZnO la suprafața cu cât rugozitatea materialului suport este mai ridicată, de aici rezidă și o strânsă legătură între eficiența fotocatalitică.

## **4.6. Evaluarea durității materialului oxidic- SpongeMat/ZnO**

### **4.6.1. Teste micro- indentație Vickers**

Materialul oxidic sintetizat- SpongeMat/ZnO a fost evaluat din punct de vedere al rezistenței mecanice prin teste de micro- indentare pe suprafața eșantionului de material oxidic- SpongeMat/Zn/17,5% utilizând aparatul BUEHLER, sarcina folosită a fost de 500 g timp de 10 s, întrucât s-a încercat aplicarea unor sarcini mai ridicate însă s-au produs fisuri pe suprafața materialului. Datorită formei suprafeței și prezenței porozității, am măsurat o duritate foarte mică egală cu 16, care corespunde cu cele ale unui material poros. S-a încercat testarea durității și a celorlalte eșantioane sintetizate de concentrații ZnO (10%, 5% și 1%), obținând aproximativ același rezultat ca în primul caz, acest lucru poate fi explicat de faptul că compoziția materialului suport este unică, iar concentrația de ZnO depusă pe suprafața acestuia nu influențează valoarea rezistenței mecanice a materialului în sine. Aceste rezultate arată că materialul obținut are o rezistență mecanică scăzută datorită porozității sale.

Cercetările privind caracterizarea morfologică, compozițională și structurală a materialului oxidic spongios- SpongeMat/ZnO s-au realizat în cadrul laboratoarelor de cercetare din Université de Lille 1, Unité Matériaux et Transformation, din Lille, Franța, cu sprijinul financiar acordat de Ministerul de Afaceri Externe prin Institutul Francez Român cât și în cadrul Universității Politehnica din București, Facultatea de Știința și Ingineria Materialelor, România.

## Capitolul 5.

### Teste de degradare fotocatalitică a unui compus organic din clasa farmaceuticelor utilizând materialul oxidic spongios obținut

Activitatea fotocatalitică a materialului oxidic sintetizat/SpongeMat/ZnO a fost testată prin fotodegradarea compusului farmaceutic, Acid Clofibric (AC), care a fost ales datorită structurii chimice diferite. În plus pe lângă studiul cineticii de degradare a compusului farmaceutic ales, s-au efectuat și alte experimente în vederea testării eficienței de degradare a materialului sintetizat și pe alte tipuri de compuși organici ce fac parte din clasa coloranților și a fenolilor.

În studiul influenței parametrilor de reacție implicați în procesul de degradare fotocatalitică a compusului organic degradat cu ajutorul materialului oxidic sintetizat SpongeMat/ZnO, au fost utilizate următoarele echipamente și instalații experimentale:

- Sistemul experimental de degradare fotocatalitică de laborator, echipat cu 1 lampă fluorescentă UV F24W/10/4P (Philips) amplasată deasupra, iradiere în domeniul UV-A, cu lungimi de undă cuprinse între 270 -340 nm;
- High Performance Liquid Chromatograph, model HPLC Waters 600
- pH-metrul Hanna HI 19812-5 pH/C/EC/TDS;
- Sistem de obținere a apei ultrapure (ultrapurificator), Millipore Direct Q3 UV3.

#### 5.1. Materiale

##### 5.1.1. Acidul Clofibric (4- Chloro-p-nenoxy- 2 methylpropionic acid)

Acidul Clofibric (AC) (2-(p-chlorophenoxy)-2-methylpropionic acid), MW 214.65 g/mol) a fost achiziționat de la Sigma- Aldrich. Structura chimică a AC este prezentată în figura 5.1. și principalele caracteristici în tabelul 5.1.

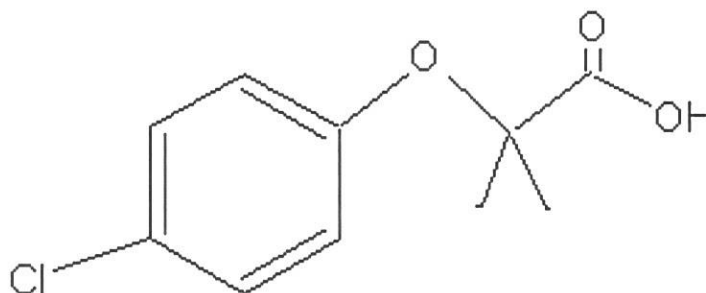


Figura 5.6. Structura moleculară Acid Clofibric

Tabelul 5.1. Caracteristici Acid Clofibric.

Sursa: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Clofibric-acid#section=3D-Conformer> [126]

Clasa terapeutică	regulator lipidic
Formula chimică	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> ClO <sub>3</sub>
Număr CAS	882 09 7
Aspect	pudră albă
Masa molară(g/mol)	214.65
pK <sub>a</sub> la 295°K	4.2
Solubilitatea în apă la 20°C (mg/L)	583
log K <sub>ow</sub> (coeficient la pH 7.5)	0.76



Pentru toate experimentele efectuate, o masă cunoscută a compusului farmaceutic Acid Clofibrice este dizolvată sub agitare timp de 24 ore în soluții de apă ultrapură, ulterior soluția este alimentată în sistemul experimental.

### 5.1.2. Fotocatalizator utilizat- materialul oxidic SpongeMat/ZnO sintetizat

Materialul compozit spongios sintetizat a fost obținut din deșeuri de sticlă provenite de la tuburi fluorescente, coji de ouă și îngrășământ agricol sare Epsom ( $MgSO_4$ ), a fost acoperit cu un strat de ZnO ce îi conferă proprietăți fotocatalitice. Materialul compozit sintetizat a fost obținut în două etape, *Etapa 1. Obținerea materialului suport și Etapa 2. Depunerea pe suprafața materialului suport a filmului oxidic de zinc*, în vederea funcționalizării catalitice, Procedul de obținere al materialului a fost descris pe larg în cadrul *capitolului 2- Contribuții proprii* al prezentei teze.

## 5.2. Instalația experimentală utilizată în testarea capacităților de degradare fotocatalitică a materialului sintetizat- SpongeMat/ZnO

### 5.2.1. Instalația de laborator pentru degradare fotocatalitică și modul de lucru

Pentru testarea materialelor oxidice – SpongeMat/ZnO sintetizate s-a utilizat o instalație de laborator concepută și realizată în cadrul programului de doctorat. Ansamblul experimental utilizat și modul de lucru este reprezentat în figura 5.2. și este constituit din:

- un cristalizator de Quartz, volum 200 mL în care este plasată soluția de acid clofibrice
- 200 mL de soluție AC care se prepară într-un balon cotat prin diluarea în apă ultrapură, ulterior amestecul de reacție format din soluția AC se agită folosind o bară magnetică timp de 24 h înainte de a fi transferat în set-up-ul experimental, când procesul de fotodegradare este inițiat, acesta este supus la un tub cu aer comprimat
- materialul oxidic SpongeMat/ZnO sintetizat la diferite concentrații de ZnO (17.5%, 10%, 5%, 2.5% și 1%)
- lampă UV Philips PL-L 24W/10/4P, cu un maxim de emisie la 365 nm (se aprinde timp de o oră înainte de manipulare) și se amplasează deasupra cristalizatorului după o oră
- agitator magnetic
- cronometru, care este pornit atunci când reactorul este plasat în întuneric cu o cutie de carton pentru  $t=0$  min adsorbție și ulterior până la 8 h respectiv 24 h ore de fotocataliză.

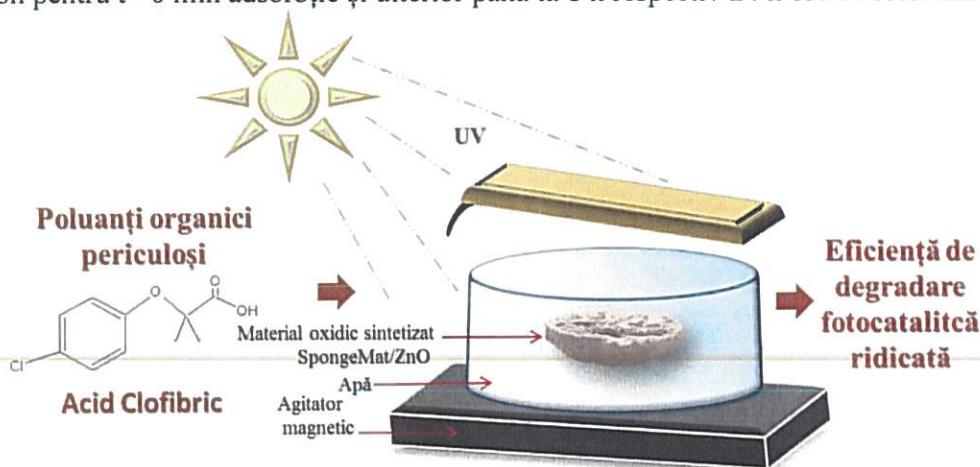


Figura 5.2. Set- up experimental utilizat în procesul de degradare fotocatalitică

### 5.3.Studiul cineticii de degradare fotocatalitică

#### 5.3.1. Protocol experiență de lucru

200 ml soluție de apă ultrapură conținând AC la concentrații stabilite au fost puse în contact cu fiecare material catalitic sintetizat SpongeMat/ZnO ales spre testare în cadrul set-up-ului experimental prezentat la începutul acestui capitol. Acidul Clofibric este cântărit utilizând o balanță de precizie (10-2g + / - 0,005 g). La temperatura camerei, soluția a avut temperatura cuprinsă între 25 și 27° C, aceasta a fost aerată continuu și lăsată timp de 1 oră în întuneric pentru a stabili un echilibru de adsorbție/desorbție a compusului studiat. Ulterior, lampa a fost aprinsă pentru inițierea fotoreacției, intensitatea maximă de iradiere a lămpii a fost de 8.17 mW/cm<sup>2</sup> și lungimea de undă de 227 nm.

În ansamblul foto-reactor au fost imersate două tuburi, unul pentru prelevarea de probe (probele au fost prelevate cu o seringă la intervale de timp regulate și predefinite) și altul pentru barbotare acu aer comprimat cu o presiune între 0,4 - 0,6 bari. Agitația și barbotarea cu aer comprimat au fost menținute în timpul reacției pentru a menține suspensia omogenă. Au fost prelevate probe de 5 mL din soluție conținând AC, la intervale de timp regulate, filtrate utilizând filtre de seringă cu membrană cu dimensiunea porilor cu diametrul de 0,45 mm, PET 45/25 și ulterior efectuate analiza concentrațiilor reziduale de AC. Pereții reactorului au fost acoperiți cu folie de aluminiu pentru a minimiza interferențele radiațiilor externe.

În tabelul 5.2. sunt centralizate materialele oxidice sintetizate și codificările corespunzătoare concentrației în oxid de zinc, care au fost testate din punct de vedere fotocatalitic.

**Tabelul 5.2.** Codificarea materialelor oxidice- *SpongeMat/ZnO*- sintetizate și testate fotocatalitic

<b>Codificare catalizatorilor oxidici sintetizați- SpongeMat/ZnO la diferite concentrații de ZnO utilizați în testele fotocatalitice</b>	<b>Concentrația soluției în ZnO (mg/L)</b>
SpongeMat/ZnO/17.5%	1750
SpongeMat/ZnO/10 %	1000
SpongeMat/ZnO/5 %	500
SpongeMat/ZnO/2.5 %	250
SpongeMat/ZnO/1 %	100

La fiecare experiment, au fost efectuate un număr de 9 prelevări, după cum urmează, prelevarea unei probe la demararea experimentului și ulterior în fiecare oră timp de 8 h, iar în anumite cazuri s-a mai prelevat încă o probă suplimentară la 24 h de la demararea experimentului.

În vederea evaluării eficienței materialului oxidic spongios sintetizat în studiul cineticii de degradare fotocatalitică heterogenă s-au urmărit efectul a șase parametri :

- concentrația inițială de AC, valorile concentrației în AC pentru experimentele efectuate variind în intervalul : 1.5 mg/L, 5 mg/L, 10 mg/L, 20 mg/L;
- concentrația de ZnO depusă pe suprafața materialului suport, valorile concentrației în ZnO pentru experimentele efectuate variind în intervalul : 100 mg/L, 250 mg/L, 500 mg/L, 1000 mg/L, 1750 mg/L;
- aportul de oxigen dizolvat prin barbotare de aer comprimat;
- intensitatea fluxului luminos: flux luminos minim, mediu și maxim;
- ciclurile de refolosire a materialului compozit oxidic sintetizat;
- influența anionilor.

Pentru a compara diferențele între studii, am variat pe rând câte un parametru la un moment dat. Vom determina reducerea procentuală de AC pentru a vedea eficiența la opt ore de iradiere.

Pentru a calcula procentul de reducere/degradare a compusului studiat a fost folosită următoarea formulă dată de relația 13:

$$(\%)_{eliminare} = \frac{[AC]_f - [AC]_i}{[AC]_f} \times 100 \quad (13)$$

$[AC]_{60}$  corespunde concentrației de AC obținută cu ajutorul HPLC la  $t = 60$  minute (cu lampa aprinsă).

$[AC]_f$  corespunde concentrației de AC obținută cu ajutorul HPLC la  $t = 8$  ore (sfârșitul perioadei de studiu de opt/două zeci și patru de ore de iradiere)

Pentru calculul capacității de adsorbție a ZnO depus pe suprafața materialului suport am folosit următoarea formulă, dată de relația 14 :

$$Capacitatea\ de\ adsorbție = \frac{[AC]_{init} - [AC]_{60}}{m} \quad (14)$$

$[AC]_{60}$  reprezintă concentrația de Acid Clofibrice obținută utilizând HPLC la  $t = 60$  minute (atunci când lampa este aprinsă).

$[AC]_{inițial}$  corespunde concentrației de Acid Clofibrice obținută utilizând HPLC la  $t = 0$  minute (de bază).

$m$  = masa de oxid de zinc de pe suprafața materialului suport (în grame)

Monitorizarea evoluției concentrației de poluanți în funcție de timp oferă acces la viteza inițială de degradare a acestui poluant, de unde se poate observa o relație directă între inversul concentrației inițiale și inversul vitezei de degradare.

### 5.3.2. Influența variației concentrației de poluant la concentrație constantă de catalizator ZnO imobilizată pe MS (SpongeMat/ZnO/0,1%)

Influența concentrației inițiale a soluției de poluant asupra degradării fotocatalitice este un aspect important de studiat, deoarece acest parametru ar putea influența eficiența fotodegradării materialului sintetizat. În studiul influenței acestui parametru s-au efectuat experimente fotocatalitice pentru diferite concentrații inițiale de poluanți cuprinse în intervalul 1.5 mg/L, 5 mg/L, 10 mg/L și 20 mg/L și a fost menținută constantă cantitatea de ZnO imobilizată pe suprafața materialului suport sintetizat, fiind ales materialul oxidic SpongeMat/ZnO/10%, acoperit cu film oxidic de zinc de concentrație 1000 mg/L. Parametrii de lucru : iradiere UV –A, flux maxim 8.17 mW/cm<sup>2</sup> și pH natural al soluției.

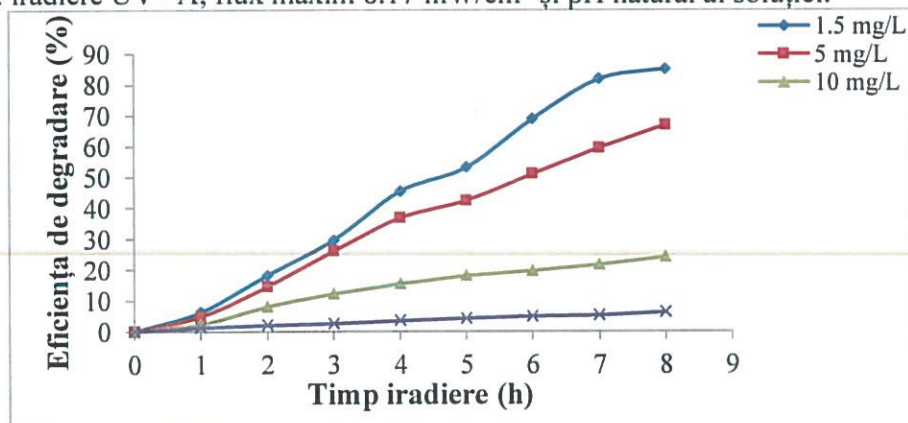


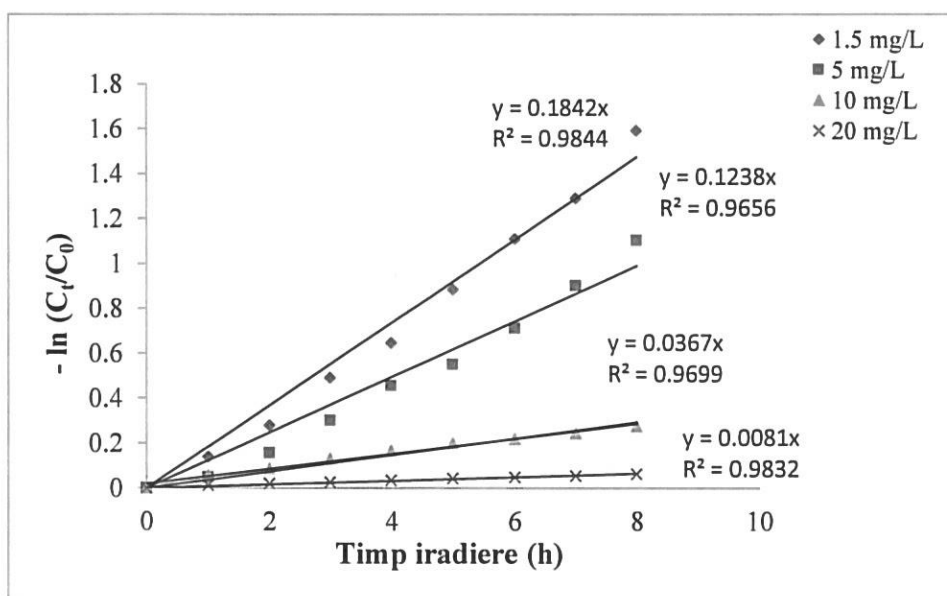
Figura 5.5. Influența concentrației inițiale de poluant asupra eficienței de degradare fotocatalitică a acidului clofibrice, concentrație de catalizator = 1000 mg/L, iradiere maximă= 8.17 mW/cm<sup>2</sup>, temperatură ambientală, pH 7.4

Din rezultatele prezentate în figura 5.5., se poate observa că degradarea fotocatalitică a AC este puternic afectată de concentrația inițială a poluantului. Într-adevăr, s-a obținut un randament de eliminare de aproximativ 50 % după 4 ore de reacție și respectiv 90 % după 8 ore de reacție pentru o concentrație inițială de poluant de 1.5 mg/L și respectiv 5 mg/L. Cu toate acestea, la valori mai ridicate ale concentrației în poluant de 10 mg/L și respectiv 20 mg/L, se poate observa o degradare mai lentă, după 4 ore de reacție nici 10 % nu au fost îndepărtat, în timp ce intervalul de 8 ore nu a fost suficient pentru o degradare completă.

Acest lucru poate fi explicat prin faptul că, atunci când concentrația inițială de poluant crește și încărcarea iradierii și catalizatorului rămân constante, locurile disponibile pe suprafața ZnO sunt reduse, datorită adsorbției de poluanți pe suprafața catalizatorului și doar mai puține site-uri active rămân disponibile pentru formarea radicalilor hidroxil, speciile reactive care sunt în general implicate în compușii organici de oxidare. Astfel, acest lucru duce la o scădere a eliminării poluanților.

Experimentele fotocatalitice au fost dezvoltate în următoarele condiții operaționale:  $C_0 = 1.5 \text{ mg/L}$ ,  $5 \text{ mg/L}$ ,  $10 \text{ mg/L}$  și  $20 \text{ mg/L}$  - concentrație inițială în poluant și SpongeMat/ZnO/10%, la pH natural, timp de contact 8 ore.

În figura 5.6. putem vedea diagramele de  $\ln(C/C_0)$  ca funcție de timp.



**Figura 5.7.** Ploturi ale cineticii de ordinul 1 pentru diferite concentrații inițiale de poluant, SpongeMat/ZnO/10%, iradiere maximă  $8.17 \text{ mW/cm}^2$ , temperatură ambientală, pH 7.4

După cum se poate observa din aceste ploturi, degradarea fotocatalitică a AC de către materialul oxidic SpongeMat/ZnO urmează cinetica de ordin 1 conform relației 15:

$$-\ln(C/C_0) = k_{app} t \quad (15)$$

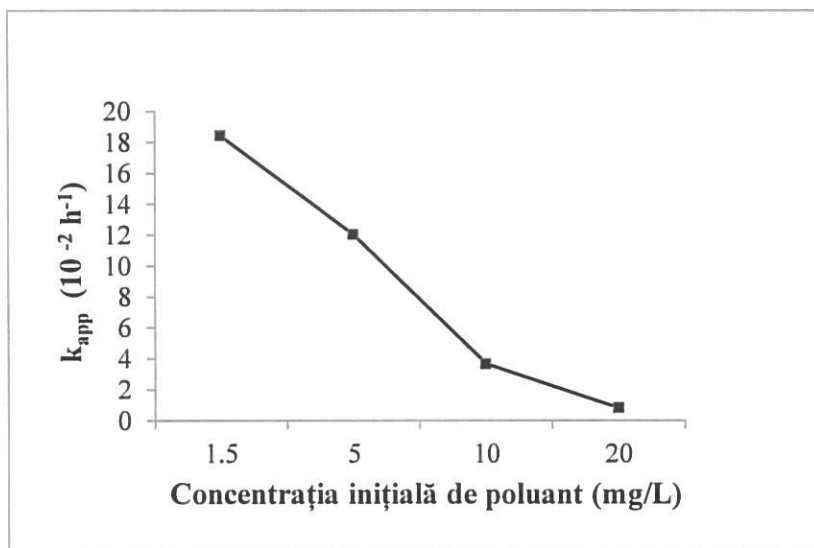
unde  $C_0$  este concentrația inițială de poluant în soluție apoasă și  $C$  este concentrația reziduală de poluant la momentul de timp  $t$ . Constanta de viteză de ordin 1,  $k$  este determinată prin integrarea datelor experimentale utilizând acest model.

Constantele de viteză  $k_{app}$  și coeficientul de corelație  $R^2$  sunt prezentate în tabelul 5.3. Valorile obținute pentru  $k_{app}$  sunt cuprinse între 0,81 și 18,42 pentru materialul oxidic sintetizat SpongeMat/ZnO/10%, concentrație ZnO = 1000 mg/L.

**Tabelul 5.3.** Valorile calculate ale ratei constantei aparente de fotodegradare ( $k_{app}$ ) și  $R^2$  ca funcție de concentrația inițială de poluant  $C_0 = 1.5 \text{ mg/L}$ ,  $5 \text{ mg/L}$ ,  $10 \text{ mg/L}$ ,  $20 \text{ mg/L}$ , material oxidic sintetizat, *SpongeMat/ZnO/10%*, valoare menținută constantă, iradiere maximă  $8.17 \text{ mW/cm}^2$ , temperatură ambientală,  $\text{pH } 7.4$

[AC] mg/L	$K_{(app)} (10^{-2} \text{ h}^{-1})$	$R^2$
1.5	18.42	0.09844
5	12.38	0.9656
10	3.67	0.9699
20	0.81	0.9832

În figura 5.7. este prezentată evoluția constantei aparente ca funcție de concentrația inițială de poluant, putem observa o descreștere a ratei odată cu creșterea concentrației în poluant.



**Figura 5.7.** Evoluția constantei aparente de reacție ca funcție de concentrația inițială de poluant, material oxidic sintetizat, *SpongeMat/ZnO/10%*, iradiere maximă  $8.17 \text{ mW/cm}^2$ , temperatură ambientală,  $\text{pH } 7.4$

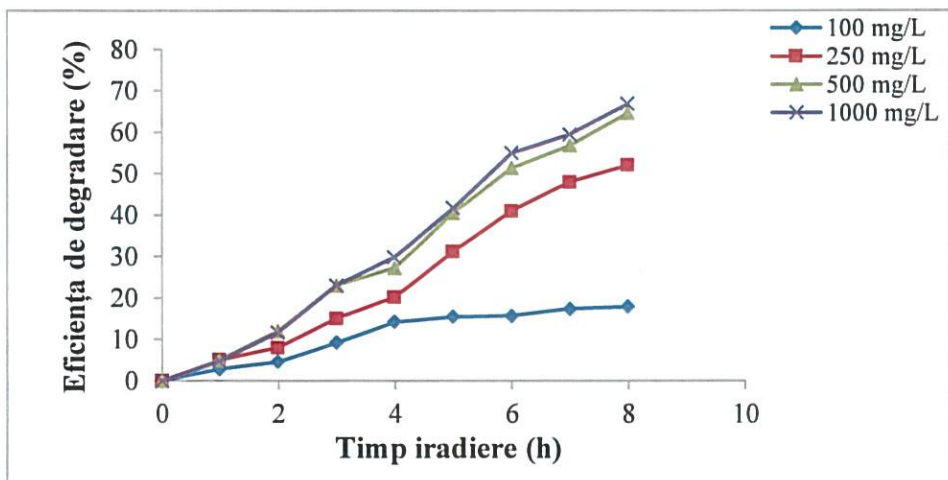
### 5.3.3. Influența variației concentrației de catalizator ZnO imobilizat pe MS

Diferite lucrări [127-129] au raportat o relație de dependență puternică a concentrației de catalizator de rata de eliminare a poluanților organici. Datele din literatură au raportat existența unei încărcări optime a catalizatorului sub care rata de degradare crește liniar cu concentrația de catalizator. Cu toate acestea, peste această valoare și presupunând că concentrația inițială de solut rămâne constantă, rata de eliminare scade drastic din cauza efectului de împrăștiere a luminii. Pe de altă parte, s-a constatat că această valoare de prag depinde de condițiile de proces și de geometria a instalației experimentale.

În acest studiu, concentrația de ZnO a fost variată între  $100$  până la  $1000 \text{ mg/L}$  pentru a testa efectul concentrației de catalizator asupra degradării AC. Pentru aceste analize, a fost utilizată o concentrație inițială de poluant de  $5 \text{ mg/L}$ . Figura 5.8. prezintă profilurile timp-eficiență de degradare a AC pentru condițiile investigate. Rezultatele obținute au confirmat că eficiența degradării AC crește odată cu creșterea concentrației de fotocatalizator.

Randamentul de eliminare a AC a crescut de la 10% la 60% pentru un timp de iradiere de 6 ore când conținutul de ZnO a crescut de la 100 mg/L la 1000 mg/L.

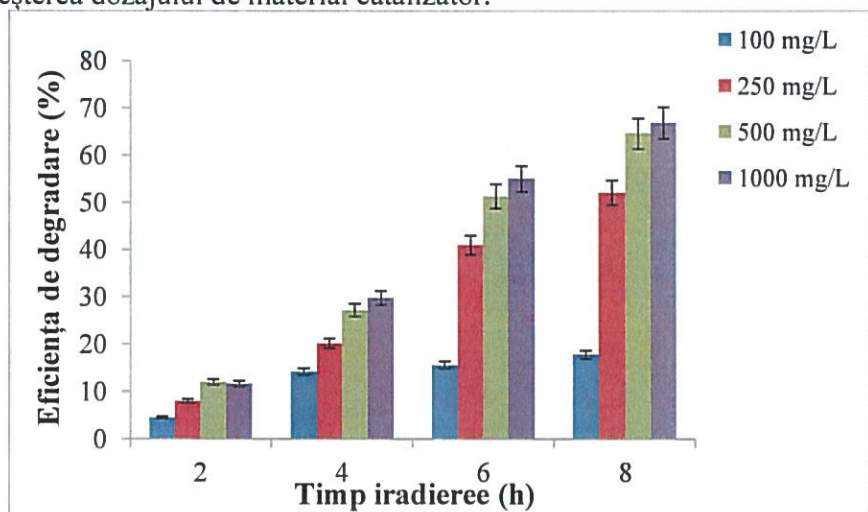
Degradarea Acidului clofibrice prin oxidare pe suprafața de oxid de zinc ne-am putea aștepta ca cinetica de degradare a acestui poluant să fie direct proporțională cu cantitatea de catalizator adăugată.



**Figura 5. 8.** Influența concentrației de catalizator asupra eficienței de degradare fotocatalitică a acidului clofibrice ca funcție de timpul de iradiere, concentrație de poluant = 5 mg/L, iradiere maximă = 8.17 mW/cm<sup>2</sup>, temperatură ambientală, pH 7.4

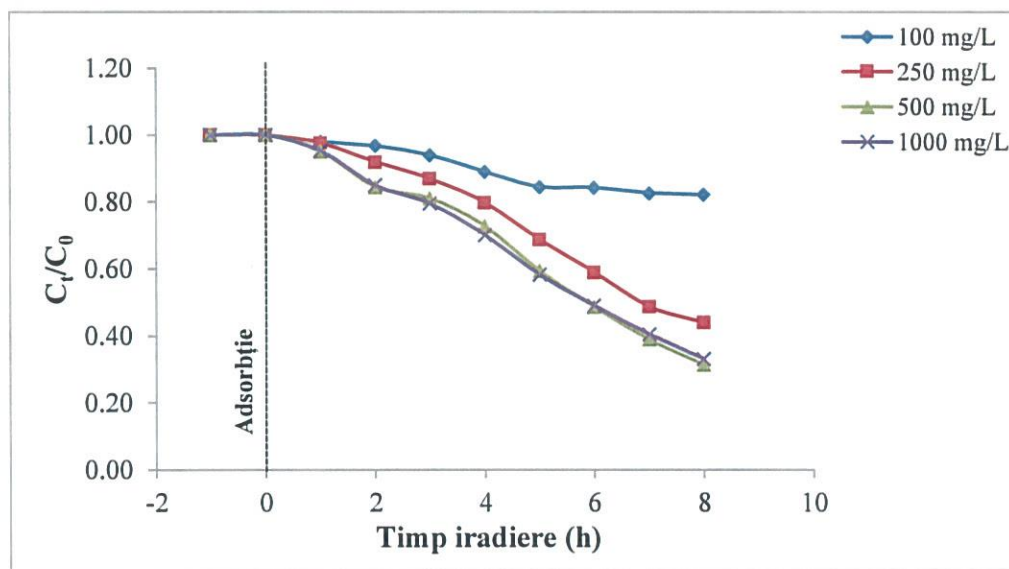
Acest rezultat poate fi explicat prin faptul că suprafața totală activă crește odată cu dozarea de catalizator în creștere, iar fenomenele de împrăștiere a luminii care duc la o pierdere a eficienței degradării fotocatalitice este nesemnificativ pentru condițiile investigate. Rezultate similare au fost raportate anterior pentru alți poluanți organici ai apei [10, 12].

Efectul cantității de material catalitic ZnO asupra degradării CA este prezentat în figura 5.9.. Experimentele efectuate cu diferite concentrații de ZnO au arătat că eficiența de fotodegradare crește odată cu creșterea concentrației de ZnO până la 1000 mg/L. Această observație poate fi datorată numărului mai ridicat de site-uri active de pe suprafața materialului catalitic și eficienței de pătrundere a luminii UV, suprafața activă totală crește odată cu creșterea dozajului de material catalizator.



**Figura 5.9.** Influența concentrației de catalizator asupra eficienței de degradare fotocatalitică a acidului clofibrice ca funcție de timpul de iradiere, concentrație de poluant = 5 mg/L, iradiere maximă = 8.17 mW/cm<sup>2</sup>, temperatură ambientală, pH 7.4

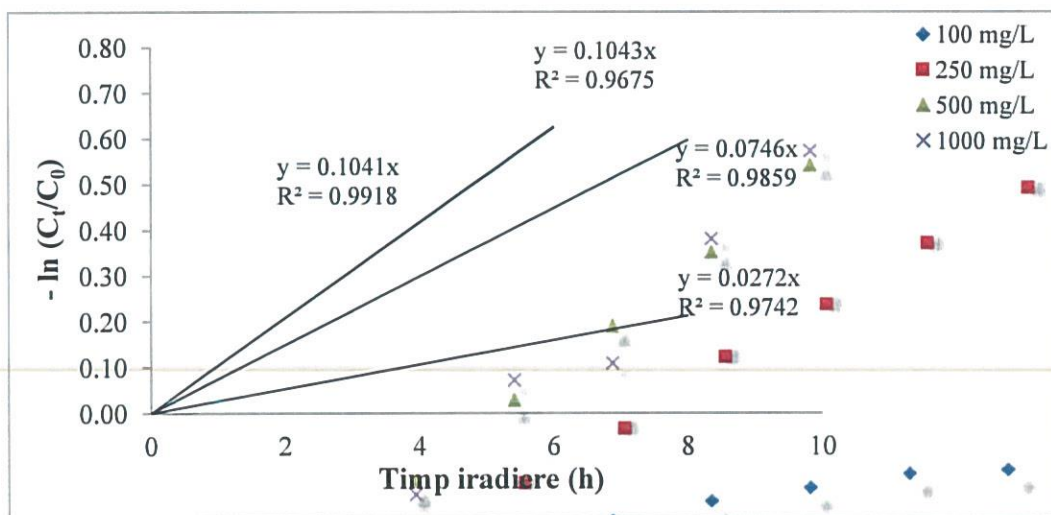
În figura 5.10. este prezentată cinetica de degradare a AC, la concentrație constantă de poluanți (5 mg / L) și cantități diferite de ZnO (100 mg/L, 250 mg/L, 500 mg/L, 1000 mg/L), după 8 h de iradiere UV- A. Din figura 5.11., unde  $C_t$  este concentrația de AC la sfârșitul procesului și  $C_0$  este concentrația inițială, se observă că pentru cantitatea de 1000 mg/L se obține peste 30% din degradarea AC după 4 ore și peste 70 % după 8 ore. Astfel, se poate observa că creșterea cantității de catalizator conduce la o rată mai mare de degradare.



**Figura 5.10.** Degradarea fotocatalitică a Acidului Clofibrice pentru concentrații diferite de catalizator în funcție de timpul de iradiere, concentrația de poluant = 5 mg/L, iradierea maximă 8,17 mW/cm<sup>2</sup>, temperatura ambiantă, pH 7,4

Experimentele fotocatalitice au fost dezvoltate în următoarele condiții operaționale:  $C_0$  AC = 1.5 mg/L 5mg/L, 10mg/L și 20 mg/L ca concentrație inițială în poluant și SpongeMat/ZnO/10 %, la pH natural, timp de contact 8 ore.

În figura 5.11. putem vedea diagramele de  $\ln(C/C_0)$  ca funcție de timp.



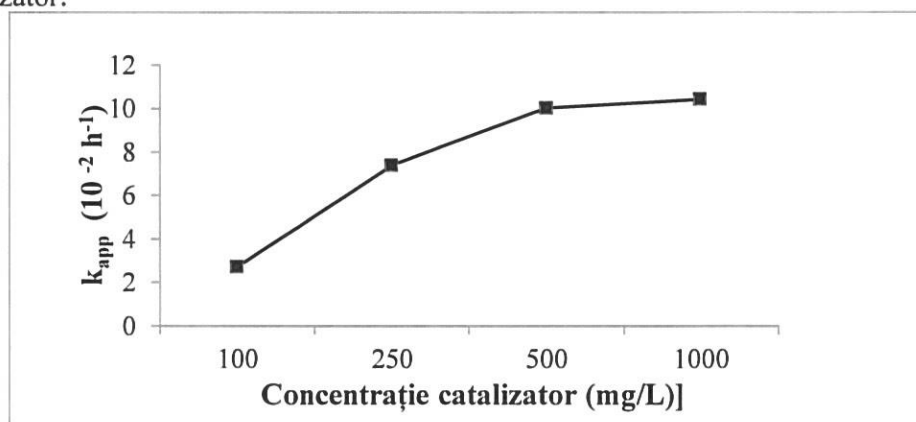
**Figura 5.11.** Ploturi ale cineticii de ordinul I pentru diferite concentrații de catalizator, concentrație poluant = 5 mg/L, iradiere maximă 8.17 mW/cm<sup>2</sup>, temperatură ambiantă, pH 7.4

Constantele de viteză  $k_{app}$  și coeficientul de corelație  $R^2$  rezultate, sunt prezentate în tabelul 5.4.. Valorile obținute pentru  $k_{app}$  sunt cuprinse între 2.72 și 10.43 pentru materialul oxidic sintetizat SpongeMat/ZnO, O1, concentrație ZnO = 1000 mg/L.

**Tabelul 5.4.** Valorile calculate ale ratei constantei aparente de fotodegradare ( $k_{app}$ ) și  $R^2$  ca funcție de concentrația de catalizator, concentrație inițială poluant = 5mg/L, iradiere maximă 8.17 mW/cm<sup>2</sup>, temperatură ambientală, pH 7.4

[ZnO] mg/ L	$K_{(app)}$ ( $10^{-2} h^{-1}$ )	$R^2$
100	2.72	0.9675
250	7.4	0,9859
500	10.41	0,9675
1000	10.43	0.9918

În figura 5.12. este reprezentată evoluția constantei aparente în raport cu concentrația de catalizator:



**Figura 5. 12.** Evoluția constantei aparente de reacție ca funcție de concentrației de catalizator, concentrație de poluant = 5 mg/L, iradiere maximă 8.17 mW/cm<sup>2</sup>, temperatură ambientală, pH 7.4

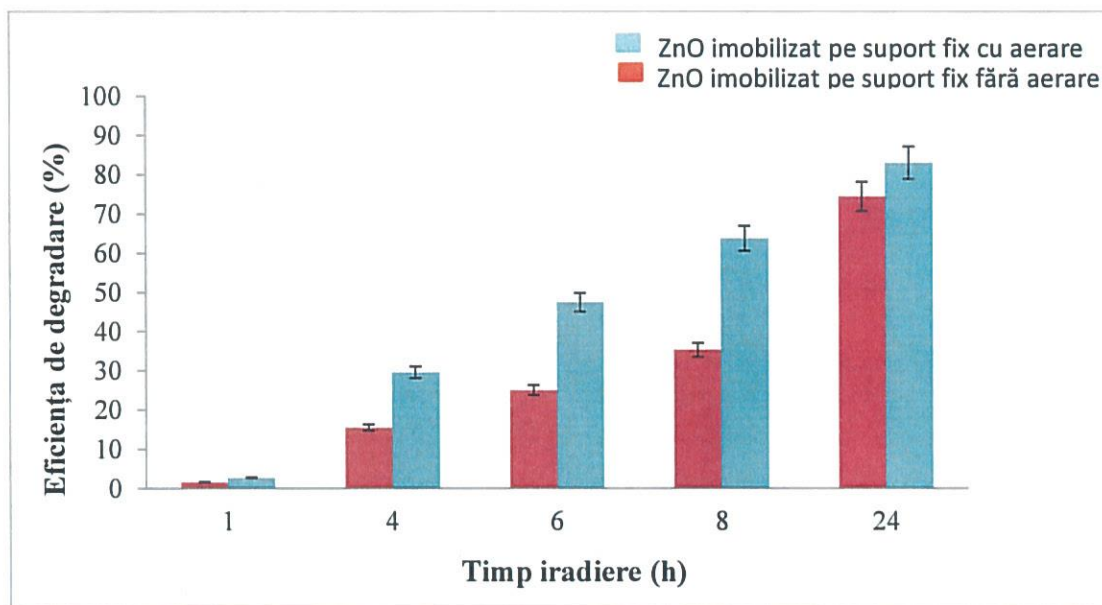
Se observă o stabilizare a cineticii de degradare odată cu creșterea cantității de catalizator. O cantitate mai mare de catalizator ar putea duce chiar la o scădere a cineticii conform unor studii [130].

Acest fenomen se poate explica prin faptul că, atunci când creștem concentrația de catalizator relativ la mijloc este formează agregate. Astfel, acest fenomen are ca rezultat o scădere a suprafeței specifice a catalizatorului și prin urmare reduce eficacitatea sa. Mai mult decât atât, creșterea excesivă a cantității de dioxid de titan duce la o mai mare dispersie a luminii.

#### 5.3.4. Influența barbotării cu aer comprimat asupra eficienței procesului de degradare fotocatalitică

Prezența oxigenului dizolvat nu este un factor obligatoriu pentru fotodegradarea poluanților, însă cu toate acestea se poate observa din figura 5.13. influența aerului comprimat, astfel că prin barbotarea cu aer comprimat în soluție crește eficiența degradării.





**Figura 5.13.** Eficiența de degradare a Acidului Clofibrice (10 mg/L), utilizând ZnO= 1750 mg/L imobilizat pe suport fix, SpongeMat/ZnO/17.5%, cu/fără aerare la flux de iradiere maxim 8.17 mW/cm<sup>2</sup>, temperatură ambientală, pH 7.4

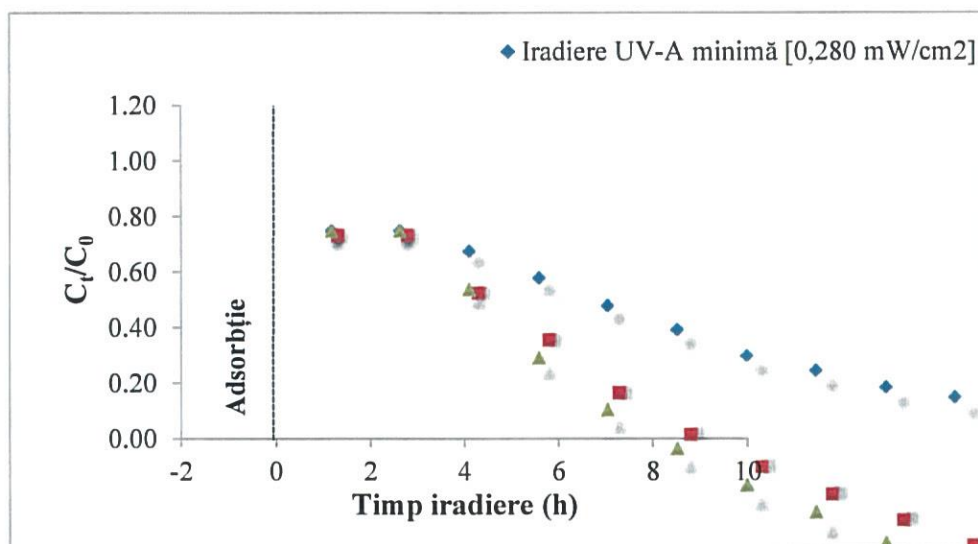
Acest fenomen, poate fi explicat prin faptul că moleculele de oxigen vor fi adsorbite pe suprafața materialului oxidic catalitic și contribuie la o mai bună captare a electronilor din banda de conducție a acestuia. Prin urmare, o furnizare constantă de aer în soluția de tratat, conduce la o îmbunătățire a eficiența degradării fotocatalitice, în tabelul 5.5. este prezentat comparativ procentajul de eliminare cu/fără barbotare cu aer.

**Tabelul 5.5.** Eficacitatea de degradare în funcție de cantitatea de oxigen disociață

Barbotare aer comprimat	Procentaj de eliminare după 8h de iradiere
Nu	70%
Da	85%

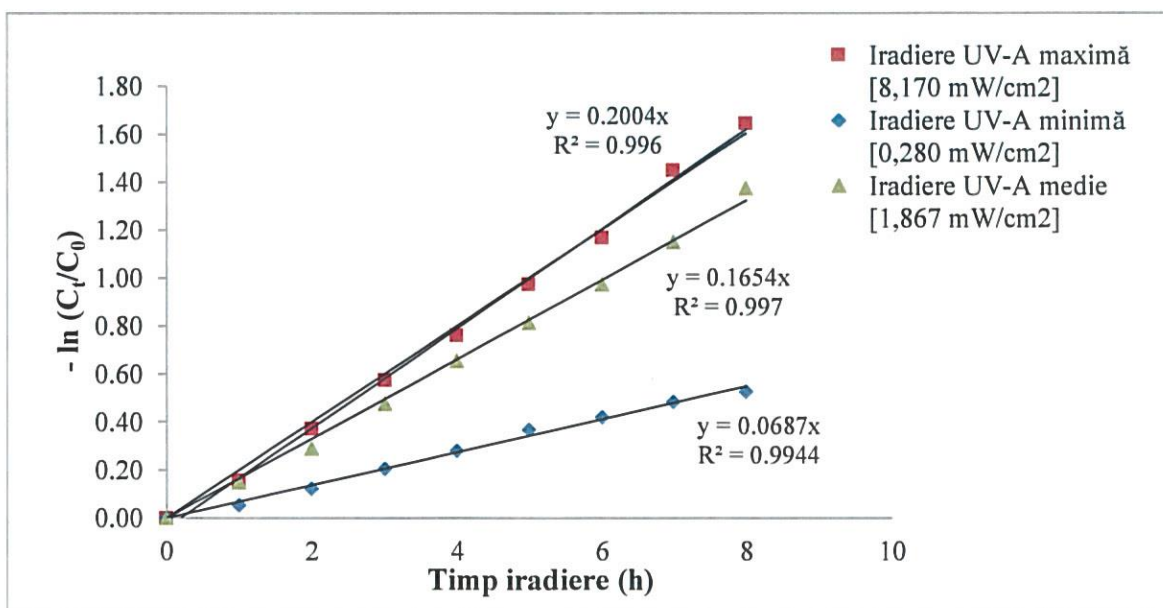
### 5.3.5. Influența variației intensității fluxului luminos în procesul de degradare fotocatalitică

Intensitatea fluxului luminos reprezintă un alt parametru de proces care poate afecta cinetica reacției de fotodegradare. Întrucât energia fotonilor este legată de intrarea de energie, deci depinde de intensitatea luminii incidente. Astfel, această secțiune este dedicată investigării influenței acestui parametru prin efectuarea unei serii de experimente la o concentrație inițială de poluanți de 1.5 mg/L și 1000 mg/L de catalizator la diferite intensități de lumină.



**Figura 5.14.** Degradarea fotocatalitică a Acidului Clofibric la diferite intensități luminoase ca funcție de timpul de iradiere, concentrație poluant = 1.5 mg/L, SpongeMat/ZnO/10%, temperatură ambientală, pH 7.4

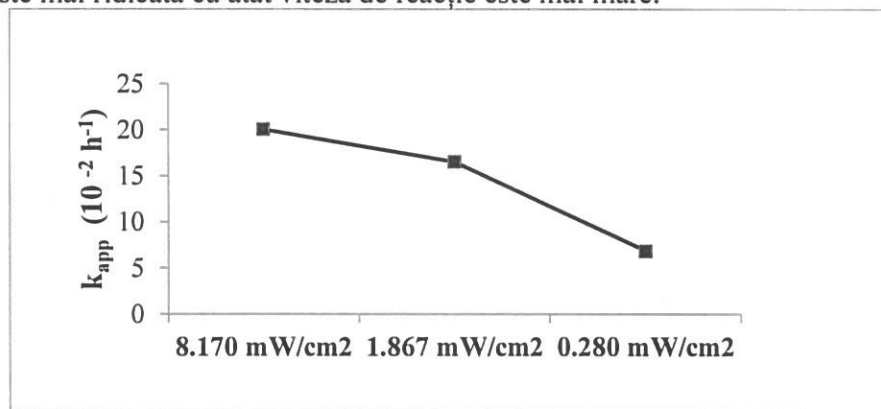
Din figura 5.14. se poate observa în urma experimentului că intensitatea fluxului luminii incidente are o influență directă asupra degradării Acidului clofibric. Într-adevăr, metoda de degradare fotocatalitică necesită un flux de intrare de fotoni în timpul etapei de activare a speciilor în soluție. Se poate observa că pentru un flux de fotoni scăzut 0.280 mW/cm<sup>2</sup>, există o legătură directă între viteza de reacție și fluxul, rezultând după 8 ore o degradare mai scăzută comparativ ca în cazul unui flux maximal. Acest rezultat este în concordanță cu așteptările teoretice.



**Figura 5.15.** Ploturi ale cineticii de ordinul I, SpongeMat/ZnO/10 %, concentrație poluant 1.5 mg/L, temperatură ambientală, pH 7.4

Ploturile de  $\ln(C_i/C_0)$  prezentate în *Figura 5.15.* relevă că odată cu, creșterea intensității fluxului luminos crește rata de descompunere a AC. La o intensitate maximă de iradiere de  $8,1770 \text{ mW/cm}^2$ , poluantul a fost îndepărtat în procent de 50% în 4 ore de reacție, în timp ce, la  $1,867 \text{ mW/cm}^2$  corespunzător intensității minime de iradiere doar 20% din acidul clofibrice a fost eliminat pentru aceeași perioadă de iradiere. O posibilă explicație a acestor rezultate este că la o intensitate mare a luminii, mai mulți fotoni sunt absorbiți pe suprafața catalizatorului. Astfel, mai multe perechi de găuri-electroni vor fi generate pe suprafața catalizatorului sporind rata de degradare a poluanților [131].

În *Figura 5.16.* este reprezentată grafic relația dintre intensitatea fluxului luminos și viteza aparentă de reacție, iar în tabelul 5.7. sunt prezentate valorile pentru  $k_{app}$  și  $R^2$  calculate. Valorile lui  $k_{app}$  sunt după cum urmează 6.87, 16.54 și 20.04, corespunzând pe rând fluxul luminos minim până la cel maxim, arătând progresiv că pe măsură ce intensitatea fluxului luminos este mai ridicată cu atât viteza de reacție este mai mare.



**Figura 5.16.** Evoluția constantei aparente de reacție ca funcție de intensitatea fluxului luminos, concentrație de poluant = 1.5 mg/L, SpongeMat/ZnO/10 %, temperatură ambientală, pH 7.4

**Tabelul 5.6.** Valorile calculate ale ratei constantei aparente de fotodegradare ( $k_{app}$ ) și  $R^2$  ca funcție de concentrația de catalizator, concentrația inițială poluant = 1.5 mg/L, temperatură ambientală, pH 7.4

Intensitate flux luminos (mW/cm <sup>2</sup> )	$K_{(app)}$ (10 <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> )	$R^2$
0.280	6.87	0.9944
1.867	16.54	0.9970
8.170	20.04	0.9960

Adițional studiilor cineticii de degradare fotocatalitică a fost cercetată și capacitatea de reutilizare a materialului oxidic sintetizat, eficiența în spectrul VIZBIL cât și de degradare a altor tipuri de compuși organici care sunt prezentate în cele ce urmează.

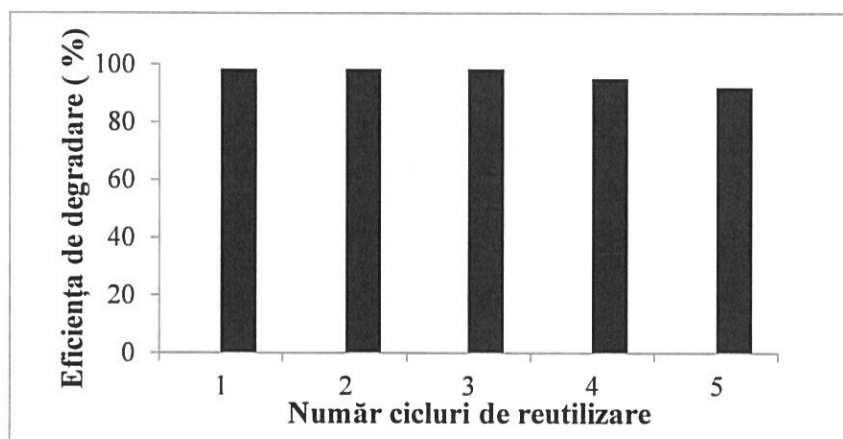
### 5.3.6. Reutilizarea materialului oxidic SpongeMat/ZnO în degradarea poluanților

În cadrul experimentelor de eficiență catalitică, a fost cercetată și stabilitatea filmului oxidic de Zn depus pe suprafața materialului suport sintetizat în cadrul a 5 experimente consecutive utilizând soluție de AC de concentrație 5mg/L într-un volum de apă ultrapură de 200 mL, pH soluției fiind cel natural, măsurat la începutul experimentelor ca fiind 7.4 și ZnO depus pe materialul suport având o concentrație de 1750 mg/L (concentrație aleasă în mod arbitrar) aferent pastilei cu codificarea P.

Probele pentru trasarea graficelor au fost luate la timpul  $t_0$  și la timpul  $t$  24 h. După fiecare experiment, materialul oxidic, SpongeMat/ZnO a fost spălat cu apă distilată de mai multe ori și uscat la  $110^{\circ} \text{C}$  pentru 12 h.

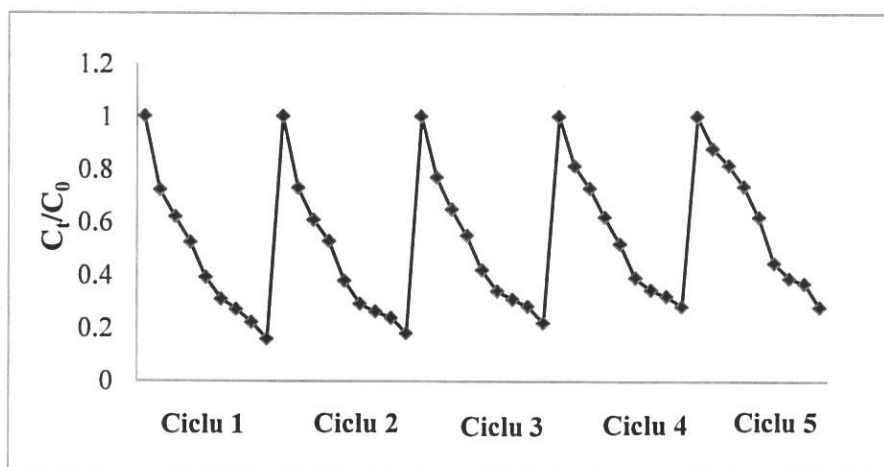
Eficiența de degradare a Acidului Clofibrinic de către SpongeMat/ZnO a rămas ridicată la peste 92 % și după ce a fost utilizat în 3 cicluri consecutive. Eficiența degradării fotocatalitice a rămas peste 98% după primele 2 cicluri (figura 5.17). Activitatea fotocatalizatorului a început să scadă foarte puțin la ciclurile 4 și 5, rezultând o eficiență de 93 % și respectiv 92%. Dezactivarea catalizatorului este posibil să fie legată de contaminarea pe perioada refolosirii a suprafeței materialului, cu anumiți subproduși intermediari care se formează.

Putem spune că se dovedește că materialul oxidic sintetizat - SpongeMat/ZnO prezintă o bună stabilitate a fixării filmului oxidic pe suprafața acestuia, prezentând doar mici decalării în randamentul de degradare la reutilizare.



**Figura 5.17.** Eficiența de degradare fotocatalitică Acidului Clofibrinic = 5 mg/L funcție de 5 cicluri de reutilizare materialului oxidic catalitic sintetizat (24h). SpongeMat/ZnO/17.5%, flux de iradiere maxim 8.17 mW/cm<sup>2</sup>, temperatură ambientală, pH 7.4

Așa cum este prezentat în figura 5.17., primul ciclu de degradare a AC este de 98 %, și ulterior la al 5-lea ciclu de reutilizare, eficiența de degradare este de 92 %, indicând faptul că materialul oxidic sintetizat SpongeMat/ZnO, prezintă o bună stabilitate și poate fi reutilizat cu succes de mai multe ori.



**Figura 5.18.** Reutilizabilitatea materialului oxidic sintetizat, SpongeMat/ZnO, după 24 ore de iradiere UV-A. SpongeMat/ZnO/17.5 %, iradiere maximă 8.17 mW/cm<sup>2</sup>, temperatură ambientală, pH 7.4

Figura 5.19. arată variația lui  $\ln(C_t/C_0)$  după repetarea experimentelor în același condiții, este evident că materialul oxidic sintetizat, SpongeMat/ZnO, poate degrada eficient AC.

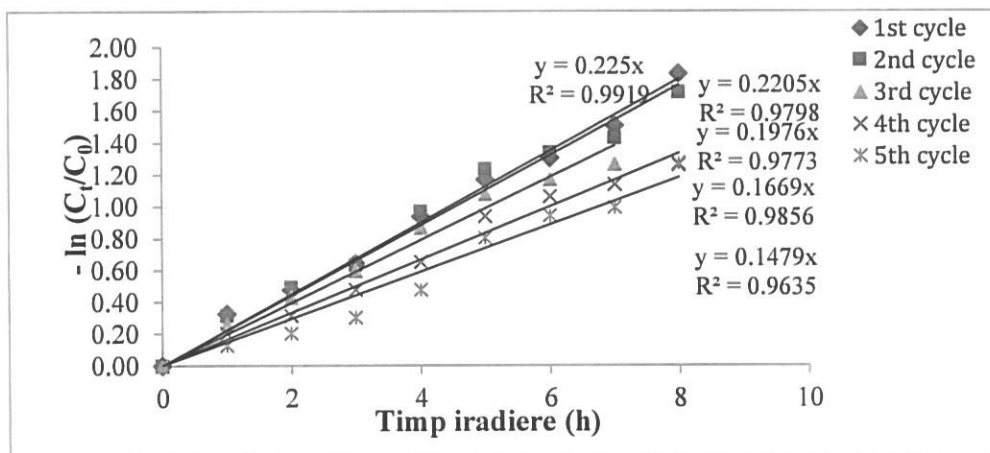


Figura 5.19. Ploturi ale cineticii de ordinul I, SpongeMat/ZnO, SpongeMat/ZnO/17.5%, concentrație poluant 1.5 mg/L, temperatură ambientală, pH 7.4

Figura 5.210. arată evoluția ratei constantei aparente ca funcție de ciclurile de reutilizare a materialului sintetizat. Constanta aparentă de reacție  $k_{app}$  pentru fiecare ciclu de reutilizare este  $22.5 \times 10^{-2} \text{ h}$ ,  $22.05 \times 10^{-2} \text{ h}$ ,  $19.76 \times 10^{-2} \text{ h}$ ,  $16.69 \times 10^{-2} \text{ h}$  și  $14.79 \times 10^{-2} \text{ h}$ , aceste valori sunt prezentate și în tabelul 5.7.

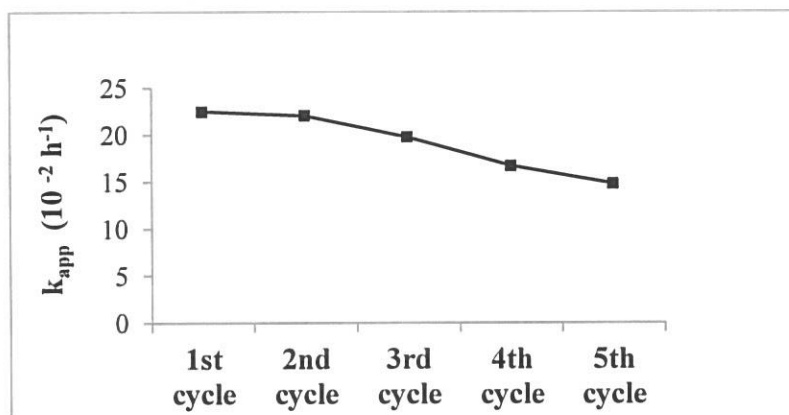


Figura 5.20. Evoluția ratei constantei aparente ca funcție de ciclurile de reutilizare, concentrație inițială de poluant 1.5 mg/L, SpongeMat/ZnO/17.5%, temperatură ambientală, pH 7.4

Tabelul 5.7. Valorile calculate ale ratei constantei aparente de fotodegradare  $k_{app}$  și  $R^2$  ca funcție de concentrația de catalizator, concentrație inițială poluant = 1.5 mg/L, temperatură ambientală, pH 7.4

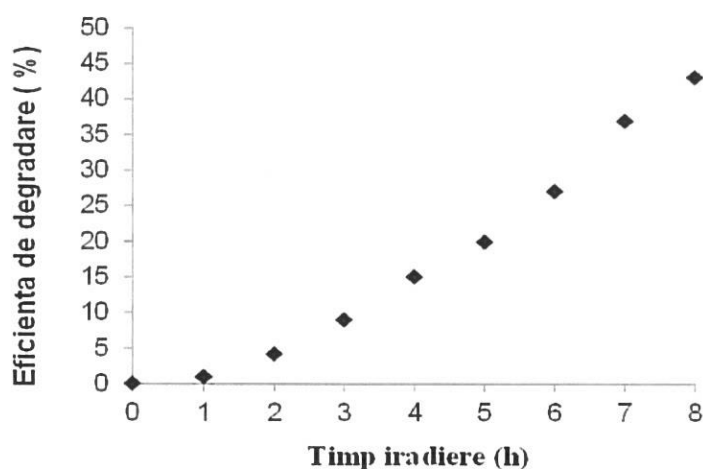
Cicluri de reutilizare	$K_{(app)}$ ( $10^{-2} \text{ h}^{-1}$ )	$R^2$
Ciclu 1	22.5	0.9919
Ciclu 2	22.05	0.9798
Ciclu 3	19.76	0.9773
Ciclu 4	16.69	0.9856
Ciclu 5	14.79	0.9653

În orice proces catalitic, durata de viață a catalizatorului este un factor important care afectează în mod direct costurile procesului, concluzionând, se poate spune că în urma testelor de reutilizare, materialul oxidic sintetizat, SpongeMat/ZnO, a prezentat o bună stabilitate a

catalizatorului pe suprafața acestuia iar testele de cinetică au arătat că procesul de degradare fotocatalitică urmează cinetica de ordin I.

### 5.3.7. Capacitatea materialului oxidic SpongeMat/ZnO de degradare fotocatalitică a compusului organic studiat și în spectrul VIZIBIL

Cele mai recente cercetări din domeniul fotocatalizei heterogene în procesele de oxidare avansată utilizate în tratarea apei, se axează pe convergerea către spectrul de lumină vizibilă, spre a putea transpune procedeul la scară reală. În acest context, materialul oxidic SpongeMat/ZnO obținut a fost testat din punct de vedere al randamentului de degradare a compușilor organici și în spectrul de lumină vizibilă. În Figura 5.21 este prezentat procentajul de degradare ca funcție de timp de iradiere în ceea ce privește eficiența SpongeMat/ZnO de degradare a Acidului Clofibrin în domeniul VIZIBIL



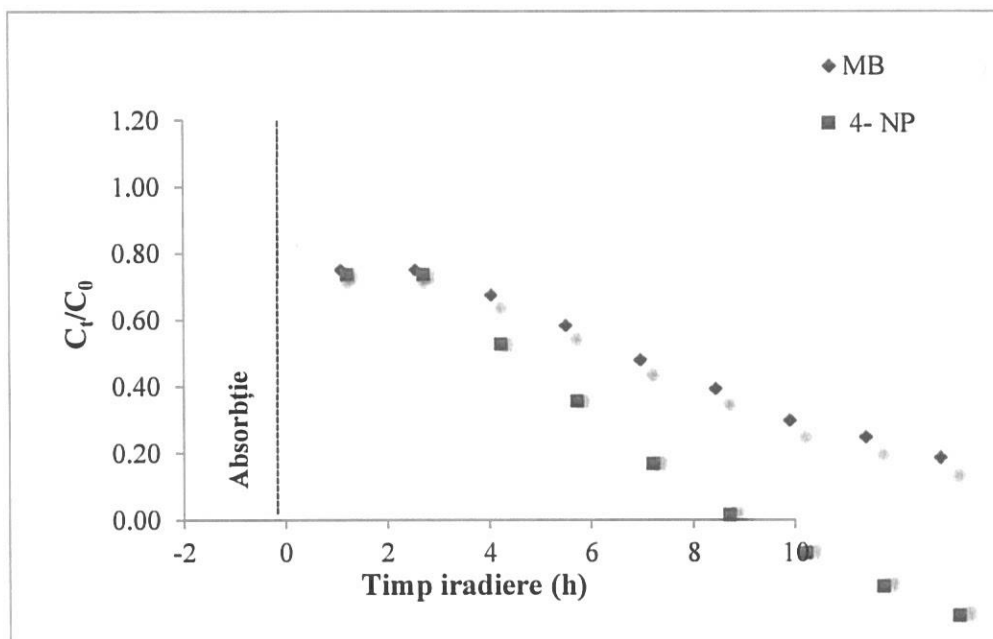
**Figura 5.21.** Eficiența MS/ZnO de degradare a Acidului Clofibrin (concentrație de 5mg/L în apă ultrapură), SpongeMat/ZnO/17.5%, în domeniul VIZIBIL

Din analiza datelor din Figura 5.21, putem observa că, după 8 ore de iradiere în spectrul de lumină UV, procentajul de degradare a Acidului Clofibrin urmează o pantă ascendentă ajungând la finalul celor 8 ore de iradiere la peste 43 %.

### 5.3.8. Evaluarea capacității materialului oxidic SpongeMat/ZnO de degradare fotocatalitică și a altor tipuri de compuși organici

Activitatea fotocatalitică a materialului oxidic obținut (SpongeMat/ZnO) a fost testată și pentru degradarea altor tipuri de compuși organici ce fac parte din clasa coloranților și a fenolilor, colorantul albastru de metilen (MB) și fenolul 4-nitrofenol (4-NP). Albastru de metilen și 4- nitrofenol prezintă structuri moleculare diferite și grupe funcționale diferite. 4-NP a fost ales ca fiind unul dintre cei doi compuși organici datorită utilizării sale ridicate, dar cu toate acestea nu există foarte multe studii în ceea ce privește degradarea sa fotocatalitică. MB este un colorant organic utilizat adesea ca și moleculă model în testele de degradare fotocatalitică.

Rezultatele fotodegradării colorantului albastru de metilen și a fenolului 4- nitrofenol sunt prezentate în Figura 5.22., experimentele au fost realizate în următoarele condiții operatorice: concentrație inițială a celor doi poluanți a fost de 5 mg/L în soluție de apă ultrapură, SpongeMat/ZnO/10%, iradiere UV-A pentru un flux luminos maxim și pH natural al soluțiilor.



**Figura 5.22.** Degradarea fotocatalitică și a altor grupe de compuși organici, flux luminos maxim, ca funcție de timpul de iradiere, concentrație poluant = 5 mg/L, SpongeMat/ZnO/10%, iradierea maximă 8,17 mW/cm<sup>2</sup>, temperatură ambientală

Din figura 5.22. se poate observa în urma experimentelor că mai mult de 70 % de poluant au fost îndepărtate, atât pentru colorant cât și pentru fenol după 8 ore de iradiere, dovedindu-se astfel că eficiența de degradare a materialului sintetizat rămâne ridicată și pentru alte grupe de compuși organici.

### 5.3.9. Influența anionilor în procesul de degradare fotocatalitică, utilizând materialul oxidic sintetizat, SpongeMat/ZnO

Efluenții industriali conțin, pe lângă poluanți și diferite săruri în diferite concentrații. Sărurile sunt în general ionizate sub condițiile procesului de degradare fotocatalitică. Anionii sau cationii au o anumită influență asupra procesului de degradare fotocatalitică, prezența anionilor cum ar fi: cloridele, sulfații, carbonații și bicarbonații este destul de comună în industria efluenților. Acești ioni afectează adsorbția speciilor degradante, și acționează ca și captatori ai radicalilor hidroxili și pot absorbi lumina UV de asemenea.

În cadrul acestei secțiuni a fost studiată influența anionilor în procesul de degradare fotocatalitică, ținând cont de următorii parametri operaționali de lucru, concentrația de poluant AC 1.5 mg/L și utilizând materialul oxidic sintetizat căruia îi corespunde concentrația de ZnO = 1000 mg/L, la un volum de soluție de 200 mL.

În figura 5.23. este prezentată influența anionilor în procesul de fotodegradare catalitică, putem observa că după 4 ore de iradiere, avem 30 % degradare pentru cazul adăugării NaCl și 40 % pentru NaHCO<sub>3</sub> și respectiv 60 % pentru NaNO<sub>3</sub>, însă în cazul adăugării Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> și Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> procesul de degradare fotocatalitică a fost semnificativ încetinit obținând o degradare în proporție de doar 10 %.

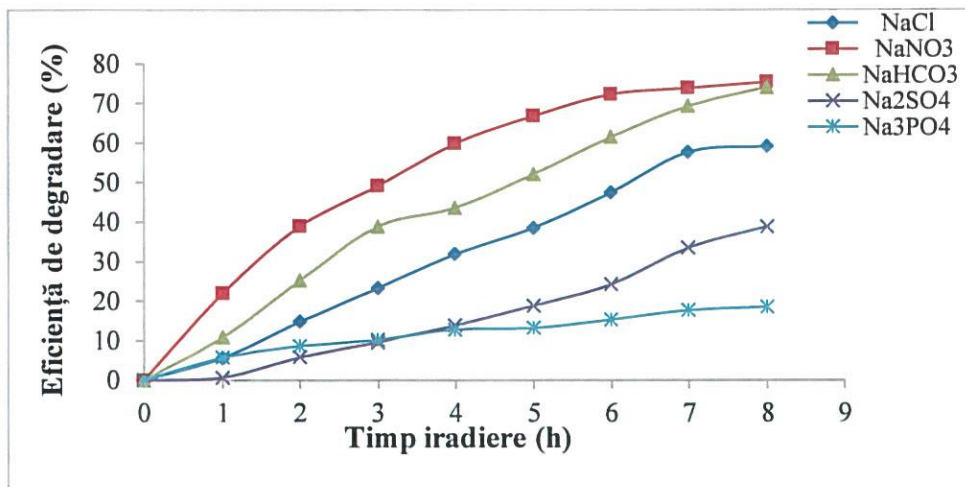


Figura 5.23. Curbele de activitate fotocatalitică sub influența anionilor

Pentru cationii studiați, în urma experimentelor observăm că ordinea în care procesul de degradare fotocatalitică este mai puțin eficient este următoarea  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaHCO}_3$ , urmată de  $\text{NaNO}_3$ , care are cea mai slabă influență asupra procesului de fotodegradare catalitică. Conform datelor din literatura de specialitate, care remarcă că prezența  $\text{NaNO}_3$  are un efect neglijabil, în timp ce ionii de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , s-a constatat că încetinesc rata de degradare din cauza efectului care îl au asupra substratului de adsorbție. În timp ce odată cu introducerea fosfaților inhibarea radicalilor hidroxili crește remarcabil conducând la o încetinire în procesul de degradare fotocatalitică.

În figura 5.24. putem vedea diagramele de  $\ln(C/C_0)$  ca funcție de timp.

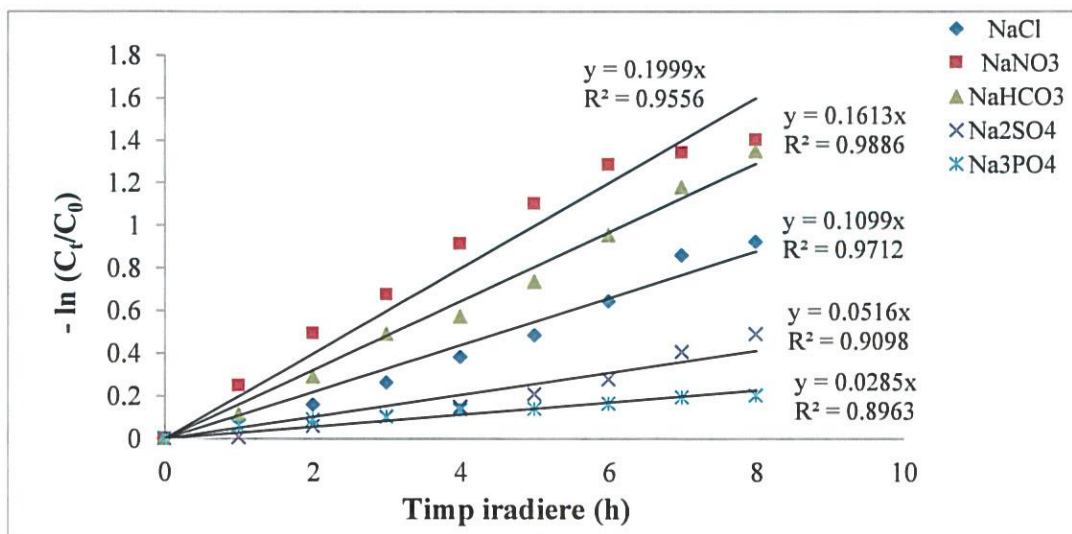


Figura 5.24. Ploturi ale cineticii de ordinul I sub influența diferiților anioni pentru soluțiile de AC sub influența anionilor în prezența  $\text{ZnO}$  imobilizat pe suport fix,  $\text{SpongeMat/ZnO}$

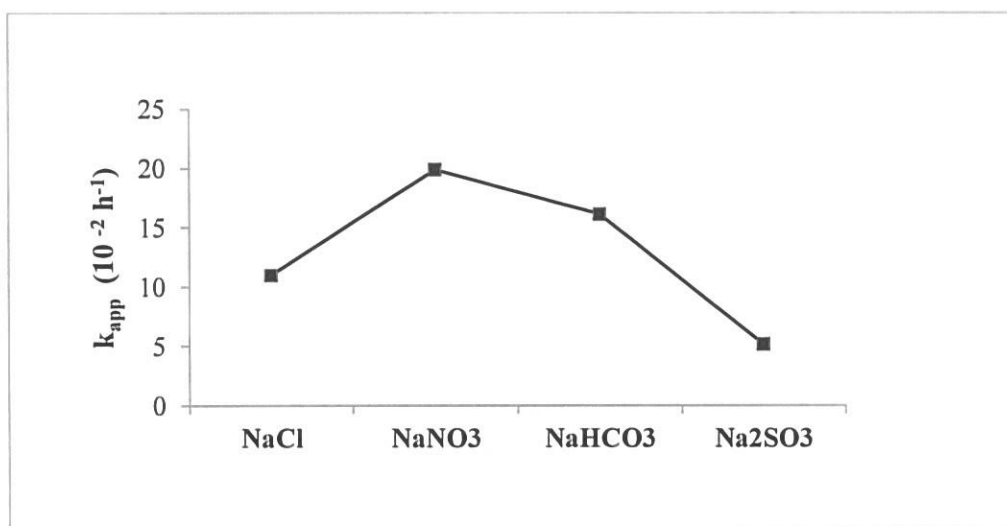
După cum se poate observa din aceste ploturi, degradarea fotocatalitică a AC de către materialul oxidic  $\text{SpongeMat/ZnO}$  urmează cinetica de ordin 1. Constantele de viteză  $k_{app}$  și coeficientul de corelație  $R^2$  rezultate, sunt prezentate în tabelul 5.8..

Valorile obținute pentru  $k_{app}$  sunt cuprinse între 2.85 și 19.9 pentru materialul oxidic sintetizat  $\text{SpongeMat/ZnO/17.5\%}$ .



**Tabelul 5.8.** Valorile calculate ale ratei constantei aparente de fotodegradare ( $k_{app}$ ) și  $R^2$  sub influența anionilor, pentru o concentrație fixă de poluant = 1.5 mg/L, iradiere maximă 8.17 mW/cm<sup>2</sup>, temperatură ambientală, pH 7.4

Anioni	$K_{(app)}$ ( $10^{-2} h^{-1}$ )	$R^2$
NaCl	10.99	0.9712
NaNO <sub>3</sub>	19.9	0.9556
NaHCO <sub>3</sub>	16.13	0.9886
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	5.16	0.9098
Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	2.85	0.8963



**Figura 5.25.** Evoluția constantei aparente de reacție ca funcție de influența anionilor, la concentrație de poluant = 1.5 mg/L, ZnO = 1750 mg/L

În figura 5.25. se poate vedea rata constantei aparente ca funcție de influența anionilor, de unde putem observa că cea mai mică valoare pentru  $k_{app}$  este obținută în cazul Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, urmată de NaCl, NaHCO<sub>3</sub> și NaNO<sub>3</sub>.

## CAPITOLUL 6.

### Concluzii generale, Contribuții originale și Direcții viitoare de cercetare

#### 6.1. Concluzii generale

Scopul activității de cercetare a fost sintetizarea unor noi materiale prin valorificarea unor deșeuri și funcționalizarea acestora pentru aplicații în protecția mediului. Aceste noi materiale sunt importante în contextul nevoii continue de dezvoltare a unor noi tehnologii prietenoase cu mediul pentru tratarea apelor contaminate cu compuși organici emergenți, ajutând astfel la conservarea uneia dintre cele mai importante resurse- apa, dar și contribuind la gestionarea eficientă a deșeurilor prin reintegrarea în circuitul economic.

Procedeele de sinteză utilizate pentru obținerea materialului spongios suport acoperit cu oxid de zinc, nu generează componente secundare și presupune valorificarea unor deșeuri contribuindu-se astfel la reducerea impactului asupra mediului generat de volumul de deșeuri depozitate necorespunzător.

Obținerea materialului s-a efectuat în două etape, prima etapă este reprezentată de obținerea materialului suport din deșeuri de sticlă provenită de la lămpile fluorescente, coji de ouă și îngrășământ agricol sare Epsom. Urmând o a doua etapă în care a avut loc funcționalizarea fotocatalitică prin depunerea pe suprafața materialului suport a unui film oxidic de zinc, ce îi conferă materialului proprietăți fotocatalitice. Tehnica utilizată a constat în depunerea filmului oxidic pe suprafața materialului suport prin scufundare în soluție și agitare orbitală și ulterior aplicarea unui procedeu de autoclavizare și uscare pentru imobilizarea acestuia pe substrat.

Obiectivele specifice propuse prin tema de doctorat au fost după cum urmează:

- Studiul tehnicilor de imobilizare a semiconductorilor pe suporturi fixe;
- Obținerea unui nou material suport pentru aplicații de mediu prin valorificarea deșeurilor;
- Imobilizarea ZnO pe suprafața poroasă a materialului suport obținut prin metodă hidro-termală;
- Funcționalizarea catalitică a noului material obținut prin elaborarea unui proces simplu de impregnare prin autoclavizare pe suprafața materialului suport a stratului oxidic de zinc conferindu-i acestuia proprietăți fotocatalitice atât în spectrul VIZIBIL cât și UV cu aplicabilitate la tratarea apelor contaminate.
- Caracterizarea morfologică și structurală a materialului spongios oxidic SpongeMat/ZnO sintetizat.
- Testarea aplicabilității materialului oxidic în degradarea compușilor organici din clasa farmaceuticelor, coloranților și fenolilor prezenți în apele uzate prin procese de oxidare avansată- fotocataliză heterogenă;

Considerăm că obiectivele setate au fost atinse atât în ceea ce privește secțiunea de sinteză dar cât și partea de testare fotocatalitică.

În urma analizelor morfologice, compoziționale și structurale ale materialelor oxidice sintetizate la diferite concentrații de oxid de zinc, după cum urmează SpongeMat/ZnO/17.5%, SpongeMat/ZnO/10%, SpongeMat/ZnO/5%, SpongeMat/ZnO/1%, cât și studiul componentelor materialului suport care intră în compoziția materialului sintetizat (anume coajă de ou, sarea epsom și sticlă de lampă fluorescentă, putem afirma că :

1. Micrografiile SEM de suprafață ale probelor analizate au confirmat o distribuție destul de omogenă a componentelor în microstructura materialului sintetizat, ceea ce reprezintă un factor important, întrucât omogenitatea este deosebit de importantă pentru stabilizarea straturilor oxidice de ZnO care au fost depuse pe suprafața materialului suport. În plus, a fost identificat în structura materialului pe lângă elementele pe care ne așteptam să le

găsim elementul Yttrium în secțiunea transversală a specimenului de material oxidic-SpongeMat/ZnO/17,5%.

Din analizele compoziționale SEM-EDX ale pulberii de coajă de ou s-au identificat elementele Ca, O, C specifice carbonului de calciu, iar în cazul pulberii de sticlă provenită de la rezidurile de lampă fluorescentă s-a observat prezența peak-urilor elementelor predominante Si, O și Na care sunt caracteristice compoziției sticlei.

Din analiza măsurătorilor de profilometrie 2 D și 3 D și a datelor obținute putem observa că grosimea filmului oxidic depus pe suprafața materialului suport nu variază foarte mult în cazul celor 4 probe analizate (17.5 % ZnO, 10 % ZnO, 5 % ZnO, 1 % ZnO), acest lucru se poate datora ratei de scufundare, care în cazul nostru a fost egală cu 1, dar și vitezei de retragere a eșantionului dar și altor variabile.

Rugozitatea celor 4 eșantioane de materiale oxidice – SpongeMat/ZnO funcționalizate fotocatalitic la procente de concentrații diferite în oxid de zinc de 17.5%, 10 %, 5% și respectiv 1% este diferită în cazul fiecărui eșantion analizat, însă nu se observă o evoluție semnificativă asupra parametrului de rugozitate Ra. Rugozitatea dintre porozități este scăzută: Ra fiind în mare parte inferior valorii 0,1 μm. Acest efect poate fi datorat, reproductibilității de sinteză a materialelor oxidice în aceleași condiții operatorice.

Testele de micro- indentație Vickers, au indicat la o forță de 500 g, o duritate foarte mică egală cu 16, care corespunde cu cele ale unui material poros.

Din difractograma XRD pentru pulberea materialului oxidic SpongeMat/ZnO sintetizat, observăm că banda de intensitate este aceeași ca în cazul analizelor de reziduuri ale lămpii fluorescente, respectiv între 20° și 40° care este caracteristică pentru un material amorf și este normal, datorită prezenței a mai mult de 90% din reziduurile de lampă fluorescentă în compoziția materialului oxidic sintetizat. De asemenea, observăm câteva peak-uri la 29° și 39°, care ar putea fi asociate cu difractogramele cojilor de ouă, prezente în cantitate mică și în compoziția materialului sintetizat SpongeMat/ZnO. În plus, putem observa apariția unor peak-uri mici la 24°, 31°, 32° și 33° datorate prezenței elementului Yttrium și un peak corespunzător la 36.5° datorită acoperirii cu ZnO a materialului suport.

Materialele obținute au fost testate pentru aplicații în domeniul protecției mediului în tratarea apelor uzate. Acestea au fost utilizate cu succes pentru degradarea prin fotocataliză heterogenă din soluții apoase contaminate compuși organici din clasa compușilor farmaceutici.

În testele de degradare fotocatalitică au fost variați o serie de parametri după cum urmează: concentrația inițială de poluant, valorile concentrației în AC pentru experimentele efectuate variind în intervalul 1.5 mg/L, 5 mg/L, 10 mg/L și 20 mg/L; concentrația de ZnO depusă pe suprafața materialului suport, valorile concentrației în ZnO pentru experimentele efectuate variind în intervalul : 1 %, 2.5 %, 5 %, 10 %, 17.5 %; aportul de oxigen dizolvat cu barbotare de aer comprimat; intensitatea fluxului luminos : flux luminos minim, mediu și maxim; ciclurile de refolosire a materialului compozit oxidic sintetizat și influența anionilor dar și capacitatea de degradare și a altor tipuri de compuși organici din clasa fenolilor și coloranților. Materialul prezentând eficiențe de degradare de peste 70 % în toate cele 3 clase de compuși organici testate, dovedindu-și eficiența.

Toți acești parametri au fost evaluați în detaliu, iar rezultatele obținute au indicat că aceștia ar putea influența eficient cinetica degradării poluanților. Eliminarea aproape completă a moleculei țintă, după selectarea condițiilor optime de operare, a fost obținută într-un interval de timp de cca. 8 ore, pentru o intensitate maximă de iradiere de 8,1770 mW/cm<sup>2</sup>, 1.5 mg/L de poluant și SpongeMat/ZnO/10 %.

Materialul oxidic sintetizat **SpongeMat/ZnO** prezintă potențial de aplicabilitate în domeniul protecției mediului, rezultând în urma testelor că acesta are o capacitate mare de degradare fotocatalitică a compușilor organici din apele uzate, cu eficiență de peste 97% în domeniul UV și eficiență de peste 43% în domeniul VIZIBIL. Totodată prezentând și avantajul faptului că, fiind un catalizator imobilizat pe suport fix, nu mai este necesară

efectuarea încă a unui pas suplimentar de recuperare a particulelor din suspensie post-experiment.

Rezultatele obținute indică faptul că materialul oxidic- SpongeMat/ZnO sintetizat ar putea fi utilizat eficient pentru degradarea unor compuși organici din ape.

## 6.2. Contribuții originale

Elaborarea unui studiu bibliografic bazat pe articole din revistele de specialitate privind materialele oxidice cu proprietăți fotocatalitice cu aplicabilitate la tratarea apelor uzate și a metodelor de caracterizare structurală a materialelor oxidice.

Identificarea metodei optime de sinteză a unui material suport din deșeuri în vederea utilizării ca suport pentru depunerea unui film oxidic de zinc, funcționalizându-l pentru aplicații de mediu.

Obținerea unui material suport spongios prin valorificarea unor deșeuri și funcționalizarea fotocatalitică cu un film de oxid de zinc, identificând parametrii optimi de sinteză.

Elaborarea unui procedeu de obținere a materialului spongios funcționalizat și brevetarea acestuia, prin depunerea și înregistrarea unei cereri de brevet la Oficiul Național de Invenții și Mărci (OSIM).

Testarea capacității de degradare fotocatalitică a unor compuși organici din apele uzate în prezența spectrului de lumină UV și VIZIBILĂ utilizând materialul sintetizat.

Caracterizare structurală, morfologică și compozițională a materialului suport spongios acoperit cu oxid de zinc.

Asigurarea sustenabilității temei de cercetare doctorală, prin depunerea unei cereri de finanțare, nr. PN-III-P2-2.1-PED-2019-3964, titlu propunere de proiect: *De la materiale avansate funcționalizate la demonstrator și tehnologie prietenoasă cu mediul pentru tratarea apei potabile și a apelor uzate prin fotocataliză heterogenă (TechUVCleanWWater)*, în cadrul *Subprogramului 2.1 – Competitivitate prin cercetare, dezvoltare și inovare – Proiect experimental – demonstrativ*. Proiectul propus propune integrarea materialului suport spongios acoperit cu oxid de zinc sintetizat într-un reactor dedicat și extrapolare la scară pilot.

Susținerea unui Seminar pe tema tezei doctorale, *New advanced oxidic material functionalized for applications in wastewater treatment*, în cadrul *Université de Lille 1, Unité Matériaux et Transformations (UMET), Faculté Sciences et Technologies, Franța*, în Noiembrie, 2019.

Interpretarea datelor experimentale obținute în urma desfășurării procesului de sinteză și testarea aplicabilității practice a acestuia și diseminarea rezultatelor obținute prin publicarea de articole științifice și participare la conferințe naționale și internaționale în domeniul tezei.

## 6.3. Direcții viitoare de cercetare

- Extinderea cercetărilor experimentale de depunere pe suprafața materialului suport spongios și a altor tipuri de oxizi catalitici;
- Extinderea cercetării experimentale de obținere și a altor tipuri de materiale suport și funcționalizarea lor;
- Efectuarea unor cercetări/teste suplimentare în ceea ce privește stabilitatea în timp a materialului, chimia suprafeței și ecotoxicitatea levigatului;
- Optimizarea parametrilor de obținere a materialului compozit spongios pentru performanțe de degradare a compușilor organici de până la 100 % atât în spectrul UV cât și în VIZIBIL;
- Testarea eficienței materialului pe soluții complexe ce constau în matrici reale de ape uzate;
- Funcționalizarea materialului pentru creșterea activității fotocatalitice pentru aplicații în procese reale utilizând ca sursă de iradiere - sursa solară (UV VIZIBIL);

- Integrarea materialului suport spongios acoperit cu oxid de zinc sintetizat în cadrul tezei doctorale într- un reactor dedicat de dimensiuni mai mari și extrapolarea sistemului la scară pilot.

## BIBLIOGRAFIE

- [10] Ozkan, F.T., Quesada-Cabrera, R., Parkin, I.P., Silicalite-1/glass fibre substrates for enhancing the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>. RSC Adv. 5, 6970e6975. <http://dx.doi.org/10.1039/C4RA15850D>, 2015.
- [11] Sreethawong, T., Ngamsinlapasathian, S., Yoshikawa, S., Positive role of incorporating P-25 TiO<sub>2</sub> to mesoporous-assembled TiO<sub>2</sub> thin films for improving photocatalytic dye degradation efficiency. J. Colloid Interface Sci. 430, 184e192. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2014.05.032>, 2014.
- [12] Alrousan, D.M.A., Polo-Lopez, M.I., Dunlop, P.S.M., Fernandez-Ibanez, P., Byrne, J.A., Solar photocatalytic disinfection of water with immobilised titanium dioxide in recirculating flow CPC reactors. Appl. Catal. B Environ. 128, 126e134. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.07.038>, 2012.
- [19] Amanda Laca, Adriana Laca, Mario Díaz Eggshell waste as catalyst: A review Department of Chemical and Environmental Engineering, University of Oviedo, C/ Julián Clavería s/n., 33071, Oviedo, Spain
- [20] Y. Nys, J. Gautron, J. Garcia-Ruiz and M. Hincke, "Avian eggshell mineralization: biochemical and functional characterization of matrix proteins," Comptes Rendus Palevol, vol. 3, pp. 549-562, 2004.
- [44] Sonawane, R., Hegde, S., Dongare, M., Preparation of titanium(IV) oxide thin film photocatalyst by sol-gel dip coating. Mater. Chem. Phys. 77, 744e750. [http://dx.doi.org/10.1016/S0254-0584\(02\)00138-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0254-0584(02)00138-4), 2003.
- [45] Vaiano, V., Sacco, O., Sannino, D., Ciambelli, P., Nanostructured N-doped TiO<sub>2</sub> coated on glass spheres for the photocatalytic removal of organic dyes under UV or visible light irradiation. Appl. Catal. B Environ. 170, 153e161. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.01.039>, 2015.
- [46] Cao, S., Liu, B., Fan, L., Yue, Z., Liu, B., Cao, B., Highly antibacterial activity of Ndoped TiO<sub>2</sub> thin films coated on stainless steel brackets under visible light irradiation. Appl. Surf. Sci. 309, 119e127. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.04.198>, 2014.
- [47] Zuo, J., Deposition of Ag nanostructures on TiO<sub>2</sub> thin films by RF magnetron sputtering. Appl. Surf. Sci. 256, 7096e7101. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.05.034>, 2010.
- [48] Scheirs, J., Compositional and Failure Analysis of Polymers: a Practical Approach. Wiley, 2000.
- [65] UNESCO 2018 The United Nations World Water Development Report 2018: Nature Based Solutions for Water
- [90] Akerdi, A.G., Bahrami, S.H., Arami, M., Pajootan, E., Photocatalytic discoloration of Acid Red 14 aqueous solution using titania nanoparticles immobilized on graphene oxide fabricated plate. Chemosphere 159, 293e299. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.06.020>, 2016.
- [91] Barrocas, B., S\_erio, S., Rovisco, A., Nunes, Y., Jorge, M.E.M., Removal of Rhodamine 6G dye contaminant by visible light driven immobilized Ca<sub>1-x</sub>Ln<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> (Ln:La, Sm, Ho; 0.1\_x\_0.4) photocatalysts. Appl. Surf. Sci. 360, 798e806. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.11.070>, 2016.
- [92] Dong, Y., Tang, D., Li, C., Photocatalytic oxidation of methyl orange in water phase by immobilized TiO<sub>2</sub>-carbon nanotube nanocomposite photocatalyst. Appl. Surf. Sci. 296, 1e7. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.12.128>, 2014b.
- [93] Marothu, V.K., Gorrepati, M., Idris, N.F., Idris, S.A.M., Lella, R.K.C., Photocatalysis of b-blockers e an overview. Arab. J. Chem. <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjch.2014.10.044>, 2014.
- [94] Yadini, A. El, Saufi, H., Dunlop, P.S.M., Byrne, J.A., Azzouzi, M. El, Hajjaji, S. El, Supported TiO<sub>2</sub> on borosilicate glass plates for efficient photocatalytic degradation of fenamiphos. J. Catal. 2014 <http://dx.doi.org/10.1155/2014/413693>, 2014.

- [95] *Fujishima A and Honda K* Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode *Nature* 238, 37–8, 1972.
- [96] *Philippopoulos, C. J., & Nikolaki, M. D.* Photocatalytic processes on the oxidation of organic compounds in water. In B. Šramová (Ed.), *New Trends in Technologies* (pp. 89-107). Croatia: In-Teh., 2010.
- [97] *Kiriakidou, F., Kondarides, D. I., & Verykios, X. E.* *Catal. Today* 54, 119. Beydoun, D., Amal, R., Low, G., & McEvoy, S. (1999). *J. Nanopart. Res.*1, 439, 1999.
- [106] Tehnologii privind obținerea de oxizi de zinc/ titan prin valorificarea deșeurilor industriale Eficientizarea elaborării materialelor metalice prin valorificarea ecologică a deșeurilor siderurgice]
- [115] Treatment of exhaust fluorescent lamps to recover yttrium: Experimental and process analyses, <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2011.07.004>].
- [126] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Clofibrac-acid#section=3D-Conformer>
- [127] *Ounnar A., Favier L., Bouzaza A., Bentahar F.*, Kinetic study of spiramycin removal from aqueous solution by heterogeneous photocatalysis. *Kinetics and Catalysis*, vol. 57, 200-206, 2016.
- [128] *P. R. Shukla, S. Wang, H. M. Ang, and M. O. Tadé*, "Photocatalytic oxidation of phenolic compounds using zinc oxide and sulphate radicals under artificial solar light," *Separation and Purification Technology*, vol. 70, pp. 338-344 , 2010
- [129] *D. Kanakaraju, B. D. Glass, and M. Oelgemöller*, "Titanium dioxide photocatalysis for pharmaceutical wastewater treatment," *Environmental chemistry letters*, vol. 12, 2014, pp. 27-47.
- [130] *Elhalil A., Elmoubarki R., Sadiq M., Abdennouri M., Kadmi Y., Favier L. Qourzal S., Barka N.* Enhanced photocatalytic degradation of caffeine as a model pharmaceutical pollutant by Ag-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite. *Desalination and Water Treatment*, vol. 94, 254-262, 2017
- [131] *Dhanajay S Bhatkande, Vishwas G Pangarkar* Photocatalytic degradation for environmental applications- a review, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2019

## DISEMINAREA REZULTATELOR CERCETĂRII

### A. Articole publicate în reviste Web of Science

1. **Burlacu Iasmina- Florina**, Lidia Favier, Ecaterina Matei, Cristian Predescu, György Deák, *Successful elimination of a refractory emergent organic compound from aqueous system using different catalytic materials*, Scientific Bulletin UPB, Scientific Bulletin, University Politehnica of Bucharest, nr.4, seria B- Chimie și Știința Materialelor, Vol. 81, Issue 4, pag. 217- 226, 2019, ISSN 1454- 2331
2. **Burlacu Iasmina - Florina**, Gyorgy Deak, Raischi Marius, Marius Olteanu, *Greening Solutions Applicable in the tailing ponds Tăusani and Bosneag from Moldova Nouă*, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, Sci. Eng. 209 012097, 2017, DOI: 10.1088/1757-899X/209/1/012097
3. **Burlacu Iasmina- Florina**, Lidia Favier, Ecaterina Matei, Cristian Predescu, György Deák *Photocatalytic degradation of a refractory water pollutant using nanosized catalysts*, Journal of Environmental Protection and Ecology (JEPE), vol. 21, 2: 571-578 (2020), ISSN 1311-5065

### B. Lucrări publicate în Proceedings indexate Web of Science în domeniul tezei de doctorat

1. **Burlacu Iasmina- Florina**, Gyorgy Deak, Marcu Ecaterina, Cimpoieru Cristina, Panait Ana Maria, *Spongy composite material covered with zinc oxide with photocatalytic activity in the UV and VISIBLE spectrum, for environmental protection applications (SpongeMat/ZnO)*, Proceedings of the 12th Edition of EUROINVENT European Exhibition of Creativity and Innovation, pag. 401, 2020, ISSN Print: 2601- 4564, online: 2601- 4572
2. **Burlacu Iasmina- Florina**, Cimpoieru Cristina, Daescu Andreea, Voiculet Catalin, *Contributions to the improvement of wastewater quality using modern technologies with the purpose to eliminate hazardous organic compounds*, Proceedings of the 11th Edition of EUROINVENT European Exhibition of Creativity and Innovation, pag. 471, 2019, ISSN Print: 2601- 4564, online: 2601- 4572
3. Daescu Andreea, Holban Elena, Mincu Mariana, **Burlacu Iasmina- Florina**, *Research on the reduction of hazardous substances from urban wastewater through the use of natural products* Proceedings of the 10th Edition of EUROINVENT European Exhibition of Creativity and Innovation, pag. 460, 2018, ISSN Print: 2601- 4564, online: 2601- 4572

### C. Articole publicate în reviste indexate BDI în domeniul tezei de doctorat și domenii conexe

1. A-F Nicolae, G. Poteraș, Gy. Deak, A-I Dăescu, **Burlacu Iasmina- Florina**, *Innovative complex installations for the eco- electricity production in coastal areas*, European Journal of Materials Science and Engineering, EJEMSE, Vol. 3, Issue 4, 173- 183, 2018, ISSN: 2537-4338
2. Ciobotaru I.-E., Marcu E., Deák Gy., Ivanov A.A., Maria C., Tociu C., Ionescu P., **Burlacu Iasmina- Florina**, Zamfir Șt.I., Radu V.M., Cimpoeru C., Vlăduț N.V. *Assessment of the status of the Arges river near Bucharest-Ilfov* ISB INMA- TEH Agricultural and mechanical engineering- International Symposium, pag.647-650 ref.15, volum Symposium 2018, online ISSN-L 2537- 3773, ISSN 2344 – 4118



#### D. Lucrări comunicate la conferințe internaționale și naționale:

1. **Burlacu Iasmina- Florina**, DEÁK György, Marcu Ecaterina, Cimpoieru Cristina, Panait Ana- Maria, *Spongy composite material covered with zinc oxide with photocatalytic activity in the UV and VISIBLE spectrum for environmental protection application*, PERLIS INTERNATIONAL ENGINEERING INVENTION & INNOVATION EXHIBITION, MALAYSIA, PERLIS PI- ENVEX Exhibition- online, 2020
2. **Burlacu Iasmina- Florina**, DEÁK György, Marcu Ecaterina, Cimpoieru Cristina, Panait Ana- Maria, *Spongy composite material covered with zinc oxide with photocatalytic activity in the UV and VISIBLE spectrum for environmental protection application*, the 12-th Edition of EUROINVENT 2020- INVENTIONS & INNOVATIONS POSTERS, Catalogue of Posters, Vol. 2, pag. 175, National Exhibitors, Iași- online (prezentare poster), 2020
3. **Burlacu Iasmina- Florina**, Lidia Favier, Ecaterina Matei, Cristian Predescu, DEÁK György, *Photocatalytic degradation of a refractory water pollutant using nanosized catalysts*, International Workshop on “Environmental Engineering and Sustainable Development, University of Alba Iulia and Balkan Environmental Association (BENA), Alba- Iulia, (prezentare poster), 2019
4. **Burlacu Iasmina- Florina**, Daescu Andreea Ioana, Elena Holban, Madalin Sillion et al, *Research on the reduction of hazardous substances from urban wastewaters through the use of natural products*, International Conference EUROINVENT, Iași, 2018
5. **Burlacu Iasmina- Florina**, Lidia Favier, Ecaterina Matei, Andra Predescu, Cristian Predescu, *Successful elimination of a refractory pharmaceutical compound from aqueous system using nanosized catalysts*, XXXV-th Romanian chemistry conference, Căciulata, 2018
6. P. Ionescu, V.-M. Radu, I. E. Ciobotaru, **Burlacu Iasmina- Florina**, E. Marcu, *Assessment of heavy metal levels in water, sediment and fish from Plumbuita Lake, Romania*, 1st International Conference on Ecology and Protection of Marine and Freshwater Environments, EcoProWater, October 1-3, 2015, p. 58, ISBN 9788890755361, Viterbo, Italy
7. **Burlacu Iasmina- Florina**, Daescu Andreea Ioana, Elena Holban, Madalin Sillion et al, *Electrochemical method for diagnosis of alkali-aggregate reactions in the laboratory*, International Conference EUROINVENT, Iași, 2018
8. **Burlacu Iasmina – Florina**, Gyorgy Deak, Raischi Marius, Marius Olteanu, *Greening Solutions Applicable in the Tailing Ponds Tăusani and Bosneag from Moldova Nouă*, International Conference EUROINVENT, Iași, 2017
9. **Burlacu Iasmina-Florina**, Ecaterina Matei, Mihaela Ilie, Gina Ghiță, F. Marinescu, Gy. Deák, *The retention of Zn and Pb using the activated carbon adsorbent of different size*, 8th International Symposium on Cement Based Materials for a Sustainable Agriculture, BENA, Iași, 22-25 October 2015
10. Iuliana Marcus, F.D Dumitru, Mihaela Andreea Mocnea, Gyorgy Deak, **Burlacu Iasmina- Florina**, *Presentation of the development of prefabricated elements from binder materials obtained by using waste, with/without hazardous substances*, International Conference EUROINVENT, Iași, 2018
11. F.D Dumitru, Mihaela Andreea Mocnea, Gyorgy Deak, Andreea Baraitaru, **Burlacu Iasmina- Florina**, et al, *Presentation of microstructural particularities of the complex ecological composite materials highlighted by scanning electron microscopy*, International Conference EUROINVENT, Iași, 2018
12. Iuliana Marcus, F.D Dumitru, Mihaela Andreea Mocnea, Gyorgy Deak, Andreea Baraitaru, **Burlacu Iasmina- Florina**, et al, *Presentation of the assessment of stability and durability over time in different storage conditions of the ash-based compositions resulted from sludge co-incineration*, International Conference EUROINVENT, Iași, 2018

#### E. Cereri de brevet :

1. **Burlacu Iasmina- Florina**, Deák György, Marcu Ecaterina, Manea Cristina și Panait Ana-Maria, *Composite material covered with Zinc Oxide and metode of obtaining it.- SpongeMat/ZnO*, 2019, cerere brevet nr. A/2019/00386
2. Poteraș George, Deák György, Nicolae Alina Florina, Dăescu Andreea Ioana, **Burlacu Iasmina- Florina**, *Electrochemical method for diagnosis of alkali-aggregate reactions in the laboratory*, 2018, cerere brevet nr. A/2018/0099

#### F. Premii, distincții:

1. **Medalie de aur**, *Spongy composite material covered with zinc oxide with photocatalytic activity in the UV and VISIBLE spectrum, for environmental protection application*, autori: **Burlacu Iasmina- Florina**, DEÁK György, Marcu Ecaterina, Cimpoieru Cristina, Panait Ana- Maria, PERLIS INTERNATIONAL ENGINEERING INVENTION & INNOVATION EXHIBITION, MALAYSIA, PERLIS PI- ENVEX Exhibition, online, 2020
2. **Medalie de aur**, *Spongy composite material covered with zinc oxide with photocatalytic activity in the UV and VISIBLE spectrum, for environmental protection application*, autori: **Burlacu Iasmina- Florina**, DEÁK György, Marcu Ecaterina, Cimpoieru Cristina, Panait Ana- Maria, the 12-th Edition of EUROINVENT 2020- INVENTIONS & INNOVATIONS, Iași, online, 2020
3. **Medalie de aur**, *Research on the reduction of hazardous substances from urban wastewater through the use of natural products*, Daescu Andreea, Holban Elena, Mincu Mariana, **Burlacu Iasmina- Florina**, la EUROINVENT 2018, X Edition European Exhibition of Creativity and Innovation
4. **Medalie de argint** - *Electrochemical method for diagnosis of alkali- aggregate reactions in the laboratory*, authors: George Poteras, Gyorgy Deak, Alina Nicolae, Andrea Daescu, **Burlacu Iasmina- Florina** la EUROINVENT 2018, X Edition European Exhibition of Creativity and Innovation
5. **Medalie de argint**, *Researches regarding the possibility of using various types of wastes with/without hazardous substances, in inorganic binders- Development of prefabricated elements from biner materials obtained by using waste, with/without dangerous substances* Marcus Iuliana, Dumitru Florina- Diana, Moncea Andreea, Baraitaru Andreea, **Burlacu Iasmina- Florina**, Gyorgy Deak la EUROINVENT 2018, X Edition European Exhibition of Creativity and Innovation
6. **Medalie de bronz** *Developing of various ecological composite material by using secondary raw materials- Assessment of stability and durability over time in different storage conditions of the ash- based compositions resulted from sludge co-incineration*, Dumitru Florina- Diana, Moncea Andreea, Baraitaru Andreea, **Burlacu Iasmina- Florina**, Deak Gyorgy la EUROINVENT 2018, X Edition European Exhibition of Creativity and Innovation
7. **Medalie de bronz** *Developing of various ecological composite material by using secondary raw materials- Microstructural particularities of the complex ecological composite materials highlighted by scanning electron microscopy*, Dumitru Florina- Diana, Moncea Andreea, Baraitaru Andreea, **Burlacu Iasmina- Florina**, Deak Gyorgy la EUROINVENT 2018, X Edition European Exhibition of Creativity and Innovation