

REZUMAT

Această teză de abilitare intitulată *Contribuții privind aplicarea metodelor spectrale și statistice de analiză în evaluarea suprafețelor și a factorilor de mediu*, reprezintă împlinirea celor 25 de ani de activitate în cercetarea științifică la nivel academic.

Activitatea de cercetare științifică, ulterioară susținerii în anul 2003 a tezei de doctorat, *Compuși heterociclici cu efect antifouling*, s-a desfășurat în mod continuu în cadrul Universității „Ovidius” din Constanța și pentru perioade scurte de timp în Universitatea „Politehnica” din București și L'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, Franța, abordând teme cu caracter multidisciplinar.

Teza de abilitare este structurată în trei părți principale:

- (I) Realizări științifice, profesionale și academice**
- (II) Plan de dezvoltare științifică, profesională și academică de perspectivă**
- (III) Bibliografie**

Prima parte a tezei de abilitare prezintă cele mai importante rezultate științifice obținute după acordarea titlului de doctor în inginerie chimică și este structurată în patru capitole.

În *Capitolul 1* al tezei de abilitare este prezentată metodologia generală aplicată în cercetarea postdoctorală care include prezentarea succintă a metodelor de analiză FT-IRRAS și XPS utilizate în evaluarea suprafețelor funcționalizate cu enzime hidrolitice, a metodei ATR-FTIR folosită în evaluarea calității materialelor polimerice în procesul de degradare oxidativă în diferite condiții naturale de mediu și a altor metode spectrale de analiză a poluanților din mediu. De asemenea, în acest capitol sunt prezentate pe scurt metodele de analiză statistică (teste de normalitate, teste de autocorelare, detectarea valorilor aberante, puncte de ruptură și teste de tendință) și câteva modele matematice reprezentative (rețele neuronale, modele de regresie și modele de tip Box-Jenkins) folosite în evaluarea calității factorilor de mediu (aer, apă, sol și vegetație).

În *Capitolul 2* al tezei de abilitare intitulat *Contribuții privind protecția suprafețelor și imobilizarea covalentă cu enzime hidrolitice* sunt prezentate și analizate două abordări de succes în ceea ce privește asamblarea de pelicule subțiri pe suprafețele metalice de inox AISI 316L, care s-au realizat prin construirea de filme nanostructurate prin metoda amino-silanizării comparativ cu tratarea suprafețelor cu un agent de reticulare (polietilenimină), urmate de imobilizarea prin legături covalente a structurilor de enzime hidrolitice (lizozimă sau tripsină) cu ajutorul unui compus reactiv difuncționalizat (glutaraldehida), respectiv testarea activității enzimatică a suprafețelor funcționalizate prin cele două variante. În acest capitol sunt prezentate detaliat etapele de funcționalizare a suprafețelor de inox AISI 316L și rezultatele analizelor spectrale FT-IRRAS și XPS după fiecare etapă de funcționalizare a suprafețelor metalice. În același capitol este prezentată și modalitatea de cuantificare a capacității biocidă corespunzătoare eșantioanelor de inox AISI 316L prin calculul factorului de eficiență biocidă.

În *Capitolul 3* al tezei de abilitare cu titlul *Contribuții privind analiza poluării atmosferei* sunt prezentate modele matematice determinate pentru evoluția seriilor de emisii și imisii din perioada 2006 - 2009, în diferite puncte de prelevare dintr-o zonă industrială a județului Constanța pentru principalii poluanți anorganici H₂S-SO₂, NO-NO₂-NO_x, CO și PM₁₀. Modele similare au fost construite pentru compușii organici volatili din aceeași zonă de referință.

Folosirea rețelelor neuronale ANN și GRNN s-a dovedit a fi eficientă în prelucrarea datelor experimentale, pentru seriile de date analizate, obținându-se modele foarte bune, cu corelații între valorile estimate și cele măsurate de peste 90%. Pentru unele serii formate din concentrațiile de poluanți au fost construite modele ARIMA, care le-au îmbunătățit pe cele obținute prin GRNN. Chiar dacă metodele clasice nu sunt, în general, corespunzătoare pentru modelarea fenomenelor cu variabilitate ridicată, cu ajutorul metodologiei Box-Jenkins am obținut modele satisfăcătoare în cazurile analizate. În același capitol sunt prezentate și alte tipuri de modele care descriu dependența dintre concentrațiile poluanților (CO, SO₂) și variabilele atmosferice: viteza vântului, temperatura și umiditatea de la două stații de tip trafic și o stație tip fond urban din municipiul Timișoara și s-a studiat autocorelarea datelor de poluanți de la aceste stații. S-a analizat similitudinea seriilor de date colectate, s-au verificat distribuțiile statistice ale seriilor concentrațiilor medii zilnice, cât și a celor maxime zilnice și s-au comparat cu cele prevăzute în legislație. De asemenea, au fost estimate probabilitățile de depășire a concentrațiilor limită admisibile pentru compușii organici volatili în județul Timiș din perioada noiembrie 2015 – iunie 2016.

În **Capitolul 4** al tezei de abilitare intitulat **Contribuții privind analiza poluării apelor, solului și vegetației** sunt prezentate studiile de similitudine pentru 17 parametri fizico-chimici și rezultatele obținute la analiza comparativă cu valorile limită admisibile, în scopul evaluării calității apelor fluviului Dunărea (zona Chiciu - km375) din perioada ianuarie 2010 – decembrie 2012. Un alt studiu privind gradul de poluare al apelor lacului Techirghiol relevă rezultatele testelor statistice pentru detectarea existenței unui trend (folosind metoda Sen), urmată de modelarea reziduurilor seriilor de date constituite din 10 parametri fizico-chimici ai apelor salin pentru o perioadă de 20 de ani (1991 – 2011). În același capitol sunt prezentate rezultatele analizei statistice a zece parametri fizico-chimici ai apelor menajere de la o stație de epurare din județul Constanța. Studiul calității apelor din influentul, respectiv efluentul stației de epurare prezintă contribuția semnificativă a autorilor în evaluarea eficienței îndepărtării poluanților prin introducerea de noi indicatori de eficiență: indici momentani și indici globali. Din distribuțiile statistice realizate cu ajutorul testelor Kolmogorov-Smirnov și Chi-pătrat sunt calculate pentru influent și efluent, probabilitățile de depășire a limitelor admisibile pentru parametrii evaluați. Acestea pot fi utilizate drept instrument de avertizare pentru îmbunătățirea performanței stației de epurare. Alte studii realizate în scopul evaluării gradului de poluare al vegetației din zona Dobrogei au reliefat faptul că există o dependență crescută a concentrației elementelor studiate (Pb, Cr, Cd, Co, Cu, Zn, Ni) de condițiile atmosferice, vârsta speciei și topografia sitului de analiză pentru *Populus nigra L.* și alte trei specii medicinale cu potențial melifer (*Tilia tomentosa*, *Hypericum perforatum* și *Sambucus nigra L.*), care îndeplinesc rolul de indicatori selectivi în bioacumularea de microelemente și oligoelemente din sol. În partea finală a acestui capitol sunt prezentate rezultatele analizelor privind evaluarea calității unor eșantioane de polipropilenă în procesul de degradare oxidativă în diferite condiții naturale de mediu (radiații solare, scufundate în apa de mare și îngropate în sol).

În **Partea a doua a tezei de abilitare** se prezintă planul de dezvoltare științifică, profesională și academică, din care reiese dorința de ridicare a prestigiului atât pe plan național cât și internațional, de a coordona și studenți străini în scopul realizării studiilor de doctorat, de a câștiga proiecte internaționale și de a transfera cât mai multe cunoștințe generațiilor viitoare de specialiști în ingineria mediului. Teza de abilitare se încheie cu secțiunea **Bibliografie** în care se regăsesc enumerate toate referințele științifice (160) care au stat la baza realizării studiilor de cercetare aferente articolelor publicate și prezentate în această lucrare.

ABSTRACT

This habilitation thesis entitled **Contributions on applying spectral and statistical methods of analysis in the evaluation of surfaces and environmental factors** represents the completion of 25 years of activity in scientific research at the academic level.

The scientific research activity, following the support in 2003 of the doctoral thesis, *Heterocyclic compounds having antifouling action*, was carried out continuously within the University „Ovidius” of Constanta and for short periods in the University „Politehnica” of Bucharest and L'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, France, addressing multidisciplinary themes.

The habilitation thesis is structured in three main parts:

- (I) **Scientific, professional and academic achievements**
- (II) **Perspective scientific, professional, and academic development plan**
- (III) **References**

The first part of the habilitation thesis presents the most important scientific results obtained after the award of the title of doctor in chemical engineering and is structured in four chapters.

Chapter 1 of the habilitation thesis presents the general methodology applied in postdoctoral research, which includes the brief presentation of the FT-IRRAS and XPS analysis methods used in the evaluation of hydrolytic enzyme functionalized surfaces, the ATR-FTIR method used in the assessment of the quality of polymeric materials in the oxidative degradation process under different natural environmental conditions and other spectral methods of analysis of environmental pollutants. This chapter briefly presents the methods of statistical analysis (normality tests, autocorrelation tests, detection of outliers, break points and trend tests) and some representative mathematical models (artificial neural networks, regression models and Box-Jenkins models) used in the assessment of the quality of environmental factors (air, water, soil, and vegetation).

Chapter 2 of the habilitation thesis entitled *Contributions on surface protection and covalent immobilization with hydrolytic enzymes* presents and analyzes two successful approaches concerning the assembly of thin film on the AISI 316L stainless steel surfaces, which were achieved by the construction of nanostructured films by the amino-silanization method compared to the treatment of surfaces with a reticulation agent (polyethylenimine), followed by the covalent binding immobilization of hydrolytic enzyme structures (lysozyme or trypsin) using a difunctionalized reactive compound (glutaraldehyde), and respectively testing the enzymatic activity of the functionalized surfaces by both methods. In this chapter are detailed presented the functionalization stages of AISI 316L stainless steel surfaces and the results of spectral analyses FT-IRRAS and XPS after each stage of functionalization of metal surfaces. The same chapter also presents the manner of quantification of the biocide capacity to the AISI 316L stainless steel samples by calculating their biocidal efficiency factor.

Chapter 3 of the habilitation thesis entitled *Contributions on the analysis of air pollution* presents the determined mathematical models for the evolution of emission and imissions from 2006 to 2009, at different sampling points in an industrial area of Constanta County for the primary inorganic pollutants H₂S-SO₂, NO-NO₂-NO_x, CO and PM₁₀. Similar models were built for volatile organic compounds taken from the same reference area.

The use of ANN and GRNN neural networks proved to be efficient in experimental data processing for analyzed data series, obtaining excellent models, with correlations between estimated values and those measured over 90%. For some series of pollutant concentrations, ARIMA models were constructed, which improved those obtained by GRNN. Even if the classical methods are generally not suitable for modeling phenomena with high variability, with the help of the Box-Jenkins methodology, we got satisfactory models in the analyzed cases. In the same chapter are presented other types of models describing the dependence between pollutant concentrations (CO, SO₂) and atmospheric variables: wind speed, temperature, and humidity at two traffic stations and an urban background station in the municipality of Timisoara and was studied the autocorrelation of pollutant data recorded at these stations. The similarity of the collected data series was analyzed. Statistical distributions of the daily average and maximum daily concentration series were checked and compared with national legislation. Also, the probabilities of exceeding the allowable VOC limit concentrations in Timis County from November 2015 to June 2016 were estimated.

Chapter 4 of the habilitation thesis entitled *Contributions on the analysis of pollution of water, soil, and vegetation* are presented the similarity studies for 17 physicochemical parameters and the results obtained in the examination compared to the permissible limit values, to assess the quality of the Danube River waters (Chiciu area – km 375) from January 2010 to December 2012. Another study on the degree of pollution of the waters of Techirghiol Lake reveals the results of statistical tests carried out to detect the existence of a trend (using the Sen method), followed by the modeling of the residues of data series consisting of 10 physicochemical parameters of saline waters for a period of 20 years (1991 – 2011). The same chapter presents the statistical analysis of ten physicochemical parameters of household water from a treatment plant in Constanta County. The study of water quality in the influent and effluent of treatment plant presents the significant contribution of the authors in assessing the efficiency of the pollutant's removal, by introducing new efficiency indicators: momentary indices and global indices. Statistical distributions of these parameters in the influent and effluent are tested by the Kolmogorov-Smirnov and Chi-squared tests. Thus, the probability of exceeding the admissible limits of water parameters in the effluent is computing. It can be used as a warning tool to improve the treatment plant's performance. Other studies carried out to assess the degree of pollution of vegetation in the Dobrogea area have shown that there is an increased dependence on the concentration of the studied elements (Pb, Cr, Cd, Co, Cu, Zn, Ni) on atmospheric conditions, the age of the species, and the topography of the analysis site for *Populus nigra L.*, and three other medicinal species with melliferous potential (*Tilia tomentosa*, *Hypericum perforatum*, and *Sambucus nigra L.*). They perform selective indicators in the bioaccumulation of microelements and trace elements in the soil. The final part of this chapter presents the results of analyses of the quality of some polypropylene samples in the oxidative degradation process under various natural environmental conditions (solar radiation, submerged in seawater, and buried in soil).

Part two of the habilitation thesis presents the plan of scientific, professional, and academic development, which shows the desire to raise prestige both nationally and internationally, to coordinate foreign students to carry for the purpose of carrying out doctoral studies, to win international projects, and to transfer the knowledge of future generations of specialists in environmental engineering. The habilitation thesis ends with the **Bibliography** section. All scientific sources (160) that were the basis for conducting research studies related to the articles published and presented in this paper are listed.