



**Universitatea Națională de Știință și Tehnologie POLITEHNICA  
BUCUREȘTI**

**Facultatea de Ingineria Sistemelor Biotehnice  
Școala Doctorală Ingineria Sistemelor Biotehnice**

**Domeniul Ingineria Mediului**

**TEZA DE DOCTORAT**

**TEHNICI NECONVENȚIONALE DE ELIMINARE A DETERGENȚILOR  
DIN APELE UZATE**

**Coordonator științific:**

**Prof.Dr.Habil.ing. Cristina-Ileana Covaliu-Mierlă**

**Absolvent:**

**Iuliana Claudia Ciurcanu (Păun)**

**București**

**2023**

	Rezumat	Teza
<b>CUPRINS</b>		
CUVÂNT ÎNAINTE.....	4	5
Lista figurilor.....		8
Lista Tabelelor.....		10
Abrevieri.....		11
<b>CAPITOLUL 1. OBIECTIVELE TEZEI DE DOCTORAT. IMPORTANȚA TEMEI</b>		
1.1. Obiectivele tezei de doctorat.....	7	12
1.2. Importanța temei.....	7	12
	8	13
<b>CAPITOLUL 2. CONSIDERAȚII GENERALE PRIVIND PREZENȚA SURFACTANȚILOR ÎN MEDIU - STADIUL ACTUAL AL CUNOAȘTERII.....</b>		
2.1. Principalele surse de poluare cu surfactanți.....	10	15
2.2. Aplicațiile surfactanților din clasa sărurilor cuaternare de amoniu.....	10	16
2.3. Structura și proprietățile surfactanților din clasa sărurilor cuaternare de amoniu utilizate în tehnicile de epurare neconvenționale.....	10	16
	12	19
2.4. Ape uzate industriale, ape uzate menajere și ape de suprafață poluate cu detergenți.....	12	19
	14	22
<b>CAPITOLUL 3. STADIUL ACTUAL PRIVIND TEHNICILE CONVENTIONALE DE EPURARE A APELOR CE CONȚIN SURFACTANȚI DE TIPUL SĂRURILOR CUATERNARE DE AMONIU.....</b>		
3.1. Considerații generale.....	16	25
3.2. Tehnici care au la bază metoda de adsorbție.....	16	25
3.3. Tehnici care au la bază metode de filtrare.....	16	25
	17	27
3.4. Tehnici care au la bază metode de coagulare/floculare.....	17	27
	18	28
3.5. Tehnici de pretratare cu ozon și biodegradare cu nămol activ.....	18	29
	18	29
3.6. Tehnici care au la bază metode biologice.....	19	30
3.6.1. Biodegradarea cu ajutorul bacteriilor.....	19	30
3.6.2. Biodegradare cu ajutorul algelor.....	19	30
	20	32
<b>CAPITOLUL 4. PERSPECTIVE PRIVIND NOI METODE NECONVENȚIONALE DE EPURARE A APELOR UZATE.....</b>		
4.1. Tehnici care au la bază metode de adsorbție.....	21	34
4.2. Tehnici care au la bază procese de oxidare avansată.....	21	34
4.2.1. Tehnici care au la bază procese de formare a radicalilor hidroxil utilizând radiații ultraviolet și apa oxigenată (UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ).....	21	34
		39
4.2.2. Tehnici care au la bază procese de formare a radicalilor hidroxil utilizând ozonului (O <sub>3</sub> ).....		39
		41
4.2.3. Tehnici care au la bază procese de formare a radicalilor hidroxil utilizând metoda Fenton și Foto-Fenton.....		41
		42

4.2.4. Tehnici care au la bază procese de oxidare avansate pe bază de persulfat.....		44
4.2.5. Tehnici care au la bază fotocatalizatorul dioxid de titan (TiO <sub>2</sub> ).....		44
4.2.6. Tehnici combinate de îndepărtare a surfactanților din apele uzate.....	22	49
CAPITOLUL 5. METODOLOGIA CERCETĂRII EXPERIMENTALE.....		51
CAPITOLUL 6. CERCETĂRI EXPERIMENTALE PRIVIND METODELE DE ANALIZĂ ȘI CONTROL A SURFACTANȚILOR DIN MEDIU.....	24	56
6.1. Elaborarea unei metode HPLC-UV de monitorizare a clorurilor de benzalconiu din probe de mediu.....	24	56
6.2. Echipamentul cromatografic utilizat.....		58
6.3. Testarea condițiilor de separare HPLC.....		58
6.4. Cercetări experimentale privind procedeul de separare a surfactanților cationici prin extracție în fază solidă (SPE).....	25	67
6.5. Concluzii.....		69
CAPITOLUL 7. CERCETĂRI EXPERIMENTALE PRIVIND APLICAREA NANOMATERIALELOR CU ROL ADSORBANT ÎN SCOPUL EPURĂRII APELOR CE CONȚIN SURFACTANȚI CATIONICI DE TIPUL SĂRURILOR CUATERNARE DE AMONIU.....	26	71
7.1. Cercetări experimentale pentru testarea nanomaterialului magnetită în scopul dezvoltării unor tehnici neconvenționale de îndepărtare a surfactantului cationic - bromură de benzalconiu din apă uzată.....	26	71
7.2. Cercetări experimentale pentru testarea nanomaterialului magnetită în scopul dezvoltării unor tehnici neconvenționale de îndepărtare a surfactantului cationic - clorură de benzetoniu din apă uzată.....	28	76
7.3. Cercetări experimentale pentru testarea nanomaterialului ZEOLIT-ZSM-5 în scopul dezvoltării unor tehnici neconvenționale de îndepărtare a surfactantului clorură de dodecil benzildimetil amoniu din apele uzate.....	29	79
7.4. Cercetări experimentale pentru testarea materialului adsorbant carbune activ pulbere în scopul dezvoltării unor tehnici neconvenționale de îndepărtare a surfactantului clorură de dodecil benzildimetil amoniu din apele uzate.....		88
7.5. Concluzii.....	33	92
CAPITOLUL 8. TEHNICI HIBRIDE DE ÎNDEPĂRTAREA SURFACTANȚILOR DIN APE UZATE CU AJUTORUL NANOMATERIALULUI SEMICONDUCTOR TiO <sub>2</sub> PRIN PROCESUL DE FOTOCATALIZĂ CONTINUAT CU BIODEGRADAREA CU AJUTORUL TULPINILOR BACTERIENE.....	35	95
8.1. Cercetări experimentale utilizând nanomaterialului TiO <sub>2</sub> cu rol catalitic în scopul dezvoltării unor tehnici neconvenționale de îndepărtare a surfactanților cationici de tipul sărurilor cuaternare de amoniu din ape uzate.....	35	95

8.1.1. Epurare prin degradare fotocatalitică utilizând TiO <sub>2</sub> pulbere .....	35	95
8.1.2. Epurare prin degradare fotocatalitică utilizând TiO <sub>2</sub> film .....	38	98
8.1.3. Experimente de degradare fotocatalitică utilizând TiO <sub>2</sub> film în reactor.....		103
8.1.4. Concluzii.....		107
8.2. Cercetări experimentale utilizând bacterii care se găsesc în nămolul activ al stației de epurare în vederea dezvoltării unor tehnici de biodegradare pentru îndepărtarea surfactanților cationici de tipul sărurilor cuaternare de amoniu din ape uzate.....	43	108
8.2.1 Cercetări experimentale privind toxicitate a surfactanților cationici asupra nămolului activ .....	43	108
8.2.2 Cercetări experimentale privind evaluarea toxicității acvatice a clorurilor de benzalconiu utilizând speciile <i>Daphnia magna</i> și <i>Selenastrum capricornutum</i> .....	45	110
8.2.3. Degradarea cu ajutorul bacteriilor a surfactanților cationici din apele uzate.....	46	112
8.2.4. Tehnici de îndepărtarea surfactanților cationici de tipul sărurilor cuaternare de amoniu din ape uzate utilizând, fotocatalizatorul TiO <sub>2</sub> film și tulpini bacteriene.....	50	117
8.2.4.1. Tehnică de îndepărtarea a C14-BAC din ape uzate utilizând fotocatalizatorul TiO <sub>2</sub> și tulpini bacteriene (E. coli).....	51	118
8.2.4.2. Tehnici hibride de îndepărtare a clorurilor de benzalconiu din ape uzate utilizând treapta de tratare fotocatalitică cu fotocatalizatorul TiO <sub>2</sub> și treapta biologică cu tulpini bacteriene.....	53	121
8.3. Concluzii.....	55	123
CAPITOLUL 9. CONCLUZII FINALE. CONTRIBUȚII ORIGINALE.		
PERSPECTIVE DE VIITOR .....	56	124
9.1. CONCLUZII FINALE.....	56	124
9.2. CONTRIBUȚII ORIGINALE.....	59	127
9.3. PERSPECTIVE DE VIITOR.....	59	127
BIBLIOGRAFIE.....	60	128

## CUVÂNT ÎNAINTE

Teza de doctorat cu tema ” ***Tehnici neconvenționale de eliminare a detergenților din apele uzate***” cuprinde studii și cercetări care au avut ca obiectiv principal utilizarea unor nanomateriale cu rol adsorbant și a unui nanomaterial semiconductor,  $\text{TiO}_2$ , în vederea elaborării unor tehnici neconvenționale de îndepărtare a surfactanților de tipul sărurilor cuaternare de amoniu din ape uzate, precum și elaborarea unei tehnici de epurare combinată, integrată, fotocatalitică chimică ( $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ) și biologică (cu ajutorul bacteriilor) a acestora.

Teza de doctorat este structurată în nouă capitole.

În capitolul 1 al tezei de doctorat intitulat ”**Obiectivele tezei de doctorat. Importanța temei**” sunt prezentate obiectivele propuse și realizate pe baza cercetărilor experimentale și importanța temei alese pentru a fi dezvoltată în prezenta teza de doctorat.

Capitolul 2 intitulat ”**Considerații generale privind prezența surfactanților în mediul înconjurător - stadiul actual al cunoașterii**” conține date din literatura de specialitate privind identificarea principalelor surse de poluare cu surfactanți cationici, în principal din clasa sărurilor cuaternare de amoniu, nivelul de concentrații a acestora în probele de mediu precum și utilizarea lor fie ca produși de dezinfecție, produși de conservare, agenți antistatici, agenți de înmuiere și agenți de dispersare.

Capitolul 3 intitulat ”**Stadiul actual privind tehnicile convenționale de epurare a apelor ce conțin surfactanți din clasa sărurilor cuaternare de amoniu**” conține date din literatură privind tehnici de îndepărtare a surfactanților cationici prin tehnici care au la bază metode fizice cu ajutorul materialelor adsorbante, biologice cu ajutorul microorganismelor care se găsesc în nămolul activ.

Capitolul 4 intitulat **"Perspective privind noi tehnici neconvenționale de epurare a apelor"** conține informații din literatura de specialitate legate de tehnicile de îndepărtare a surfactanților cationici care au la bază metode de adsorbție pe materiale neconvenționale, tehnici care au la bază procesele de oxidare chimică avansată, precum și metodele hibride fotocatalitice și chimice.

Capitolul 5 **"Cercetări experimentale privind metode de analiză și control a surfactanților din mediu"** descrie o metodă adaptată și dezvoltată în laborator pentru determinarea clorurilor de benzalconiu din probe de mediu și din apele uzate folosite în cercetările experimentale.

Capitolul 6 intitulat **"Metodologia cercetării experimentale"** cuprinde în detaliu echipamentele, reactivii și materialele care au fost necesare pentru realizarea cercetărilor experimentale prezentate în teza de doctorat.

Capitolul 7 intitulat **"Cercetări experimentale privind aplicarea nanomaterialelor cu rol adsorbant în scopul epurării apelor ce conțin surfactanți cationici de tipul sărurilor cuaternare de amoniu"** descrie în detaliu toate cercetările, experimentele și studiile întreprinse pentru elaborarea unor tehnici de epurare a apelor uzate cu conținut de surfactanți cationici utilizând nanomaterialele adsorbante magnetită și zeolit ZSM-5 și materialul adsorbant cărbune activ sub formă de pulbere realizate pe tot parcursul stagiului doctoral.

Capitolul 8 intitulat **"Tehnici hibride de îndepărtarea surfactanților din ape uzate cu ajutorul nanomaterialului semiconductor  $TiO_2$  prin procesul de fotocataliză combinat cu biodegradarea cu ajutorul tulpinilor bacteriene"** descrie cercetări experimentale realizate pentru elaborarea unor tehnologii de îndepărtare a surfactanților din apele uzate utilizând nanomaterialului semiconductor  $TiO_2$  sub forma de pulbere și film, de asemenea s-a dezvoltat o tehnologie hibridă formată din două trepte de

epurare: treapta fotocatalitică și treapta biologică, care poate fi utilizată pentru etapa de epurare avansată a unei stații de epurare (treapta terțiară).

Capitolul 9 are în componența lui concluziile finale, contribuțiile originale și perspectivele de viitor.

La finalul tezei sunt prezentate lista cu articole publicate, conferințele la care doctoranda a participat și lista cu referințele bibliografice.

## **CAPITOLUL 1. OBIECTIVELE TEZEI DE DOCTORAT. IMPORTANȚA TEMEI**

### **1.1. Obiectivele tezei de doctorat**

Problema poluării apelor cu detergenți se pune cu seriozitate, într-un mod accentuat de la începutul anilor 2020 odată cu debutul infecției cu Coronavirus (COVID-19), dat fiind pe de o parte consumul tot mai crescut al acestora, iar pe de altă parte, determinarea de concentrații destul de mari în apele uzate și apele de suprafață.

Substanțele active din compoziția detergenților care au o influență negativă asupra mediului înconjurător sunt surfactanții. Surfactanții sunt cele mai utilizate substanțe organice în produse de uz personal și casnic precum și în produse industriale, fiind considerați poluanți emergenți. Deoarece îndepărtarea surfactanților din apele uzate prin metode convenționale, care folosesc ca metodă de epurare nămolul activ, nu se poate realiza, deoarece aceștia au proprietăți bactericide și dezinfectante sa ales ca direcție de cercetare în cazul tezei de doctorat dezvoltarea unor tehnici neconvenționale care folosesc materiale sau nanomateriale cu rol adsorbant sau fotocatalitic.

Pentru susținerii acestei direcții de cercetare s-au realizat următoarele obiective:

1. Studiul materialelor sau nanomaterialelor cu rol adsorbant în vederea elaborării unor tehnici de epurare a apelor uzate cu surfactanți
2. Studiul fotocatalizatorilor existenți pentru alegerea și testate lor în vederea dezvoltării unei tehnici de epurare prin fotodegradare a apelor uzate cu surfactanți
3. Studiul bacteriilor care se găsesc în nămolul activ al stației de epurare în vederea selectării unui anumite specii pentru elaborarea unor tehnici de biodegradare a apelor uzate cu surfactanți.

Obiectiv principal al tezei de doctorat este utilizarea unor nanomateriale cu rol adsorbant și a unui nanomaterilal semiconductor,  $TiO_2$ , în vederea elaborării unor tehnici neconvenționale de îndepărtare a surfactanților de tipul sărurilor



cuaternare de amoniu din ape uzate, precum și elaborarea unei tehnici de epurare combinată, integrată, fotocatalitică chimică ( $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ) și biologică (cu ajutorul bacteriilor) a acestora.

## **1.2. Importanța temei**

Este o necesitate luarea unor măsuri pentru combaterii apelor poluate cu surfactanți deoarece există o dezvoltare continuă a produșilor de curățare și de dezinfectie.

Totodată, se urmărește dezvoltarea de produși ușor degradabili biologic în stațiile de epurare și în emisarii lor (de obicei ape de suprafață).

Se cercetează noi tehnici de epurare a apelor uzate sau de îmbunătățire a tehnicilor actuale, pentru a realiza o descompunere mai rapidă și completă a surfactanților, dezvoltarea unor metode de determinare și monitorizare a surfactanților din efluentul stațiilor de epurare, din apele de suprafață și subterane și din rețelele de distribuție.

Este necesară implementarea unor măsuri legislative în vederea stabilitea unor concentrații maxim admise la deversarea în stațiile de epurare sau în emisari.

Utilizarea din ce în ce mai mare a produșilor de dezinfectie și de curățare a condus la creșterea continuă a concentrațiilor de surfactanți în apele uzate ceea ce face ca tehnologiile de epurare convenționale a acestor ape uzate să nu mai fie eficiente și concentrații mari de surfactanți sunt deversate în apele de suprafață.

S-a demonstrat că surfactanții cationici au o acțiune toxică asupra mediului, datorită atașării sarcinii lor pozitive de particulele încărcate predominant negativ din nămolul stației de epurare, din sol și din sedimente. De asemenea, surfactanții cationici au influențe negative asupra mediului înconjurător prin creșterea eutrofizării lacurilor sau prin perturbarea procesului de epurare a apelor uzate prin scăderea comunității microbiene și, ulterior, perturbarea reacțiilor biochimice ale nămolului activ. Pentru a rezolva această problema stringentă de îndepărtare a surfactanților din apele uzate se caută

tehnici neconvenționale de epurare a apelor uzate precum tehnici care au la bază metodele de adsorbție utilizând nanomateriale, tehnici care au la bază metode pe oxidare avansată cu ajutorul fotocatalizatorilor și tehnici combinate care au la bază metode combinate de fotocataliză cu ajutorul nanomaterialelor semiconductoare, cu ajutorul radiației UV și biodegradare cu ajutorul tulpinilor bacteriene. Epurarea apei poluate cu surfactanți folosind materiale adsorbante, în special nanomateriale, oferă o performanță mai bună în comparație cu tehnicile convenționale.

## **CAPITOLUL 2. CONSIDERAȚII GENERALE PRIVIND PREZENȚA SURFACTANȚILOR ÎN MEDIU ÎNCONJURĂTOR - STADIUL ACTUAL AL CUNOAȘTERII**

Detergenții sunt produși comerciali care au în compoziția sa chimică în principal surfactanți. Mai precis, un detergent este o formulă de curățare solidă sau lichidă care conține un număr de compuși, dintre care cel puțin unul este un surfactant [1].

Surfactanții sunt substanțe cu proprietăți de curățire, cu capacitatea de a scădea tensiunea superficială a lichidului în care sunt dizolvați, acționând ca agenți de suprafață. Acțiunea de curățire, proprie surfactanților, este o consecință a structurii deosebite pe care o prezintă molecula acestora, care este formată dintr-o grupare nepolară sau slab polară și o grupare puternic polară, ionizabilă sau neionizabilă.

După natura grupării polare se disting două categorii importante de surfactanți: surfactanți neionici și surfactanți ionici (care se împart la rândul lor în anionici, cationici și amfoterici).

### **2.1. Principalele surse de poluare cu surfactanți**

Sursele de poluare cu surfactanți pot acționa permanent, temporar sau accidental și sunt în principal:

- industria textilă;
- industria pielăriei și coloranților;
- activitățile menajere și utilitare;
- insecticidele și fungicidele;
- industria chimică.

### **2.2. Aplicațiile surfactanților din clasa sărurilor cuaternare de amoniu**

Odată cu apariția și răspândirea COVID-19 s-au utilizat din ce în ce mai mult produșii de dezinfectie. Dacă până la momentul apariției pandemiei de COVID-19 se utilizau dezinfectanții obișnuiți pe bază de alcool etilic, pe bază de clor sau apă oxigenată, în timpul pandemiei au început să se utilizeze dezinfectanții pe bază de săruri cuaternare de amoniu [2]. Agenția pentru Protecția Mediului din Statele Unite ale Americii (EPA) a publicat o listă cu dezinfectanți care pot fi folosiți pentru distrugerea coronavirusului SARS-COV-2. O mare parte din compușii specificați în

aceasta listă sunt săruri cuaternare de amoniu de tipul sărurilor de dialchildimetilamoniu, săruri de alchiltrimetilamoniu și săruri de benzalconiu [3].

Sărurile cuaternare de amoniu sunt utilizate cel mai mult ca dezinfectanți. Un studiu recent demonstrează că sărurile cuaternare de amoniu (clorura de benzalconiu) incativează complet și rapid în 15 secunde virusul SARS-CoV-2 [4].

Sărurile cuaternare de amoniu sunt folosite de asemenea ca și conservanți pentru protecția materialelor istorice (lemn și caramidă) împotriva creșterii microbiene. Astfel s-au efectuat teste pentru *Staphylococcus equorum*, *Bacillus cereus*, *Sporosarcina aquimarina*, bacteriile *Rhodococcus fascians* și mucegaiurile *Cladosporium cladosporoides* I și *Acremonium strictum* și s-a demonstrat că toate au o sensibilitate ridicată la acestea. Deci, pot fi folosite cu succes pentru conservarea materialelor istorice [6].

Sărurile cuaternare de amoniu sunt folosite și în industria farmaceutică unde intra în compoziția preparatelor farmaceutice având rol de conservant.

Sărurile cuaternare de amoniu sunt utilizate ca surfactanți în producții de îngrijire personală precum șamponuri și balsanuri de păr, geluri de duș, săpun de mâini, gel dezinfectant pentru mâini, șervețele umede, precum și în producții de curățare a casei, în detergenți de vase, în detergenți de rufe, în balsamuri de rufe, în produse de curățare a pardoselelor. De asemenea sunt folosite și în producții de curățare industrială, pentru curățarea suprafețelor și chiar pentru degresarea pieselor și aparatelor industriale.

De asemenea, mai pot fi folosiți și ca agenți antistatici, ca agenți de înmuiere [8] de dispersare [9] și anticorozivi [10-11]

Sărurile cuaternare de amoniu împreună cu zeoliții naturali formează organozeoliți care sunt utilizați pentru adsorbția și îndepărtarea a numeroase substanțe organice nepolare, precum medicamente, micotoxine etc. Astfel, un zeolit natural - clinoptilolit a fost modificat cu trei concentrații de clorură de benzalconiu și a fost folosit pentru adsorbția a două micotoxine, și anume ocratoxina A și zearalenona în condiții in vitro [14]. Și pentru adsorbția micotoxinei zearalenonei s-au preparat zeoliți modificați cu cantități diferite de clorură de benzalconiu și clorură de cetilpiridină [15].

Cărbunele activ atunci când este pus în apă este încărcat negativ, ceea ce înseamnă că numai cationii din apă pot fi îndepărtați. Introducerea sărurilor cuaternare de amoniu în apă, în principal clorură de benzalconiu, face ca sarcina să se schimbe de la negativ la pozitiv în materialul de carbon activ nou obținut modificat cu surfactant cationic. Noul material obținut a fost folosit pentru îndepărtarea din apă uzată a fluorurilor [22], percloraților [23], compușilor de crom hexavalenti [24] și chiar substanțele nepolare precum compușii organici volatili [25].

### **2.3. Structura și proprietățile surfactanților din clasa sărurilor cuaternare de amoniu utilizate în studiul de epurare prin tehnici neconvenționale**

**Clorura de benzetoni** (**clorura de diizobutilfenoxietil dimetilbenzilamoni**), este un surfactant cationic, din clasa sărurilor cuaternare de amoniu, cunoscut sub numele de Hyamine 1622. Clorura de benzetoni este utilizată ca ingredient antimicrobian și antibacterian în multe produse de consum industrial și medical, inclusiv picături pentru ochi și nazale, săpunuri, apă de gură, și produse cosmetice [26]. În compoziția produselor medicale, clorura de benzetoni se găsește de obicei la o concentrație sub 1% [27]. Clorura de benzetoni poate fi găsită în industria alimentară unde este utilizată ca dezinfectant de suprafață [28].

**Bromura de benzalconiu**, denumirea chimică bromură de benzildodecildimetilamoni. Bromura de benzalconiu este un surfactant cationic folosit ca biocid în produsele cosmetice (balsamuri de păr și preparate de vopsire), detergenți, pesticide și ca ingredient inactiv în produsele farmaceutice. A fost introdus pe piața în 1953 și a fost utilizat pe scară largă în dezinfectanții chimici datorită pretului mic. Bromura de benzalconiu și-a demonstrat proprietățile bactericide atunci când a fost utilizată pentru îndepărtarea biofilmului de *Bacillus cereus* de pe suprafețele de oțel inoxidabil. *Bacillus cereus* este un agent patogen comun din produsele lactate, care este o bacterie Gram pozitivă ce ar putea produce enterotoxina [34].

**Clorurile de benzalconiu (clorurile de alchil dimetilbenzil amoni)** au fost introduse pe piață în 1935 de Gerhard Domagk sub denumirea comercială de cloruri

de zephiran, ca produse dezinfectante și antiseptice, iar din anul 1947 au fost înregistrate la Agenția pentru Protecția Mediului din Statele Unite ale Americii [38].

Clorurile de benzalconiu sunt aplicate ca bactericide și dezinfectanți în produsele sanitare și agenți antistatici în formula balsamurilor de rufe. C18-alchil benzildimetil amoniu se aplică mai ales ca ingredient principal al balsamurilor de păr [39].

Clorura de benzalconiu este un agent antimicrobian inclus în unele soluții nazale pentru a preveni creșterea bacteriilor [40].

Clorură de benzalconiu și-a demonstrat proprietățile bactericide într-un studiu realizat pe șase agenți patogeni importanți din industria alimentară și anume: trei bacterii Gram pozitive (*Staphylococcus aureus*, *Listeria monocytogenes* și *Bacillus cereus*) și trei bacterii Gram negatie (*Salmonella typhimurium*, *Escherichia coli* și *Pseudomonas aeruginosa*). Bacteriile *Listeria monocytogenes* și *Bacillus cereus* au fost cele mai sensibile și rezistente. În urma experimentelor s-a demonstrat că clorura de benzalconiu a fost mai eficientă pentru bacteriilor Gram pozitive decât pentru bacteriilor Gram negative, cu excepția *Bacillus cereus* care are capacitatea de a forma spori [41].

Clorura de dodecil benzildimetil amoniu, prezintă activitate antimicrobiană împotriva bacteriei Gram-negative *Pseudomonas fluorescens* [42].

Clorura de tetradecil benzildimetil amoniu, poate fi utilizată singură pentru determinarea spectrofotometrică a cobaltului (II) [46] și pentru pregătirea zeolitului analcimic modificat, utilizat la determinarea urmelor de cadmiu [48].

Clorura de hexadecilbenzil dimetil amoniu, utilizată individual prezintă activitate antimicrobiană împotriva bacteriei *Pseudomonas aeruginosa* [49]. Clorura de hexadecilbenzil dimetil amoniu a fost utilizată într-un studiu pentru a evalua îndepărtarea surfactanților cationici din soluțiile apoase utilizând cărbune activ [50]

Pentru a preveni transmiterea coronavirusului Covid-19 în timpul pandemiei SARS-COV-2, pentru dezinfectarea mâinilor și a suprafețelor au fost folosite produse chimice cu proprietăți biocide care conțin în principal cloruri de benzalconiu [52].

După utilizare, cantități reziduale de cloruri de benzalconiu și produșii lor de degradare sunt deversate în stațiile de epurare sau direct în apele de suprafață și apele subterane. Clorurile de benzalconiu aparțin categoriei de poluanți emergenți

[53]. Prezența acestor compuși în mediu înconjurător cauzează probleme grave de mediu, inclusiv riscuri ecologice și daune asupra sănătății umane [54].

#### **2.4. Ape uzate industriale, ape uzate menajere și ape de suprafață poluate cu detergenți**

Clorurile de benzalconiu sunt prezente în probele de mediu din întreaga lume. Studiile privind prezența acestor compuși în probele de mediu (ape uzate, ape de suprafață) și în nămolul activ al stației de epurare a apelor sunt relativ puține. Studiile din timpul pandemiei și după pandemie arată că au fost analizate probe de efluenți de ape uzate de la 12 stații de epurare din jurul zonei metropolitane Minneapolis–Saint Paul (Statele Unite ale Americii) și au fost determinate concentrații de cloruri de benzalconiu. Cele mai mari concentrații au fost obținute pentru C14-BAC care a fost detectat în toate probele analizate și cea mai mare concentrație a fost de 1,386  $\mu\text{g/L}$ , iar pentru C12-BAC cea mai mare concentrație determinată a fost de 0,143  $\mu\text{g/L}$  și pentru C16-BAC a fost de 1,015  $\mu\text{g/L}$ . Concentrațiile acestor compuși au fost determinate și în sedimentele lacului în care sunt evacuate apele uzate tratate. Concentrațiile maxime determinate au fost pentru C12-BAC de 0,127 mg/kg, pentru C14-BAC de 0,211 mg/kg și pentru C16-BAC a fost de 0,163 mg/kg [55]. Acest lucru demonstrează că apa uzată purificată deversată în lacuri mai conține cloruri de benzalconiu care se concentrează în sediment.

În Germania, clorurile de benzalconiu au fost găsite în nămolurile stațiilor de epurare care foloseau o treaptă primară mecanică și una secundară biologică pentru tratarea apelor uzate. Concentrațiile de 12-BAC găsite în nămolurile de epurare au fost între 0,562 mg/kg și 38,6 mg/kg, în timp ce concentrațiile de 14-BAC au fost între 0,055 mg/kg și 199,4 mg/Kg, iar concentrațiile de 16-BAC au fost cuprinse între 0,010 mg/kg și 320,3 mg/kg. [56]. Acest lucru demonstrează că clorurile de benzalconiu nu se descompun în timpul epurării apelor uzate, ele sunt concentrate în nămolul stației de epurare.

În 2010, în partea de nord-est a Angliei de pe coasta Mării Nordului au fost prelevate probe de apă de mare din trei locații. Probele au fost analizate prin tehnica SPE-LC–MS [57]. Concentrațiile de C12-BAC au fost sub limita de determinare a

metodei, dar au fost determinate cloruri de didecil dimetil amoniu între 0,12-0,27 µg/L.

Încă din 2001, în Statele Unite [58] s-au determinat concentrații de omologi C12-BAC și C16-BAC din ape uzate neepurate și ape de suprafață. C12-BAC și C14-BAC au fost măsurați în concentrații în influenți de până la 170 µg/L de C12-BAC și 110 µg/L de C14-BAC iar în efluenți de până la 0,5 µg/L de C12-BAC și 0,63 µg/L de C14-BAC.

În România, s-au determinat concentrații de cloruri de benzalconiu din ape uzate menajere provenite de la clădiri de birouri, spitale, spălătorii auto, precum și ape uzate menajere provenite de la grupurile sanitare din stațiile de combustibil. Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 2.2.

**Tabel 2.2.** Concentrații de cloruri de benzalconiu determinate de diferite tipuri de ape uzate

	Concentratie (µg/L)		
	C12-BAC	C14-BAC	C16-BAC
<b>Apă uzată epurată</b>	5,8	87,6	<7,6
<b>Apa uzată spital</b>	10,8	25,6	<7,6
<b>Apa uzată spalătorie auto</b>	44	9,4	<7,6
<b>Apă uzată stație carburanți 4</b>	<4,5	21,2	<7,6
<b>Apă uzată stație carburanți 5</b>	<4,5	259	9,4
<b>Apă uzată stație carburanți 6</b>	26,8	231	<7,6
<b>Apă uzată stație carburanți 7</b>	48	<5,6	135
<b>Apă uzată stație carburanți 8</b>	2700	146	<7,6
<b>Apa uzata menajeră, de la cladire de birouri</b>	<4,5	13,4	<7,6

După cum se observă în Tabelul 2.2 concentrațiile de C12-BAC determinate din apa uzată au fost determinate în intervalul < 4,5 µg/L și 2700 µg/L. Concentrațiile de C14-BAC determinate din probe au fost în intervalul <5,6 ug/L - 259 ug/L. Se observă că concentrațiile de C14-BZC sunt prezente în 8 din cele 9 probe analizate, în timp ce prezența concentrațiilor de C16-BZC este determinată doar în 2 probe din cele 9 probe analizate, cu concentrații de 9,4 µg/L și 135 µg/L [59].



## **CAPITOLUL 3. STADIUL ACTUAL PRIVIND TEHNICILE CONVENȚIONALE DE EPURARE A APELOR CE CONȚIN SURFACTANȚI DE TIPUL SĂRURILOR CUATERNARE DE AMONIU**

### **3.1. Considerații generale**

Tehnicile convenționale de îndepărtare a surfactanților cationici din apa uzată implică procese de adsorbție, de filtrare, microfiltrare și nanofiltrare, de precipitare chimică, de degradare fotocatalitică precum și de biodegradare cu ajutorul microorganismelor, ciupercilor și algelor. În tehnicile convenționale utilizate pentru epurarea apelor cu conținut de surfactanți nu se monitorizează concentrațiile individuale de surfactanți, ci doar încărcarea organică totală măsurată în carbon organic total, carbon organic dizolvat sau consum chimic de oxigen.

Tehnicile convenționale întâlnite în literatura de specialitate studiată sunt îndreptate în două direcții:

1. epurarea apelor din stațiile de tratare
2. epurarea apelor gri care sunt ape industriale care prin utilizarea unor tehnici de epurare corespunzătoare poate să ducă la reutilizarea apei epurate în procesul de producție cât și la recuperarea substanțelor cu care au fost impurificate, sunt apele uzate de la spălătorii unde se încearcă reutilizarea apei epurate și recuperarea parțială a surfactantului utilizat în procesul de spălare.

Pentru realizarea acestui obiectiv nu este suficientă aplicarea unei singure tehnici de epurare, trebuie elaborate tehnici hibride de epurare care să conțină o tehnică de coagulare /floculare urmată de o tehnică de adsorbție.

### **3.2. Tehnici care au la bază metoda de adsorbție**

Materiale adsorbante convenționale utilizate pentru îndepărtarea surfactanților întâlnite în literatură sunt:

- ✓ *rășină schimbătoare de ioni: Amberlite XAD-16*[60], Trei rășini sunt puternic acide care au o grupă funcțională sulfonat (**cu denumiri comerciale C150 H, Dowex 88, Marathon 1200 Na**) și o rășină slab acidă cu o grupă funcțională carboxilic (cu denumire comerciala C104 plus) [61].
- ✓ *cărbuni activi comerciali sub diferite forme precum: Cărbune activ granular* [62], **Cărbune activ sub formă de pulbere**[63], **Cărbunele activ microporos și mexoporos** [64].
- ✓ *Silice de tip Aerosil* [65].

Îndepărtarea surfactanților din apele uzate a fost o prioritate și au fost testate multe tehnici care au la bază metode fizice, chimice și biologice dar, adsorbția este recunoscută ca fiind o tehnică eficientă și promițătoare și este folosită în etapa de epurare terțiară a apelor uzate.

Pe scară largă tehnica care are la bază metoda de adsorbție tinde să fie acceptată deoarece prezintă eficiențe mari în ceea ce privește îndepărtarea surfactanților. Un mare avantaj al adsorbantilor este acela că sunt ușor de folosit și chiar ieftini, mare parte dintre ei fiind foarte ușor de modificat pentru a fi folosiți pentru o gamă cât mai largă de substanțe organice nepolare. Din aceste considerente se poate spune că metoda de adsorbție este o metodă rentabilă și ecologică [66-69].

Reciclarea sau regenerarea materialelor adsorbante este principalul avantaj al tehnicii care are la bază metoda de adsorbție.

### **3.3. Tehnici care au la bază metode de filtrare**

Sistemele de filtrare cu membrană se utilizează uzual în stațiile de epurare pentru îndepărtarea surfactanților. Aceste procese de filtrare prin membrană se pretează pentru epurarea apelor cu concentrații foarte mari de surfactanți cationici provenite din fabricile de producție a acestora. O metoda de microfiltrare pe plăci de ceramică cu o dimensiune a porilor de 0,14 μm a

demonstrat o îndepărtare a surfactanților cationici cu un randament de peste 93% [70].

Metoda de nanofintrare este utilizată în special pentru epurarea apelor industriale, deoarece în urma aplicării acestei tehnologii nu se evacuează nicio apă uzată, cu atât mai mult se recuperează atât surfactanții cât și apele de spălare care sunt epurate și reintroduse în proces [71].

Recuperarea apelor uzate din spălătorie prin tehnologia filtrării pe membrane este din ce în ce mai studiată. În acest context, s-a realizat un sistem de filtrare înclinat pentru epurarea apelor uzate provenite de la o spălătorie de rufe în vederea reutilizării atât a apei epurate cât și a detergentului [72].

### **3.4. Tehnici care au la bază metode de coagulare/floculare**

Epurarea apelor uzate de spălătorie într-o stație pilot s-a realizat utilizând o metodă convențională de precipitare/coagulare, floculare și adsorbție pe cărbune activ. Agentul de coagulare folosit a fost sulfatul de aluminiu. După adsorbția pe cărbune activ granular randamentul de epurare a fost de 93% [73].

Apele uzate rezultate din industria detergentilor sunt ape uzate cu biodegradabilitate scăzută datorită concentrațiilor mari de substanțe organice pe care le conțin. S-a reușit epurarea apelor uzate rezultate din producția de detergenți utilizând o tehnologie care are la bază procesele de coagulare floculare. Coagulanții utilizați au fost clorură ferică, clorură de polialuminiu, sulfat de aluminiu și un coagulant hibrid ca și coagulanți, iar floculanții au fost trei polielectroliti cationici, anionici și neutri. Randamentele de epurare a carbonului organic dizolvat au fost de peste 80% [74].

Tehnica de electrocoagulare a fost utilizată pentru îndepărtarea simultană a clorurii de benzalconiu (clorură de dodecil benzil dimetil amoniu) și a microplasticelor. [75].

### **3.5. Tehnici care au la bază metoda de pretratare cu ozon și biodegradare cu nămol activ**

Pentru îndepărtarea clorurii de benzalconiu în prezența nanoparticulelor de oxid de nichel s-a utilizat ozonarea ca pretratere a unui proces convențional cu nămol activ din apă uzată sintetică și influent de la o stație de epurare. S-a variat concentrația de ozon de la 5 mg/L la 300 mg/L. Concentrația de clorură de benzalconiu a fost de 10 mg/L. Concentrația de nanomaterial de oxid de nichel a fost de 20 mg/L. Experimentele au fost realizate într-un reactor cilindric cu rezervor cu agitare continuă. În timpul degradării cu ozon a clorurii de benzalconiu au rezultat un număr de 12 produși intermediari de degradare. Randamentul de îndepărtare a clorurii de benzalconiu a fost de peste 95% în timpul ozonării în prezența nanomaterialelor de oxid de nichel. La sfârșitul experimentelor s-a analizat și toxicitatea apei tratate utilizând bacteriile *Vibrio fisheri*, *Pseudomonas putida* și protozoarele *Tetrahymena thermophila*. De asemenea, s-a utilizat și nămolul activ pentru a analiza toxicitatea apei uzate tratate pentru toate comunitățile biologice. Astfel, pentru clorura de benzalconiu în apa uzată sintetică netratată, toxicitatea a fost exprimată sub formă de EC<sub>50</sub> și a fost pentru bacteriile *Vibrio fisheri* de 0,26 mg BAC/L, pentru bacteria de *Pseudomonas putida* de 8,40 mg BAC/L, pentru protozoarele *Tetrahymena thermophila* a fost de 4,28 mgBAC/L iar pentru bacteriile din nămolul activ a fost de 3,43 mg BAC/L. Atât apa uzată sintetică cât și apa uzată de la stația de epurare tratată cu ozon la concentrații mici de 54 mg O<sub>3</sub>/L sunt netoxice atât pentru bacteriile singulare cât și pentru consorțiul de bacterii din nămolul activ [76].

### **3.6. Tehnici care au la bază metode biologice**

#### **3.6.1. Biodegradarea cu ajutorul bacteriilor**

Metodele de epurare a apelor cu ajutorul bacteriilor sunt considerate cele mai eficiente și mai economice pentru îndepărtarea substanțelor organice. Bacteriile utilizate pot și folosite sub formă de suspensie sau sub formă încapsulată/ imobilizată. Avantajul folosirii bacteriilor imobilizate este aceea că sunt separate foarte ușor de apa uzată epurată. Bacteriile utilizate pentru

îndepărtarea surfactanților din apa uzată sunt: *Pseudomonas* și *Xantomonas* izolate din nămol activ[77], *Pseudomonas Fluorescens* TN4 [79], *Aeromonas hydrophila* sp [80]. *Pseudomonas putida* A[81].

### **3.6.2. Metode de biodegradare cu ajutorul algelor**

A fost testată o tehnologie la scară de laborator cu ajutorul microalgelor din ape uzate care provin de la extracția petrolului din mare pentru biodegradarea clorurii de benzalconiu care conține un amestec de cloruri de alchilbenzildimetilamoniu cu lungimi diferite de lanț alchil (C12-BAC și C14-BAC, în principal). Tulpinile de microalge utilizate au fost *Rhodomonas salina*, *Nannochloropsis oculata*, *Emiliana huxleyi*, *Dunaliella tertiolecta*, *Isochrysis galbana*, *Tetraselmis suecica*, *Dunaliella salina* și *Phaeodactylum tricornutum*. Concentrația clorurii de benzalconiu utilizată a fost de 5 mg/L. Randamentul de îndepărtare a clorurii de benzalconiu a fost de 100%.[88].

## **CAPITOLUL 4. PERSPECTIVE PRIVIND NOI METODE NECONVENȚIONALE DE EPURARE A APELOR UZATE**

După utilizare, o mare parte din surfactanții cationici, mai ales clorurile de benzalconiu ajung în apele uzate din stațiile de epurare unde pot provoca dezechilibre în etapa de epurare biologică prin distrugerea bacteriilor din nămolul activat. Având proprietăți bactericide, este puțin probabil ca acești poluanți să fie îndepărtați prin tehnici convenționale de tratare a apelor uzate. Este necesară dezvoltarea unor metode neconvenționale pentru eliminarea acestor poluanți din apele uzate.

### **4.1. Tehnici care au la bază metode de adsorbție**

Materialele adsorbante utilizate în cadrul acestor tehnici neconvenționale de îndepărtare a surfactanților din clasa sărurilor cuaternare de amoniu sunt :

- *materiale anorganice naturale*: **sepiolitul**[89], **maghnita**[90], **montmorillonit** [91]. **Caolinit** [95]. **Pirita**, [99].
- *Cărbuni activi din deșeuri* -**Pânză de cărbune activ**[101].
- *Subproduse industriale* : **Nămol municipal de la stații de epurare** [102]. **Microplasticele de polietilenă**[104],

Deoarece pesticidele, metalele grele și surfactanții cationici se găsesc împreună în apa reziduală, a fost efectuat un studiu de adsorbție a agentului tensioactiv de clorură de benzalconiu, erbicid cationic paraquat și cadmiu metal pe un montmorillonit. S-a observat că surfactantul cationic mărește capacitatea de adsorbție a erbicidului și nu influențează capacitatea de adsorbție a metalului [108].

### **4.2. Tehnici care au la bază procese de oxidare avansată**

Surfactanții din clasa sărurile cuaternare de amoniu sunt compuși organici cu proprietăți bactericide și dezinfectante care nu pot fi îndepărtați din apele uzate prin tehnicile convenționale, deoarece sunt toxici pentru bacteriile

din nămolul activ din stația de epurare. Fiind compuși greu biodegradabili se caută tehnici noi, neconvenționale de îndepărtare a acestora din apele uzate, iar studiile demonstrează un tehnicile care au la baza procesele de oxidare avansată sunt potrivite pentru degradarea acestor poluanți.

Tehnicile care au la bază procesele de oxidare avansată sunt clasificate după sursa de producere a radicalilor hidroxil în:

- tehnici care au la bază procese de formare a radicalilor hidroxil utilizând radiații ultraviolet și apa oxigenată (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), [112].
- tehnici care au la bază procese de formare a radicalilor hidroxil utilizând ozonului (O<sub>3</sub>), [115].
- tehnici care au la bază metode Fenton, [117].
- tehnici care au la bază metode fotocatalitice, fotocatalizatorul dioxid de titan (TiO<sub>2</sub>) [137].

Tehnicile care au la bază procese de oxidare avansată singure nu asigură de fiecare dată o eficiență mare a epurării și din această cauză ele trebuie combinate.

#### **4.2.6. Tehnici combinate de îndepărtare a surfactanților din apele uzate**

În ultimii ani, tehnologiile de tratare biologică și fizico-chimică au fost investigate pentru îndepărtarea surfactanților din matricea apelor uzate. Cu toate acestea, din cauza deficienței acestor tratamente de a degrada complet surfactanții cationici în apele uzate, tehnicile hibride au fost utilizate pentru potențialul de îndepărtare distinctiv al diferitelor procese de tratare. Sistemele hibride combină mai multe metode fizice, chimice și biologice pentru îndepărtarea rapidă și eco-eficientă a surfactanților cationici din apele uzate. În majoritatea tehnicilor hibride se aplică mai întâi tratamente biologice și apoi tratamente fizice sau chimice. Tehnicile hibride care combină procesele cu nămol activ și procesele fizice, cum ar fi ultrafiltrarea, osmoza inversă și

radiațiile gamma sunt considerate tehnologii eficiente din punct de vedere al costurilor și au o îndepărtare mai bună a urmelor de poluanți organici [145]. Dacă pe lângă procesele biologice și fizice se aplică și un procedeu de degradare fotocatalitică eficiența îndepărtării acestor compuși crește foarte mult. Unul dintre fotocatalizatorii cel mai utilizat pentru a accelera procesul de degradare este  $\text{TiO}_2$ . Se utilizează fotocataliza cu  $\text{TiO}_2$  ca pretratere pentru a îmbunătăți biodegradabilitatea apelor uzate, sau ca o etapă următoare biodegradării, de decontaminare pentru a îmbunătăți biodegradarea. Biodegradarea ca primă etapă de îndepărtare a surfactanților cationici din apele uzate se utilizează atunci când apa uzată conține o concentrație mică în acestea și suficienți nutrienți și carbon pentru a susține durata de viață a microorganismelor. Când nivelul de carbon este redus fotocataliza poate fi utilizată pentru îndepărtarea totală a surfactanților cationici sau a produșilor lor de degradare din apa uzată epurată biologic. Atunci când concentrația de surfactanți cationici este mare și toxică pentru microorganismele din nămolul activ al stației de epurare se utilizează fotodegradarea pentru a reduce concentrația acestora până acolo până unde devine inofensivă pentru microorganismele [146].

Grupul de microorganisme capabile de degradarea surfactanților cationici includ bacteriile Gram-negative *Pseudomonas spp.* [147-149], *Xanthomonas sp.*[150], *Aeromonas hydrophila sp.*[151], *Thalassospira sp.* și bacteriile Gram- pozitive *Bacillus niabensis* [152].



## **CAPITOLUL 6. CERCETĂRI EXPERIMENTALE PRIVIND METODELE DE MONITORIZARE ȘI CONTROL A SURFACTANȚILOR DIN APE UZATE**

### **6.1. Elaborarea unei metode HPLC-UV de monitorizare a clorurilor de benzalconiu din ape uzate**

Experimentele s-au realizat pe un cromatograf de lichide Agilent 1200 alcătuit din:

- pompă cuaternară cu eluție izocratică și în gradient capabilă să furnizeze în sistem o fază mobilă cu până la 4 componente, cu debit variabil;
- suport flacoane fază mobilă și degazor cu membrană;
- autosampler cu o capacitate de 100 pozitii și volum de injectare variabil (0,1-100  $\mu$ L);
- termostat pentru menținerea constantă a temperaturii în coloana cromatografică;
- coloana cromatografică Acclaim Surfactant Plus, 3 $\mu$ m, 3,6x150mm (Thermo Scientific);
- detector UV-VIS (DAD) cu lungime de undă variabilă și capacitate de a înregistra simultan până la 8 lungimi de undă diferite;
- software Agilent ChemStation pentru achiziția, prelucrarea, raportarea datelor.

Parametrii optimi de separare HPLC ai clorurilor de benzalconiu stabiliți experimental sunt următorii:

- Coloana: Acclaim Surfactant Plus, 3  $\mu$ m, lungime 150 mm, diametru interior 3 mm
- Temperatura coloanei: 30°C
- Volum de injectie: 20  $\mu$ L
- Faza mobilă: Acetat de amoniu 0,2 M: Acetonitril = 50:50 (v/v)
- Debit faza mobilă: 0,5 mL/min
- Elutie: izocratică
- Detectie UV:  $\lambda$  = 262 nm pentru cei trei surfactanți cationici
- Durata separare: 5 minute

- Domeniu de linearitate: 1 mg/L si 100 mg/L
- Limitele de cuantificare ale metodei: 4,5 µg/L pentru C12-BAC, 5,6 µg/L pentru C14-BAC, 7,6 µg/L pentru C16-BAC.

#### **6.4. Cercetări experimentale privind procedeul de separare a surfactanților cationici prin extracție în fază solidă (SPE)**

S-a elaborat o procedura de concentrare a probelor prin extracție cu ajutorul unui Sistem automat de purificare cu SPE DIONEX AUTOTRACE 280 folosind cartușe SPE cu **absorbant polimeric Strata-X (Phenomenex) (500 mg/6 mL, 33µ polymeric reversed phase)**.

Metoda dezvoltată a fost testată pe ape uzate provenite de la clădiri de birouri, spital, spălătorie auto, precum și din stații de carburanți.

## **CAPITOLUL 7. CERCETĂRI EXPERIMENTALE PRIVIND APLICAREA DE NANOMATERIALE CU ROL ADSORBANT ÎN SCOPUL EPURĂRII APELOR UZATE CE CONȚIN SURFACTANȚI CATIONICI DE TIPUL SĂRURILOR CUATERNARE DE AMONIU**

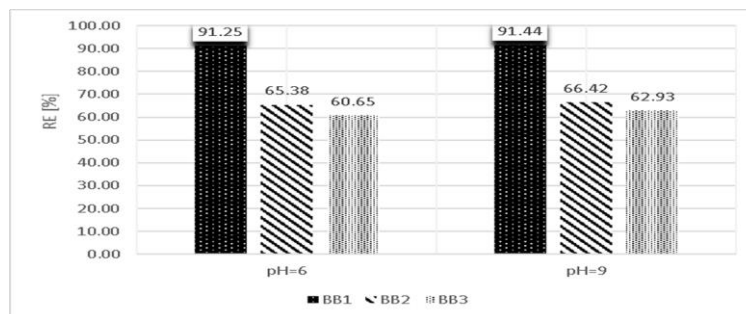
### **7.1. Cercetări experimentale pentru testarea nanomaterialului magnetită în scopul dezvoltării unor tehnici neconvenționale de îndepărtare a surfactantului cationic - bromură de benzalconiu din apă uzată**

Pentru demonstrarea capacităților adsorbante a nanomaterialului magnetită pentru surfactantul cationic - bromură de benzalconiu(BB) s-au realizat atât studii cinetice cât și studii de adsorbție, de asemenea s-a studiat și influența pH la pH=6 și pH=9

**Studiile cinetice** au fost efectuate prin adăugarea a 25 mg de nanomaterial  $Fe_3O_4$  la fiecare soluție de 250 mL BB de diferite concentrații: 5 mg/L(BB1), 10 mg/L(BB2) și 20 mg/L(BB3), apoi probele s-au amestecat la 200 rpm timp de 1; 2; 4; 6; 24 și 48 ore. Concentrațiile de bromură de benzalconiu au fost analizate ca mg de carbon organic total pe litru (mg C/ L)

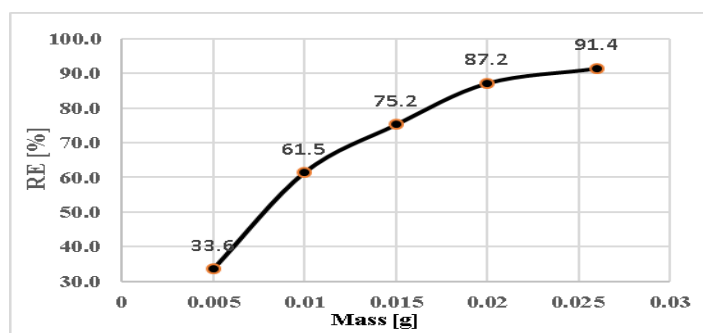
**Studiile de adsorbție** au fost efectuate prin adăugarea unor cantități de nanomaterial de  $Fe_3O_4$  de 25 mg, 20 mg, 15 mg, 10 mg și 5 mg la o concentrație de 5 mg/L bromură de belzalconiu într-un volum de 250 mL apa uzată. Probele au fost amestecate la 200 rpm pentru 2 ore. Concentrația de bromură de benzalconiu raportată în mg de carbon organic total pe litru (mg C/L) a fost analizată cu ajutorul unui analizorului TOC.

Efectul pH-ului asupra eficienței de îndepărtarea a nanomaterialului a fost stabilit prin interacțiunea a 25 mg de nanomaterial  $Fe_3O_4$  cu diferite concentrații de bromură de benzalconiu (5 mg/L, 10 mg/L și 20 mg/L) timp de 2 ore. Eficiența epurării a fost mai mare la pH=9.



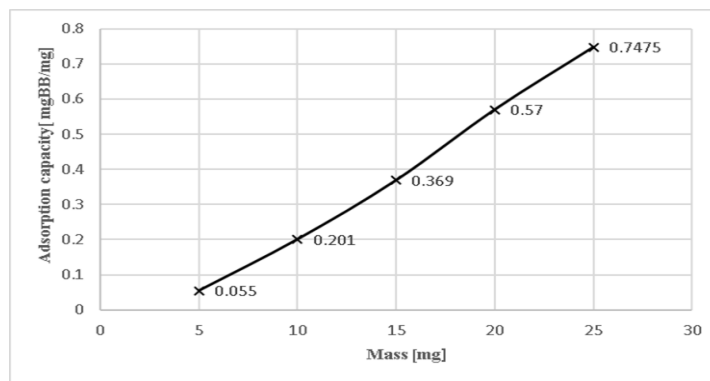
**Fig. 7.2.** Influenta pH-ului în eficiența epurării  $\eta_{\text{epurare}}$  de către nanomaterial

Eficiența de epurare a bromurii de benzalconiu crește odată cu creșterea cantității de nanomaterial de magnetită pe parcursul a 2 ore la pH=9 pentru cantități de nanomaterial  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  cuprinse între 0,005g și 0,025 g după cum se poate observa în figura 7.3.

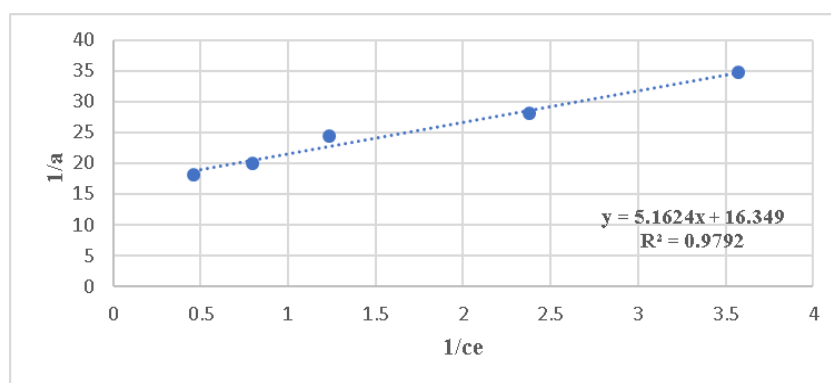


**Fig. 7.3.** Eficienta de epurare a bromurii de benzalconiu

Datele experimentale ale studiului de adsorbție ale bromurii de benzalconiu au fost utilizate pentru a calcula capacitate de adsorbție a nanomaterialului reprezentată în figura 7.4.



**Fig 7.4.** Capacitate de adsorbție BB1 funcție de masa de nanomaterial de magnetita  $Fe_3O_4$



**Fig. 7.5.** izoterma de adsorbție Langmuir

Datele experimentale corespund cu modelul Langmuir.

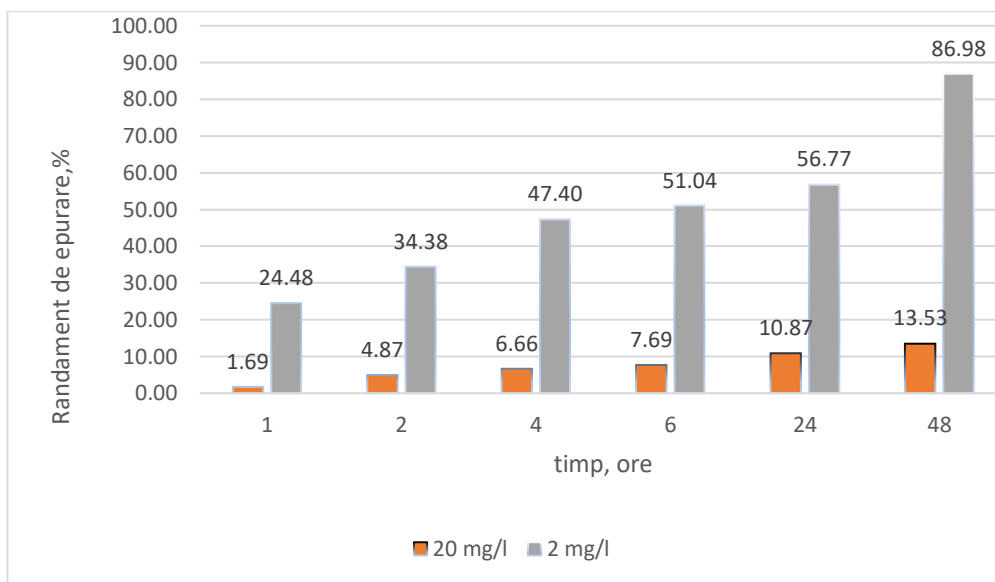
## **7.2. Cercetări experimentale pentru testarea nanomaterialului magnetită în scopul dezvoltării unor tehnici neconvenționale de îndepărtare a surfactantului cationic - clorură de benzetoniu din apă uzată**

S-au efectuat studii cinetice prin adăugarea a 0,05 g de nanomaterial de magnetită la 500 mL de apă uzată cu concentrații de clorură de benzetoniu de 2 mg/L și 20 mg/L. Amestecurile au fost omogenizate la 200 rpm timp de 1, 2, 4, 6, 24 și 48 de ore. În timpul experimentelor, au fost prelevate probe pentru

analiză. Concentrațiile de surfactantului a fost măsurat cu spectrofotometrul SPECORD 205 / UV VIS, la o lungime de undă de 217 nm.

Efectul concentrației inițiale de surfactant cationic de tipul clorură de benzetoniu a fost studiat pentru a determina eficiența de epurare a acestuia pe nanomaterialul magnetită utilizat.

Randamentele de epurare  $\eta_{\text{epurare}}$  (%) ale clorurii de benzetoniu din apele uzate în raport cu timpul au fost prezentate în Figura 7.8.



**Fig. 7.8.** Randamentele de epurare ale clorurii de benzetoniu din apă uzată funcție de timp

După cum se observă în figura 7.8 eficiența maximă de epurare a clorurii de benzetoniu obținută a fost de 87% pentru apele uzate care conțin 2 mg/L de clorură de benzetoniu și 0,05 g de nanomaterial de magnetita, după un timp de contact de 48 de ore.

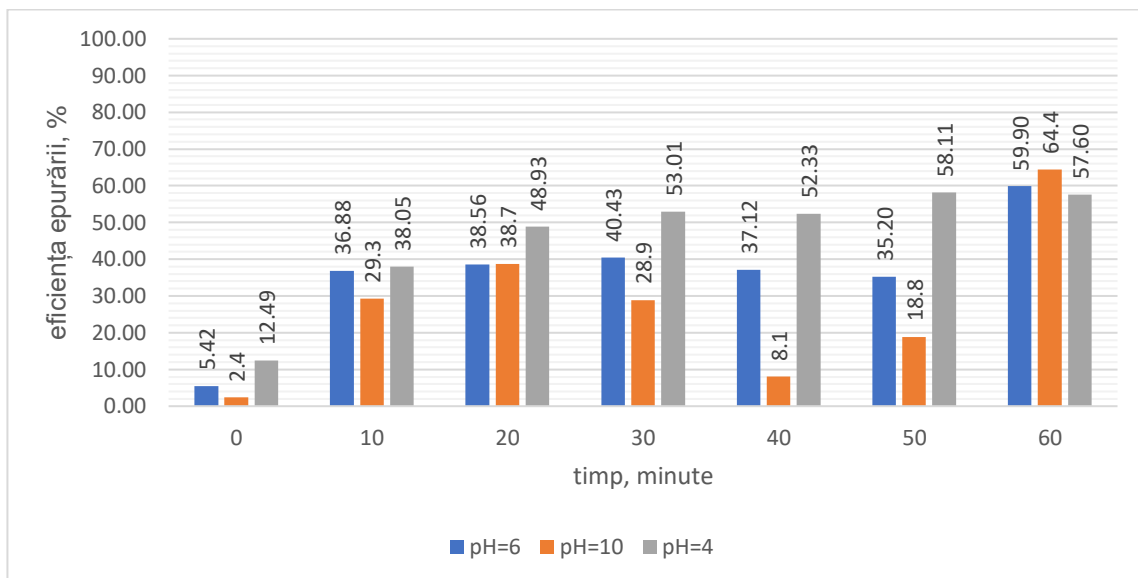
### **7.3. Cercetări experimentale pentru testarea nanomaterialului ZEOLIT-ZSM-5 în scopul dezvoltării unor tehnici neconvenționale de îndepărtare a surfactantului clorură de dodecil benzildimetil amoniu din apele uzate**

**Studiile cinetice** s-au efectuat prin adăugarea a 0,05 g de zeolit la 100 mL de clorură de dodecil benzildimetil amoniu (C12-BAC) cu concentrații de 10 mg/L, 20 mg/L și 50 mg/L. Amestecurile au fost omogenizate la 200 rpm timp de 60 de minute. În timpul experimentelor, au fost prelevate probe pentru analiză. Concentrațiile de surfactant au fost măsurate cu spectrofotometrul SPECORD 205 / UV VIS, la o lungime de undă de 207 nm.

**Influența pH-ului.** Pentru a investiga efectul pH-ului asupra adsorbției C12-BAC, experimentele au fost efectuate la trei valori ale pH-ului: 4, 6 și 10. Concentrația de C12-BAC a fost de 10 mg/L.

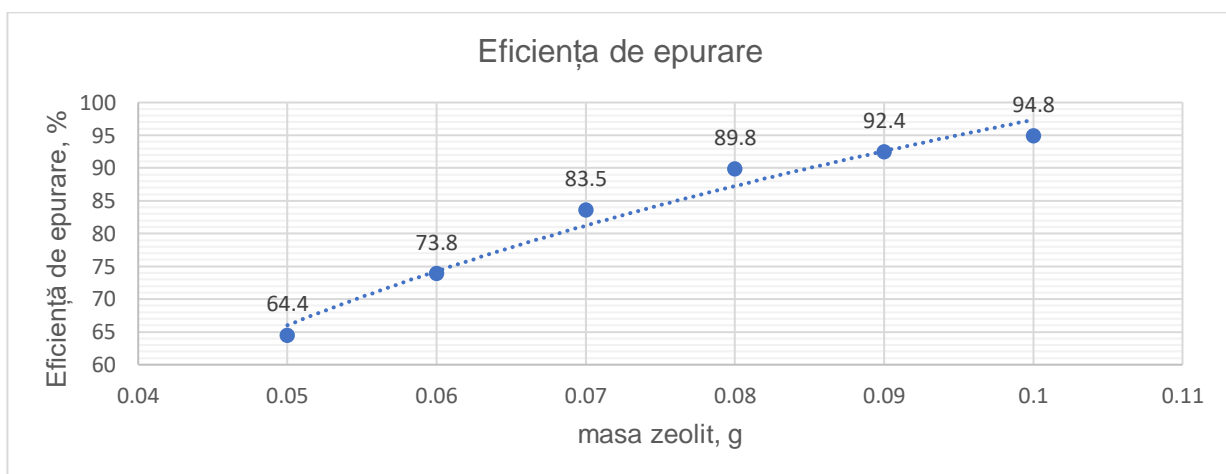
**Studiile de adsorbție** au fost efectuate prin adăugarea unor cantități de zeolit de 100, 50, 25, 10 și 5 mg la o concentrație de 10 mg/L de C12-BAC într-un volum de 100 mL. Probele au fost amestecate la 200 rpm pentru 60 de minute. Concentrațiile de surfactant au fost măsurate cu spectrofotometrul SPECORD 205 / UV VIS, la o lungime de undă de 207 nm.

Efectele pH-ului asupra eficienței de epurare a zeolitului au fost stabilite prin interacțiunea cantității de 50 mg zeolit cu concentrația de 10 mg/L de C12-BAC la trei valori ale pH-ului: 4, 6 și 10, timp de 60 de minute. Cea mai mare valoare a eficienței de epurare a C12-BAC a fost obținută la pH=10 după cum se poate observa în figura 7.10.



**Fig. 7.10.** Influența pH-ului în eficiența epurării C12-BAC de către zeolit pentru concentrația de 10 mg/L

Eficiența epurării C12-BAC pe diferite cantități de zeolit a arătat că acesta a crescut odata cu cantitatea de zeolit după cum se poate observa în figura 7.11



**Fig. 7.11.** Eficiența de epurare a C12-BAC din apă uzată pe parcursul a 60 de minute la pH=10 pentru diferite cantități de zeolit (0,05 până la 0,1 g)

Datele experimentale ale studiului de adsorbție ale C12-BAC au fost utilizate pentru a calcula izoterma de adsorbție reprezentată în figura 7.12



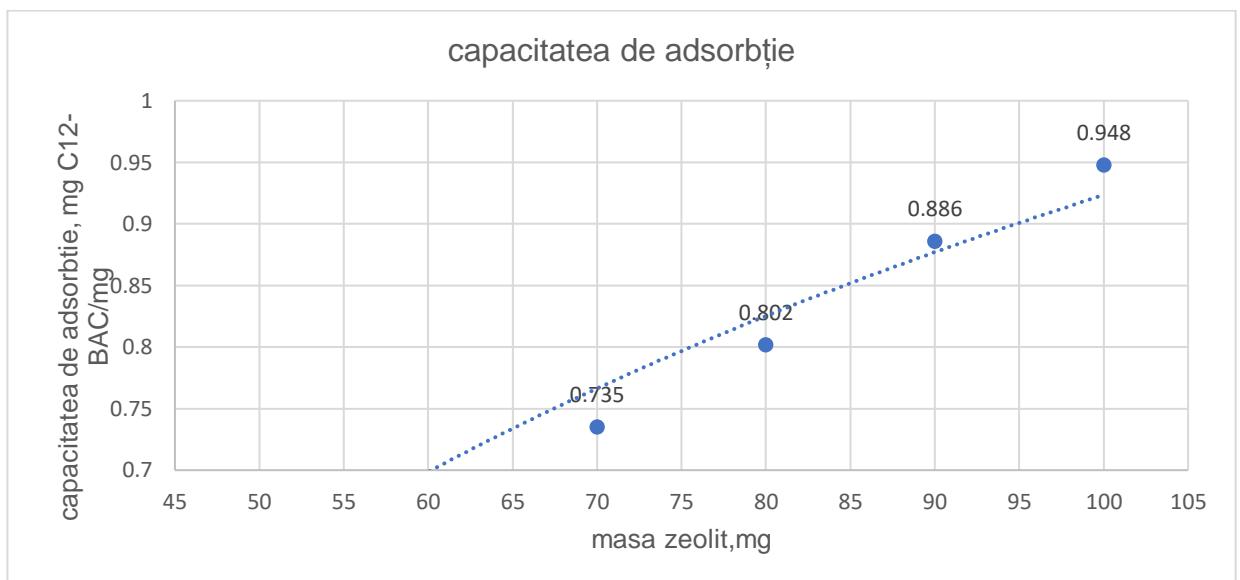
Concentrația de C12-BAC adsorbită pe zeolit la echilibru a fost determinată experimental și a fost calculată cu următoarea ecuație:

$$a = \frac{(C_i - C_e) * V}{m}$$

Unde:

- $C_i$  și  $C_e$  au fost concentrațiile de C12-BAC în apele uzate inițiale și la echilibru (mg/L),
- $m$  a fost masa de zeolit (g),
- $V$  a fost volumul soluției de C12-BAC utilizat inițial în studiu (L).

Capacitatea de adsorbție a zeolitului a crescut odată cu creșterea cantității de zeolit folosită în experimente ca în figura 7.12



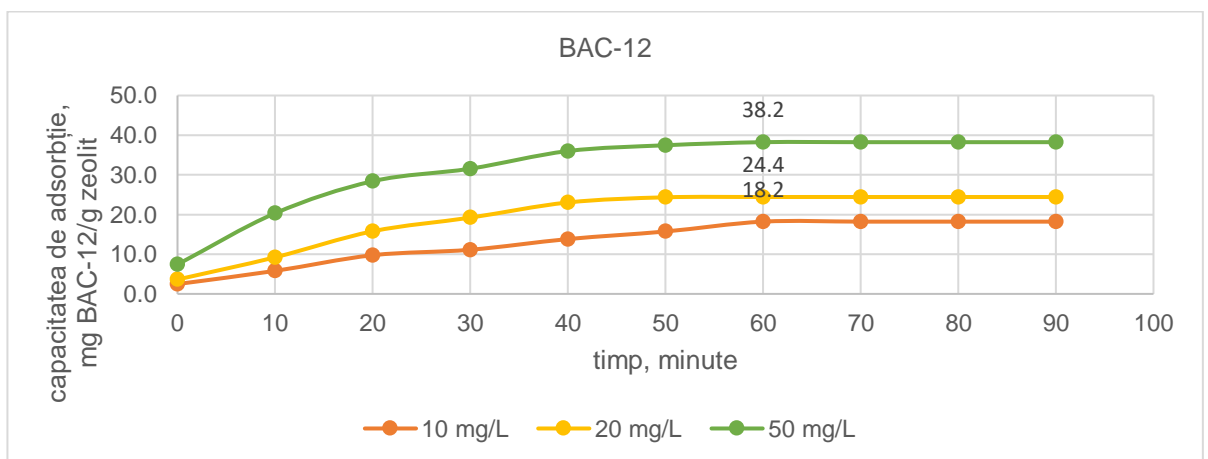
**Fig. 7.12.** Capacitate de adsorbție a C12-BAC funcție de masa de zeolit

În toate experimentele, creșterea C12-BAC adsorbită pe zeolit a crescut pe măsură ce cantitatea de zeolit adăugată a crescut.

După 60 de minute concentrația de C12-BAC adsorbită pe zeolit a fost de 9,1 mg/L din concentrația inițială de 10 mg/L ceea ce corespunde unei capacitați de adsorbție a zeolitului de 18,2 mg C-12-BAC /g zeolit, de 12,2 mg/L

din concentrația inițială de 20 mg/L ceea ce corespunde unei capacități de adsorbție de 24,4 mg C12-BAC /g zeolit, și de 19,1 mg C12-BAC/L pentru concentrația inițială de 50 mg/L ceea ce corespunde cu o capacitate de adsorbție de 38,2 C12-BAC mg/g zeolit, după cum se poate observa în figura. 7.13.

Eficiența de epurare a C12-BAC scade odată cu creșterea concentrației de C12-BAC pentru aceeași cantitate de adsorbant. Adică, pentru concentrații de C12-BAC de 10 mg/L, 20 mg/L și 50 mg/L, eficiența de epurare au fost de 91,1%, 61,1% și, respectiv, 38,2%.



**Fig. 7.13.** Capacitate de adsorbție a 0,050 g zeolit pentru diferite concentrații de C12-BAC

După cum se poate observa în Fig. 7.13 capacitatea de adsorbție a zeolitului este moderată pe tot timpul de contact, după 60 de minute rămâne constantă încă 30 de minute, ceea ce înseamnă că echilibrul de adsorbție a fost atins după 60 de minute. Forma curbei de adsorbție este similară pentru toate cele trei concentrații testate.

## 7.5. Concluzii

Îndepărtarea surfactanților de tipul sărurilor cuaternare de amoniu din apele uzate folosind materiale adsorbante, în special nanomateriale, oferă o performanță mai bună în comparație cu tehnicile convenționale.

O varietate de materiale adsorbante au fost dezvoltate pentru surfactanti. În studiu de față au fost utilizate două nanomateriale adsorbante: nanomaterialul magnetită  $Fe_3O_4$  și nanomaterialul zeolit ZSM-5. Acestea au fost utilizate pentru a demonstra capacitățile lor de adsorbție pentru surfactanții cationici bromură de benzalconiu, clorură de benzetoni și clorură de benzil dodecil dimetil amoniu. Rezultatele obținute pentru nanomaterialul magnetită susține posibilitatea aplicării acestuia pentru eliminare surfactanților cationici de tipul sărurilor cuaternare de amoniu din ape uzate.

Eficiența maximă de îndepărtare a bromurii de benzalconiu a fost de 91,4% utilizând nanomaterialul magnetită de 25 mg pentru interacțiunea de 2 ore la  $pH=9$ .

Datele experimentale s-au potrivit foarte bine cu modelul Langmuir, coeficientul de corelație ( $R^2$ ) fiind de 0,9792. Procesul de adsorbție a bromurii de benzalconiu urmează o cinetică de ordin unu. Eficiența de îndepărtare a bromurii de benzalconiu crește odată cu creșterea cantității de magnetită.

Eficiența maximă de îndepărtare a clorurii de benzetoni obținută a fost de 87% utilizând nanomaterialul magnetită de 50 mg și concentrația de clorură de benzetoni de 2 mg/L pentru timpul de contact de 48 ore.

Îndepărtarea clorurii de benzalconiu pe adsorbantii de tip zeolit dă naștere la formarea de noi adsorbanti organo-zeoliți care sunt utilizați pentru îndepărtarea metalelor sau a substanțelor organice nepolare sau slab polare care nu au putut fi adsorbite pe suprafața solidă a zeolitului. De exemplu, clorura de benzalconiu a fost folosită ca surfactant cationic pentru a modifica suprafața unui zeolit natural, mordenita, astfel încât să fie adecvată pentru adsorbția roșu congo [162] și pentru adsorbția clorurii de stearil dimetil benzil amoniu pe tuf de zeolit natural, cu formarea organo-zeolitului, poate fi folosit ca filtru în tratarea apelor uzate [163].

## **CAPITOLUL 8. TEHNICI HIBRIDE DE ÎNDEPĂRTAREA SURFACTANȚILOR DIN APE UZATE CU AJUTORUL NANOMATERIALULUI SEMICONDUCTOR $\text{TiO}_2$ PRIN PROCESUL DE FOTOCATALIZĂ CONTINUATE DE BIODEGRADARE CU AJUTORUL TULPINILOR BACTERIENE**

### **8.1. Cercetări experimentale privind testarea nanomaterialului $\text{TiO}_2$ cu rol catalitic în scopul dezvoltării unor tehnici neconvenționale de îndepărtare a surfactanților cationici de tipul sărurilor cuaternare de amoniu din ape uzate**

S-a determinat activitatea fotocatalitică a nanomaterialului  $\text{TiO}_2$  sub formă de pulbere și sub formă de film pe surfactanți cationici de tip clorură de benzalconiu (clorură de dimetil tetradecil amoniu(C14-BAC) și clorură de dimetil hexadecil amoniu (C16-BAC)).

#### **8.1.1 Epurare prin degradare fotocatalitică cu $\text{TiO}_2$ pulbere**

Experimentul fotocatalitic a fost realizat în patru pahare Berzelius de 150 mL. În paharul 1 s-au introdus 100 mL de soluție C14-BAC cu o concentrație de 10 mg/L și 0,1 g de pulbere de fotocatalizator  $\text{TiO}_2$ , în paharul 2 s-au introdus 100 mL de soluție C14-BAC cu o concentrație de 10 mg/L, în paharul 3 s-au introdus 100 mL soluție C16-BAC cu o concentrație de 10 mg/L și 0,1 g pulbere fotocatalizator  $\text{TiO}_2$ , în paharul 4 s-au introdus 100 mL soluție C16-BAC cu o concentrație de 10 mg/L. În timpul experimentului, soluțiile de C14-BAC și C16-BAC au fost omogenizate prin amestecare cu un agitator magnetic și lampa UV utilizată a fost poziționată lateral. Toate experimentele au fost efectuate la temperatura camerei. În timpul experimentului, probele au fost prelevate la intervale mai scurte în prima parte a experimentului și la intervale mai lungi în a doua parte a experimentului. Probele colectate au fost păstrate la 4°C și analizate prin metoda HPLC-DAD.

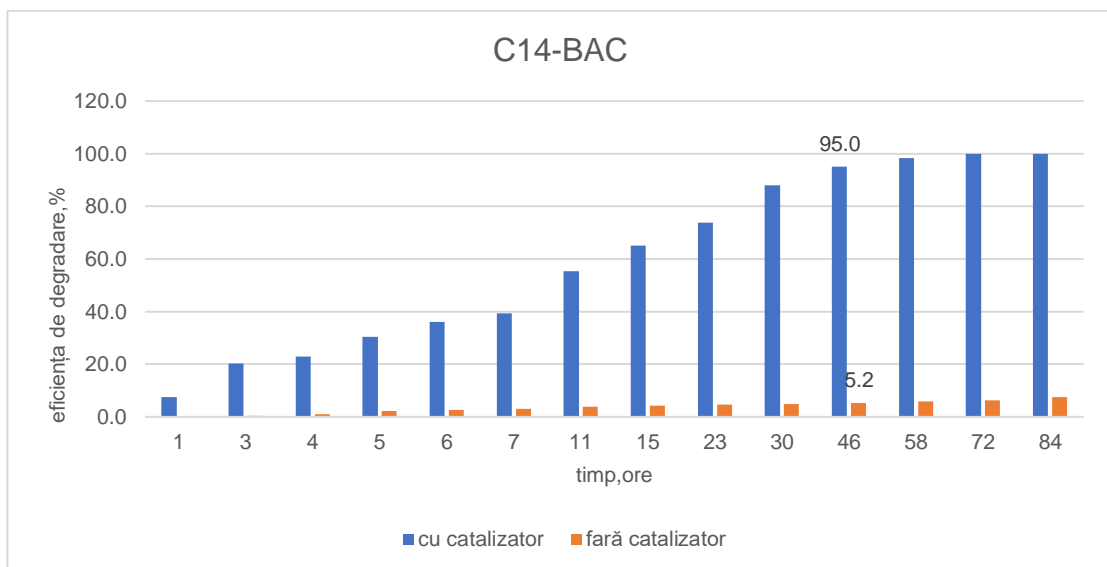
Prin determinarea concentrațiilor de C12-BAC și C14-BAC la diferite intervale de timp, a fost determinată performanța fotocatalitică a nanomaterialului TiO<sub>2</sub>. Eficiența de degradare a fost calculată folosind formula:

$$\eta \% = \frac{c_0 - c_t}{c_0} \times 100$$

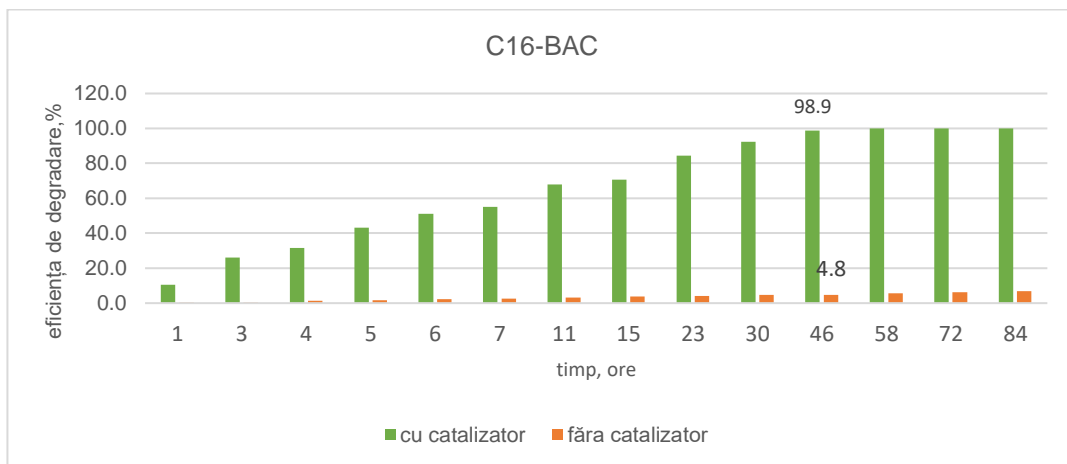
unde  $c_0$  și  $c_t$  reprezintă valoarea concentrației de surfactant la momentul 0 și, respectiv la momentul t.

Figurile 8.1 și 8.2 prezintă grafic eficiența de degradare a C14-BAC și C16-BAC în funcție de timp în absența și prezența pulberii de TiO<sub>2</sub>.

C14-BAC și C16-BAC pot suferi autodegradare sub iradiere cu lumină UV. Pentru a confirma acest lucru, a fost efectuat un test martor sub iradiere cu lumină UV fără a utiliza un catalizator. Testul martor a arătat degradare cu 5,2% pentru C14-BAC și, respectiv, cu 4,8% C16-BAC, ceea ce este o cantitate neglijabilă. Procentul de degradare după 46 de ore pentru C14-BAC a fost de 95,0% și pentru C16-BAC a fost de 98,9%.



**Figura 8.1.** Degradarea C14-BAC în absența și prezența TiO<sub>2</sub> pulbere sub iradiere cu lumină UV.



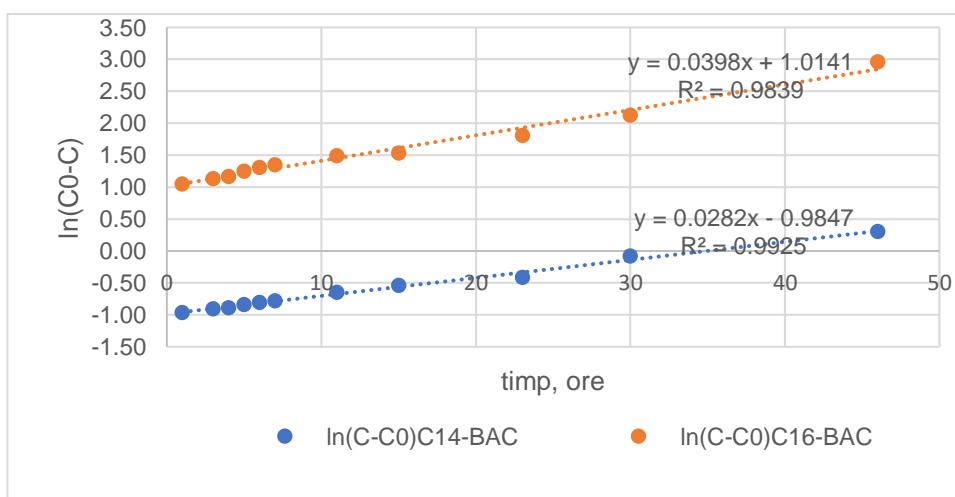
**Figura 8.2.** Degradarea C16-BAC în absența și prezența  $TiO_2$  pulbere sub iradiere cu lumină UV.

Degradarea C14-BAC și C16-BAC se realizează conform cineticii de ordinul întâi, definită de ecuația de mai jos:

$$C_t = C_0 \cdot e^{-kt}$$

unde  $k$  ( $ora^{-1}$ ) este definită ca o constantă a vitezei de degradare a compusului.

Această constantă ( $k$ ) poate fi calculată din panta dreptei obținută prin reprezentarea grafică a  $-\ln(C / C_0)$  în funcție de timpul timpului de iradiere ( $t$ ), așa cum se poate observa în Figura 8.3



**Fig. 8.3.** Graficul ecuațiilor de ordinul întâi al degradării fotocatalitice C14-BAC și C16-BAC pentru  $TiO_2$  pulbere

Coeficienții de corelație ( $R^2$ ) au fost 0,9839 pentru C14-BAC și 0,9925 pentru C16-BAC, ceea ce indică faptul că degradarea acestor compuși urmează modelul cinetic de ordinul întâi.

Timpul de înjumătățire ( $t_{1/2}$ ) a fost determinat folosind ecuația de mai jos [164]:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{K}$$

Datele cinetice rezultate din Figura 8.3 privind constanta vitezei de degradare  $K$  și timpul de înjumătățire,  $t_{1/2}$ , pentru degradarea fotocatalitică a C14-BAC și C16-BAC sunt enumerate în Tabelul 8.1.

**Tabel 8.1.** Date cinetice pentru degradarea C14-BAC și C16-BAC cu  $\text{TiO}_2$  pulbere

Surfactant cationic	$k$ , oră <sup>-1</sup>	$t_{1/2}$ , oră	$R^2$
<b>C14-BAC</b>	0.0398	7.56	0.9839
<b>C16-BAC</b>	0.0282	10.67	0.9925

Eficiența de degradare fotocatalitică a C14-BAC și C16-BAC după 46 de ore a fost de 95,0% și respectiv 98,9%.

Timpul de înjumătățire ( $t_{1/2}$ ) pentru C14-BAC a fost de 7,56 ore și pentru C16-BAC a fost de 10,67 ore.

În timpul iradierii, în prezența fotocatalizatorului  $\text{TiO}_2$ , atât pentru C14-BAC, cât și pentru C16-BAC, s-a observat o scădere a concentrației comparativ cu iradierea fără catalizator. După cum se poate observa din figurile 8.1 și 8.2, eficiența de degradare este peste 95% în prezența catalizatorului  $\text{TiO}_2$ .

**8.1.2 Epurarea prin degradare fotocatalitică utilizând  $\text{TiO}_2$  film**  
Activitatea fotocatalitică a filmului de  $\text{TiO}_2$  film a fost demonstrată printr-o serie de experimente de laborator.

### Experiment 1:

- 150 mL apă uzată cu concentrație de 10 mg/L de C14-BAC a fost supusă degradării UV timp de 84 ore, fără catalizator.
- 150 ml apă uzată cu concentrație de 10 mg/L de C14-BAC a fost supusă degradării UV în prezența fotocatalizatorului TiO<sub>2</sub> film, timp de 84 ore.

### Experiment 2:

- 150 mL apă uzată cu concentrație de 10 mg/L de C16-BAC a fost supusă degradării UV timp de 84 de ore, fără catalizator
- 150 ml apă uzată cu concentrație de 10 mg/L de C16-BAC a fost supusă degradării UV în prezența fotocatalizatorului TiO<sub>2</sub> film, timp de 84 de ore.

În timpul experimentului, soluțiile de C14-BAC și C16-BAC au fost omogenizate prin amestecare cu un agitator magnetic și lampa UV utilizată a fost poziționată lateral.

Determinarea concentrație de surfactant C14-BAC și C16-BAC a fost efectuată utilizând o metoda cromatografica HPLC-DAD, iar rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 8.2

**Tabel 8.2.** Concentrațiile de C14-BAC și C16-BAC obținute cu TiO<sub>2</sub> film

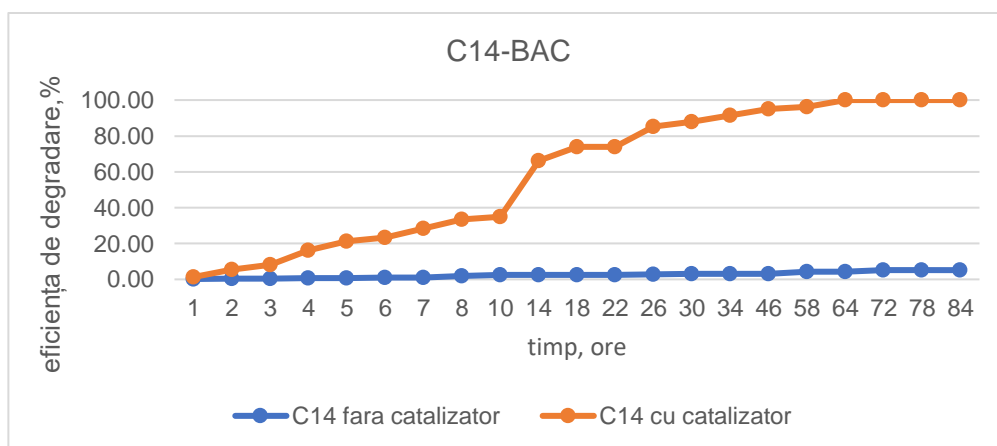
Fără catalizator		Cu catalizator de TiO <sub>2</sub> film	
ore	Concentratia C14-BAC (mg/L)	Concentratia C16-BAC (mg/L)	
i	9.91	9.10	6.53
1	9.89	9.82	6.43
2	9.88	9.40	6.40
3	9.87	9.15	6.37
4	9.83	8.34	6.21
5	9.83	7.83	6.49
6	9.82	7.64	5.41
7	9.81	7.14	5.14
8	9.71	6.62	4.77
10	9.65	6.46	2.41
14	9.65	3.37	1.29



**Tabel 8.2.** Concentrațiile de C14-BAC și C16-BAC obținute cu TiO<sub>2</sub> film- continuare

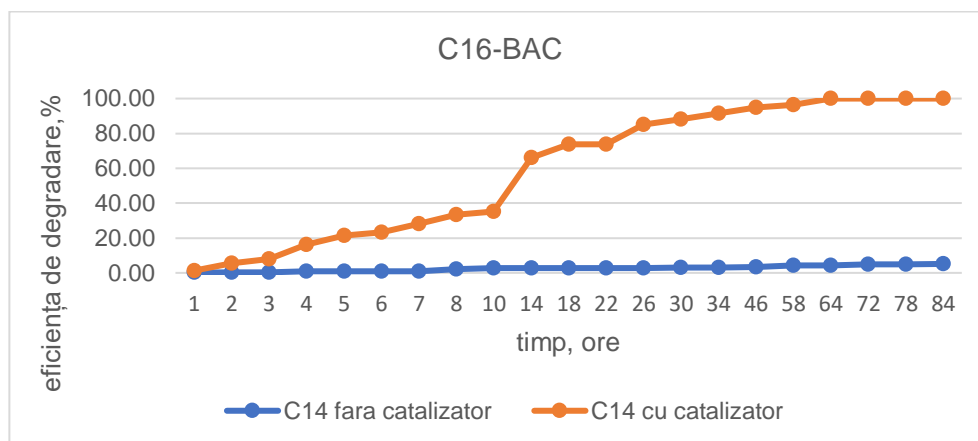
Fără catalizator		Cu catalizator de TiO <sub>2</sub> film	Fără catalizator		Cu catalizator de TiO <sub>2</sub> film
ore	Concentratia C14-BAC (mg/L)		Concentratia C16-BAC (mg/L)		
18	9.65	3.10	8.66		1.31
22	9.65	2.60	8.66		0.83
26	9.63	1.47	8.66		0.58
30	9.6	1.19	8.64		0.46
34	9.6	0.86	8.60		0.21
46	9.59	0.50	8.55		< 0,1
58	9.5	0.36	8.53		< 0,1
64	9.49	< 0,1	8.52		< 0,1
72	9.41	< 0,1	8.53		< 0,1
78	9.41	< 0,1	8.52		< 0,1
84	9.40	< 0,1	8.46		< 0,1

În figurile 8.4 și 8.5 sunt reprezentate grafic eficiențele de degradare pentru cei doi surfactanți C14-BAC și C16-BAC



**Figura 8.4.** Eficiența de degradare a C14-BAC funcție de timp

După cum se poate observa în figura 8.4 eficiența de degradare a C14-BAC în prezenta catalizatorului TiO<sub>2</sub> film este de 99,9% după 64 de ore de expunere la radiatii UV în timp ce eficiența de degradare a C14-BAC fără catalizator, doar la expunerea la radiatiile UV scade nesemnificativ în timpul experimentului, după 84 de ore fiind de doar 5,15 %.



**Figura 8.5.** Eficiența de degradare a C16-BAC funcție de timp

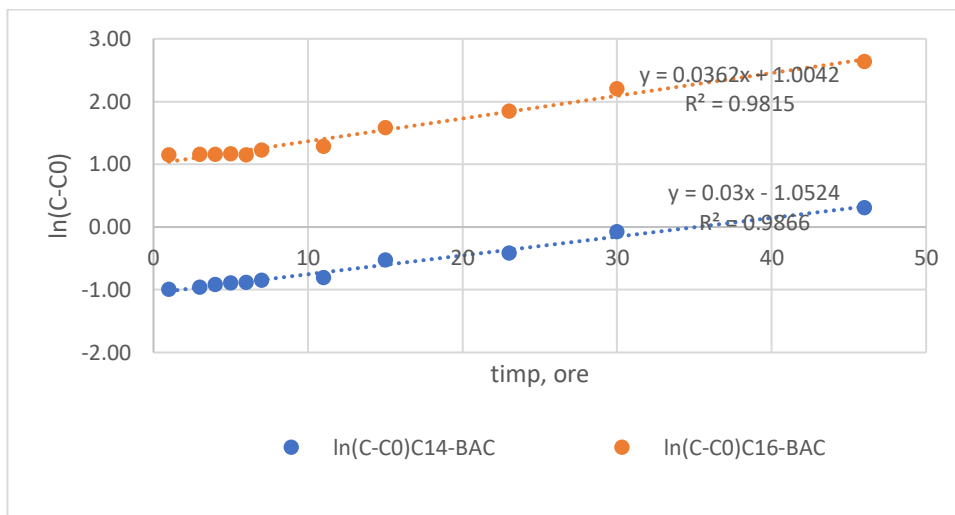
După cum se poate observă în figura 6.16 randamentul de îndepărtare pentru C16-BAC în prezența catalizatorului TiO<sub>2</sub> film este de 99,9% după 58 de ore de expunere la radiații UV, în timp ce randamentul de îndepărtare a clorurii de dimetil hexadecil amoniu C16-BAC fără catalizator, doar la expunerea la radiațiile UV scade nesemnificativ în timpul experimentului, după 84 de ore fiind de doar 7,08 %.

Degradarea C14-BAC și C16-BAC se realizează conform cineticii de ordinul întâi, definită de ecuația [164]:

$$C_t = C_0 \cdot e^{-kt}$$

unde k (oră<sup>-1</sup>) este definită ca o constantă a vitezei de degradare a compusului.

Această constantă (k) poate fi calculată din panta dreptei obținută prin reprezentarea grafică a -ln (C / C<sub>0</sub>) în funcție de timpul de iradiere (t), așa cum se poate observă în Figura 8.6



**Fig 8.6.** Graficul ecuațiilor de ordinul întâi al degradării fotocatalitice C14-BAC și C16-BAC pentru  $TiO_2$  film

Coeficienții de corelație ( $R^2$ ) au fost 0,9815 pentru C14-BAC și 0,9966 pentru C16-BAC, ceea ce indică faptul că degradarea acestor compuși urmează modelul cinetic de ordinul întâi.

Timpul de înjumătățire ( $t_{1/2}$ ) a fost determinat folosind ecuația de mai jos [164]:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{K}$$

Datele cinetice rezultate din Figura 8.6 privind constanta vitezei de degradare  $K$  și timpul de înjumătățire,  $t_{1/2}$ , pentru degradarea fotocatalitică a C14-BAC și C16-BAC sunt enumerate în Tabelul 8.3

**Tabel 8.3.** Date cinetice pentru degradarea C14-BAC și C16-BAC cu  $TiO_2$  film

Surfactant cationic	$k$ , oră <sup>-1</sup>	$t_{1/2}$ , oră	$R^2$
<b>C14-BAC</b>	0.0362	8.31	0.9815
<b>C16-BAC</b>	0.0300	10.03	0.9866

Eficiența de degradare fotocatalitică a C14-BAC și C16-BAC după 46 de ore a fost de 95,0% și respectiv 98,9%.

Timpul de înjumătățire ( $t_{1/2}$ ) pentru C14-BAC a fost de 8,31 ore și pentru C16-BAC a fost de 10,03 ore.

În timpul iradierii, în prezența fotocatalizatorului  $TiO_2$ , atât pentru C14-BAC, cât și pentru C16-BAC, s-a observat o scădere a concentrației comparativ cu iradierea fără catalizator. După cum se poate observa din Figurile 8.4 și 8.6 eficiența de degradare este peste 95% în prezența catalizatorului  $TiO_2$ .

## **8.2. Cercetări experimentale utilizând bacterii care se găsesc în nămolul activ al stației de epurare în vederea dezvoltării unor tehnici de biodegradare pentru îndepărtarea surfactanților cationici de tipul sărurilor cuaternare de amoniu din ape uzate**

### **8.2.1 Cercetări experimentale privind toxicitate a surfactanților cationici asupra nămolului activ**

Acest studiu experimental a fost realizat pentru a evalua efectul surfactanților asupra respirației nămolului activ colectat de la o stație de epurare a apelor uzate municipale (stație de epurare).

Efectele asupra microorganismelor din nămol activ au fost determinate prin măsurarea ritmului lor de respirație în condiții definite, în prezența diferitelor concentrații de surfactanți. Viteza de respirație a nămolului activ a fost măsurată cu ajutorul unui electrod de oxigen la fiecare 15 minute în decurs de 3 ore de la expunerea la nămol la surfactant în conformitate cu ghidul OCSP 850.3000 [165].

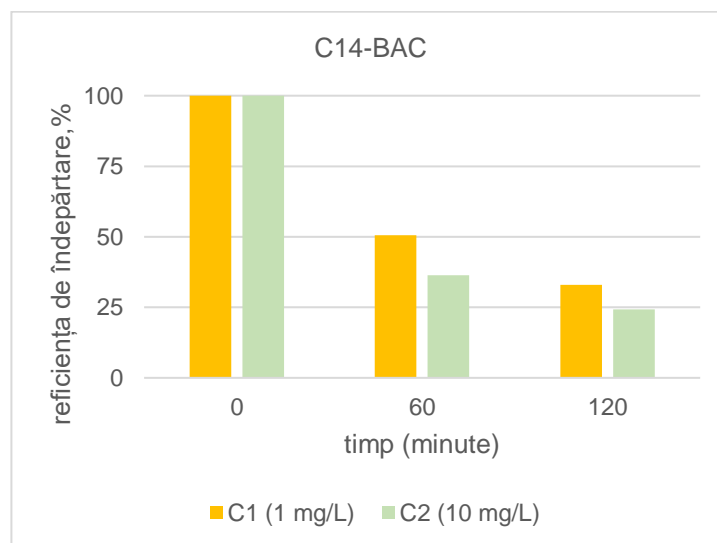
Concentrația de C14-BAC utilizată în experimente a fost de 1 mg/L și 10 mg /L. Soluțiile de testare și esantionul de control au fost preparate prin combinarea a 16 mL mediu de cultură cu volume diferite de soluție stoc de surfactant și apa la un volum de 300 mL. Toate amestecurile au fost aerate timp de câteva minute pentru a satura soluțiile cu  $O_2$  peste 60-70%. Apoi, testul a

fost început prin adăugarea de volume adecvate de suspensie de nămol activ (inocul microbial) dând o concentrație de 1,5 g suspensii solide/L în amestecul testat și un volum total de 500 mL.

După adăugarea inoculului, flacoanele cu amestecuri de testare și control au fost închise și incubate la aproximativ 20°C, cu agitare, fără aerare și concentrația de oxigen (mgO<sub>2</sub>/L) a fost măsurată la fiecare 15 minute timp de 3 ore.

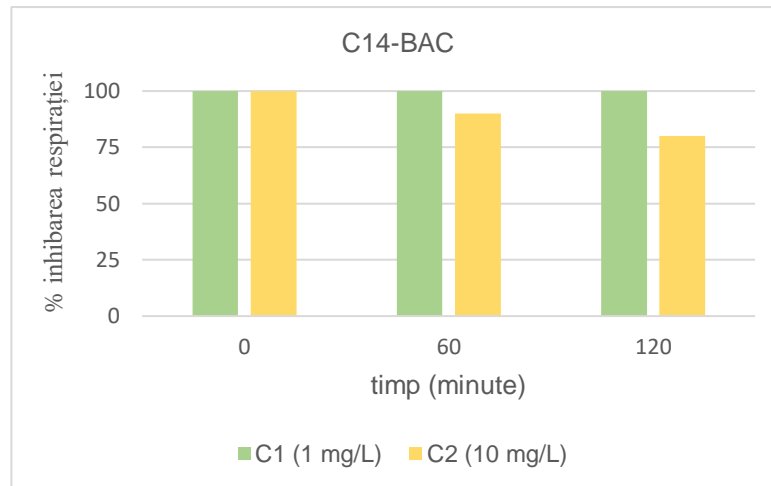
În timpul experimentului au fost prelevate probe din soluțiile de surfactant la intervale regulate (după fiecare oră). După colectare, probele au fost centrifugate și din supernatant, s-au determinat concentrațiile de C14-BAC.

Eficiența îndepărtării C14-BAC scade cu timpul, de la 50% la 35% pentru C1 (1 mg/ L) și de la 33% la 24% pentru C2 (10 mg / L), așa cum se observă în Figura 6.1, După 3 ore, rata de îndepărtare crește, ceea ce poate fi legat de faptul că au un lanț de structura foarte lung și îndepărtarea lor necesită mai mult timp. Aceasta situație poate fi atribuită adsorbției C14-BAC pe nămolul activ, datorită interacțiunii mai puternice a sarcinii electrice cu compușii chimici ai nămolului activ.



**Fig. 8.13.** Eficiența de îndepărtare a C14-BAC din ape uzate cu nămol activ

Rezultatele au arătat că inhibarea respirației microbiene a fost modulată de surfactant și gradul de inhibare a fost dependent de timp. Surfactantul cationic, C14-BAC a avut un puternic efect de inhibare a respirației la 10 mg/L, ajungând până la 20% inhibare după cum se poate vedea în figura 8.14.



**Fig. 8.14.** Inhibarea respirației microbiene dată de C14-BAC asupra nămolului activ

Surfactanții cationici, C14-BAC au un efect asupra comunității microbiene din nămolul activ implicat în procedura de tratare a apelor uzate. Inhibarea procesului de respirație microbială este un semn important al gradului de poluare cu surfactant care ar putea reduce eficiența stației de epurare. Prezența surfactanților cu sarcini mari (surfactanți cationici) în nămolul activ al stației de epurare poate spori procesele biochimice negative, cum ar fi scăderea respirației microorganismului și întreruperea întregului proces de tratament biologic.

### **8.2.2 Cercetări experimentale privind evaluarea toxicității acvatice a clorurilor de benzalconiu utilizând speciile *Daphnia magna* și *Selenastrum capricornutum***

Screening-ul toxicității acvatice a clorurilor de benzalconiu (C12-BAC, C14-BAC, C16-BAC) s-a realizat conform metodelor OECD 202/ SR EN ISO 6341:2013 și OECD 201/ SR EN ISO 8692:2012, kituri MicroBioTest, Belgia. Clorurile de benzalconiu C12-BAC, C14-BAC și C16-BAC au determinat efecte

toxice acute asupra *Daphnia magna* și *Selenastrum capricornutum*. Conform Regulamentului REACH, compusii testați se încadrează în clasa de toxicitate PERICOL ACUT (pe termen scurt) asupra mediului acvatic, Categoria 1 de toxicitate acută – FOARTE TOXIC cu valori  $CE50 \leq 1$  mg/L. Rezultatele obținute sunt similare celor raportate [166-167].

### **8.2.3. Degradarea cu ajutorul bacteriilor a surfactanților cationici din apele uzate**

În timpul epurării biologice a apelor uzate, surfactanții cationici se absorb pe biomasă sau sunt biodegradați de microorganismele din nămolul activ. Microorganismele folosesc surfactanții ca sursă de carbon și energie. Biodegradarea sărurilor cuaternare de amoniu are loc în prezența microorganismelor în condiții aerobe. Grupul de microorganisme capabile de degradarea sărurilor cuaternare de amoniu include bacterii gram-negativ și bacterii gram-pozitive.

Experimentele preliminare pentru degradarea unui surfactant cationic (clorura de dodecilbenzildimetil C12-BAC) au fost realizate utilizând nămol activ de stație de epurare.

Experimentele au fost efectuate în pahare Erlenmayer de sticlă de 1,5 L agitate cu o bară de agitare acoperită cu teflon și aerate cu aer comprimat.

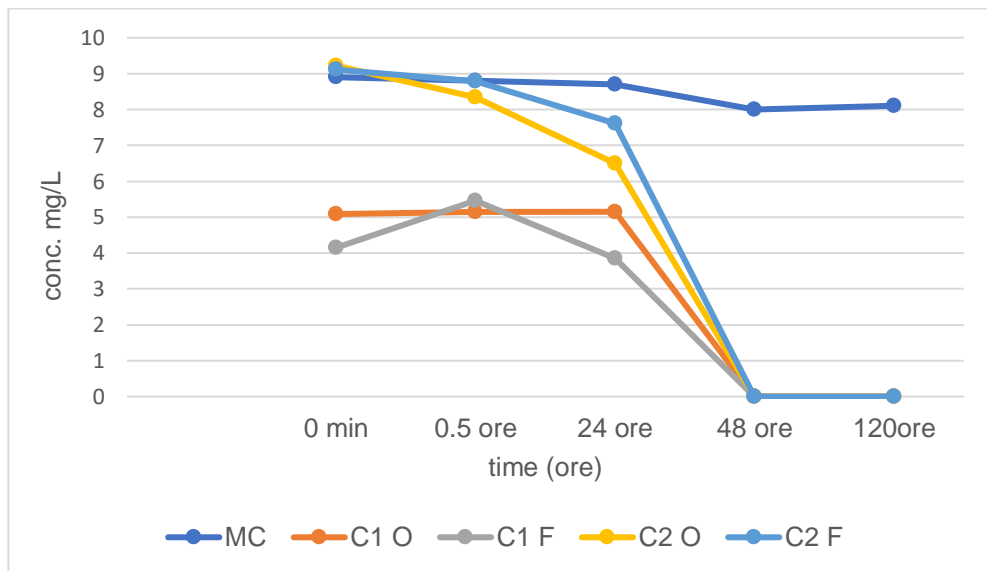
Toate experimentele au fost efectuate cu o cultură aeroba bacteriană mixtă din nămolul activat incubat în absența (martor) sau prezența a 5 mg/L (C1) și 10 mg/L (C2) surfactant cationic.

Soluțiile au fost inoculate cu 2 mL inocul microbial. Incubarea a fost efectuată timp de cinci zile și au fost prelevate periodic alicote pentru cuantificarea surfactanților și analizele microbiologice. Au fost determinate următoarele tipuri de bacterii: bacterii coliforme totale (CT), bacterii coliforme fecale (CF) și *Escherichia coli* (*E.coli*).

Dozările cantitative ale C12-BAC au fost obținute din probe omogene și probe filtrate pentru a determina cantitatea de substanță degradată și cantitatea de substanță adsorbită.

Rezultatele sunt prezentate în tabelul 8.6 și în figura 8.15, unde MC reprezintă soluția de 10 mg/L C12-BAC fără inocul bacterian, C1O reprezintă concentrația de 5 mg/L C12-BAC cu inocul bacterian omogenă, C1F este concentrația de 5 mg/L C12-BAC cu inocul bacterian filtrată, C2O este concentrația de 10 mg/L C12-BAC cu inocul bacterian omogenă, C2F- concentrația de 10 mg/L C12-BAC cu inocul bacterian filtrată.

După cum se observă în figura 8.15 după 120 ore în soluțiile experimentelor cu inocul bacterian concentrația de C12-BAC este sub limita de detecție a metodei.



**Fig 8.15.** Variația concentrațiilor soluțiilor supuse degradării funcție de timp

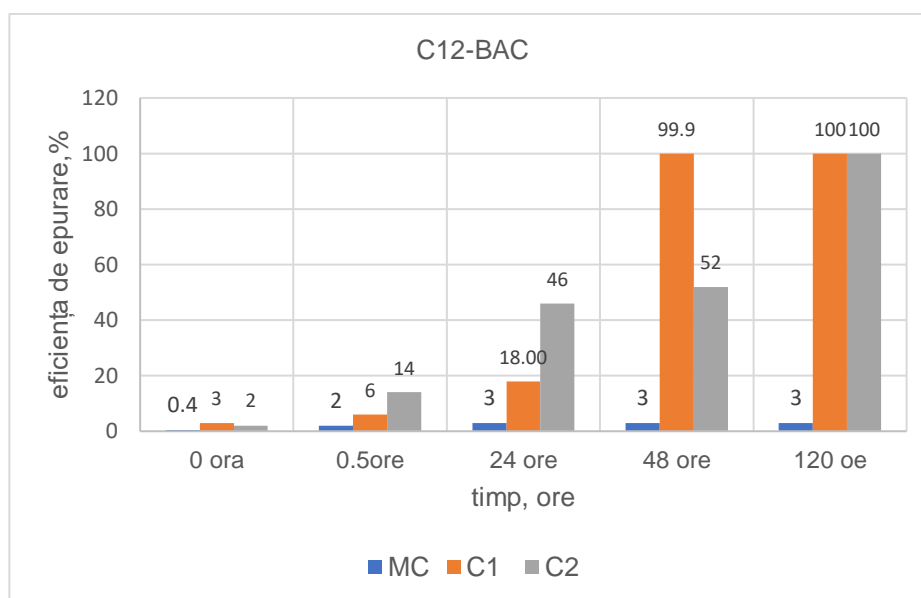
**Tabel 8.6** Concentrațiile monitorizate pentru C12-BAC la momentul de timp

Timp/Concentrație	MC	C1O	C1F	C2O	C2F
<b>0 min</b>	8.9	5.09	4.15	9.22	9.11
<b>0.5 ore</b>	8.8	5.46	5.18	8.79	8.34
<b>24 ore</b>	8.7	5.15	3.85	7.63	6.5



<b>48 ore</b>	8	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
<b>120 ore</b>	8.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1

După 24 de ore au fost calculate eficiența de epurare, care sunt 99,9% pentru concentrația de C12-BAC de 5 mg/L și 52% pentru concentrația de C12-BAC de 10 mg/L după cum sunt prezentate în figura 8.16.



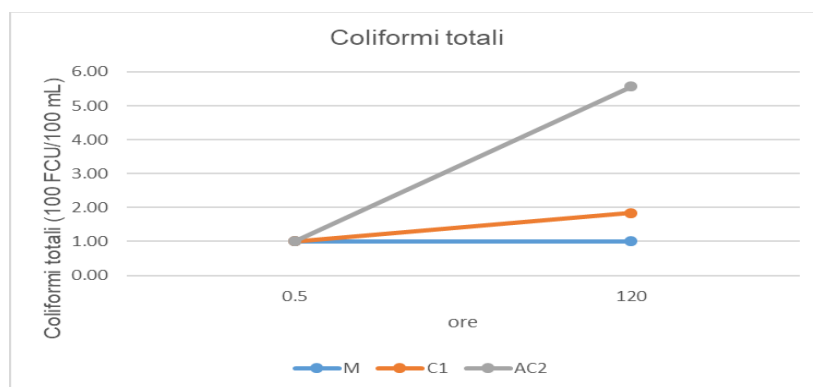
**Figura 8.16.** Eficiența de epurare funcție de timp pentru cele două concentrații de C12-BAC

Rezultatele biodegradării C12-BAC au arătat o implicare clară a comunităților bacteriene, care posibil au folosit surfactanții ca sursă de energie prin metabolizarea acestora. Dacă a avut loc procesul de metabolizare, numărul de colonii ar trebui să crească în comparație cu bacteriile martor (incubate fără surfactant).

**Tabel 8.6** Valorile tipurilor de tulpini bacteriene detectate în timpul experimentelor

	CT (UFC/100 mL)		CF (UFC/100 mL)		E.Coli (UFC/100 mL)	
	30 min	120 ore	30 min	120 ore	30 min	120 ore
<b>M</b>	242000	150000	30	1658	10	500
<b>AC1</b>	72700	134000	529	200	100	100
<b>AC2</b>	20100	1120000	249	8300	100	500

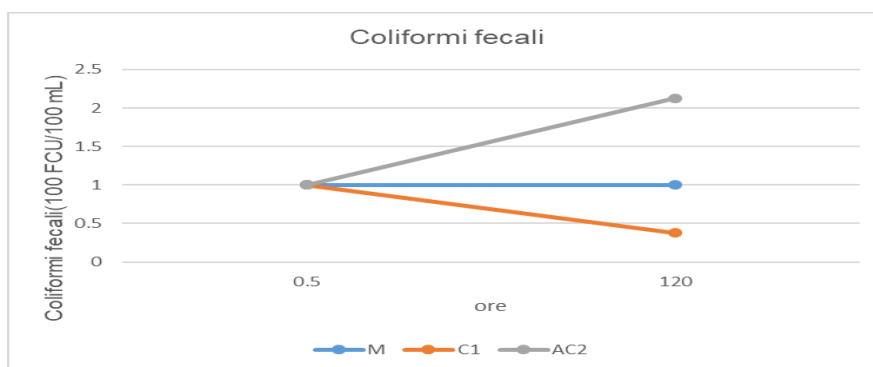
Cuantificarea a coliformilor totali(CFU/100 mL) în prezența surfactanților a arătat o creștere generală a modelului de creștere bacteriană. Raportul CFU/100mL dintre bacteriile incubate cu surfactanții și controlul bacteriilor (fără incubare cu surfactanți) a arătat că concentrații mai mari de surfactanți cationici au stimulat creșterea bacteriană comparativ cu concentrații mai mici așa cum se observă în Figura 8.17. Timpul de incubare a avut o legătură directă cu creșterea bacteriană și cu scăderea concentrației de surfactanți.



**Fig. 8.17.** Creșterea coliformilor totali în prezența și absența surfactanților cationici

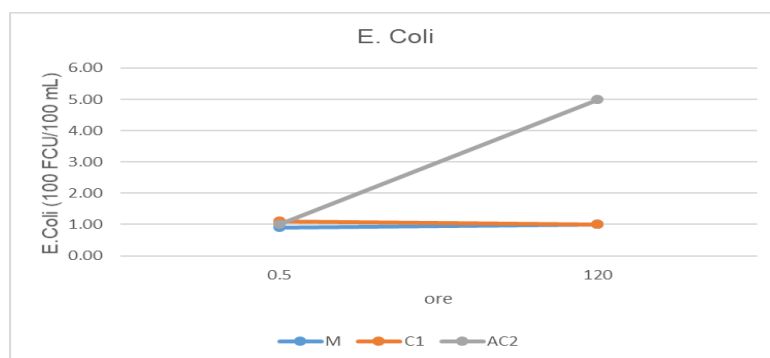
Coliformii fecali fac parte din coliformii totali și următoarele teste au arătat mai specific dacă grupul bacterian fecal a jucat un rol în biodegradarea surfactanților după cum se observă în Figura 8.18.

Rezultatele au arătat același model de activare a creșterii pentru concentrațiile mai mari. Concentrațiile mai mici de surfactanți au avut același interval de valori ca la martor.



**Fig. 8.18.** Creșterea coliformilor fecali în prezența și absența surfactanților cationici.

Bacteriile Escherichia Coli (E. coli), parte a coliformelor totale, s-au comportat diferit în prezența surfactanților. Surfactanții cationici au crescut creșterea bacteriană fiind direct proporțional cu creșterea concentrației după cum se poate observa în Figura 8.19. Acest rezultat ar putea fi legat de faptul că surfactantul cationic de 22 mg/L (clorură de benzalconiu) a redus activitatea nămolului microorganismelor la jumătate.



*Fig. 8.19. Creșterea bacteriilor E. coli în prezența și absența surfactanților cationici.*

Biodegradarea surfactantului cationic -C12-BAC a fost realizată cu succes în prezența microorganismelor din nămol active de stație de epurare. Bacteriile bacteriilor coliforme totale și subgrupurile lor Escherichia Coli (E. coli) și Coliformi fecali au jucat un rol activ în biodegradarea cationică. Procesul de biodegradare a fost eficient, în 48 de ore s-a biodegradat aproape tot surfactantul.

#### **8.2.4. Tehnici de îndepărtarea surfactanților cationici de tipul sărurilor cuaternare de amoniu din ape uzate utilizând, fotocatalizatorul TiO<sub>2</sub> film și tulpini bacteriene**

Epurare apelor reziduale cu compuși organici cu proprietăți emergente, de tipul sărurilor cuaternare de amoniu (cloruri de benzalconiu), se realizează deficitar, ceea ce duce la deversarea acestora în apele receptoare, unde pot

provoca efecte de perturbare endocrină și capacitatea de a induce proliferarea tulpinilor microbiene foarte rezistente în mediu.

Datorită toxicității asupra nămolului activ din stațiile de epurare și persistenței lor, în tratarea apelor uzate municipale și industriale, cantități mari de cloruri de benzalconiu ar putea perturba procesele biologice ale microorganismelor, făcând inefficientă etapa de biodegradare, și prin urmare, cantități mari din acestea ar putea ajunge din apele uzate deversate direct în râuri. Eliminarea lor în mod eficient din apele uzate depinde de mai multe procese, inclusiv de degradare fotochimică și biologică.

Problema cronică a substantelor chimice de tipul sarurilor cuaternare de amoniu, greu de degradat din punct de vedere biologic și, în unele cazuri, chiar toxice, este abordată prin descrierea unui studiu experimental întreprins pentru a investiga tratarea integrată fotocatalitică chimică ( $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ) și biologică (cu ajutorul bacteriilor) a clorurilor de benzalconiu: (12-BAC, C14-BAC și C16-BAC).

S-au realizat experimente preliminare în laborator pentru degradarea surfactanților utilizând fotocatalizatorul  $\text{TiO}_2$  depus pe plăci sub forma de film, s-au realizat experimente preliminare în laborator pentru a determina eficiența utilizării unor tulpini bacteriene în studiile de biodegradare, iar la final s-au realizat experimente hibride îmbinând fotocataliza și biodegradarea.

#### **8.2.4.1. Tehnică de îndepărtarea a C14-BAC din ape uzate utilizând fotocatalizatorul $\text{TiO}_2$ și tulpini bacteriene (E.coli)**

Au fost realizate două experimente. Soluția de testare de 2000 mL realizată în mediu de cultură cu peptonă a fost împărțită în câte 1000 mL pentru fiecare experiment.

**Experiment 1:** 1000 mL de soluție de testare a fost împărțită în câte 250 mL

1. 500 ml soluție fără catalizator
2. 500 ml cu placuță de sticlă cu  $\text{TiO}_2$  film

Aceste două soluții au fost supuse radiațiilor UV timp de 6 ore, după care au fost împărțite fiecare în câte 250 mL astfel:

- 1.1 250 mL soluție fără catalizator
- 1.2 250 mL soluție fără catalizator la care s-au adăugat câte 20 mL mediu de cultura cu bacterii E. coli
- 2.1 250 mL soluție cu placută depusă cu  $\text{TiO}_2$
- 2.2 250 mL soluție cu placută depusă cu  $\text{TiO}_2$  la care s-au adăugat câte 20 mL mediu de cultură cu bacterii E. Coli.

Aceste 4 solutii au fost puse sub agitare la 100 rpm peste noapte.

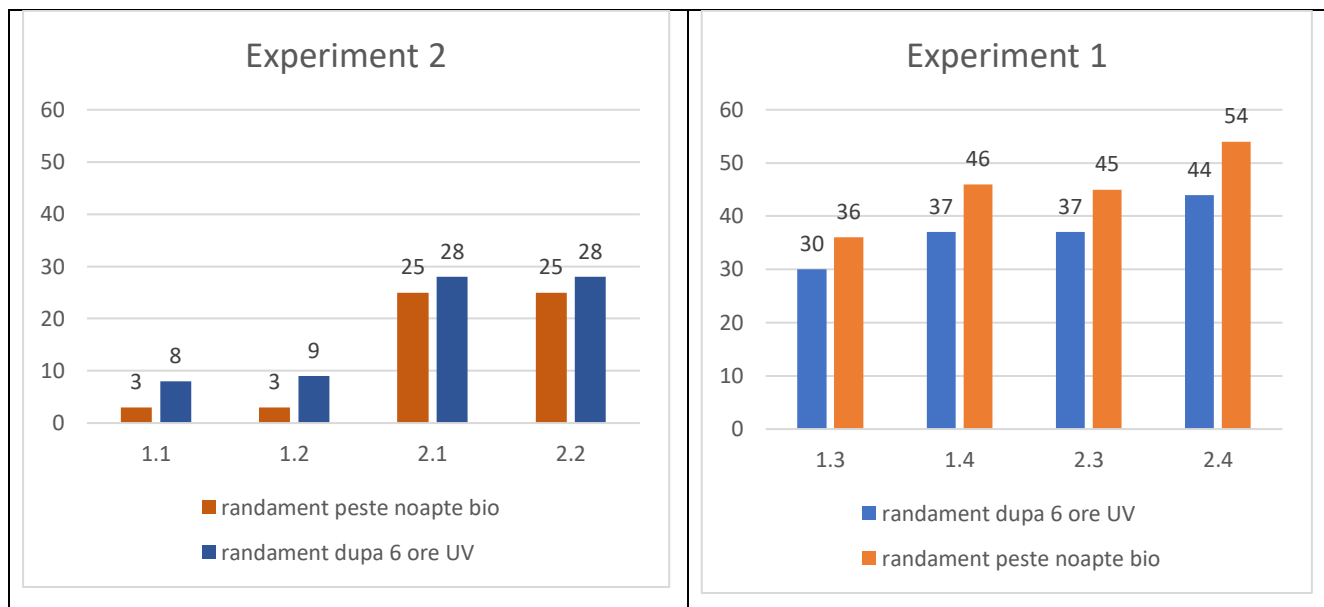
**Experiment 2:** 1000 mL de soluție de testare a fost împărțită în câte 250 mL

- 1.3 250 mL soluție fără catalizator
- 1.4 250 mL soluție fără catalizator la care s-au adăugat câte 20 mL mediu de cultura cu bacterii E. Coli.
- 2.3 250 mL soluție cu placută depusă cu  $\text{TiO}_2$
- 2.4 250 mL soluție cu placută depusă cu  $\text{TiO}_2$  la care s-au adăugat câte 20 mL mediu de cultură cu bacterii E. coli

Aceste 4 solutii au fost puse sub agitare la 100 rpm peste noapte.

În continuare cele 4 soluții au fost supuse radiațiilor UV timp de 6 ore. Iradierea soluțiilor s-a realizat folosind un aparat cu 4 lampi, iar expunerea a fost laterală. S-au prelevat câte 50 mL din fiecare soluție și s-a determinat concentrația de C14-BAC la momentul inițial, după 6 ore de iradiere cu UV și peste noapte. De asemenea s-a determinat și numărul de bacterii E.coli.

Eficiențele de epurare au fost calculate pentru fiecare experiment în parte iar rezultatele sunt prezentate în figura 8.20.



**Figura 8.20.** Eficiențele de degradare pentru C14-BAC obținute în cele două experimente

Din figura 8.20 se observă că eficiențele de degradare mai mari se obțin în experimentul 2, adică tehnica de degradare cu prima treaptă fotocatalitică urmată de treapta biologică este mai eficientă, deoarece sărurile cuaternare de amoniu au natură bio recalcitrantă și provoacă moartea microorganismelor. Randamentele mai mici din primul experiment sunt date de faptul că pe lângă concentrația de surfactant trebuie degradată și concentrația de peptonă cu care este preparat inoculul.

Studiile legate de îndepărtarea sărurilor cuaternare de amoniu din apa sunt foarte rare și sunt în mare parte limitate la tratarea biologică cu nămol activ. Cu toate acestea, sarurile cuaternare de amoniu au natură bio recalcitrantă și provoacă moartea microorganismelor. Aceasta metoda necesită un timp lung de adaptare și se aplica numai la concentrații scăzute de sărurilor cuaternare de amoniu mai mici de 10 mg/L.

#### **8.2.4.2. Tehnici hibride de îndepărtare a clorurilor de benzalconiu din ape uzate utilizând treapta de tratare fotocatalitică cu fotocatalizatorul $TiO_2$ și treapta biologică cu tulpini bacteriene**

Plecând de la experimentele preliminare de degradare cu ajutorul bacteriilor care se găsesc în nămolul activ al stației de epurare, și anume bacterii coliforme totale, bacterii coliforme fecale și *Escherichia coli* s-a observat că cele mai eficiente în procesul de biodegradare și cele mai rezistente au fost bacteriile *E.coli*. De aceea acestea au fost selectate. Pentru cercetările preliminare efectuate în laborator pe surfactantul C14-BAC s-a ales metoda de tratare cu prima treaptă de fotodegradare cu catalizatorul  $TiO_2$  film urmată de treapta a doua de biodegradare cu ajutorul bacteriilor *E.coli*.

Cercetările experimentale ulterioare au plecat de la tehnici de tratare fotocatalitică urmată de biodegradare pentru clorura de benzalconiu, un amestec de C12-BAC, C14-BAC și C16-BAC.

Pentru creșterea eficienței de îndepărtare a celor trei surfactanți cationici s-a utilizat după treapta de fotocataliză și o treapta biologică.

În treapta biologică pentru fiecare litru de soluție s-a adăugat 10 mL inocul bacterian (*E coli*. în apă cu peptonă). Utilizarea de tulpini pure de tipul *E. coli* a fost motivată de prezența acestei tulpini bacteriene în nămolul activ utilizat în biodegradarea surfactanților din prima etapa experimentală de degradare cu ajutorul bacteriilor. Eficiența biodegradării surfactanților în prezența nămolului activ, care conține în compoziția sa o cantitate însemnată de bacterii *E. coli*, sugerează o specificitate a acestei tulpini în procesul de biodegradabilitate.

După trecerea timpului de incubare, 10 mL de suspensie bacteriană a fost adăugată peste diferite soluții de surfactanți. Amestecul dintre tulpina bacteriană *E. coli* și surfactanți a fost omogenizat pentru 1 minut și apoi s-au prelevat esantioane până la 24 de ore. Esantioanele prelevate au fost analizate atât din punct de vedere microbiologic al densității bacteriene cât și din punct de vedere al biodegradabilității surfactanților. Analizele microbiologice au constatat în analiza a 100 mL de esantion amestec bacterian și surfactanți, utilizând metoda numărului cel mai probabil (Most Probable Number) Colilert-

18 pentru determinarea *E. coli*. De asemenea, probele conținând surfactant și tulpină bacteriană au fost analizate și după 24 h de contact prin aceeași metoda de analiză (Colilert 18). Soluțiile au fost lăsate timp de 12 ore în prezența bacteriilor, după care s-a determinat concentrația din fiecare surfactant utilizând metoda cromatografică HPLC-DAD

După 12 ore de biodegradare în prezența bacteriilor *E.coli* pentru toți cei trei surfactanți cationici randamentele de degradare cresc considerabil ajungând la 98,1% pentru C12-BAC, 97,9 % pentru C14-BAC și 97,3 % pentru C16-BAC.

### **8.3. Concluzii**

Degradarea surfactanți din clasa sărurilor cuaternare de amoniu s-a realizat utilizând o metoda hibridă compusă dintr-o treaptă de fotodegradare cu ajutorul fotocatalizatorului  $\text{TiO}_2$  film și o treaptă de biodegradare cu ajutorul bacteriilor *E.Coli*.

Randamentele de degradare obținute prin această metodă au fost peste 95% pentru toți cei trei surfactanți cationici și anume 98,1% pentru C12-BAC, 97,9 % pentru C14-BAC și 97,3 % pentru C16-BAC.

Acest lucru demonstrează că metoda hibridă dezvoltată în laborator în cadrul acestei teze de doctorat poate fi aplicată cu succes pentru surfactanții cationici din clasa sărurilor cuaternare de amoniu.



## **CAPITOLUL 9. CONCLUZII FINALE. CONTRIBUȚII ORIGINALE. PERSPECTIVE DE VIITOR**

### **9.1. CONCLUZII FINALE**

Teza de doctorat cu titlul "Tehnici neconvenționale de eliminare a detergentilor din apele uzate" cuprinde studii și cercetări ce au avut ca obiectiv principal testarea unor nanomateriale cu rol adsorbant și a unui nanomaterial semiconductor  $\text{TiO}_2$  în vederea elaborării unor tehnici neconvenționale de îndepărtare a unor surfactanți cationici din clasa sărurilor cuaternare de amoniu din ape uzate, precum și elaborarea unei metode de tratare combinată, integrată fotocatalitică chimică ( $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ) și biologică (cu ajutorul bacteriilor) a acestora.

Surfactanții cationici din clasa sărurilor cuaternare de amoniu sunt destul de puțin studiați. Surfactanții cationici utilizați în cercetările experimentale pentru a dezvolta metode neconvenționale de îndepărtare a lor din apele uzate au fost :

- Clorura de benzetoniu
- Bromura de benzalconiu
- 3 Cloruri de benzalconiu și anume clorura de benzil dodecilbenzil dimetil amoniu (C12-BAC), clorura de benzil tetradecilbenzil dimetil amoniu (C14-BAC) și Clorura de benzil hexadecilbenzil dimetil amoniu (C16-BAC).

Am ales acești surfactanți cationici deoarece au proprietăți bactericide, sunt ingrediente active în foarte multe produse de dezinfecție și curățate atât pentru uz casnic cât și pentru uz industrial în special pentru curățarea suprafețelor din spitale și industrie alimentară. Datorită acestor utilizări multiple concentrații din ce în ce mai mari ajung în stațiile de epurare. Stațiile de epurare actuale reduc nivelul de poluare din apa uzată în principal prin două metode: mecanică și biologică prin utilizarea nămolului activ încărcat cu microorganisme care epurează apa prin procesul de biodegradare.

Surfactanții cationici sunt compuși organici cu proprietăți bactericide și este foarte puțin posibil ca aceștia să poată fi îndepărtați din stația de epurare în treapta biologică. Din aceste motive, este necesar să se găsească cele mai eficiente metode de îndepărtare a surfactanților din apele uzate și să se dezvolte metode precise, sensibile și reproductibile pentru analiza surfactanților cationici la concentrații foarte mici la nivel de urme din apele uzate și din apele de suprafață.

Literatura de specialitate studiată este foarte săracă în cercetări legate de metodele de determinare a surfactanților din probe de mediu. Referitor la metodele de îndepărtare a surfactanților cationici întâlnite în literatura studiată, metodele de îndepărtare cu ajutorul materialelor adsorbante sunt cele mai multe. Materialele adsorbante cele mai utilizate în îndepărtarea surfactanților cationici sunt în principal zeoliți naturali și sintetici, carbuni activi imobilizați pe diferite materiale, în urme din apele uzate și în mediul acvatic.

Pentru a îndeplini obiectivele tezei de doctorat am dezvoltat în laborator metode de îndepărtare a surfactanților utilizând nanomaterialele adsorbante magnetită și zeolit sintetic ZSM-5. Cu ajutorul bromurii de benzalconiu și a clorurii de benzalconiu am testat proprietățile de material adsorbant ale nanomaterialului magnetită, iar cu ajutorul clorurilor de benzalconiu am testat proprietățile de material adsorbant ale zeolitului sintetic ZSM-5.

Pentru monitorizarea concentrațiilor de cloruri de benzalconiu am adaptat din metodele existente în literatură o metodă existentă de determinare a celor 3 cloruri de benzalconiu C12-BAC, C14-BAC și C16-BAC prin tehnica HPLC/DAD.

Activitățile de cercetare derulate pe parcursul stagiului doctoral au dus la elaborarea unei tehnologii neconvenționale hibride de îndepărtare a surfactanților cationici utilizând două trepte de tratare: prima treaptă este de fotocataliză cu ajutorul fotocatalizatorului  $TiO_2$  și a doua treaptă este de

biodegradare cu ajutorul bacteriilor E.Coli. Randamentele de degradare obținute prin această metodă au fost peste 95% pentru toți cei trei surfactanți cationici și anume 98,1% pentru C12-BAC, 97,9 % pentru C14-BAC și 97,3 % pentru C16-BAC.

Cercetările preliminare care au condus la această metoda hibridă au fost realizate prin studii individuale de biodegradare a surfactanților cu ajutorul bacteriilor din nămolul activ al stației de epurare și anume bacterii coliforme totale, bacterii coliforme fecale și E.coli. Dintre acestea cea mai eficientă și mai rezistentă a fost E.coli și din aceste motive a fost aleasă pentru treapta de biodegradare.

Fotocatalizatorul  $\text{TiO}_2$  a fost folosit pentru degradarea clorurilor de benzalconiu utilizând radiația UV de la două tipuri de lampi UV. Fotocatalizatorul  $\text{TiO}_2$  a fost folosit în experimentele de degradare sub formă de pudră și sub formă de film. Rezultatele experimentelor au arătat că indiferent de forma sub care se prezintă randamentele de degradare sunt comparabile. Avantajul filmului de  $\text{TiO}_2$  este că apa uzată analizată nu mai trebuie filtrată sau centrifugată. Atunci când s-a utilizat  $\text{TiO}_2$  pentru concentrația de 5 mg/L pentru toate cele trei cloruri de benzalconiu cele 12 ore de fotodegradare dau randamente de fotodegradare de 98% pentru C12-BAC, 97,2 % pentru C14-BAC și 96,8 % pentru C16-BAC, în timp ce pentru concentrația de 10 mg/L s-au obținut randamente de fotodegradare de 48,5% pentru C12-BAC, 43,5 % pentru C14-BAC și 40,3 % pentru C16-BAC. Aceste rezultate au dus la concluzia că pentru concentrații mai mari de 5 mg/L este necesară o treaptă suplimentară de tratare care s-a hotărât a fi metoda de biodegradare cu ajutorul bacteriilor E.coli.

## 9.2 CONTRIBUȚII ORIGINALE

Prin studiile de cercetare realizate, contribuțiile în domeniul ingineria mediului s-au concretizat în:

-selectarea și testarea unor surfactanți cationici din clasa sărurilor cuaternare cu proprietăți bactericide care au fost utilizați pentru elaborarea unor tehnici neconvenționale de epurare a apelor uzate cu surfactanți folosind două nanomateriale cu rol adsorbant : nanomaterialul magnetită și nanomaterialul zeolit ZSM-5 și un material adsorbant cărbunele activ sub formă de pulbere.

Contribuțiile originale vizează cercetări realizate pentru etapa de epurare avansată a unei stații de epurare (treapta terțiară)

- dezvoltarea unei tehnici neconvenționale hibridă de îndepărtare a surfactanților cationici în două trepte de tratare : treapta fotocatalitică realizată cu ajutorul fotocatalizatorului  $TiO_2$  și treapta biologică realizată cu ajutorul tulpinilor bacteriene de E. Coli.

## 9.3 PERSPECTIVE DE VIITOR

- Pentru materialele adsorbante magnetită utilizat în cercetările experimentale nu s-au realizat și teste de desorbție în vederea reutilizării acestuia.

- Materialul adsorbant zeolit ZSM-5 împreună cu surfactanții cationici formează un nou material adsorbant care poate fi utilizat pentru îndepărtarea substanțelor nepolare precum medicamentele sau pesticidele.

- Transferul tehnologiei hibride obținute la nivel de pilot pentru a demonstra fiabilitatea metodei de degradare.

## BIBLIOGRAFIE

- [1] Morelli, J. J., & Szajer, G.. Analysis of surfactants: Part II. *Journal of Surfactants and Detergents*, 4(1), 75–83, 2001, doi:10.1007/s11743-001-0163-7
- [2] Mohapatra S, Yutao L., Goh S. G., Ng C., You Luhua, Tran N. H., Gin K. Y.-H., Quaternary ammonium compounds of emerging concern: Classification, occurrence, fate, toxicity and antimicrobial resistance, *Journal of Hazardous Materials* 445, 130393, 2023
- [3] List N: Disinfectants for Coronavirus (COVID-19), <https://www.epa.gov/coronavirus/about-list-n-disinfectants-coronavirus-covid-19-0>
- [4] Ogilvie, Benjamin Hawthorne, "Pushing the Limits of SARS-CoV-2 Survival: How SARS-CoV-2 Responds to Quaternary Ammonium Compounds and Wastewater" 2021. Theses and Dissertations. 9493. <https://scholarsarchive.byu.edu/etd/9493>
- [[6] Rajkowska K., Koziróg A., Otlewska A., Piotrowska M., Nowicka-Krawczyk P., Brycki B., Kunicka-Styczyńska A., Gutarowska B., Quaternary ammonium biocides as antimicrobial agents protecting historical wood and brick,
- [8] Chang H., Jia Z, Zhang P., Li X., Gao W., Wei W. , Interaction between quaternary ammonium surfactants with coalpitch and analysis surfactants effects on preparing coal pitch waterslurry *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 471, 101–107, 2015
- [9] Pantchev I., Hunkeler D. J., Influence of Quaternary Ammonium Salt Addition on the Surface Activity of Polyacrylic Dispersants *Journal of Applied Polymer Science*, 92, 3736–3743, 2004
- [10] Guo L., Zhu S, Zhang S., Experimental and theoretical studies of benzalkonium chloride as an inhibitor for carbon steel corrosion in sulfuric acid, *Natural Zeolites in Water Treatment – How Effective is Their Use. Water Treatment*, Dr. Walid Elshorbagy (Ed.), InTech, 2013, DOI: 10.5772/50738
- [14] Marija Marković, Aleksandra Daković, George E. Rottinghaus, Anđela Petković, Milan Kragović, Danina Krajišnik, Jela Milić, Ochratoxin A and zearalenone adsorption by the natural zeolite treated with benzalkonium chloride, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 529, p. 7-17, 2017
- [15] Aleksandra Daković, Milan Kragović, George E. Rottinghaus, Marija Marković, Jela Milić, Danina Krajišnik, Zearalenone adsorption on a natural zeolite modified with different surfactants, *Proceedings of the 5 th Serbian-Croatian-Slovenian Symposium on Zeolites*, 120-123, 2013, 161.53.131.170
- [22] Dingcheng Liang, Fengqin Yu, Keping Zhu, Zhijun Zhang, Jiawei Tang, Qiang Xie, Jinchang Liu, Fei Xie, Quaternary ammonium salts targeted regulate the surface charge distribution of activated carbon: A study of their binding modes and modification effects, *Environmental Research*, 214, (4), 114103, 2022

- [23] Pin Hou a b, Fred S. Cannon a, Nicole R. Brown c, Timothy Byrne a, Xin Gu c, Cesar Nieto Delgado, Granular activated carbon anchored with quaternary ammonium/epoxide-forming compounds to enhance perchlorate removal from groundwater, *Carbon*, 53, 197-207, 2013
- [24] Ramezanali Dianati Tilaki, Seyedeh Saba Hosseini Motlagh, Removal of Chromium (VI) from Aqueous Solution by Activated Carbon Modified with Cationic Surfactant Benzalkonium Chloride, *J Mazandaran Univ Med Sci*, 27(148), 122-135, 2017
- [25] Xiuquan Li, Li Zhang, Zhongqing Yang, Peng Wang, Yunfei Yan, Jingyu Ra, Adsorption materials for volatile organic compounds (VOCs) and the key factors for VOCs adsorption process: A review, *Separation and Purification Technology*, 235, 116213, 2020
- [26] Iuliana Paun, Cristina Ileana Covaliu, Florinela Pirvu, Gigel Paraschiv, Mihai Nita-Lazar, Benzalkonium Bromide Cationic Surfactant Removal from Wastewater Using Magnetite Nanomaterial, *Rev. Chim.*, 71 (4), 289-296, 2020
- [27] M. A. Rub, A. Alabbasi, N. Azum, A. M. Asiri, Aggregation and surface phenomena of amitriptyline hydrochloride and cationic benzethonium chloride surfactant mixture in different media, 300, 112346, 2020
- [28] Final Report on the Safety Assessment of Benzethonium Chloride and Methylbenzethonium Chloride, *Journal of The American College Of Toxicology*, 4(5), 65-106, 1985
- [34] Ziyu Huang, Yingying Lin, Fazheng Ren, Sijia Song, Huiyuan Guo, Benzalkonium bromide is effective in removing *Bacillus cereus* biofilm on stainless steel when combined with cleaning-in-place, *Food Control*, 105, 13-20, 2019, <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2019.05.017>
- [38] Beatriz Merchel Piovesan Pereira, Ilias Tagkopoulos, Benzalkonium Chlorides: Uses, Regulatory Status, and Microbial Resistance, *Appl Environ Microbiol.*, 85:e00377-19, 2019 <https://doi.org/10.1128/AEM.00377-19>.
- [39] Wang-Hsien Ding, Ying-Hsiao Liao, Determination of Alkyl benzyldimethyl ammonium Chlorides in River Water and sewage Effluent by Solid-Phase Extraction and Gas Chromatography/ Mass Spectrometry, *Analytical Chemistry*, 73 (1), 36-40, 2001
- [40] Leonard Bernstein MD, Is the use of benzalkonium chloride as a preservative for nasal formulations a safety concern? A cautionary note based on compromised mucociliary transport, *Journal of Allergy and Clinical Immunology*, 105, 1(1), 39-44, 2000
- [41] Ali Fazlara, Maryam Ekhtelat, The Disinfectant Effects of Benzalkonium Chloride on Some Important Foodborne Pathogens, *American-Eurasian J. Agric. & Environ. Sci.*, 12 (1), 23-29, 2012

- [42] C Ferreira, Physiological changes induced by the quaternary ammonium compound benzyldimethyldodecylammonium chloride on *Pseudomonas fluorescens*, *The Journal of antimicrobial chemotherapy*, 66, 5, 1036-1043, 2011
- [43] Salama IE, Adsorption of benzyldimethyldodecylammonium chloride onto
- [46] Mitsuru Hoshino, Spectrophotometric determination of cobalt (II) and cyanocobalamin with vanillinfluorone and its applications, *Chemical & pharmaceutical bulletin*, 59, 6, 721-724, 2011
- [48] Darush Afzali, Natural analcime zeolite modified with 5-Br-PADAP for the preconcentration and anodic stripping voltammetric determination of trace amount of cadmium, *Analytical sciences: the international journal of the Japan Society for Analytical Chemistry*, 21, 4, 383-386, 2005
- [49] Joe J Harrison, Copper and quaternary ammonium cations exert synergistic bactericidal and antibiofilm activity against *Pseudomonas aeruginosa*, *Antimicrobial agents and chemotherapy*, 52, 8, 2870-2881, 2008
- [50] J Sánchez-Martín, Novel tannin-based adsorbent in removing cationic dye (Methylene Blue) from aqueous solution. Kinetics and equilibrium studies, *Journal of hazardous materials*, 174, 1-3, 9-16, 2009
- [52] Fathizadeh H., Maroufi P., Momen-Heravi M., Dao S., Köse S., Ganbarov Khudaverdi., Pagliano P., Espoito S., Kafil H. S., Protection and disinfection policies against SARS-CoV-2 (COVID-19), *Le Infezioni in Medicina*, 2, 185-191, 2020
- [53] B.O. Clarke, S.R. Smith, Review of 'emerging' organic contaminants in biosolids and assessment of international research priorities for the agricultural use of biosolids. *Environment international*, 37, 226–247, 2011
- [54] K. Jardak, P. Drogui, R. Daghrir, Surfactants in aquatic and terrestrial environment: occurrence, behavior, and treatment processes, *Environ Sci Pollut Res*, 23, 3195-3216, 2016
- [55] S. G. Pati and W. A. Arnold, Comprehensive screening of quaternary ammonium surfactants and ionic liquids in wastewater effluents and lake sediments, *Environmental Science Processes & Impacts*, 22, 430-441, 2020
- [56] B. J. Heydel, A. Barthel, J. Siemens, Ines Mulder, A fast and robust method for the extraction and analysis of quaternary alkyl ammonium compounds from soil and sewage sludge, *PLoS ONE* 15(8): e0237020, 2020, <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0237020>
- [57] Bassaraba P., Williamsa D., Deanb J.R., Ludkinb E., Perryb J.J., Determination of quaternary ammonium compounds in seawater samples by solid-phase extraction and liquid chromatography–mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 1218, 673–677, 2011

- [58] Ferrer I., Furion E. Identification of AlkylDimethylbenzylammonium Surfactants in Water Samples by Solid-Phase Extraction Followed by Ion Trap LC/MS and LC/MS/MS, *Environ. Sci. Technol.*, 35, 2583-2588, 2001
- [59] Iuliana Paun, Cristina Ileana Covaliu-Mierla, Determination of benzalkonium chlorides from wastewater using HPLC-DAD method, *U.P.B. Sci. Bull., Series B*, Vol. 85, Iss. 2, ISSN 1454-2331, 2023
- [60] Turku I., Sainio T., Modeling of adsorptive removal of benzalkonium chloride from water with a polymeric adsorbent, *Separation and Purification Technology*, 69, 185–194, 2009
- [61] Aleksandra Klimonda, Izabela Kowalska, Removal of quaternary ammonium compounds in ion exchange process, *E3S Web of Conferences* 116, 00034, 2019 <https://doi.org/10.1051/e3sconf/201911600034>
- [62] Tanada M., Miyoshi T., Nakamura T., Tanada S., Adsorption Removal of Benzalkonium Chloride by Granular Activated Carbon for Medical Waste Water Treatment, *Asia-Pacific Journal of Public Health*, 5 (1), 27-31, 1991
- [63] Tae-Kyoung Kim, Woo-Seok Choe, Taeyeon Kim, Seon-Ha Chae, Yu Sik Hwang, Kyung-Duk Zoh, Adsorption of benzalkonium chlorides onto powdered activated carbon: mechanisms and detoxification, *Environ. Eng. Res.* 27(6), 210496, 2022
- [64] SALEH, M.M., On the removal of cationic surfactants from dilute streams by granular charcoal, *Water Res.*, 40, 1052-1060, 2006
- [65] Kharitonova, T. V., Ivanova, N. I., Summ, B. D., Adsorption of cationic and nonionic surfactants on a SiO<sub>2</sub> surface from aqueous solutions: 2. Adsorption of dodecylpyridinium bromide and Triton X-100 from mixed solutions, *Colloid J.*, 67(2), 249-255, 2005
- [66] Feng, L.; Didier, A. Nanocatalysts and other nanomaterials for water remediation from organic pollutants. *Coordination Chemistry Reviews*, Volume 408, 213180, 2020
- [67] Jianwei Lina, Yanhui Zhanb, Zhiliang Zhub, Yunqing Xinga, Adsorption of tannic acid from aqueous solution onto surfactant-modified zeolite, *Journal of Hazardous Materials*, 193, 102– 111, 2011
- [68] B.O. Clarke, S.R. Smith, Review of 'emerging' organic contaminants in biosolids and assessment of international research priorities for the agricultural use of biosolids. *Environment international*, 37, 226–247, 2011
- [69] K. Jardak, P. Drogui, R. Daghrir, Surfactants in aquatic and terrestrial environment: occurrence, behavior, and treatment processes, *Environ Sci Pollut Res*, 23, 3195-3216, 2016



- [70] A. Klimonda, I. Kowalska, Membrane technology for the treatment of industrial wastewater containing cationic surfactants, *Water Resources and Industry*, Volume 26, 100157, 2021
- [71] Linclau, E., Ceulemans, J., De Sitter, K., Cauwenberg, P., Water and detergent recovery from rinsing water in an industrial environment, *Water Resour. Ind.* 14, 3, 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.wri.2016.03.001>
- [72] Barambu, N. U., Peter, D., Yusoff, M. H. M., Bilad, M. R., Shamsuddin, N., Marbelia, L., Nordin, N. A. H., Jaafar, J., Detergent and water recovery from laundry wastewater using tilted panel membrane filtration system, *Membranes (Basel)*, 10, 2020, doi: <https://doi.org/10.3390/membranes10100260>
- [73] S. Sostar-Turk I. Petrinic', M. Simonic', Laundry wastewater treatment using coagulation and membrane filtration, *Resources, Conservation and Recycling* 44, 185–196, 2005
- [74] Elham Abdollahzadeh Sharghi, Leila Davarpanah, Optimization of chemical coagulation–flocculation process of detergent manufacturing plant wastewater treatment for full scale applications: a case study, *Desalination and Water Treatment*, 262, 38–53, 2022, doi: [10.5004/dwt.2022.28494](https://doi.org/10.5004/dwt.2022.28494)
- [75] Mahmoudnia, A., Mehrdadi, N., Baghdadi, M. Simultaneous removal of microplastics and benzalkonium chloride using electrocoagulation process: statistical modeling and techno-economic optimization. *Environ Sci Pollut Res*, 30, 66195–66208, 2023, <https://doi.org/10.1007/s11356-023-26971-w>
- [76] Jose B. Carbajo, Alice L. Petre, Roberto Rosal, Antonio Berná, Pedro Letón, Eloy García-Calvo, Jose A. Perdigón-Melón, Ozonation as pre-treatment of activated sludge process of a wastewater containing benzalkonium chloride and NiO nanoparticles, *Chemical Engineering Journal*, 283, 2016, 740-749,
- [77] Deborah Dean-Raymond, M. Alexander, Bacterial Metabolism of Quaternary Ammonium Compounds, *Applied and Environmental Microbiology*, 1037-1041, 1977
- [78] C. G. Van Ginkel, J. B. Van Dijk, A. G. M. Kroon, Metabolism of Hexadecyltrimethylammonium Chloride in *Pseudomonas* Strain B1, *Applied And Environmental Microbiology*, 1992, 3083-3087
- [79] Nishihara, T.; Okamoto, T.; Nishiyama, N. Biodegradation of didecyldimethylammonium chloride by *Pseudomonas fluorescens* TN4 isolated from activated sludge. *Journal of Applied Microbiology*, 88 (4), 641–647, 2000
- [80] M.A. Patrauchan, P.J. Oriel, Degradation of benzyldimethylalkylammonium chloride by *Aeromonas hydrophila* sp. K., *Journal of Applied Microbiology* 94, 266–272, 2003

- [81] María F. Bergero, Gloria I. Lucchesi, Immobilization of *Pseudomonas putida* A (ATCC 12633) cells: A promising tool for effective degradation of quaternary ammonium compounds in industrial effluents, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 100, 38-43, 2015
- [88] Adrián Jaén-Gil, Laura Ferrando-Climent, Imma Ferrer, E. Michael Thurman, Sara Rodríguez-Mozaz, Damià Barceló, Carlos Escudero-Oñate, Sustainable microalgae-based technology for biotransformation of benzalkonium chloride in oil and gas produced water: A laboratory-scale study, *Science of The Total Environment*, 748, 2020
- [89] Sabaha E., Turanb M., Celikc M.S., Adsorption mechanism of cationic surfactants onto acid and heat activated sepiolites *Water Research* 36, 3957–3964, 2002
- [90] Ourari A., Fililissa A., Boutahala M., Ilikti H., Removal of Cetylpyridinium Bromide by Adsorption onto Maghnite: Application to Paper Deinking, *Surfact Deterg.*, 2014, DOI 10.1007/s11743-013-1557-y
- [91] M. Kozaka, L. Domkab, Adsorption of the quaternary ammonium salts on montmorillonite, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 65, 441–445, 2004
- [95] Zhaohui Li, Linda Gallus, Adsorption of dodecyl trimethylammonium and hexadecyl trimethylammonium onto kaolinite — Competitive adsorption and chain
- [99] Sungjun Bae, Meherunnesha B. Mannan, Woojin Lee, Adsorption of cationic cetylpyridinium chloride on pyrite surface, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 18, 1482–1488, 2012
- [101] Osman Duman, Erol Ayranci, Adsorptive removal of cationic surfactants from aqueous solutions onto high-area activated carbon cloth monitored by in situ UV spectroscopy, *Journal of Hazardous Materials*, volume 174, Issues 1–3, 15 February 2010,
- [102] Zainab Z. Ismail 1, Ulas Tezel, Spyros G. Pavlostathis\*, Sorption of quaternary ammonium compounds to municipal sludge, *Water research* 44, 2303 – 2313, 2010
- [104] Ali Mahmoudnia, Nasser Mehrdadi, · Majid Baghdadi, · Gholamreza Moussavi Simultaneous removal of microplastics and benzalkonium chloride using electrocoagulation process: statistical modelling and techno-economic optimization, *Environmental Science and Pollution Research*, 30:66195–66208, 2023, <https://doi.org/10.1007/s11356-023-26971-w>
- [108] Romina Ilari, Mariana Etcheverry, Cristina Zenobi and Graciela Zanini, Effect of the surfactant benzalkonium chloride in the sorption of paraquat and cadmium on montmorillonite, *International Journal of Environment and Health*, 7, 1, 2014
- [112] Tugba Olmez-Hanci, Idil Arslan-Alaton, Gulcan Basar, Multivariate analysis of anionic, cationic and nonionic textile surfactant degradation with the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C

process by using the capabilities of response surface methodology, *Journal of Hazardous Materials*, 185,193–203, 2011

[115] Bianca M Souza, Bruno S Souza, Tarsila M Guimarães, Thiago F S Ribeiro, Ana C Cerqueira, Geraldo L Sant'Anna Jr., Márcia Dezotti, Removal of recalcitrant organic matter content in wastewater by means of AOPs aiming industrial water reuse, *Environ Sci Pollut Res Int.*, 23(22):22947-22956, 2016, doi: 10.1007/s11356-016-7476-5.

[117] Renato F. Dantas, Marylin Darcissac, Céline Lesueur, Sandra Contreras, Carme Sans, Maria Fuerhacker, Santiago Esplugas, Assessment of Cationic Surfactants Mineralization by Ozonation and Photo-Fenton Process, *Water Environment Research*, 81, (2), 201-205, 2009, <https://doi.org/10.2175/106143008X274338>

[137] Kamil Kuźmiński, Antoni W. Morawski, Magdalena Janus, Adsorption and Photocatalytic Degradation of Anionic and Cationic Surfactants on Nitrogen-Modified TiO<sub>2</sub>, 21, (6), 909-921, 2018

[145] Kiran Dhangar Manish Kumar, Tricks and tracks in removal of emerging contaminants from the wastewater through hybrid treatment systems: A review, *Science of The Total Environment*, 738, 140320, 2020, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140320>

[146] Elsa López Loveira, Paula S. Fiol, Alejandro Senn, Gustavo Curutchet, Roberto Candal, Marta I. Litter, TiO<sub>2</sub>-photocatalytic treatment coupled with biological systems for the elimination of benzalkonium chloride in water, *Separation and Purification Technology*, 91,108–116, 2012

[147] A.S. Liffourrena, F.G. López, M.A. Salvano, C.E. Domenech, G.I. Lucchesi, Degradation of tetradecyltrimethylammonium by *Pseudomonas putida* A ATCC12633 restricted by accumulation of trimethylamine is alleviated by addition of Al.<sup>+3</sup> ions, *J. Appl. Microbiol.* 104, 396–402, 2008

[148] T. Nishihara, T. Okamoto, N. Nishiyama, Biodegradation of didecyldimethylammonium chloride by *Pseudomonas fluorescens* TN4 isolated from activated sludge, *J. Appl. Microbiol.*, 88, 641–647, 2000

[149] S. Takenaka, T. Tonoki, K. Taira, S. Murakami, K. Aoki, Adaptation of *Pseudomonas* sp. strain 7-6 to quaternary ammonium compounds and their degradation via dual pathways, *Appl. Environ. Microbiol.*, 73, 1797–1802, 2007

[150] D. Dean-Raymond, M. Alexander, Bacterial metabolism of quaternary ammonium compounds, *Appl. Environ. Microbiol.* 33, 1037–1041, 1977

[151] M.A. Patrauchan, P.J. Oriel, Degradation of benzyl dimethylalkylammonium chloride by *Aeromonas hydrophila* sp. K, *J. Appl. Microbiol.* 94, 266–272, 2003

[152] D.E. Basse, S.J.W. Grigson, Degradation of benzyl dimethyl hexadecylammonium chloride by *Bacillus niabensis* and *Thalassospira* sp. isolated from marine sediments, *Toxicol. Environ. Chem.* 93, 44–56, 2011

- [162] D. W. Astuti, N. H. Aprilita, M. Mudasir, Adsorption of the anionic dye of congo red from aqueous solution using a modified natural zeolite with benzalkonium chloride, *Rasayan J. Chem.*, 13(2), 845-8532020
- [163] S. Kolaković, D. Stefanović, J. Lemić, D. Milićević, S. Tomović, S. Trajković, S. Milenković, Forming a filter medium from zeolite modified with sdbac for wastewater treatment process, *Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly*, 20 (3) 361–369., 2014
- [164] Švagelj, Z.; Mandić, V; Ćurković, L.; Biošić, M.; Žmak, I.; Gaborardi, M. Titania-Coated Alumina Foam Photocatalyst for Memantine Degradation Derived by Replica Method and Sol-Gel Reaction. *Materials*, 13, 227, 2020
- [165] EPA 712-C-014:2012, Ecological Effects Test Guidelines OCSPP 850.3300: Modified Activated Sludge, Respiration Inhibition Test.
- [166] Chang Zhang, Fang Cui, Guang-ming Zeng, Min Jiang, Zhong-zhu Yang, Zhi-gang Yu, Meng-ying Zhu, Liu-qing Shen, Quaternary ammonium compounds (QACs): A review on occurrence, fate and toxicity in the environment, *Science of The Total Environment*, Volumes 518–519, 352-362, 2015 ISSN 0048-9697, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.03.007>:
- [167] Margherita Lavorgna, Chiara Russo, Brigida D'Abrosca, Alfredo Parrella, Marina Isidori, Toxicity and genotoxicity of the quaternary ammonium compound benzalkonium chloride (BAC) using *Daphnia magna* and *Ceriodaphnia dubia* as model systems, *Environmental Pollution*, 210, 34-39, 2016, ISSN 0269-7491, <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.11.042>. (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0269749115302025>);