

Universitatea Națională de Știință și Tehnologie POLITEHNICA București

Facultatea de Ingineria Sistemelor Biotehnice

Școala Doctorală Ingineria Sistemelor Biotehnice

Domeniul Ingineria Mediului

TEZĂ DE DOCTORAT

ECOTEHNOLOGII APLICATE ÎN PROCESE AVANSATE SPECIFICE EPURĂRII APELOR

Coordonator științific:

Prof. dr. chim. Ecaterina MATEI

Doctorand:

Dumitru Leon Covaliu

București, 2023

CUPRINS

CUVÂNT ÎNAINTE.....	3
CAPITOLUL 1. IMPORTANȚA TEMEI. OBIECTIVELE TEZEI DE DOCTORAT... 5	5
1.1. Importanța temei.....	5
1.2. Obiectivele tezei de doctorat.....	6
CAPITOLUL 2. STUDIUL DE LITERATURĂ PRIVIND APELE UZATE INDUSTRIALE.....	8
2.1. Ape poluate cu metale grele.....	8
CAPITOLUL 3. STUDIUL DE LITERATURĂ PRIVIND TEHNOLOGIILE DE EPURARE A APELOR INDUSTRIALE.....	11
3.1. Tehnologii convenționale de epurare a apelor industriale	11
3.1.1. Tehnologii chimice	11
3.2. Ecotehnologie pe baza de fotocataliza aplicata pentru indepartarea detergentilor din apele uzate utilizand TiO ₂	12
3.3. Ecotehnologie pe bază de carbune activ aplicată pentru îndepărtarea detergentilor din apele uzate	15
3.4. Ecotehnologie pe baza de adsorptie aplicata pentru indepartarea medicamentelor din apele uzate utilizand carbune activ	23
3.5. Ecotehnologie pe baza de fotocataliza pentru îndepărtarea medicamentelor din apa uzată	33
3.6. Ecotehnologie pe baza de alge utilizate în vederea îndepărtării ionilor de plumb din apele uzate	36
CAP. 6. CONCLUZII FINALE. CONTRIBUTII ORIGINALE. PERSPECTIVE.....	43
6.1. Concluzii finale	43
6.2. Contributii originale	46
6.3. Perspective	47
LISTĂ DE PUBLICAȚII.....	48
PARTICIPĂRI LA CONFERINȚE INTERNAȚIONALE.....	49
Bibliografie.....	50

CUVÂNT ÎNAINTE

Teza de doctorat intitulată *“Ecotehnologii aplicate în procese avansate specifice epurării apelor”* are ca obiectiv îndepărtarea poluanților din apele uzate utilizând econanotehnologii care au la bază atât utilizarea materiale ecologice în procese de adsorbție și fotocataliză, cât și utilizarea algelor.

Teza de doctorat este structurată în 6 capitole, dezvoltate în 125 de pagini, conține 60 de figuri și grafice și o bibliografie alcătuită din 151 referințe.

Teza de doctorat conține o sinteză a studiilor teoretice și cercetărilor experimentale efectuate de către autor pe tema aplicării ecotehnologiilor în procese avansate specifice epurării apei care implică utilizarea materialelor ecologice și a algelor.

În capitolul I al tezei de doctorat denumit *“IMPORTANȚA TEMEI. OBIECTIVELE TEZEI DE DOCTORAT”* sunt descrise obiectivele propuse și realizate, subliniindu-se importanța temei alese și necesitatea acestora în contextul științific și social.

Capitolul II al tezei de doctorat intitulat *„STUDIUL DE LITERATURĂ PRIVIND APELE UZATE INDUSTRIALE”* are în componență patru subcapitole și prezintă stadiul actual al cercetărilor științifice legate de apele uzate industriale. Acest capitol are la bază un studiu complex al literaturii de specialitate care subliniază problema crucială de mediu cu privire la: ape poluate cu metale grele, ape poluate cu coloranți, ape poluate cu medicamente, ape poluate cu detergenți și surse de proveniență a acestora.

Capitolul III al tezei de doctorat intitulat *“STUDIUL DE LITERATURĂ PRIVIND TEHNOLOGIILE DE EPURARE A APELOR INDUSTRIALE”* se descriu atât tehnologiile convenționale de epurare a apelor industriale, cu referire la tehnologiile chimice, fizice și biologice, cât și ecotehnologiile neconvenționale de epurare a apelor industriale descriindu-se următoarele categorii: a) nanotehnologia aplicată în epurarea apelor prin fotocataliză utilizată în scopul fotodegradării coloranților, erbicidelor, polimerilor, medicamentelor și a detergenților; b) ecotehnologia aplicată în epurarea apelor pe baza de adsorbție; c) ecotehnologia de biodegradare cu ajutorul algelor.

Capitolul IV intitulat *„METODOLOGIA CERCETĂRII EXPERIMENTALE”* detaliază modul de lucru care a stat la baza realizării cercetărilor experimentale prezentate în teza de doctorat.

Capitolul V, *“CERCETĂRI EXPERIMENTALE”*, este compus din șase subcapitole și prezintă descrierea experimentelor și rezultatele în scopul dezvoltării următoarelor ecotehnologii:

a) ecotehnologie pe baza de fotocataliza aplicata pentru indepartarea detergentilor din apele uzate utilizand TiO_2 ;

b) ecotehnologie pe bază de carbune activ aplicată pentru îndepărtarea detergentilor din apele uzate;

c) Ecotehnologie pe baza de adsorptie aplicata pentru indepartarea medicamentelor din apele uzate utilizand carbune activ;

d) Ecotehnologie pe baza de fotocataliza pentru îndepărtarea medicamentelor din apa uzata;

e) Ecotehnologie pe baza de alge utilizate în vederea îndepărtării ionilor de plumb din apele uzate în cadrul căreia s-au investigat algele *Sargassum fusiforme* și *Enteromorpha prolifera*;

f) Instalație de îndepărtare a poluanților organici din apele uzate pe bază de fotocataliză

În capitolul VI ,“*CONTRIBUȚIILE ORIGINALE DIN CADRUL TEZEI DE DOCTORAT. CONCLUZIILE FINALE. PERSPECTIVE*”, sunt prezentate contribuțiile proprii realizate în cadrul tezei de doctorat, concluziile generale ale acesteia, precum și perspectivele viitoare.

Teza de doctorat se încheie cu Lista de articole publicate, conferințele la care doctorandul a participat, precum și referințele consultate pentru realizarea acesteia.

Datele cercetărilor experimentale obținute în urma cercetărilor efectuate au fost utilizate pentru publicarea a șapte articole în jurnale naționale și internaționale.

CAPITOLUL 1. IMPORTANȚA TEMEI. OBIECTIVELE TEZEI DE DOCTORAT

1.1. Importanța temei

Datorită creșterii populației și a nivelului de trai, există o cerere tot mai mare de apă. Calitatea resurselor de apă se deteriorează zilnic din cauza utilizării continue a compușilor chimici în diverse industrii, spitale etc..

Cei mai toxici poluanți se găsesc în apele uzate industriale, care, în prezent, sunt supuse unor tehnologii de epurare cu multiple inconveniente.

Din acest motiv, s-a ales să se investigheze și să se dezvolte noi ecotehnologii neconvenționale de epurare a apei, care au la bază cercetări recente din domeniul nanotehnologiei referitoare la nanomateriale (TiO_2 , ZnO), adsorbantul de tipul materialului ecologic (carbune activ) și algele utilizate ca biomateriale cu dublu rol: de adsorbant și de absorbant.

Câteva dintre argumentele care subliniază importanța acestei teze de doctorat includ avantajele utilizării nanomaterialelor în procesele de epurare, precum:

- Dețin suprafață specifică mare, având astfel capacitatea de a reține o cantitate mare de poluant din apa uzată, utilizând o cantitate mică de material;
- Posibilitatea de a fi regenerate și reutilizate de un număr mare de ori în cadrul unei tehnologii de epurare;
- Toxicitate inexistentă sau scăzută a nanomaterialelor studiate în ecotehnologiile de epurare (ZnO , TiO_2);
- Posibilitatea de a se obține randamente de epurare ridicate;
- Eficiență economică deoarece se elimină costurile de achiziție a reactivilor chimici care se consumă în timpul tehnologiilor de epurare;
- Lipsa deșeurilor rezultate din tehnologiile de epurare convenționale care impun necesitatea de a fi tratate ulterior.

Argumentele legate de utilizarea materialului ecologic de tipul carbonului activ în scopul epurării apelor sunt următoarele:

- Lipsa toxicității asupra omului și mediului înconjurător;
- Capacitatea de a fi regenerat și reutilizat în cadrul tehnologiilor de epurare.

Câteva dintre avantajele utilizării algelor în ecotehnologia propusă pentru epurarea apei sunt următoarele: lipsa toxicității fiind un biomaterial care se găsește în mediul înconjurător, potențialul de a juca rol atât de adsorbant cât și de absorbant al poluanților existenți în apa uzată.

Necesitatea studierii aplicării nanotehnologiei pentru eliminarea unor compuși

organici din clasa coloranților, detergenților și a medicamentelor din apele uzate, din cauza efectelor toxice pe care acestea le au asupra sănătății umane atunci când pătrund din mediul înconjurător în organismul uman.

Relevanța studiilor din cadrul tezei de doctorat legate de realizarea unor ecotehnologii utilizate în scopul îndepărtării unor compuși organici emergenți din clasa coloranților, detergenților, medicamentelor și a metalelor grele din apele uzate este susținută de următoarele ipoteze:

- Prevenirea impactului lor negativ asupra omului și mediului înconjurător;
- Posibilitatea de obținere a unor randamente de epurare ridicate;
- Utilizarea tehnologiilor ecologice și eficiente din punct de vedere economic.

În prezent, atât pe plan național cât și internațional se studiază obținerea unor tehnologii care să fie nepoluante, eficiente din punct de vedere economic și tehnologic și din care să nu rezulte deșeuri care necesită tratare și depozitare ulterioară. Astfel de tehnologii pot fi considerate cele realizate în cadrul tezei de doctorat care au la bază utilizarea materialelor ecologice de tipul nanomaterialelor semiconductoare activate de radiația UV (ex: TiO_2 , ZnO) cu rol fotocatalizator, a carbonului activ cu rol adsorbant și a algelor cu rol dublu de bioadsorbant și bioabsorbant.

Importanța realizării unor astfel de ecotehnologii este dată de necesitatea de a scăpa de trei dintre dezavantajele epurării biologice convenționale aplicate în scopul îndepărtării compușilor organici emergenți din apele uzate: randament scăzut, cantitatea mare de nămol rezultată din etapa de epurare biologică și timpii mari de epurare.

1.2. Obiectivele tezei de doctorat

Obiectivele tezei de doctorat au fost următoarele:

- realizarea unei ecotehnologii care are la fază utilizarea de nanomaterialul semiconductoare TiO_2 cu rol fotocatalizator prin care se realizează degradarea poluanților organici emergenți de tipul detergenților (clorură de dodecil benzildimetil amoniu ($\text{C}_{12}\text{-BAC}$), $\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{ClN}$), clorură de dimetil tetradecil amoniu ($\text{C}_{14}\text{-BAC}$), $\text{C}_{23}\text{H}_{42}\text{ClN}$ și clorură de dimetil hexadecil amoniu ($\text{C}_{16}\text{-BAC}$), $\text{C}_{25}\text{H}_{46}\text{ClN}$) din apă până la CO_2 și H_2O ;
- realizarea unei ecotehnologii care are la fază utilizarea de nanomaterialul semiconductoare ZnO cu rol fotocatalizator în scopul degradării poluantului organic emergent de tipul medicamentelor (paracetamol) din apă uzată până la CO_2 și H_2O ;

- realizarea unei ecotehnologii care are la bază utilizarea materialului ecologic carbune activ în scopul îndepărtării medicamentelor (paracetamol, diclofenac, ketoprofen și ibuprofen) din apa uzată;
- realizarea unei ecotehnologii care are la bază utilizarea materialului ecologic carbune activ în scopul îndepărtării îndepărtarea detergentului clorură de dodecil benzildimetil amoniu (C12-BAC), $C_{21}H_{38}ClN$ din apa uzată;
- realizarea unei ecotehnologii pe baza de alge utilizate în vederea îndepărtării ionilor de plumb din apele uzate în cadrul căreia s-au investigat algele *Sargassum fusiforme* și *Enteromorpha prolifera*;
- realizarea unei instalații de epurare care realizează îndepărtarea poluanților organici de tipul detergentilor din apa uzată prin fotocataliza utilizând nanomaterialul TiO_2 .

CAPITOLUL 2. STUDIUL DE LITERATURĂ PRIVIND APELE UZATE INDUSTRIALE

2.1. Ape poluate cu metale grele

Poluarea apei cu metale grele reprezintă o problemă majoră pentru mediul înconjurător și sănătatea umană. Există diverse abordări, atât comerciale cât și non-comerciale, pentru a aborda această problemă în contextul progresului tehnologic în continuă evoluție [1, 2].

Sursele principale de poluare cu metale grele a apei includ:

1. Reziduuri care proven de la depozitele de deșeuri;
2. Ape reziduale urbane;
3. Ape reziduale municipale;
4. Deșeuri miniere;
5. Ape reziduale industriale, cum ar fi cele provenite din industriile galvanice, electronice și de finisare a metalelor.

Pe măsură ce cantitatea metalelor generate din activitățile tehnologice crește în continuare, problema îndepărtării acestora din apele uzate devine de o importanță extrem de mare. Ecosistemele acvatice se confruntă cu concentrații de metale care depășesc limitele stabilite în standardele de calitate a apei, care au fost concepute pentru a proteja mediul, speciile animale și sănătatea umană [2].

Câteva exemple de surse de poluare a apelor cu conținut de ioni de plumb sunt:

(a) Procesarea bateriilor: Această industrie implică utilizarea plumbului în baterii. În timpul procesului de fabricație, manipularea inadecvată a bateriilor uzate sau a reziduurilor poate duce la scurgeri de ioni de plumb în mediul înconjurător, inclusiv în apă.

(b) Industria petrolieră: Unele operațiuni petoliere pot conține urme de plumb. Deversarea de ape uzate din rafinării sau instalații petoliere poate contribui la poluarea apei cu plumb.

(c) Industria vopselelor: Vopselele și lacurile conțin adesea compuși de plumb, iar scurgerile sau deversările din procesele de fabricație sau din eliminarea deșeurilor pot introduce plumb în apele înconjurătoare.

(d) Industria automobilelor: Producția și întreținerea vehiculelor pot implica utilizarea plumbului în diferite componente, cum ar fi acumulatorii auto. Scurgerile sau deșeurile incorect gestionate pot ajunge în apele de suprafață.

(e) Industria aeronautică: Unele aplicații aeronautice pot implica utilizarea plumbului, de exemplu în acumulatorii aeronautici. Orice scurgere sau eliminare inadecvată a acestor componente poate contribui la poluarea cu plumb a apelor.

(f) Fabricarea explozibililor: În producția de explozibili, se pot utiliza substanțe care conțin plumb. Orice scurgere sau deversare accidentală poate introduce plumb în mediul înconjurător.

(g) Industria oțelului: Chiar dacă plumbul nu este un component obișnuit în industria oțelului, unele procese secundare sau materiale auxiliare pot conține plumb. Depozitarea sau eliminarea inadecvată a acestor materiale poate duce la poluarea apelor cu plumb.

Este important ca aceste industrii să respecte regulamentele stricte de mediu și să adopte practici de gestionare adecvate pentru a minimiza poluarea cu plumb și a proteja mediul înconjurător și sănătatea umană.

Câteva exemple de surse de poluare a apelor cu conținut de ioni de cupru în diferite industrii:

(a) Industria minieră: În timpul extracției minereurilor de cupru, se poate elibera cupru în mediul înconjurător. Acest cupru poate ajunge în apele de suprafață prin scurgeri de apă de ploaie sau prin gestionarea necorespunzătoare a deșeurilor miniere.

(b) Industria textilă: Unele procese de fabricație din industria textilă implică utilizarea de compuși de cupru, cum ar fi coloranții. Deversarea de ape uzate din aceste procese poate conține ioni de cupru și poate duce la poluarea apelor.

(c) Industria metalurgică: În cadrul proceselor metalurgice, cum ar fi prelucrarea cuprului sau a altor metale, se pot produce deșeuri care conțin cupru. Eliminarea inadecvată sau scurgerile din aceste procese pot duce la poluarea apelor.

(d) Industria oțelului: Deși principalul metal prelucrat în industria oțelului este fierul, există unele operațiuni secundare sau materiale auxiliare care pot conține cupru. Eliminarea necorespunzătoare a acestor materiale poate introduce cupru în mediul acvatic.

(e) Industria vopselelor: Anumite tipuri de vopsele și lacuri pot conține pigmenți sau aditivi care conțin cupru. Deversarea apei uzate din procesul de producție a vopselelor poate introduce cupru în mediul înconjurător.

Pentru a minimiza poluarea cu cupru, aceste industrii trebuie să adopte practici de gestionare a deșeurilor și de tratare a apelor uzate corespunzătoare, în conformitate cu reglementările de mediu, pentru a proteja calitatea apei și ecosistemele acvatice.

Sursele de poluare cu mangan pot include următoarele:

(a) Minerit: Industria minieră poate contribui la poluarea apei cu mangan prin eliberarea deșeurilor și deșeurilor minerale care conțin acest element în mediul înconjurător.

(b) Producția de aliaje: Producția de aliaje care implică utilizarea manganului poate genera deșeuri și emisii care conțin mangan și pot ajunge în sursele de apă.

(c) Prelucrarea mărfurilor: Unele procese de prelucrare a mărfurilor, cum ar fi prelucrarea metalelor, pot implica utilizarea de compuși sau materiale care conțin mangan. Eliminarea inadecvată a acestor materiale poate contribui la poluarea cu mangan a apelor.

(d) Operațiunile cu fier-mangan: Producția și prelucrarea fierului-mangan pot elibera mangan în mediu, în special dacă nu sunt aplicate practici adecvate de gestionare a deșeurilor.

(e) Sudura: Procesele de sudură pot implica utilizarea materialelor care conțin mangan. Emisiile sau scurgerile provenite din aceste operațiuni pot contribui la poluarea apei cu mangan.

(f) Producția agrochimică: Unele produse chimice folosite în industria agrochimică pot conține mangan. Deversarea apelor uzate din această industrie poate introduce mangan în mediul acvatic.

Există și alte activități umane care pot contribui la poluarea cu mangan a apelor, cum ar fi utilizarea produselor chimice în industrie sau agricultură, gestionarea necorespunzătoare a deșeurilor și alte procese industriale sau comerciale care implică manganul.

Pentru a minimiza poluarea cu mangan, este important să se respecte reglementările de mediu, să se adopte practici adecvate de gestionare a deșeurilor și să se efectueze tratamente corespunzătoare ale apelor uzate pentru a preveni acumularea excesivă de mangan în sursele de apă [2].

CAPITOLUL 3. STUDIUL DE LITERATURĂ PRIVIND TEHNOLOGIILE DE EPURARE A APELOR INDUSTRIALE

3.1. Tehnologii convenționale de epurare a apelor industriale

3.1.1. Tehnologii chimice

Precipitarea chimică este o tehnică eficientă și larg utilizată în industrie datorită caracterului său simplu din punct de vedere operațional și economic. În cadrul acestor procese, substanțele chimice reacționează cu ioni de metale grele pentru a forma precipitate insolubile. Aceste precipitate pot fi separate de apa uzată prin sedimentare sau filtrare. După această etapă, apa epurată poate fi decantată și apoi descărcată în mediul înconjurător sau poate fi reutilizată în mod adecvat. Metodele convenționale de precipitare chimică includ precipitarea hidroxizilor și precipitarea sulfului [18].

Cea mai frecvent utilizată tehnică de precipitare chimică este precipitarea hidroxizilor metalici, datorită simplității relative, costului redus și ușurinței de control a pH-ului. Solubilitatea diferitelor hidroxizi metalici este minimizată într-un interval de pH cuprins între 8,0 și 11,0. Pentru îndepărtarea hidroxizilor metalici, se folosesc procese de floclurare și sedimentare. S-a apelat la o varietate de hidroxizi pentru precipitarea metalelor din apele reziduale, această alegere fiind ghidată de costurile reduse și de ușurința în manipulare [18].

Au fost analizate și evaluate diverse tehnici de precipitare chimică pentru eliminarea ionilor de Cu(II) și Cr(VI) din apele uzate. În acest scop, s-au folosit Ca(OH)_2 și NaOH pentru a iniția procesul de precipitare. De asemenea, Cr(VI) a fost redus la Cr(III) utilizând sulfat feros. Pentru precipitarea optimă a Cr(III), s-a observat că pH-ul optim este de 8,7 cu adăugarea de Ca(OH)_2 , iar concentrația de cromat a fost redusă semnificativ de la 30 mg/L la 0,01 mg/L. Pentru cupru, pH-ul optim pentru precipitare a fost de aproximativ 12,0, atât pentru Ca(OH)_2 , cât și pentru NaOH, și a dus la reducerea concentrației de cupru de la 48,51 mg/L la 0,694 mg/L. Concentrațiile inițiale ridicate de crom, cupru, plumb și zinc în efluenții au fost reduse semnificativ, ajungând la niveluri de 0,08; 0,14; 0,03 și, respectiv, 0,45 mg/L [19].

În plus, procesul de precipitare a hidroxizilor metalici a fost îmbunătățit prin adăugarea de coagulanți, cum ar fi săruri de fier și polimeri organici, pentru a spori eficiența eliminării metalelor grele din apele uzate. Acest tip de coagulare chimică și precipitare a fost utilizat cu succes pentru epurarea apelor sintetice conținând Zn, Cd, Mn și Mg la concentrații.

3.2. Ecotehnologie pe baza de fotocataliza aplicata pentru indepartarea detergentilor din apele uzate utilizand TiO₂

S-au analizat ape uzate ce contin cei trei surfactant cationici concentratii de lucru de 5 mg/L si 10 mg/L C12-BAC (benzyl-dodecyl-dimethylazanium chloride, C₂₁H₃₈ClN), C14-BAC (benzyl-dimethyl-tetradecylazanium chlorid, C₂₃H₄₂ClN) si C16-BAC (C₂₅H₄₆ClN, benzyl-hexadecyl-dimethylazanium;chloride).

Au fost efectuate studii de laborator pentru dezintegrarea celor trei surfactanți, folosind un film sub formă de TiO₂ ca fotocatalizator pe plăci. De asemenea, au fost conduse experimente de laborator pentru degradarea surfactanților cu ajutorul bacteriilor. În concluzie, au fost efectuate experimente hibride care combină fotocataliza cu procesul de biodegradare.

Catalizatorul TiO₂ a fost depus pe placi de plastic care au fost imersate in reactorul cu capacitate de 15 litri. Intre placile cu TiO₂ depus au fost introduce trei lampi UV cu putere individuala de 30W. Volumul solutiei din reactor a fost de 10 litri. S-au prelevat probe de apa din reactor din ora in ora. Rezultatele experimentale sunt prezentate in figurile de mai jos.

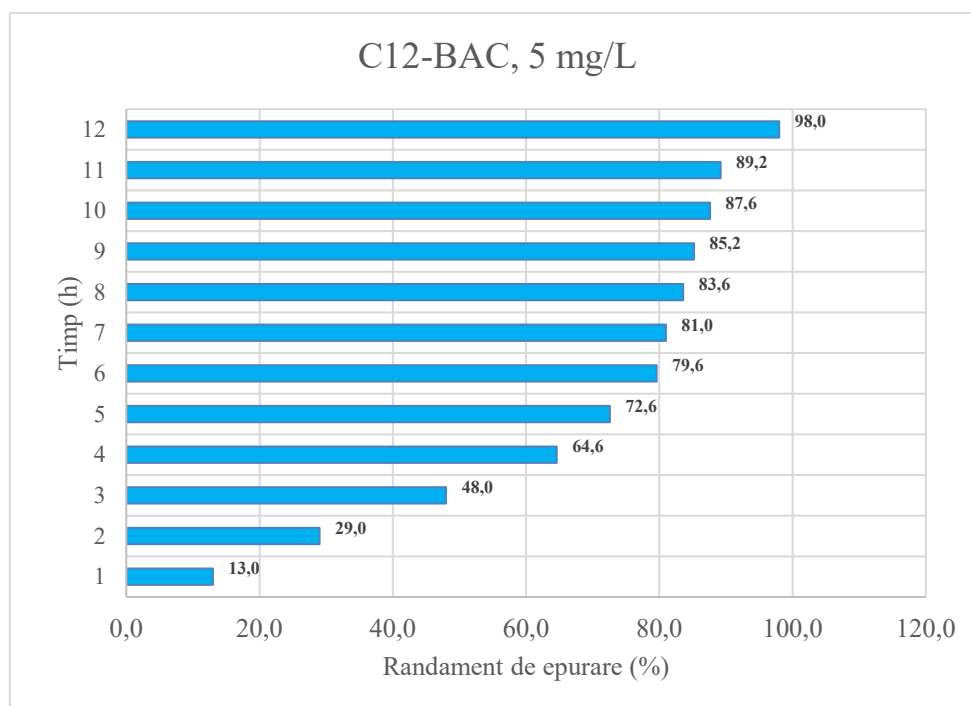


Figura 5.1. Variatia randamentului de epurare in timp pentru fotocataliza aplicată apei uzate ce contine C12-BAC -5 mg/L).

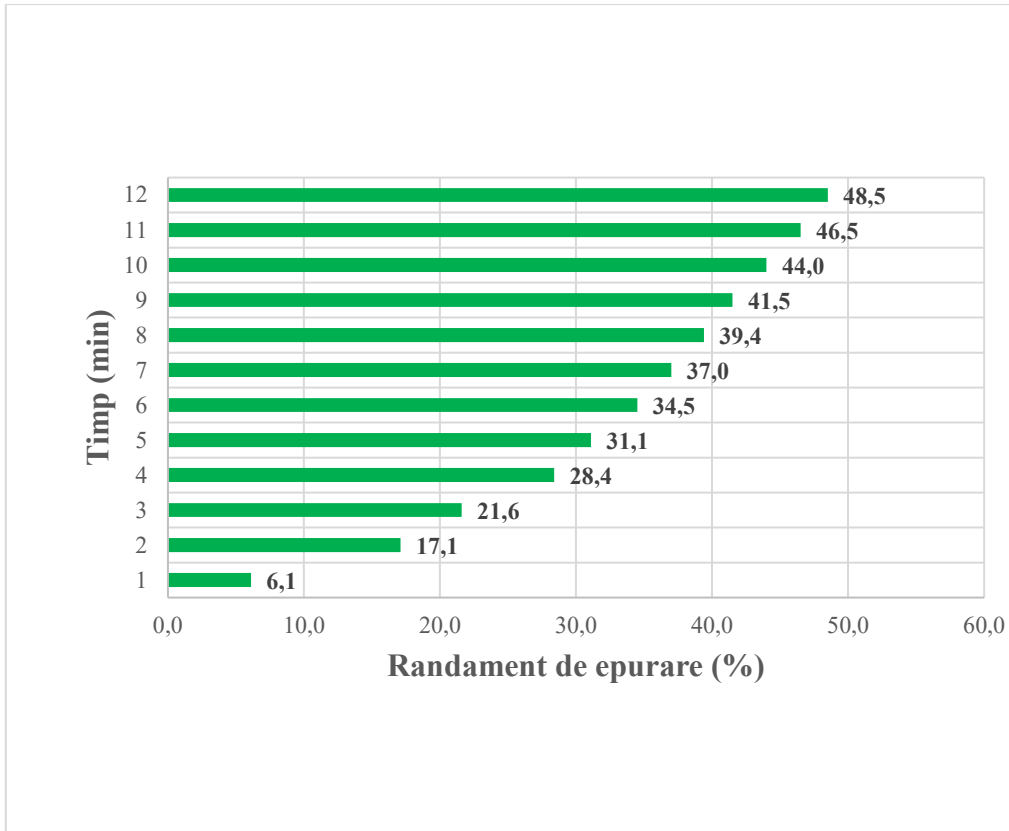


Figura 5.2. Variatia randamentului de epurare in timp pentru fotocataliza aplicata apei uzate ce contine C12-BAC -10 mg/L).

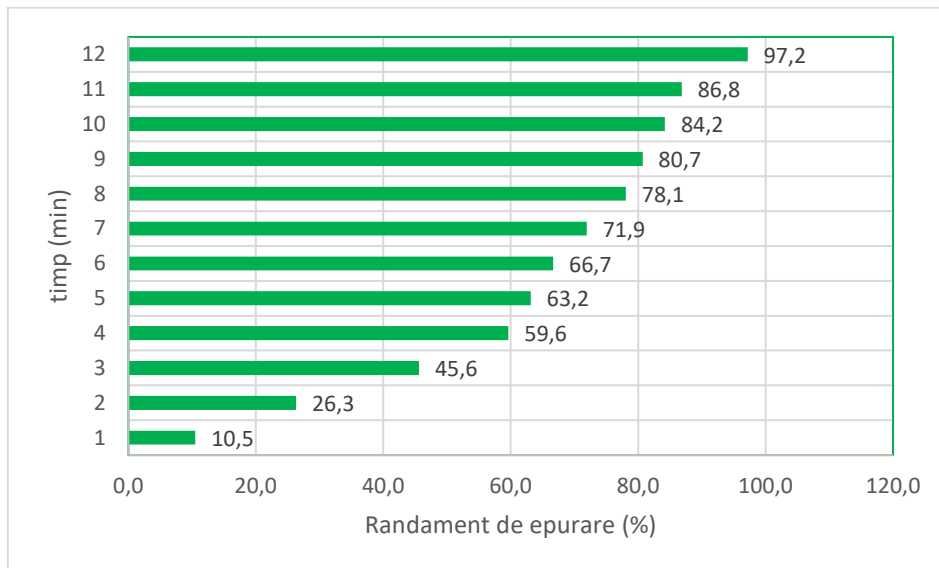


Figura 5.3. Variatia randamentului de epurare in timp pentru fotocataliza aplicata apei uzate ce contine C14-BAC -5 mg/L).

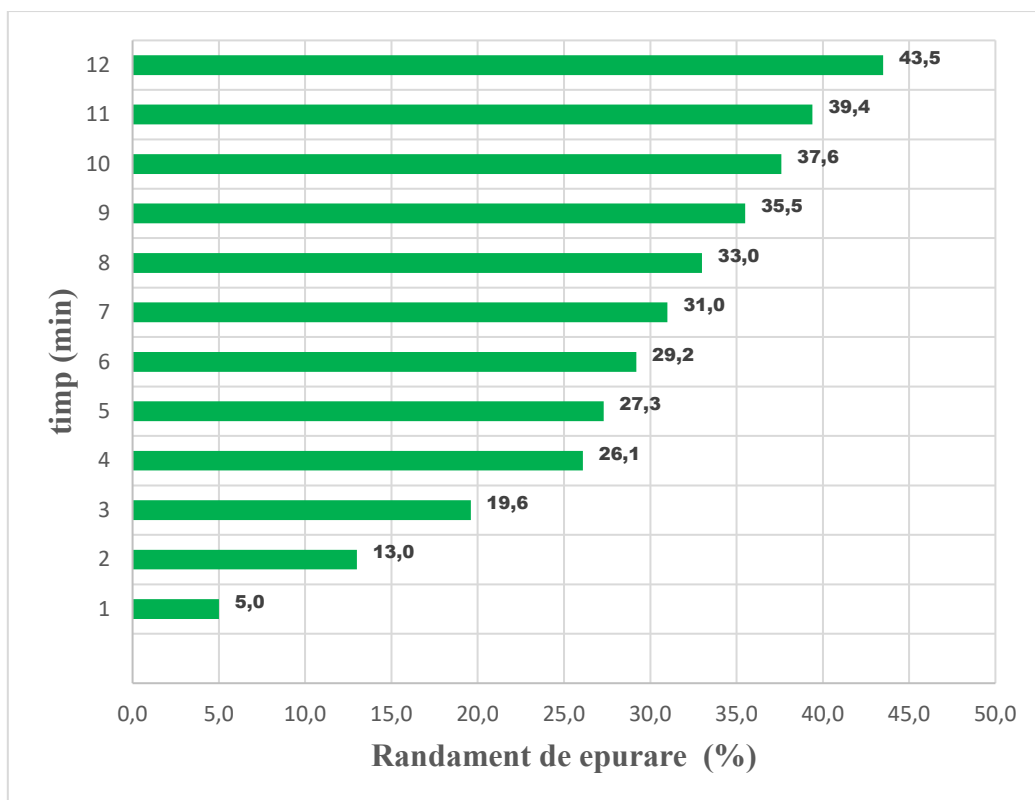


Figura 5.4. Variatia randamentului de epurare in timp pentru fotocataliza aplicata apei uzate ce contine C14-BAC -10 mg/L).

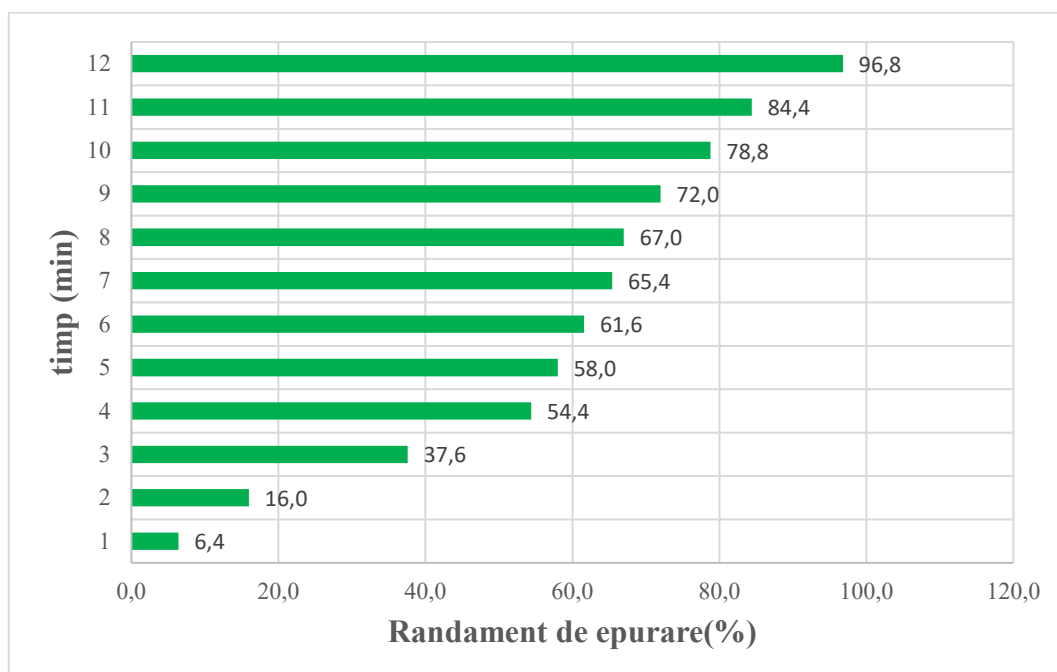


Figura 5.5. Variatia randamentului de epurare in timp pentru fotocataliza aplicată apei uzate ce contine C16-BAC -5 mg/L).

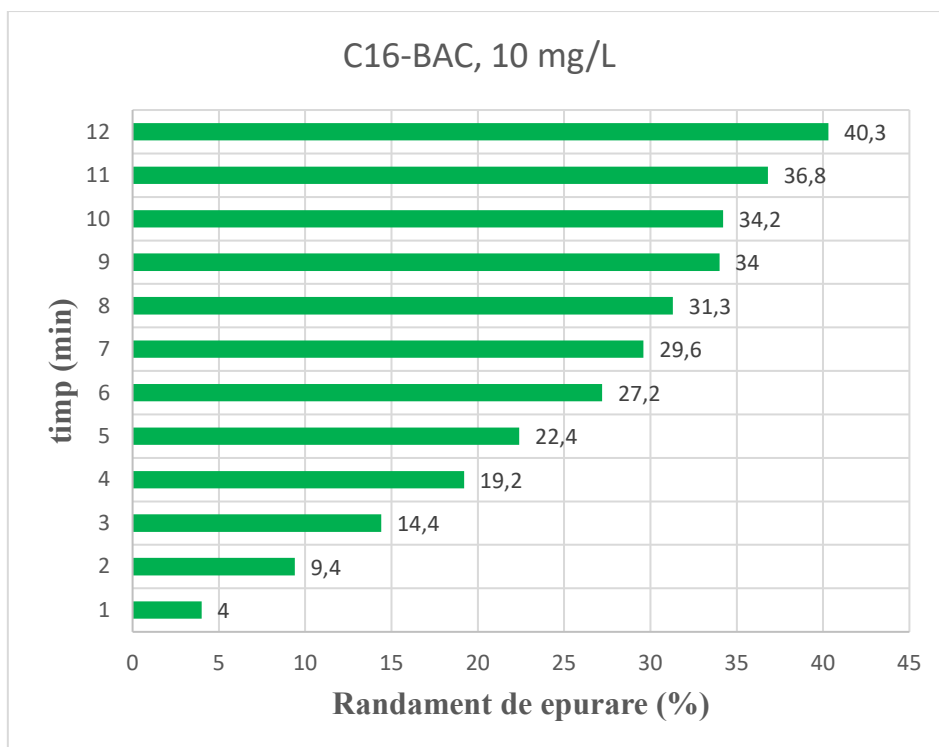


Figura 5.6. Variatia randamentului de epurare in timp pentru fotocataliza aplicata apei uzate ce contine C14-BAC -5 mg/L).

Randamentul de epurare creste odata cu scaderera numarului de atomi de carbon din catena lunga a compusilor in ordinea C16-BAC, C-14-BAC, C12-BAC. Pentru o concentrație inițială de 5 mg/L pentru toți cei trei surfactanți cationici, procesul de fotodegradare timp de 12 ore a dus la îndepărtarea a 98% din C12-BAC, 97,2% din C14-BAC și 96,8% din C16-BAC. La o concentrație de 10 mg/L, se constată că eficiența de îndepărtare este de 48,5% pentru C12-BAC, 43,5% pentru C14-BAC și 40,3% pentru C16-BAC.

3.3. Ecotehnologie pe bază de carbune activ aplicată pentru îndepărtarea detergenților din apele uzate

S-a ales carbunele activ pentru eliminarea din apa a detergenților deoarece acesta prezinta mai multe avantaje: nu prezinta toxicitate, este regenerabil, este reutilizabil si este ieftin.

Cărbunele activ (notat PAC) utilizat în studiile de epurare a fost achiziționat de la Trace Elemental Instruments prezintă următoarele caracteristici: dimensiune a particulelor cuprinsă între 10 și 50 μm , suprafață specifică de 256 m^2/g , dimensiune a porilor de 12,7 Å și suprafață totală a porilor de 870 m^2/g .

Compusul din clasa detergentilor prezent in apele uzate sintetice a fost C12-BAC, iar analiza lui in timpul studiului de ecotehnologiei de epurare Analiza C12-BAC: Metoda cromatografică utilizată pentru determinarea concentrațiilor de C12-BAC a fost dezvoltată într-o altă lucrare [35], iar echipamentul utilizat a fost un cromatograf de lichide Agilent 1200 echipat cu un detector DAD care funcționează la o lungime de undă de 262 nm și o coloană cromatografică Acclaim Surfactant Plus, 3 μm, lungime 150 mm, diametru interior 3 mm. Parametrii de operare ai metodei au fost: temperatura coloanei de 30°C, volumul de injecție de 20 μL, faza mobilă de acetat de amoniu 0,2 M: acetonitril în raport 50:50 (v/v), debit de fază mobilă de 0,5 ml/min, timpul de eluție pentru C12-BAC a fost de 2,4 minute.

Studiile cinetice

Analizele cinetice au fost efectuate prin amestecarea a 250 mg de PAC cu 500 ml de apă uzată sintetică care conținea C12-BAC la concentrații de 50 mg/L, 100 mg/L și 250 mg/L. Amestecurile au fost agitate la 250 rpm timp de 60 de minute, iar probele au fost prelevate la fiecare interval de 10 minute și supuse analizei.

Influența pH-ului

Pentru a examina influența pH-ului asupra procesului de adsorbție a C12-BAC, s-au desfășurat experimente folosind aceeași concentrație de 50 mg/L de C12-BAC și două cantități distincte de material adsorbant, respectiv 200 mg și 250 mg, la trei niveluri diferite ale pH-ului: pH=4, pH=6 și pH=10.

Studiile de adsorbție

C12-BAC este adsorbit pe un material adsorbant, și anume PAC (cărbune activat sub formă de pulbere).

Experimentele au fost efectuate în 500 ml de apă uzată sintetică având o concentrație de 50 mg/L de C12-BAC. pentru adsorbția C12-BAC au fost utilizate trei cantități de material adsorbant: 100 mg, 200 mg și 250 mg. Experimentele au fost efectuate la pH=10. Amestecurile au fost omogenizate la 250 rpm pe o perioadă de 60 de minute. Probele au fost prelevate la fiecare 10 minute și analizate.

Eficiența de eliminare (RE) poate fi determinată cu ajutorul următoarei ecuații:

$$RE\% = 100 \times \left(1 - \frac{C_t}{C_i}\right) \quad (3)$$

unde:

Ct și Ci sunt concentrația de C12-BAC la momentul t și la momentul inițial.

Cantitatea de C12-BAC adsorbită pe materialul adsorbant utilizat a fost calculată cu ajutorul următoarei ecuații:

$$Q_e = \frac{(C_i - C_e) * V}{m} \quad (4)$$

unde:

- Q_e - capacitatea de adsorbție la echilibru (mg/g);
- C_i reprezintă concentrația inițială de C12-BAC în apa uzată (mg/L);
- C_e reprezintă concentrația la echilibru de C12-BAC în apa uzată (mg/L);
- m reprezintă masa de material adsorbant (g);
- V reprezintă volumul inițial utilizat în studiu de C12-BAC (L).

Izotermele de sorbție sunt utilizate pentru a explica procesele de adsorbție și, în plus, pentru a calcula capacitatea de adsorbție a materialului adsorbant utilizat, utilizând modelarea matematică. Cele mai utilizate modele de izoterme de adsorbție sunt izotermele Langmuir și Freundlich.

Izoterma Langmuir se bazează pe următoarea ecuație matematică [37]:

$$Q_e = \frac{Q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (5)$$

unde:

- C_e este concentrația de C12-BAC la echilibru (mg/L);
- K_L este constanta de echilibru a modelului Langmuir (L/mg);
- Q_e este capacitatea de adsorbție la echilibru (mg/g);
- Q_{max} este capacitatea maximă de adsorbție (mg/g);
- 1 a fost capacitatea maximă ocupată de adsorbție pentru un anumit set de condiții pentru a echilibra întregul strat monomolecular, mg/g;

Ecuția izotermei Freundlich se bazează pe următoarea ecuație matematică [38].

$$Q_e = K_F \times C_e^{\frac{1}{n}} \quad (6)$$

unde:

- K_F este capacitatea de adsorbție determinată prin ecuația Freundlich (mg/g);
- $1/n$ reprezintă parametrul Freundlich în funcție de intensitatea de adsorbție;
- C_e este concentrația de C12-BAC la echilibru (mg/L).

Eficiența de epurare calculată pentru fiecare concentrație de C12-BAC a fost de 92,3% pentru concentrația de 50 mg C12-BAC/L, 67,5% pentru concentrația de 100 mg C12-BAC/L și, respectiv, 39,92% pentru concentrația de 250 mg/L, după cum se observă în figura 5.8.

Pentru apele uzate care conțin o concentrație de 50 mg/L C12-BAC și material adsorbant PAC, după 60 de minute de timp de contact, concentrația determinată a fost de 0,40 mg C12-BAC/L. Capacitatea de adsorbție a PAC a fost de 0,20 mg C12-BAC/mg PAC. Pentru o concentrație de 100 mg C12-BAC/L în apele reziduale, concentrația rămasă în apele reziduale tratate a fost de 0,38 mg C12-BAC/mg PAC, iar capacitatea de adsorbție a PAC a fost de 0,38 mg C12-BAC/mg PAC. Pentru apele uzate care conțin 250 mg C12-BAC/L, s-a determinat prezența a 26 mg C12-BAC/L în apele uzate, ceea ce corespunde unei capacități de adsorbție a PAC de 0,90 mg C12-BAC/mg PAC.

După cum se poate observa în figura 5.8., randamentele de eliminare sunt de peste 90% pentru toate cele trei concentrații de apă uzată utilizate în experimente.

Influența pH-ului

Efectele pH-ului asupra eficienței de îndepărtare a C12-BAC folosind cărbune activ sub formă de pulbere, au fost determinate prin interacțiunea a 200 mg și 250 mg de material adsorbant cu o concentrație de 50 mg/L de C12-BAC la trei valori de pH, și anume pH=4, pH=6 și pH=10. Rezultatele dozării cantitative de C12-BAC au arătat că la pH=4 eficiența de eliminare a fost sub 50%, la pH=6 eficiența de eliminare a fost de peste 50%, iar la pH=10 eficiența de eliminare a fost de peste 90%, după cum se observă în figura 5.9.

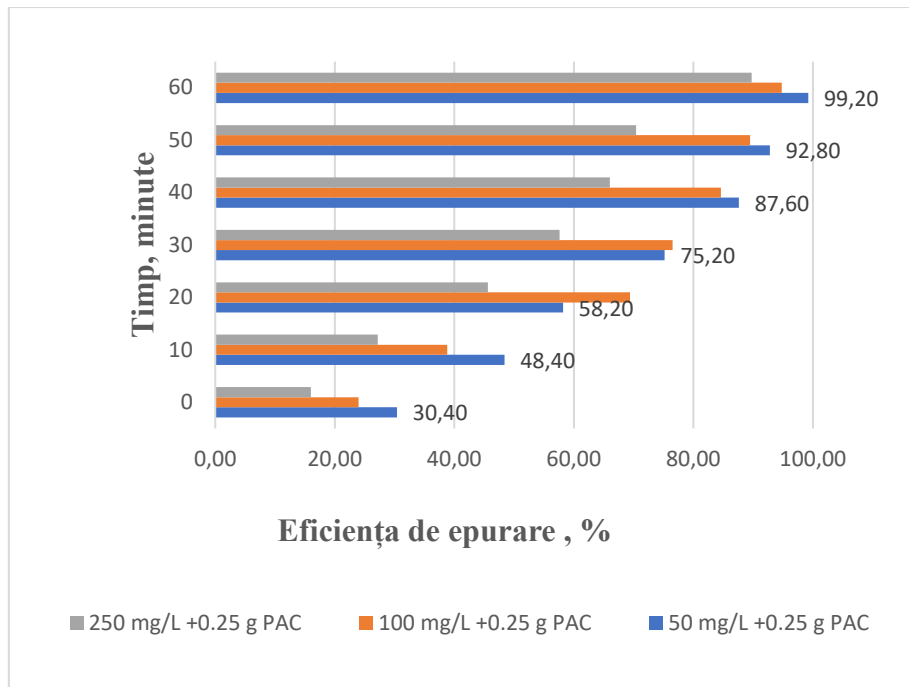


Figura 5.8. Eficiența de eliminare a C12-BAC la utilizarea a 250 mg de material adsorbant carbune activ.

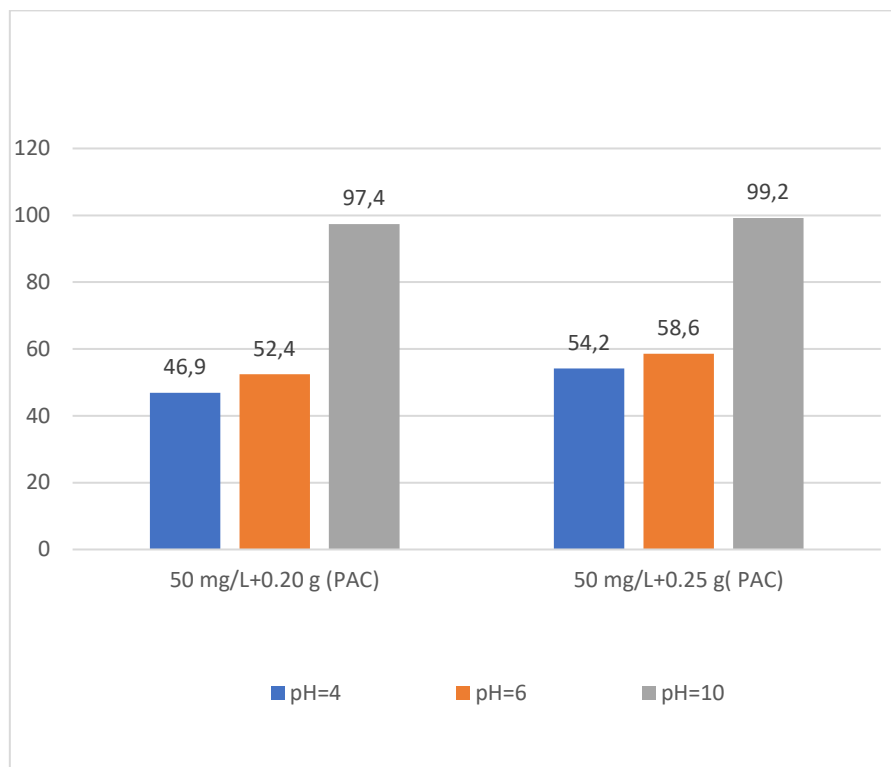


Figura 5.9. Influența pH-ului asupra eficienței de epurare a C12-BAC de către carbunele activ.

Studiile de adsorbție

Eficiența de eliminare a C12-BAC pe diferite cantități de material PAC a crescut odată cu creșterea cantității de material adsorbant (figura 5.10). Datele experimentale obținute în studiul de adsorbție au fost folosite pentru calculul izotermelor de adsorbție pentru fiecare material adsorbant utilizat.

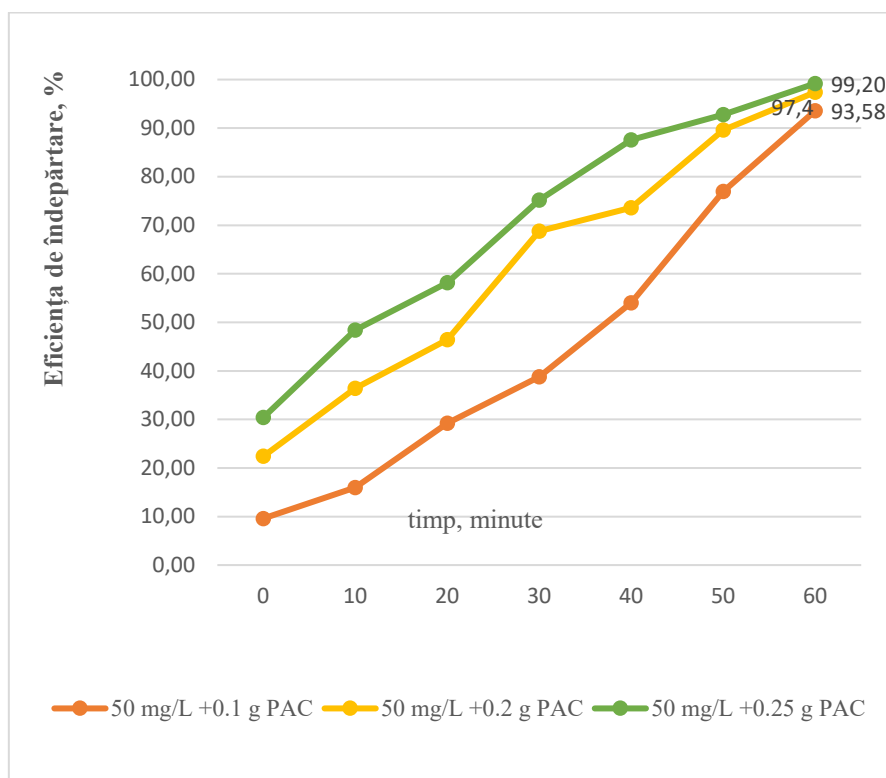


Figura 5.10. Eficiența de epurare a C12-BAC în funcție de timp pentru diferite cantități de material carbune activ.

Capacitatea de adsorbție a materialului carbune activ a crescut în funcție de perioada de contact (figura 5.11).

Izoterma Langmuir propune că adsorbția are loc pe situsuri active omogene ale unei suprafețe de adsorbție monostrat cu un număr finit de situsuri identice, fără interacțiuni între moleculele adsorbite.

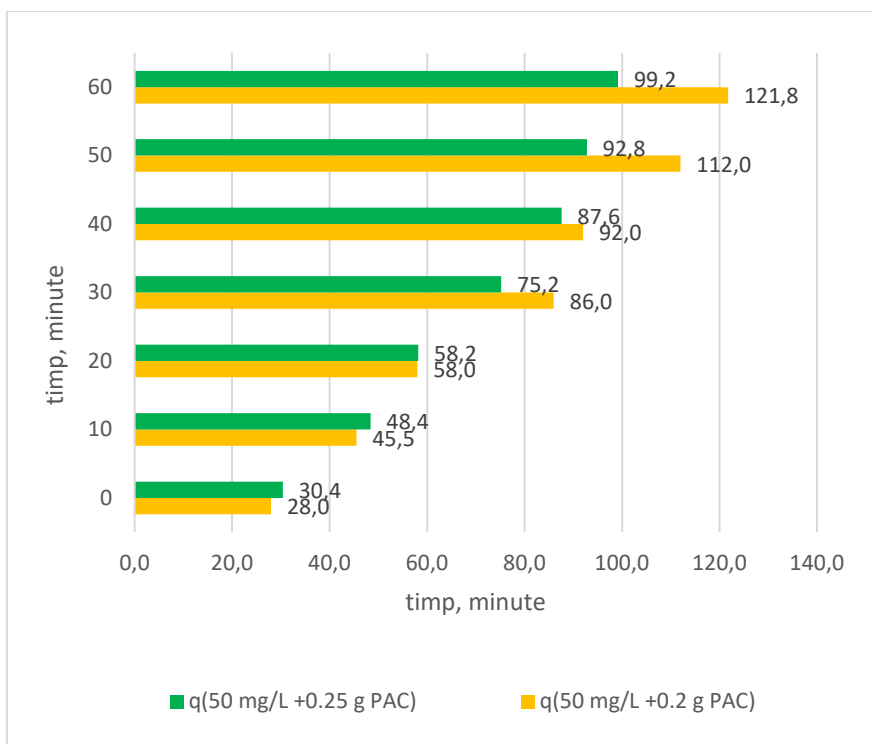


Figura 5.11. Capacitatea de adsorbție (mg/g) a ecomaterialului carbune activ în timp.

Modelul izoterm Freundlich poate fi utilizat pentru adsorbția multistrat pe situri eterogene. Adsorbția eterogenă are loc atunci când poluantul pătrunde în materialul adsorbant în așa fel încât adsorbția este în continuă creștere și nu se atinge echilibrul de adsorbție [39].

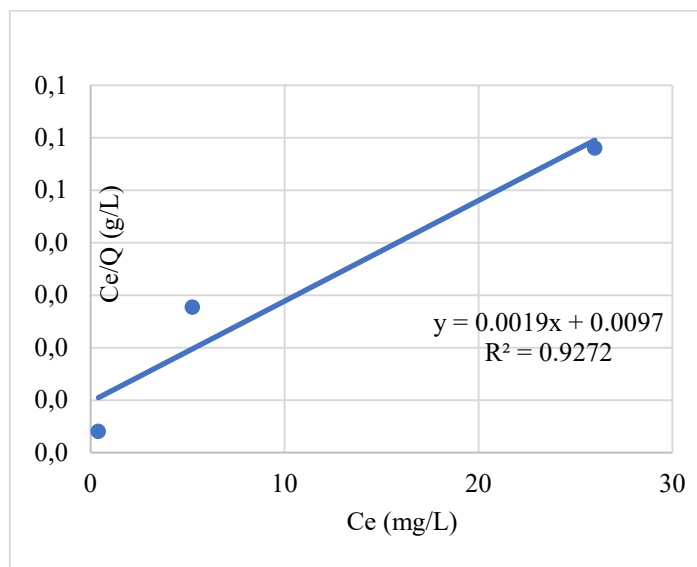


Figura 5.12. Izoterma Langmuir for PAC.

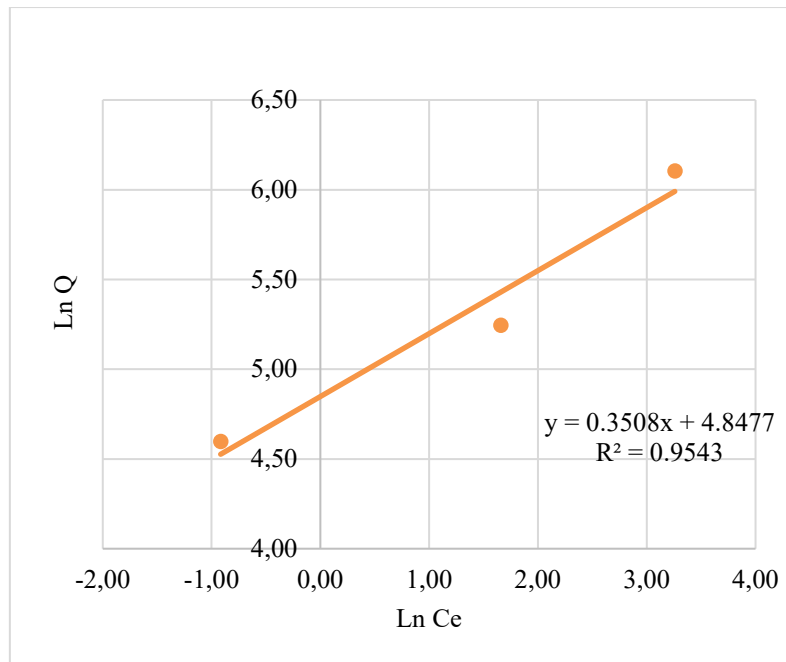


Figura 5.13. Izoterma Freundlich pentru ecomaterialul PAC.

Tabel 5.2. Parametrii de adsorbție Langmuir și Freundlich

Material adsorbant	Parametri Langmuir			Parametri Freundlich		
	Q_{\max} (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	K_F (L/g)	$1/n$	R^2
PAC	526	0.196	0.9272	2.85	127	0.9543

După cum se poate observa în tabelul 5.2., coeficienții de corelație (R^2) și valorile parametrilor izotermei utilizate arată că toate datele de adsorbție pentru materialul adsorbant PAC se potrivesc mai bine cu modelul Freundlich. Aceste rezultate susțin că adsorbția C12-BAC pe materialul PAC ecomaterial din apele uzate se face pe situsuri eterogene.

Adsorbția de C12-BAC crește odată cu creșterea pH-ului apei reziduale, iar adsorbția maximă de C12-BAC este obținută la un pH de 10.

Ecomaterialul adsorbant carbune activ (PAC) a avut cea mai mare capacitate de adsorbție, de 526 mg/g, iar eficiența de eliminare a fost de 99,2% pentru 250 mg de material adsorbant, pentru o concentrație de 50 mg C12-BAC/L și pH =10.

Coeficienții de corelație (R^2) și valorile parametrilor izotermei pentru ecomaterialul adsorbant PAC se potrivesc mai bine cu modelul Freundlich, care este aplicat pentru a explica adsorbția pentru suprafața eterogenă.

3.4. Ecotehnologie pe baza de adsorbție aplicată pentru îndepărtarea medicamentelor din apele uzate utilizând carbune activ

Scopul acestui capitol a fost de a evidenția utilizarea materialului de cărbune activ pentru îndepărtarea medicamentelor antiinflamatoare dintr-o apă uzată sintetică. Produsele medicamentoase studiate au fost: acetaminofen (ACF), diclofenac (DCF), ibuprofen (IBF), ketoprofen (KET) care fac parte din clasa medicamentelor antiinflamatoare nesteroidiene (AINS).

Eliminarea mai multor AINS din apele uzate colectate din spitale a fost mai redusă datorită substanțelor hidrofobe și interferenței uleiului găsite în probele utilizate, microextracție (3) și adsorbție, HPLC-UV [11-12]. Au fost examinate mecanismele de adsorbție a naproxenului (NAP), acetaminofenului (ACT) și acidului clofibrac (metabolit activ CFA) pe materialele poroase pe bază de silice.

Progresele în domeniul nanotehnologiei oferă oportunități de tratare a apelor uzate mult mai eficiente și mai rapide folosind nanomateriale la prețuri accesibile. Datorită caracteristicilor suprafeței și structurii lor unice, nanomaterialele sunt adsorbanti adecvați și eficienți pentru îndepărtarea reziduurilor de medicamente din apele uzate [1].

Cantitățile de medicamente care intră în stațiile de epurare pot diferi în funcție de proprietățile fizice și chimice ale medicamentului. Datorită proprietăților lor hidrofobe și stabilității lor, AINS, (medicamente antiinflamatoare nesteroidiene) pot rămâne în faza apoasă, de aceea pot fi găsite în apele de suprafață la concentrații de până la ng/l [143]. Au fost aplicate mai multe metode pentru tratarea sau eliminarea AINS din mediul acvatic.

Degradarea fotocatalitică [144]: Degradarea fotocatalitică a fost determinată de lumina solară a TiO_2 . Aceasta a fost obținută printr-un proces asistat de baie cu ultrasunete și au fost caracterizate proprietățile lor structurale, fotocatalitice și optice. Optimizarea metodei de degradare fotocatalitică a implicat experimente care au fost influențate de doză, pH și concentrația inițială a medicamentului. Rezultatele experimentelor fotocatalitice au arătat că a

existat o fotodegradare a soluției de ketorolac trometamină (AINS) cu o concentrație de 10 mg/L, de aproximativ 99%, cu o cantitate optimizată de TiO₂, 0,5 g/L și pH=4,4. în condiții însoțite.

Biodegradare [145, 146, 147]: Testele de laborator au fost efectuate cu patru AINS (naproxen, ibuprofen, diclofenac și ketoprofen) în diferite condiții aerobe, anaerobe, anoxice și sulfato-reducătoare pentru a evalua degradarea abiotică și biotică a unei ape de suprafață. Rezultatele experimentului au arătat că îndepărtarea compușilor scade în condițiile în care concentrația de oxigen dizolvat în apa de suprafață scade. În urma studiului, toți compușii au arătat că pot fi biodegradabili în condiții aerobe, iar timpul de înjumătățire al lor de disipare poate fi între 1,6 - 20,1 zile. Timpurile de înjumătățire de disipare pentru ketoprofen și naproxen cresc cu un coeficient de corelație de 2 în condițiile testate în absența oxigenului.

Biofiltrare [148], COD (cererea chimică de oxigen): Studiul arată posibila utilizare a midii zebra pentru îndepărtarea contaminanților farmaceutici care nu pot fi eliminați complet din apele uzate. Moluștele sunt rezistente la stresul antropic și natural, au capacitate de filtrare și ar putea fi folosite pentru a bioacumula substanțele lipofile ale contaminanților. Datele obținute au demonstrat capacitatea acestor moluște de a reduce concentrațiile unor produse farmaceutice, sugerând o posibilă evaluare a procesului de biofiltrare în managementul apelor uzate.

Acest proces de flotație-electrocoagulare a fost folosit pentru a elimina AINS (diclofenac, ketoprofen și ibuprofen) din apele uzate. Bromura de cetiltrimetilamoniu amoniu (CTAB), un surfactant cationic, a fost adăugată ca agent de spumare, iar îndepărtarea AINS a fost îmbunătățită semnificativ, peste 45% în sistemele de apă uzată cu AINS unice. Pentru îndepărtarea mai multor compuși farmaceutici AINS, concentrația de CTAB utilizată pentru o bună îndepărtare a fost egală cu suma concentrațiilor molare ale tuturor AINS.

Materialele utilizate în acest studiu au fost achiziționate de la Sigma-Aldrich. Puritatea paracetamolului a fost $\geq 95,0\%$, a ibuprofenului $\geq 97,0\%$, a ketoprofenului $\geq 99,0\%$ și a diclofenacului $\geq 99,0\%$. Solvenții utilizați pentru analiza carbonului organic total (TOC) au fost achiziționați de la Honeywell. Materialul de cărbune activ a fost achiziționat de la Trace Elemental Instruments, cu o dimensiune a particulelor cuprinsă între 10 și 50 μm . Materialul de carbon are următoarele caracteristici: suprafața specifică 604m²/g, volumul total al porilor 12,7cm³/g și raza medie a microporilor 870Å.

Experimentele de adsorbție au fost efectuate folosind ape reziduale sintetice cu trei concentrații diferite de medicamente antiinflamatoare (1mg/L; 5mg/L și 10 mg/L), la două

valori diferite ale pH-ului (4 și 6), folosind trei cantități diferite de material de cărbune activ pentru procesul de adsorbție (0,1g, 0,5g și 1g). Toate experimentele au fost efectuate în flacoane Erlenmeyer (100mL), utilizând un agitator orbital cu temperatură controlată (viteză de agitare de 100 min⁻¹) timp de 120 de minute. Experimentele au fost efectuate la temperatura camerei (25±20C).

Eficiența de eliminare a fost calculată cu ajutorul următoarei ecuații (7):

$$\eta = \frac{C_i - C_f}{C_i} * 100 \quad (7)$$

unde: C_i - concentrația inițială a medicamentelor antiinflamatorii (mg/L);

C_f - concentrația finală a medicamentelor antiinflamatorii (mg/L).

Studiile de desorbție au fost aplicate pentru a evidenția reziduurile de medicamente reținute pe materialul adsorbant și posibilitatea de a utiliza acest material în alte studii de eliminare. Procedura de desorbție a fost următoarea: probe de 1mg/L încărcate cu poluanți sintetici au fost agitate cu 50 ml de HCl cu diferite concentrații (0,1M; 0,3M și 0,5M) pe un agitator mecanic (90 de minute la 150 rpm). Supernatantul obținut a fost centrifugat și analizat cu ajutorul tehnicii TOC.

Desorbția reziduurilor de medicamente de pe materialele de cărbune activ a fost calculată cu ajutorul următoarei ecuații (8):

$$\text{Desorbție (\%)} = \frac{C_d}{(Q * m)} * 100 \quad (8)$$

unde:

C_d este concentrația de reziduuri de medicament desorbite din materialul adsorbant (mg/L);

Q este capacitatea de adsorbție (mg/g);

m(g) este masa de material adsorbant aplicată în experiment.

Carbon organic total (TOC)

Reziduurile de poluanți din apele reziduale sintetice au fost monitorizate cu ajutorul tehnicii TOC (carbon organic total). Un alt mijloc de măsurare a materiilor organice prezente în apele reziduale este TOC, care se aplică în special la concentrații mici de materii organice. Acest TOC se realizează prin injectarea unei cantități cunoscute de probă într-un cuptor de

înaltă temperatură sau într-un mediu de oxidare chimică. Carbonul organic este oxidat în dioxid de carbon în prezența unui catalizator. Dioxidul de carbon produs a fost măsurat cantitativ cu ajutorul unui analizor în infraroșu. Acidificarea și aerisirea probei înainte de analiză elimină erorile datorate prezenței carbonului anorganic. Testul poate fi efectuat rapid și devine din ce în ce mai popular.

Parametrii de performanță ai metodei TOC sunt următorii: limita de detecție (0,1mg/L), limita de cuantificare (0,3mg/L) și incertitudinea extinsă a metodei de analiză 12%. Denumirea echipamentului utilizat pentru experimente este Shimadzu Analyzer TOC TN LCPN.

Studii de adsorbție

Eficiența de eliminare a reziduurilor de medicamente (paracetamol, diclofenac, ketoprofen și ibuprofen) dintr-o apă reziduală sintetică a fost studiată la valorile pH-ului 4 și 6, la trei concentrații de poluanți (1mg/L, 5mg/l și 10mg/L) și la trei doze de adsorbant (0,1g; 0,5g și 1g). Principalele rezultate sunt prezentate în figurile 5.14..a – 5.14.d, precum și în figura 5.15.

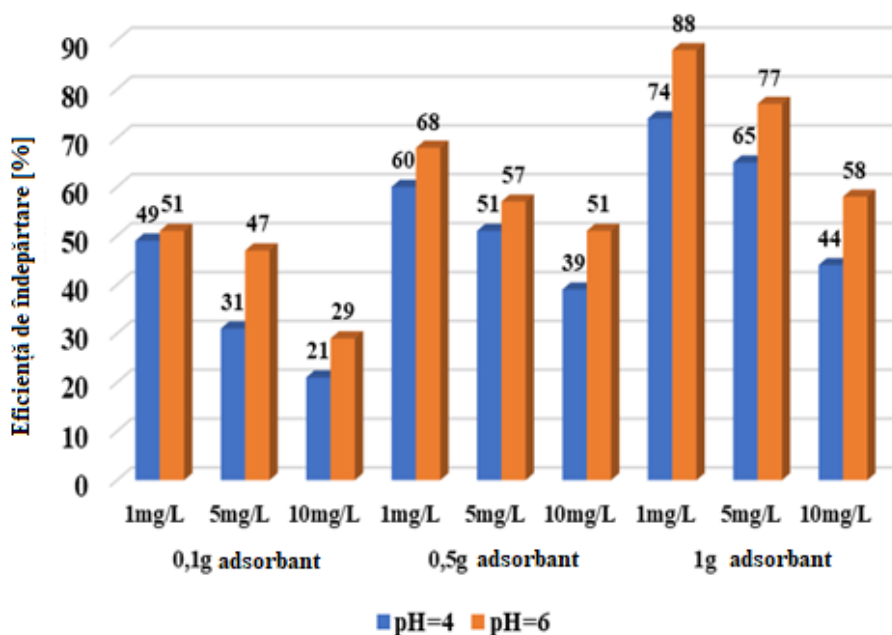


Figura 5.14.a. Efectul pH-ului asupra eliminării reziduurilor de paracetamol la diferite concentrații și doze de adsorbant.

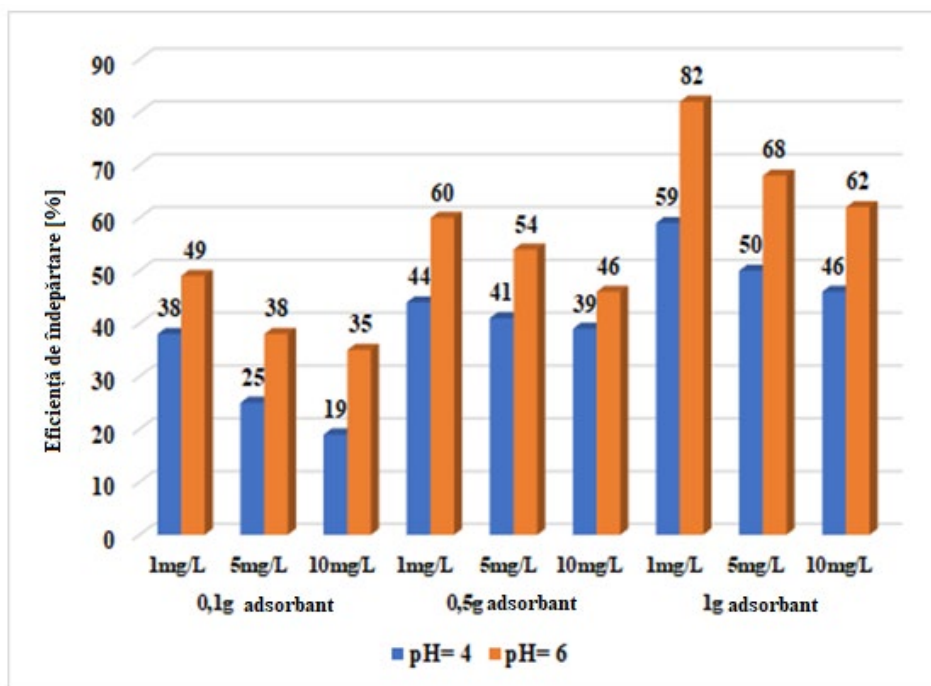


Figura 5.14.b. Efectul pH-ului asupra eliminării reziduurilor de diclofenac la diferite concentrații și doze de adsorbant.

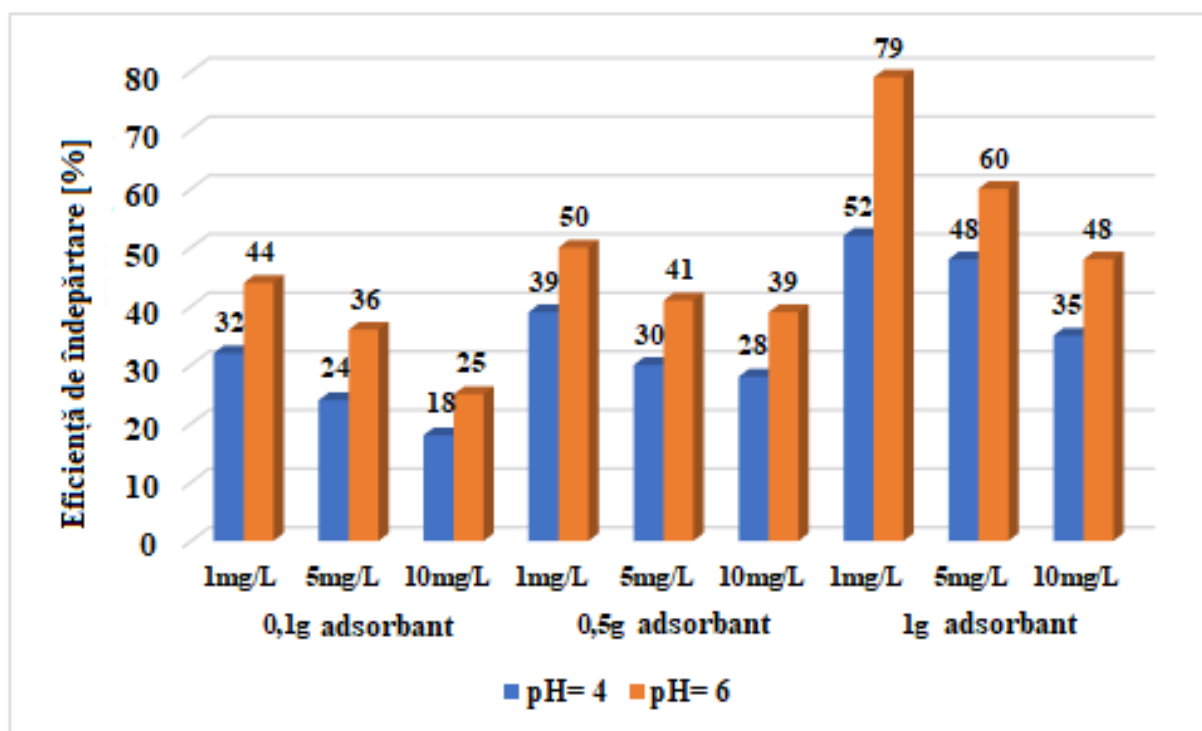


Figura 5.14.c. Efectul pH-ului asupra eliminării ketoprofenului din apa uzata la diferite concentrații și doze de adsorbant.

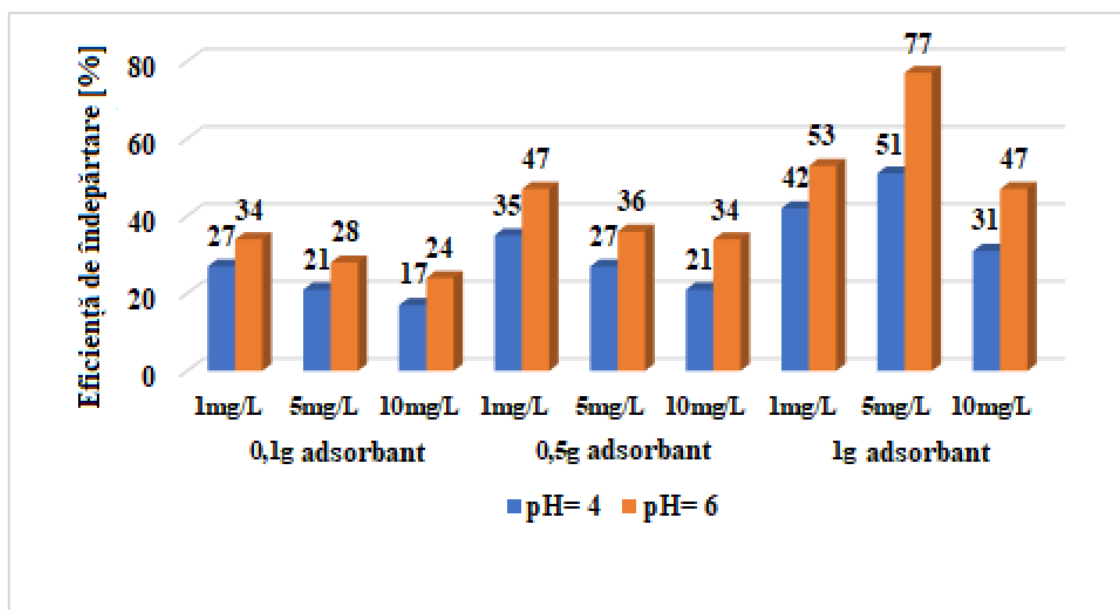


Figura 5.14.d. Efectul pH-ului asupra eliminării ibuprofeului din apa uzata la diferite concentrații și doze de adsorbant.

Dozarea adsorbantului este foarte importantă în studiile de adsorbție. Cărbunele activ (material adsorbant) are o suprafață specifică mai mare ($604\text{m}^2/\text{g}$) care a permis toate procesele de adsorbție pe site-urile sale. Cu 1 g de material adsorbant, la pH=6, s-au obținut cele mai mari rezultate pentru eficiența de îndepărtare în comparație cu 0,1 g de material adsorbant, tot la pH=6, care a prezentat cea mai mică eficiență de îndepărtare, așa cum se arată în figurile 5.14.a – 5.14.d.

Rezultatele obținute pentru cele patru reziduuri de medicamente sunt următoarele, cu o doză de adsorbant de 1g, o concentrație inițială de 1mg/L și pH=6 (figura 5.14.a – 5.14.d): acetaminofen (88%) > diclofenac (82%) > ketoprofen (79%) > ibuprofen(77%)

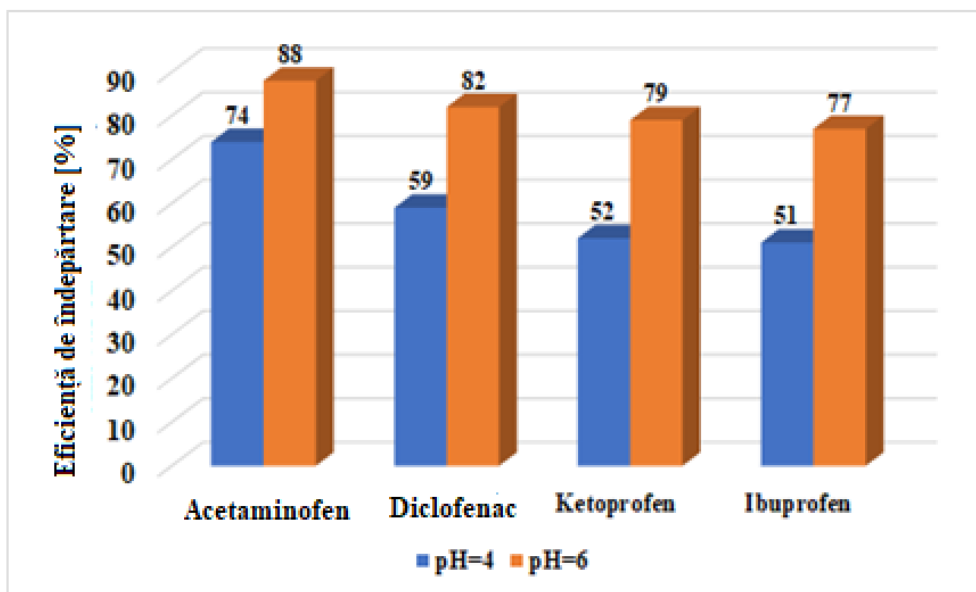


Figura 5.15. Efectul pH-ului asupra eliminării reziduurilor de medicamente la diferite concentrații de poluanți și doze de adsorbant.

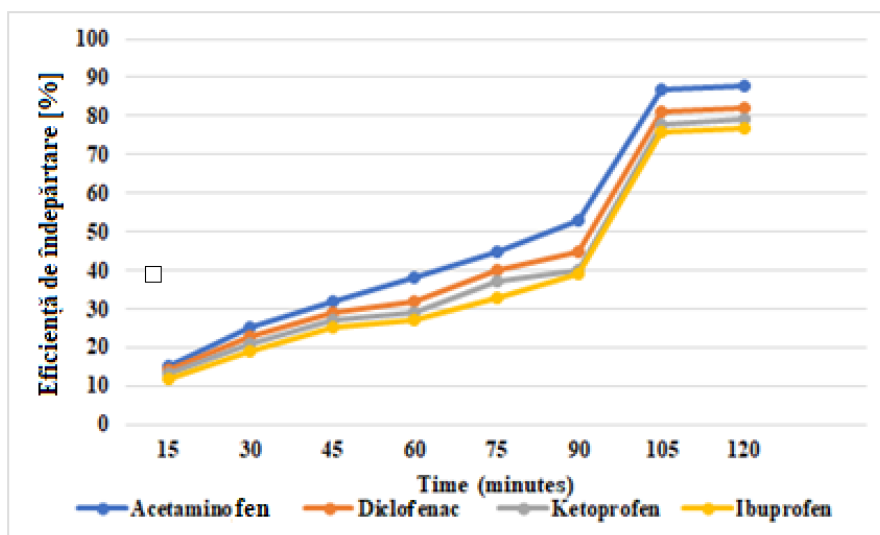


Figura 5.16. Eficiența de îndepărtare în funcție de timpul de contact.

Figura 5.15. a arătat importanța valorii pH-ului apelor uzate în procesul de tratare. În toate cazurile, eficiența tratamentului a fost maximă. Cu toate acestea, valoarea pH-ului 6 este mult mai avantajoasă pentru eliminarea reziduurilor de medicamente din apele reziduale, observându-se timpul de tratare mai scurt (120 de minute).

Aceste studii doresc să evidențieze importanța determinării COT (carbon organic total) pentru o concentrație mică de materie organică din apele reziduale. A fost studiat efectul perioadei de contact asupra apelor reziduale sintetice cu pH 6, iar rezultatele sunt prezentate în figura 5.16. Eficiența de eliminare a patru reziduuri de medicamente a prezentat valori ridicate

la valoarea 6 a pH-ului și valori scăzute la pH=4. După un timp de contact de 120 de minute, materialul adsorbant devine saturat și nu mai absoarbe reziduurile de medicamente. Se atinge punctul de echivalență și procesul de adsorbție se încheie.

Izotermele de adsorbție Langmuir și Freundlich

Pentru a descrie cel mai bine procesul de adsorbție sunt utilizate modelele matematice Langmuir și Freundlich care sunt descrise în altă parte [149].

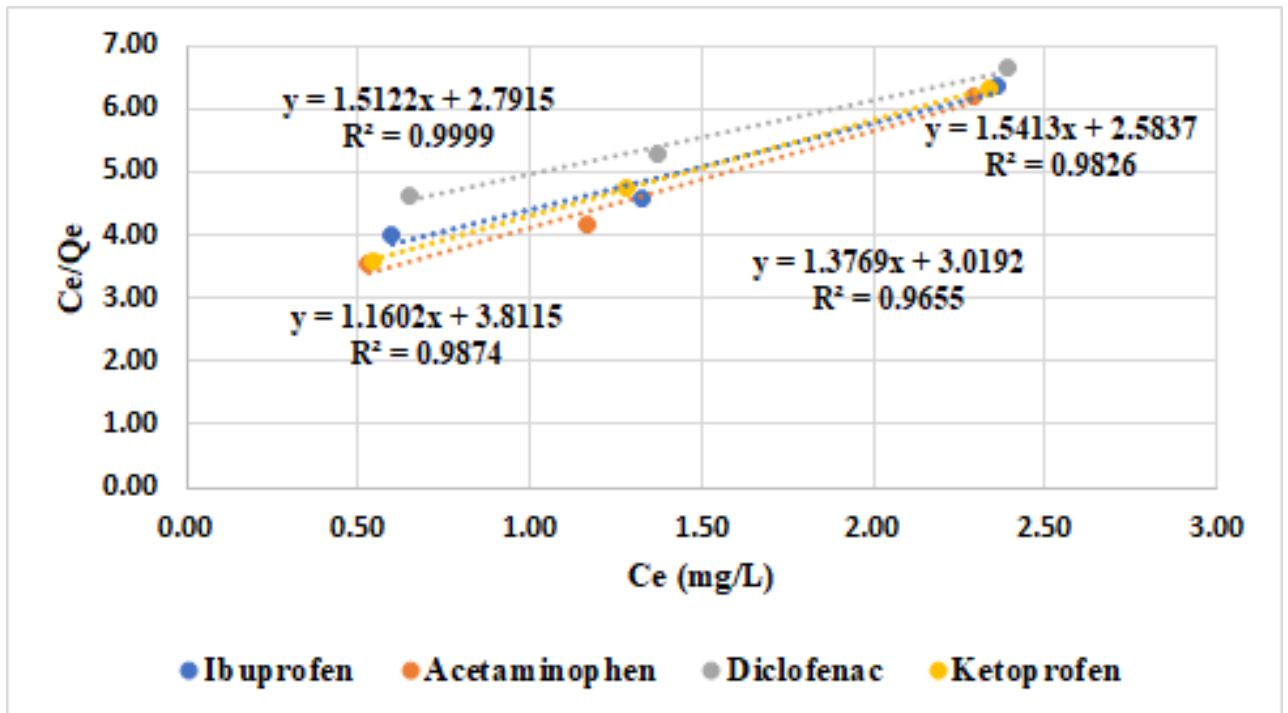


Figura 5.17. Izoterma Langmuir pentru reziduurile de medicamente adsorbite pe materialul de carbon activat.

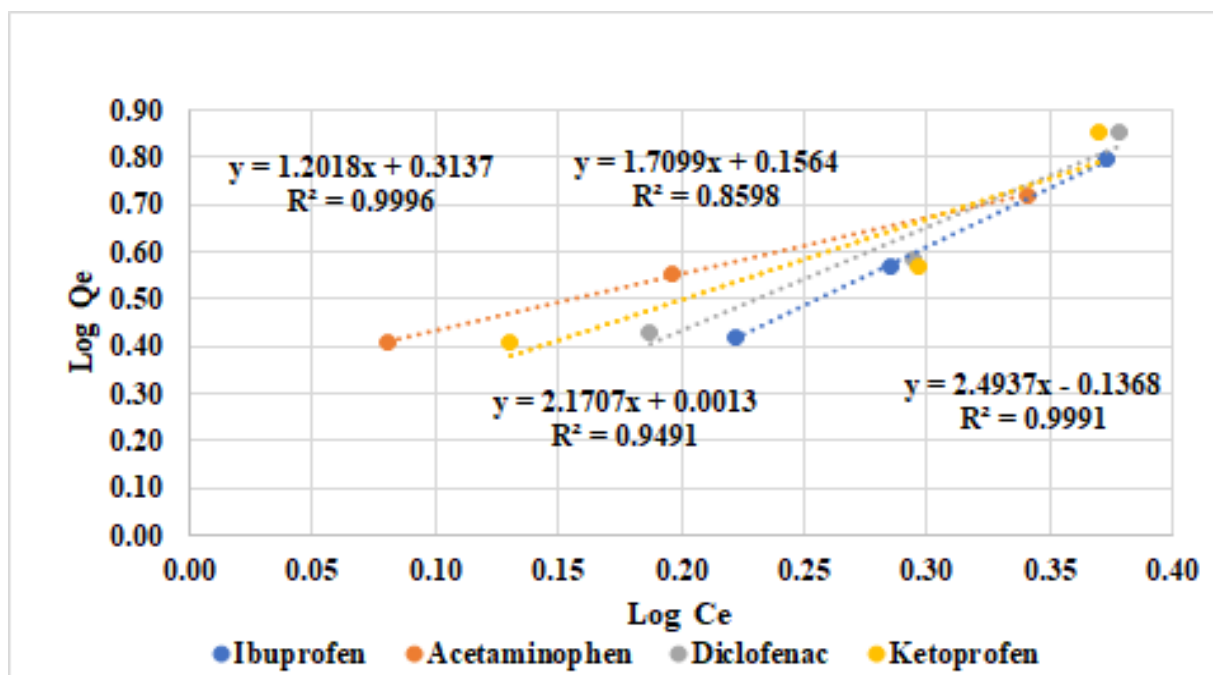


Figura 5.18. Izoterma Freundlich pentru reziduurile de medicamente adsorbite pe materialul de cărbune activat.

Tabel 5.3. Parametrii de adsorbție Langmuir și Freundlich.

Reziduuri de medicamente	Parametrii Langmuir				Parametrii Freundlich		
	Q _{max} (mg/g)	K _L (L/mg)	R _L	R ²	K _F (L/g)	1/n	R ²
Acetaminofen	0.64	1.62	0.28	0.9826	1.20	0.31	0.9996
Ibuprofen	0.70	2.70	0.10	0.9655	2.49	0.14	0.9991
Diclofenac	0.85	3.23	0.41	0.9874	1.55	0.21	0.9491
Ketoprofen	0.66	1.85	0.18	0.9999	1.71	0.16	0.8598

Condițiile experimentale pentru izotermele Langmuir și Freundlich sunt: concentrația inițială a poluantului 1mg/L, pH=6 și doza de adsorbant de 1g. Datele experimentale prezentate în figurile 5.17. și 5.18. și în tabelul 5.3. au arătat că modelul izotermei Langmuir se potrivește foarte bine datelor experimentale pentru diclofenac (R²=0,9874) și ketoprofen (R²=0,9999), iar modelele Freundlich se potrivesc foarte bine datelor pentru reziduurile de medicamente paracetamol (R²=0,9996) și ibuprofen (R²=0,9991), pe baza factorului de corelație (R²).

Studii de desorbție

Rezultatele studiilor de desorbție sunt prezentate în figura 5.19:

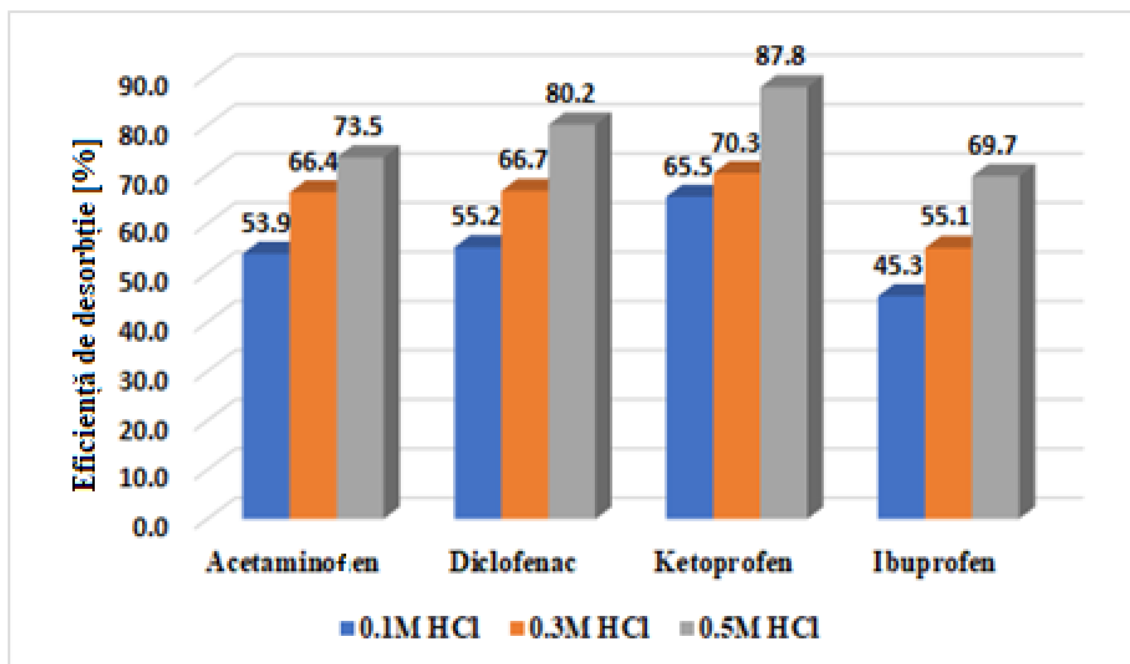


Figura 5.19. Studiile de desorbție.

După cum se poate observa în figura 5.19, reziduurile de ketoprofen (87,8%) sunt foarte bine desorbite în prezența soluției de HCl 0,5M, urmate de reziduurile de diclofenac (80,2%), paracetamol (73,5%) și ibuprofen (69,7%). Toate experimentele au fost efectuate folosind 1g de material adsorbant și soluții de poluant sintetic de 1mg/L. Durata de desorbție a fost de 90 de minute pentru toți poluanții testați în acest studiu. Toate experimentele au evidențiat faptul că materialul adsorbant utilizat în acest studiu poate fi reutilizat în alte studii de adsorbție. Materialul nostru de cărbune activ este ieftin și prietenos cu mediul înconjurător.

Acest studiu dorește să evidențieze utilizarea tehnicii TOC pentru apele reziduale la concentrații foarte mici de poluanți organici, precum și utilizarea cărbunelui activ ca material adsorbant pentru reziduurile de medicamente.

Antiinflamatoarele, cum ar fi paracetamolul (acetaminofenul), diclofenacul, ketoprofenul și ibuprofenul, ajung în canalizarea orașului și se descompun în anumite condiții de mediu. Reziduurile de medicamente sau subprodusele lor formate în apele reziduale trebuie monitorizate în conformitate cu legislația în vigoare.

În urma experimentelor prezentate în acest capitol, s-a constatat că eficiența de eliminare a reziduurilor de medicamente din apele reziduale sintetice a fost maximă. În cazul apelor reziduale sintetice cu pH 6, folosind o cantitate de 1g de material adsorbant, timpul de

tratare necesară a fost de 120 minute pentru concentrații inițiale de reziduuri de medicamente de 1 mg/L. Pentru a descrie procesele de adsorbție au fost utilizate două modele matematice. Pe baza factorului de corelație (R^2), se poate concluziona că modelul Langmuir se potrivește bine datelor pentru diclofenac și ketoprofen, iar modelul Freundlich se potrivește bine datelor pentru paracetamol și ibuprofen.

Deoarece poluanții organici din apele reziduale sintetice sunt relativ fixi, precizia detectării probei este asigurată, cu tehnica TOC.

Rezultatele obținute și în acest studiu indică fezabilitatea utilizării cărbunelui activ ca material adsorbant pentru îndepărtarea reziduurilor de medicamente din apele reziduale.

3.5. Ecotehnologie pe baza de fotocataliza pentru îndepărtarea medicamentelor din apa uzată

Fotocataliza, care se bazează pe semiconductori precum TiO_2 sau ZnO activat de lumină, este o tehnică puternică pentru inițierea reacțiilor chimice [14]. Cu toate acestea, utilizarea pe scară largă a TiO_2 a ridicat probleme legate de costuri, ceea ce a condus la un interes crescând pentru fotocatalizatori alternativi. ZnO a apărut ca o alternativă promițătoare datorită atributelor sale similare, versatilității și mecanismului de fotodegradare, care, în unele cazuri, oferă performanțe fotocatalitice superioare [15].

Experimente de fotodegradare: Experimentul fotocatalitic a fost realizat în prezența a două doze diferite de ZnO utilizat ca fotocatalizator și a acetaminofenului (AMP) sub iradiere UV. Soluțiile de poluant sunt obținute prin diluarea soluțiilor stoc de AMP.

Analiza poluanților: Reziduurile de poluanți din apele reziduale sintetice au fost evaluate în mod eficient folosind tehnica de analiză a carbonului organic total (TOC).

Metoda TOC are parametri de performanță specifici: o limită de detecție de 0,1 mg/l, o limită de cuantificare de 0,3 mg/l și o incertitudine extinsă a metodei de analiză de 12%. Echipamentul experimental utilizat în aceste investigații poartă numele de Shimadzu Analyzer TOC TN LCPN.

Eficiența de eliminare (RE) poate fi determinată cu ajutorul următoarei ecuații:

$$RE\% = \left(\frac{C_i - C_t}{C_i} \right) \times 100 \quad (9)$$

unde C_t și C_i sunt concentrația AMP la momentul t și la momentul inițial.

Teste de fotodegradare

Într-un experiment tipic, diferite doze de nanoparticule de ZnO au fost plasate în contact cu două recipiente de 150 ml de soluții cu concentrație de 10 mg/L AMP. În cadrul

experimentului, soluția de surfactant a fost omogenizată folosind un agitator magnetic, iar lampa UV a fost plasată în lateral. Experimentele au fost realizate la temperatura camerei. Pentru a determina concentrația de AMP eliminat, s-au prelevat probe la intervale de 15 minute la începutul experimentului și la intervale mai mari de timp la final. Probele prelevate au fost păstrate la o temperatură de 4°C până la analiză.

Eficiența de fotodegradare a fost determinată cu ajutorul analizelor TOC, o metodă neprețuită pentru măsurarea constituenților organici din apele reziduale, în special atunci când este vorba de concentrații scăzute, implică introducerea unei cantități cunoscute de probă într-un cuptor cu temperatură ridicată sau într-un mediu de oxidare chimică. În acest cadru controlat, carbonul organic suferă o oxidare pentru a deveni dioxid de carbon, catalizată de un catalizator.

Dioxidul de carbon rezultat este meticulos cuantificat cu ajutorul unui analizor cu infraroșu. Prin pregătirea probei prin acidificare și aerisire înainte de analiză, orice erori potențiale care rezultă din prezența carbonului anorganic sunt atenuate în mod eficient. Această metodă se mândrește cu o execuție rapidă și câștigă în mod constant popularitate.

Figurile 5.20. și 5.21 prezintă eficiența fotodegradării pentru AMP atunci când se utilizează 0,1 g de ZnO_g și, respectiv, 0,2 g.

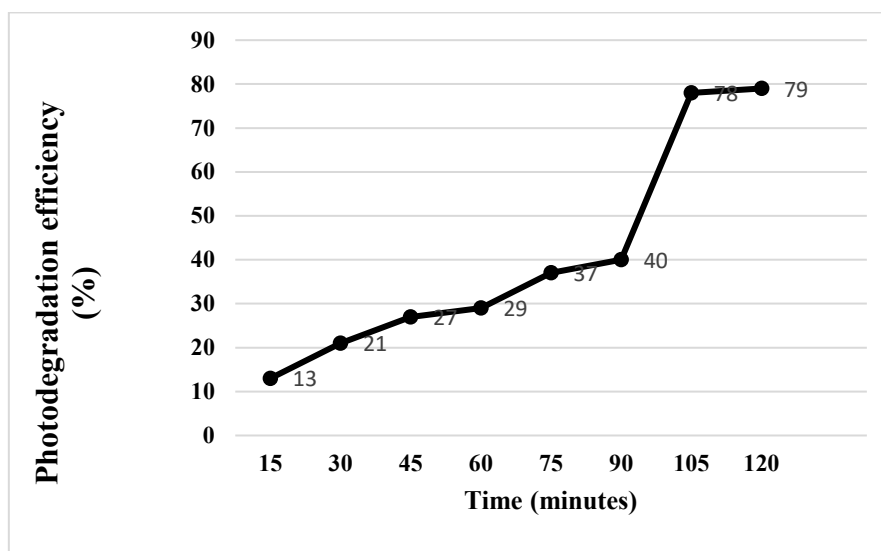


Figura 5.20. Eficiența de eliminare în funcție de timp pentru paracetamol conținut de apele reziduale pentru 0,1 g de ZnO

S-a observat că fotodegradarea în primele 90 de minute a crescut într-un ritm mai lent pentru ambele doze de ZnO, atingând doar 40% în acest timp pentru fotocatalizatorul de 0,1 g și, respectiv, 53% pentru 0,2 g.

După acest timp, eficiența a crescut rapid și s-a stabilizat la 79% și 88% după 120 de minute de timp de contact.

Atunci când se utilizează o doză mai mare de ZnO_g, eficiența fotodegradării pentru AMP este mai mare datorită creșterii numărului de situsuri active pe suprafața fotocatalizatorului ca urmare a creșterii dozei de ZnO.

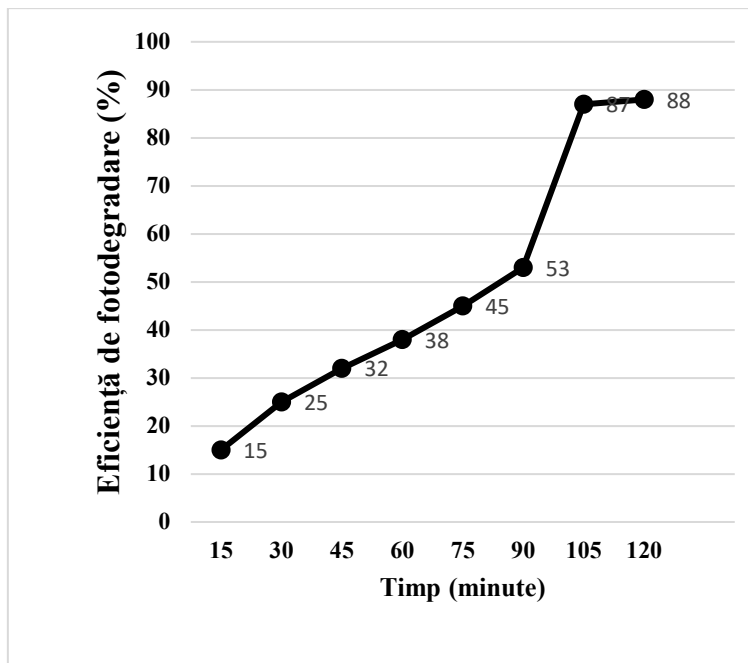


Figura 5.21. Eficiența fotodegradării în funcție de timp pentru acetaminofenului conținut de apele uzate pentru 0,2 g de ZnO

Prin creșterea dozei, numărul de radicali liberi ($\bullet\text{OH}$ și $\text{O}_2^{\bullet-}$) din soluție este, de asemenea, crescut, ceea ce duce la o fotodegradare sporită a probei de apă uzată [22].

Fotocatalizator ZnO preparat prin metoda de precipitare prin sinteză verde, folosind extract de grapefruit a fost testat în scopul îndepărtării acetaminofenului din apa uzată. Analizele structurale și morfologice au sugerat că materialul se prezintă sub forma unei pulberi fine, cu agregate de dimensiuni cuprinse între 50-150 nm. Analiza XRD a confirmat prezența vârfurilor caracteristice ale ZnO, sugerând că prepararea ZnO_g a fost un succes.

Fotocatalizatorul ZnO a avut cea mai mare eficiență de degradare de 88% după 120 de minute de contact cu 200 mg de material, pentru o soluție cu o concentrație de 10 mg/L acetaminofen.

3.6. Ecotehnologie pe baza de alge utilizate în vederea îndepărtării ionilor de plumb din apele uzate

S-au investigat și aplicat diverse tehnici pentru eliminarea ionilor de metale din apele uzate, cum ar fi coagularea/flocularea, schimbul de ioni, fotocataliza, flotația, electroremedierea, extracția cu solvenți, nămolul biologic, și altele [306, 307]. Fiecare dintre aceste metode are atât aspecte favorabile, cât și dezavantaje [308]. Cu toate acestea, absorbția este preferată în mare măsură de cercetători datorită eficienței ridicate în eliminarea poluanților, ușurinței în utilizare și consumului relativ redus de energie [309]. Folosirea surselor de biomasă ca materiale absorbante în procesele de epurare a apei contribuie la promovarea conceptelor de economie circulară și la susținerea durabilității mediului înconjurător [310 - 312]. Studiile efectuate cu privire la algele utilizate în epurări ale apelor au arătat că acestea prezintă o eficiență semnificativă în îndepărtarea ionilor de metale grele [313]. Principalele beneficii ale folosirii biomasei în eliminarea ionilor metalici din apele uzate includ capacitatea ridicată de absorbție a metalelor, aspectele economice favorabile, precum și disponibilitatea largă în mediul natural [314, 315].

În ultimii ani, a fost acordată o atenție specială utilizării biotehnologiei pentru a elimina ionii de metale grele din apele uzate. Biosorbția reprezintă o alternativă care se bazează pe utilizarea anumitor materiale naturale de origine biologică, inclusiv ciuperci, bacterii, alge, drojdii etc.

Materialele biosorbante au arătat abilități remarcabile de eliminarea a ionilor metalici, fiind eficienți chiar și atunci când concentrațiile acestor ioni în apele uzate sunt extrem de scăzute. Eficiența lor este deosebit de ridicată, ceea ce îi face potriviți pentru epurarea apei în cantități mari ce conțin concentrații reduse de ionii metalici [318].

Există numeroase cercetări care se concentrează pe utilizarea materialelor biosorbante pentru îndepărtarea substanțelor organice și a ionilor metalici din apele reziduale. Acești biosorbanți pot fi încadrați în diverse categorii, precum ciuperci (de exemplu, *Rhizopus arrhizus*), bacterii (de exemplu, *Bacillus subtilis*), alge (cum ar fi *Sargassum fusiforme* și *Enteromorpha prolifera*), drojdii (de exemplu, *Saccharomyces cerevisiae*), deșeuri agricole (precum tulpinile de porumb), deșeuri industriale (ca biomasa reziduală *Saccharomyces cerevisiae* din industria alimentară și din procesele de fermentație), și alte materiale polizaharidice [319].

Algele pot fi împărțite în două categorii, și anume microalge și macroalge unicelulare. Macroalgele aparțin regnurilor *Plantae* și *Chromista* și sunt organisme acvatice multicelulare fotosintetice [320]. În funcție de pigmentii lor, macroalgele sunt clasificate în trei categorii: alge verzi (*Chlorophyta*), alge brune (*Phaeophyceae*) și alge roșii (*Rhodophyta*) [321, 322].

Algele marine cuprind aproximativ 250 de genuri și 1 500 de specii. A doua specie ca mărime din categoria algelor marine sunt algele brune [323, 324]. *Sargassum fusiforme* aparține ordinului *Fucales*, familia *Sargassaceae*. Este o algă brună comestibilă care poate fi găsită în zona temperată a Pacificului de Nord-Vest. *Sargassum fusiforme* este distribuită de-a lungul coastelor din Coreea, Japonia și China [325, 326]. Această algă conține diverși nutrienți complecși și, prin urmare, a fost utilizată ca medicament terapeutic și aliment esențial de mii de ani [327].

Algele pot fi împărțite în două categorii distincte: microalge și macroalge unicelulare. Macroalgele, fiind organisme acvatice multicelulare fotosintetice, se regăsesc în regnurile *Plantae* și *Chromista* [320]. În funcție de pigmentația lor, macroalgele sunt grupate în trei categorii principale: alge verzi (*Chlorophyta*), alge brune (*Phaeophyceae*) și alge roșii (*Rhodophyta*) [321, 322].

În lumea algelor marine, există aproximativ 250 de genuri și 1,500 de specii, iar algele brune reprezintă a doua cea mai numeroasă categorie [323, 324]. *Sargassum fusiforme*, care face parte din familia *Sargassaceae* și aparține ordinului *Fucales*, este o algă brună comestibilă. Această specie poate fi întâlnită în zonele temperate ale Pacificului de Nord-Vest și are o distribuție pe coasta Coreei, Japoniei și Chinei [325, 326]. *Sargassum fusiforme* este cunoscută pentru conținutul său bogat în nutrienți complecși și a fost folosită ca remediu terapeutic și sursă esențială de hrană timp de mii de ani [327].

Enteromorpha, o algă verde încadrată în clasa *Chlorophyceae* și ordinul *Ulvales*, face parte dintr-un gen ce conține mai multe specii de alge verzi, precum *E. prolifera*, *E. linza*, *E. intestinalis*, *E. compressa* și *E. flexuosa*. În Marea Galbenă din China, s-a demonstrat că *E. prolifera* este specia dominantă. Această algă a fost utilizată atât ca sursă de hrană funcțională, cât și ca medicament tradițional [330 - 334].

Pentru a elimina ionii de plumb din apele uzate, s-a utilizat 1 g de alge. Concentrația inițială a ionilor de plumb a fost de 1,86 mg/L. Procesul de epurare a fost realizat sub agitare continuă, la temperatura camerei. Probele au fost cu ajutorul fotometrului PhotoLab S12.

S-au calculat eficiențele de epurare cu ajutorul formulei:

$$\eta = \frac{C_i - C_f}{C_i} * 100 \quad (10)$$

unde:

η – eficiența de epurare, %;

C_i - concentrația inițială de ioni plumb, mg/L;

C_f - concentrația finală de ioni de plumb, mg/L.

În tabele 5.5. și 5.6. sunt prezentate condițiile de lucru și rezultatele cercetării experimentale privind ecotehnologiei de îndepărtare a ionilor de plumb din apele reziduale folosind algele *Sargassum fusiforme* și *Enteromorpha prolifera* sub formă nativă, grosieră și mojarată. Probele au fost prelevate la 8, 16, 24, 32 și 40 de ore de contact. Rezultatele au fost publicate în literatura de specialitate.

Utilizând rezultatele încadrate în Tabele 5.5. și 5.6. s-au realizat reprezentările grafice ce urmează. Rezultatele obținute au fost prezentate grafic în figurile 5.30. și 5.32. reprezentând variația concentrațiilor de ioni de plumb în timp și în figurile 5.31. și 5.33. reprezentând variația randamentelor de epurare în timp.

Figura 5.30. prezintă scăderea treptată a concentrațiilor de ioni de plumb din apele reziduale de la concentrația inițială de 1,84 mg/L la concentrațiile finale de 0,02; 0,01 și 0,06, în 600 de minute de timp de contact, atunci când s-a utilizat alga *Sargassum fusiforme* în formă nativă, grosieră și, respectiv, mojarată.

Tabel 5.5. Concentrațiile ionilor de plumb și randamentele de epurare testand algele *Sargassum fusiforme*.

Tip algă	Timp [min]	C _i [mg/L]	C _f [mg/L]	Randament [%]
<i>Sargassum fusiforme</i> – forma nativă	0	1,86	1,86	0,00
	120		1,52	18,28
	240		0,87	53,23
	360		0,20	89,25
	480		0,04	97,85
	600		0,02	98,92
<i>Sargassum fusiforme</i> – forma grosieră	0	1,86	1,86	0,00
	120		1,38	25,81
	240		0,83	55,38
	360		0,04	97,85
	480		0,03	98,39
	600		0,01	99,46
<i>Sargassum fusiforme</i> - forma mojarată	0	1,86	1,86	0,00
	120		1,69	9,14
	240		1,20	35,48
	360		0,45	75,81
	480		0,25	86,56
	600		0,06	96,77

Tabel 5.6. Concentrațiile ionilor de plumb și randamentele de epurare testând alge *Enteromorpha prolifera*.

Tip algă	Timp [min]	C _i [mg/L]	C _f [mg/L]	Randament [%]
<i>Enteromorpha prolifera</i> – forma nativă	0	1,86	1,86	0,00
	120		1,54	17,20
	240		1,06	43,01
	360		0,60	67,74
	480		0,25	86,56
	600		0,00	100,00
<i>Enteromorpha prolifera</i> – forma grosieră	0	1,86	1,86	0,00
	120		1,61	13,44
	240		1,44	22,58
	360		1,21	34,95
	480		0,92	50,54
	600		0,00	100,00
<i>Enteromorpha prolifera</i> -forma mojarată	0	1,86	1,86	0,00
	120		1,68	9,68
	240		1,01	45,70
	360		0,78	58,06
	480		0,34	81,72
	600		0,04	97,85

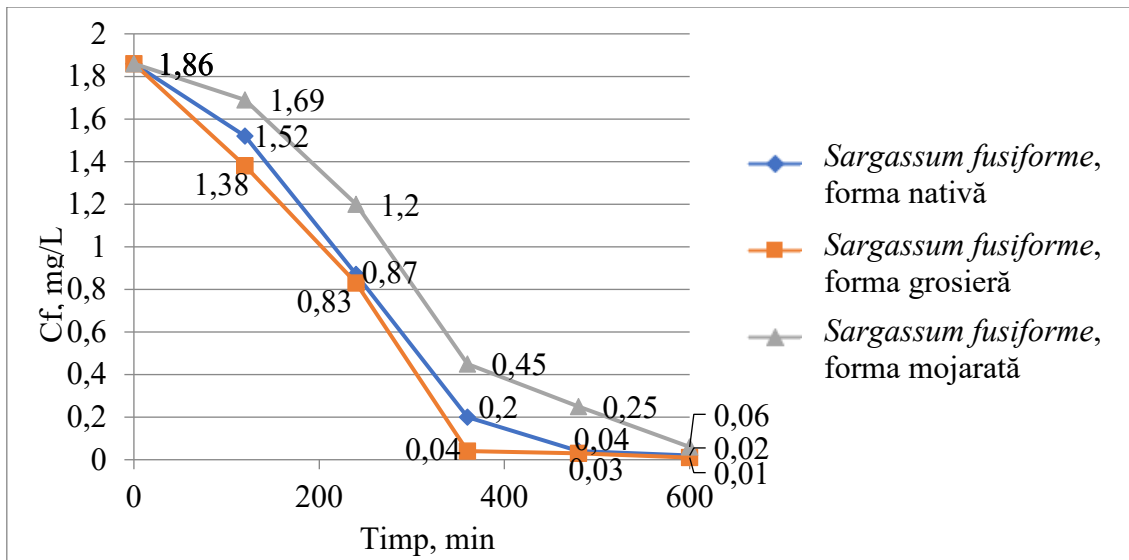


Figura 5.30. Variația ionilor de Pb (II) din apa uzată în timp, în sistemul de epurare ce conține *Sargassum fusiforme*, pentru $C_i = 1,86$ mg/L.

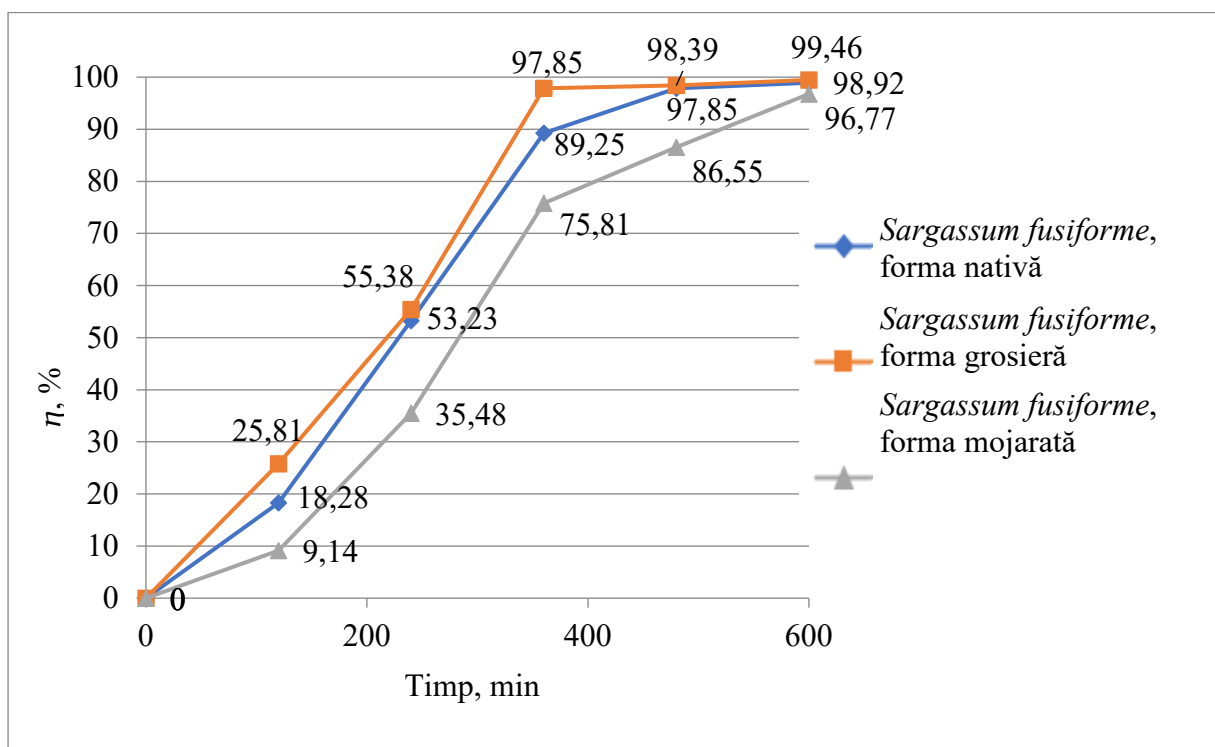


Figura 5.31. Variația randamentului de epurare în timp pentru apa uzată ce conține ioni de Pb (II) , $C_i = 1,86$ mg/L.

Creșterea randamentului de epurare prin procesul de fitoremediere pentru eliminarea ionilor de plumb din apele uzate este prezentată în figura 5.31. La sfârșitul procesului, randamentul de epurare cel mai aproape de randamentul maxim (și anume 99,46 %) a fost

obținută folosind algele *Sargassum fusiforme* în formă grosieră. Cu toate acestea, în toate cele trei cazuri, randamentul de epurare a fost similar, respectiv 99,46; 98,92 și 96,77 % folosind algele *Sargassum fusiforme* în formă grosieră, nativă și, respectiv, mojarată.

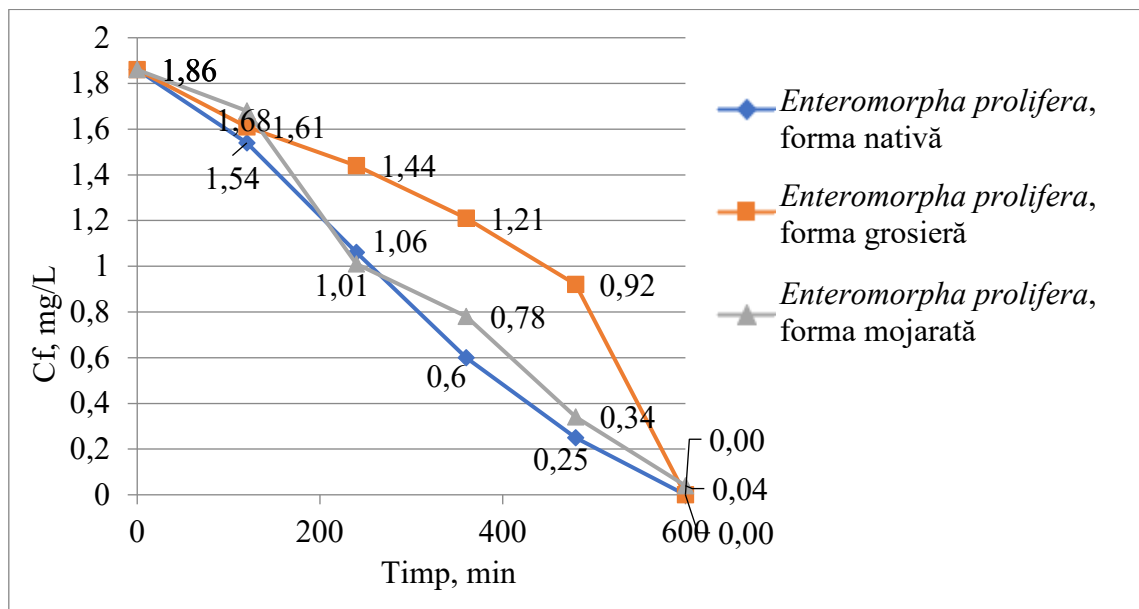


Figura 5.32. Variația ionilor de Pb (II) din apa uzată în timp, în sistemul de epurare ce conține *Enteromorpha prolifera*, pentru $C_i = 1,86$ mg/L.

Concentrațiile de ioni de plumb au scăzut treptat până când ionii de plumb au fost complet eliminați din apele reziduale atunci când *Enteromorpha prolifera* a fost utilizată în forma sa nativă și grosieră. Concentrația finală a ionilor de plumb în apele uzate în cazul utilizării algei *Enteromorpha prolifera* sub formă mojarată a fost de 0,04 mg/L (Fig. 5.32).

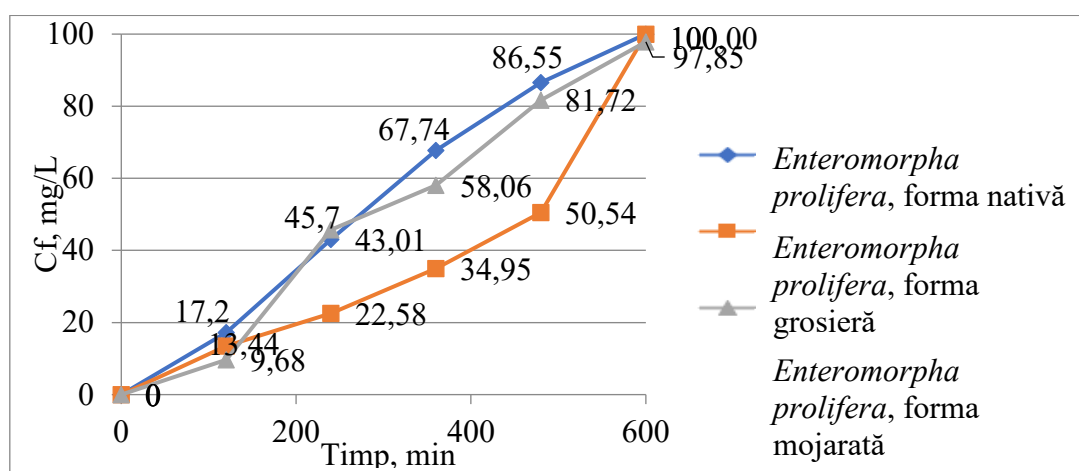


Figura 5.33. Variația randamentului de epurare în timp pentru apa uzată ce conține ioni de Pb (II) , $C_i = 1,86$ mg/L.

Randamentele maxime de epurare au fost obținute folosind algele *Enteromorpha prolifera* în formă nativă și grosieră într-un timp de 600 de minute (figura 5.33.).

Comparația procentajului de epurare obținut folosind cele două tipuri de alge prezentate mai sus, în cele trei forme studiate, pentru îndepărtarea ionilor de plumb din apele reziduale se observă în Figura 5.34.

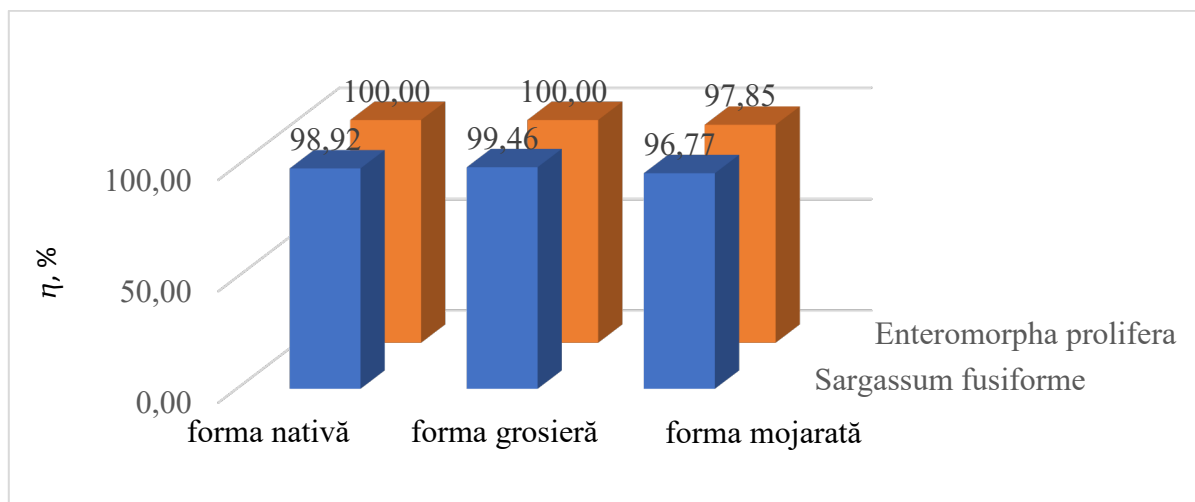


Figura 5.34. Comparația randamentelor de epurare a apei cu conținut de ioni de plumb testând algele *Sargassum fusiforme* și *Enteromorpha prolifera*.

În cazul îndepărtării ionilor de plumb din apele reziduale, comparând rezultatele, randamentul de epurare a fost în toate cele trei cazuri mai mare atunci când s-a folosit alga *Enteromorpha prolifera* decât atunci când s-a folosit alga *Sargassum fusiforme*.

CAP. 6. CONCLUZII FINALE. CONTRIBUTII ORIGINALE. PERSPECTIVE

6.1. Concluzii finale

Concluziile obținute ca urmare a studiului *ecotehnologiei pe baza de fotocataliza aplicată pentru îndepărtarea detergentilor* din apele uzate utilizând TiO_2 sunt următoarele:

- Randamentul de epurare a crescut odată cu scaderera numărului de atomi de carbon din catena lungă a compusilor în ordinea C16-BAC, C-14-BAC, C12-BAC.
- Pentru apa uzată având o concentrație inițială de 5 mg/L pentru toți cei trei surfactanți cationici, procesul de fotodegradare timp de 12 ore a condus la îndepărtarea a 98% din C12-BAC, 97,2% din C14-BAC și 96,8% din C16-BAC

- Pentru apa uzată avînd o concentrație de 10 mg/L de surfactant, s-a constatat că eficiența de epurare este de 48,5% pentru C12-BAC, 43,5% pentru C14-BAC și 40,3% pentru C16-BAC.
- Pentru a îmbunătăți eficiența de epurare a celor trei surfactanți cationici, s-a aplicat o etapă biologică după procesul de fotocataliză. În etapa biologică, s-au adăugat bacterii (*E. coli* în apă peptonată) pentru fiecare litru de apă uzată. Utilizarea tulpinilor pure de *E. coli* a fost justificată de prezența acestei tulpini bacteriene în nămolul activ utilizat în procesul de biodegradare al surfactanților. Eficiența epurării surfactanților în prezența nămolului activ, ce conține o cantitate semnificativă de bacterii *E. coli*, au arătat o specificitate a acestei tulpini în procesul de biodegradare. După 12 ore de biodegradare în prezența bacteriilor *E. coli* pentru toți cei trei surfactanți cationici, eficiența de epurare a crescut semnificativ, ajungând la 98,1% pentru C12-BAC, 97,9% pentru C14-BAC și 97,3% pentru C16-BAC.

Concluziile obținute ca urmare a studiului *ecotehnologiei pe bază de carbune activ aplicată pentru îndepărtarea detergenților din apele uzate* sunt următoarele:

- Coeficienții de corelație (R^2) și valorile parametrilor izotermei utilizate arată că toate datele de adsorbție pentru materialul adsorbant carbune activ se potrivesc mai bine cu modelul Freundlich. Aceste rezultate susțin că adsorbția C12-BAC pe ecomaterialul carbune activ din apele uzate se face pe situsuri eterogene.
- Adsorbția de C12-BAC crește odată cu creșterea pH-ului apei uzate, iar adsorbția maximă de C12-BAC a fost obținută la un pH de 10.
- Ecomaterialul adsorbant carbune activ a avut cea mai mare capacitate de adsorbție, de 526 mg/g, iar eficiența de eliminare a fost de 99,2% pentru 250 mg de material adsorbant, pentru apa uzată avînd o concentrație de 50 mg C12-BAC/L și pH =10

Concluziile obținute ca urmare a studiului *ecotehnologiei pe baza de adsorbție aplicată pentru îndepărtarea medicamentelor din apele uzate utilizând carbune activ* sunt următoarele:

- În urma experimentelor s-a constatat că eficiența de eliminare a reziduurilor de medicamente din apele uzate sintetice a fost maximă.
- În cazul apelor uzate sintetice cu pH 6, folosind o cantitate de 1g de material adsorbant, timpul de epurare necesar a fost de 120minute pentru concentrații inițiale de medicamente de 1mg/L.

- Pentru a descrie procesele de adsorbție au fost utilizate două modele matematice. Pe baza factorului de corelație (R^2), se poate concluziona că modelul Langmuir se potrivește bine datelor pentru diclofenac și ketoprofen, iar modelul Freundlich se potrivește bine datelor pentru paracetamol și ibuprofen.
- Deoarece poluanții organici din apele reziduale sintetice sunt relativ fixi, precizia detectării probei a fost asigurată, cu tehnica TOC.
- Studiile de desorbție a medicamentelor reținute pe carbunele activ au arata că reziduurile de ketoprofen (87,8%) sunt foarte bine desorbite în prezența soluției de HCl 0,5M, urmate de reziduurile de diclofenac (80,2%), paracetamol (73,5%) și ibuprofen (69,7%). Toate experimentele au fost efectuate folosind 1g de material adsorbant și soluții de poluant sintetic de 1mg/L. Durata de desorbție a fost de 90 de minute pentru toți poluanții testați în acest studiu. Toate experimentele au evidențiat faptul că materialul adsorbant utilizat în acest studiu poate fi reutilizat în alte studii de adsorbție. Materialul de cărbune activ este ieftin și prietenos cu mediul înconjurător
- Rezultatele obținute și în acest studiu indică fezabilitatea utilizării cărbunelui activ ca material adsorbant pentru îndepărtarea reziduurilor de medicamente din apele reziduale.

Cercetările experimentale realizate în scopul obținerii unei ecotehnologii pe bază de fotocataliza pentru îndepărtarea medicamentelor din apele uzate s-au concluzionat astfel:

- Fotocatalizator ZnO preparat prin metoda de precipitare prin sinteză verde, folosind extract de grapefruit a fost testat în scopul îndepărtării acetaminofenului din apa uzată. Fotocatalizatorul ZnO₂ a avut cea mai mare eficiență de degradare de 88% după 120 de minute de contact cu 200 mg de material, pentru o soluție cu o concentrație de 10 mg/L acetaminofen.

Ecotehnologia pe baza de alge aplicată în scopul îndepărtării ionilor de plumb din apele uzate, a condus la următoarele concluzii:

- La finalul procesului, randamentul de epurare cel mai mare (și anume 99,46 %) a fost obținută folosind algele *Sargassum fusiforme* în formă grosieră. Însă, în toate cele trei cazuri (forma nativă, grosieră, mojarată), randamentul de epurare a fost ridicat, respectiv 99,46; 98,92 și 96,77 %.
- Randamentele maxime de epurare au fost obținute folosind algele *Enteromorpha prolifera* în formă nativă și grosieră într-un timp de 600 de minute (figura 5.33.).

- Comparând randamentele de epurare obținute pentru îndepărtarea ionilor de plumb din apele uzate folosind cele două tipuri de alge *Sargassum fusiforme* și *Enteromorpha prolifera* prezentate în cele trei forme studiate, valorile au fost mai mari atunci când s-a utilizat alga *Enteromorpha prolifera* decât atunci când s-a utilizat alga *Sargassum fusiforme*.

Rezultatele *Instalației de îndepărtare a poluanților organici din apele uzate pe bază de fotocataliză* a demonstrat posibilitatea de aplicarea ecotehnologiei pe baza de fotocataliza aplicată pentru îndepărtarea detergenților din apa uzată la scara mai mare pentru volume de 12 L.

6.2. Contributii originale

Contribuțiile originale, consolidate prin cercetările efectuate în timpul programului doctoral, includ:

- realizarea unei ecotehnologii care are la fază utilizarea de nanomaterialul semiconductor TiO_2 cu rol fotocatalizator prin care se realizează degradarea poluanților organici emergenți de tipul detergenților (clorură de dodecil benzildimetil amoniu (C12-BAC), $\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{ClN}$), clorură de dimetil tetradecil amoniu (C14-BAC), $\text{C}_{23}\text{H}_{42}\text{ClN}$ și clorură de dimetil hexadecil amoniu (C16-BAC), $\text{C}_{25}\text{H}_{46}\text{ClN}$) din apă până la CO_2 și H_2O ;
- realizarea unei ecotehnologii care are la fază utilizarea de nanomaterialul semiconductor ZnO cu rol fotocatalizator în scopul degradării poluantului organic emergent de tipul medicamentelor (paracetamol) din apa uzată până la CO_2 și H_2O ;
- realizarea unei ecotehnologii care are la bază utilizarea materialului ecologic carbune activ în scopul îndepărtării medicamentelor (paracetamol, diclofenac, ketoprofen și ibuprofen) din apa uzată;
- realizarea unei ecotehnologii care are la bază utilizarea materialului ecologic carbune activ în scopul îndepărtării îndepărtarea detergenților clorură de dodecil benzildimetil amoniu (C12-BAC), $\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{ClN}$ din apa uzată;
- realizarea unei ecotehnologii pe baza de alge utilizate în vederea îndepărtării ionilor de plumb din apele uzate în cadrul căreia s-au investigat algele *Sargassum fusiforme* și *Enteromorpha prolifera*;
- realizarea unei instalații de epurare care realizează îndepărtarea poluanților organici de tipul detergenților din apa uzată prin fotocataliza utilizând nanomaterialul TiO_2 .

6.3.Perspective

Această lucrare de doctorat reprezintă o contribuție pentru avansarea cercetărilor în domeniul dezvoltării teoriei și optimizării soluțiilor de epurare a apei prin utilizarea econanotehnologiilor.

Pentru a extinde aceste cercetări, următorul pas poate fi investigarea durabilității materialelor utilizate în cadrul ecotehnologiilor, inclusiv numărul de cicluri de funcționare și eficiența procesului de tratare după regenerare.

Materialele analizate în cadrul acestei teze de doctorat pot fi studiate în contextul eliminării altor tipuri de poluanți din apele uzate.

LISTĂ DE PUBLICAȚII

1. Cristina Ileana Covaliu-Mierlă, Ecaterina Matei, Oana Stoian, Leon Covaliu, Alexandra-Corina Constandache, Horia Iovu and Gigel Paraschiv, TiO₂-Based Nanofibrous Membranes for Environmental Protection, *Membranes* **12** (2022) 236, *F.I.* = **4,2**;
2. Leon Dumitru COVALIU, Oana STOIAN (PĂUNESCU), Ecaterina MATEI, Cristina Ileana COVALIU-MIERLĂ, Iulia Andreea GRIGORE, REDUCING THE TOXICITY OF WASTEWATER BY APPLYING THE PHOTOCATALYSIS PROCESS. A REVIEW, INTERNATIONAL SYMPOSIUM ISB-INMA TEH, VOL. 4, 2022, pp. 748-753.
3. Alexandra Corina CONSTANDACHE, Lidia FAVIER, Leon COVALIU, Anca Andreea ȘĂULEAN, Andra Mihaela PREDESCU, Cristian PREDESCU, Ecaterina MATEI, MORPHOLOGICAL AND STRUCTURAL INVESTIGATIONS OF ZnO RESULTED FROM GREEN SYNTHESIS, U.P.B. Sci. Bull., Series B, Vol. 85, Iss. 2, 2023, *F.I.*=**0.5**;
4. Loredana Ioana Diaconu, Cristina Ileana Covaliu-Mierla, Oana Paunescu, Leon Dumitru Covaliu, Horia Iovu, Gigel Paraschiv, Phytoremediation of Wastewater Containing Lead and Manganese Ions Using Algae, *Biology* **12** (6), (2023) 773. *F.I.* = **4,2**;
5. Leon COVALIU, Florinela PIRVU, Cristina Ileana COVALIU-MIERLĂ, REMOVAL FROM WASTEWATER OF PHARMACEUTICAL RESIDUES BELONGING NON-STEROIDAL ANTI-INFLAMMATORY DRUGS CLASSES USING ACTIVATED CARBON MATERIAL, Buletin UPB, acceptat spre publicare, *F.I.*=**0.5** (ANEXA 1)
COVALIU
6. L. D. COVALIU, Iuliana PAUN, Vasile Ion IANCU, Ecaterina MATEI, Razvan TEODORESCU, Valerica TUDOR, Gigel PARASCHIV, Cristina Ileana COVALIU-MIERLA, ECOLOGICAL TREATMENT OF WASTEWATER CONTAINING A CATIONIC SURFACTANT POLLUTANT, Scientific Papers. Series E. Land Reclamation, Earth Observation&Surveying, Environmental Engineering, acceptat spre publicare, *F.I.*=**0.4** (Anexa 2)

7. Alexandra Corina COSTANDACHE, Leon Dumitru COVALIU, Anca Andreea ȘĂULEAN, Cristina Ileana COVALIU-MIERLA, Ecaterina MATEI, Valerica TUDOR, Razvan TEODORESCU, Green-synthesized ZnO NPs as sustainable photocatalysts for the degradation of acetaminophen, Scientific Papers. Series E. Land Reclamation, Earth Observation&Surveying, Environmental Engineering, acceptat spre publicare, **F.I.=0.4** (Anexa 3)

PARTICIPĂRI LA CONFERINȚE INTERNAȚIONALE

- 1) Autori: Oana Stoian (Păunescu), Leon Dumitru Covaliu, Cristina Ileana Covaliu-Mierlă;

Titlul lucrării: Reducing the toxicity of wastewater by applying the photocatalysis process. A review;

Titlul conferinței: ISB INMA-TEH 2022 International Symposium, Bucuresti

Perioada: 06-07 octombrie 2022.

Bibliografie

- [1] , P. Gautam, D. Madathil și A. N. B. Nair, „Nanotechnology in Waste Water Treatment: A Review,” *International Journal of ChemTech Research*, vol. 5, pp. 2303-2308, 2013.
- [2] vindra, K. S. Sanjay, M. Suresh și C. C. Mahesh, CHAPTER 1: Contamination of Heavy Metals in Aquatic Media: Transport, Toxicity and Technologies for Remediation, *Heavy Metals in Water: Presence, Removal and Safety*, 2014.
- [3] r, „Color in dyehouse effluent,” *Society of Dyers and Colourists*, pp. 1-200, 1995.
- [4] as, T. Crestile și G. Oros, „Removal of synthetic dyes from waste water. A review,” *Environmental International*, vol. 30, nr. 7, pp. 953-971, 2004.
- [5] O. Kim și P. Chiag, „Decolourisation of waste water critical review in environmental,” *Science and Technology*, vol. 30, pp. 449-505, 2000.
- [6] Biosorption Processes From Wastewater Treatment (chapter 7). In: *Lignin: Properties and Applications in Biotechnology and Bioenergy*, Nova Science Publishers, 27.
- [7] lanbakhsh, H. Tavakkoli și S. M. Hosseini, „Characterization and evaluation catalytic efficiency of La_{0.5}Ca_{0.5}NiO₃ nanopowders in removal of reactive blue 5 from aqueous solution,” *Desalination*, vol. 281, pp. 388-395, 2011.
- [8] RSH, „New generation nano-adsorbents for the removal of emerging pollutants in water,” *J. Mol. Liq.*, vol. 261, p. 583 – 593, 2018.
- [9] MPO-PEREZ, C. AGUILAR-MADERA și V. Diaz-Blancas, „3D modeling of overall adsorption rate of acetaminophen on activated carbon pellets,” *Chem. Eng. J.*, vol. 321, p. 510 – 520, 2017.

- [10] AL, M. UTTIYA, B. SAURAV, K. SUPARNA, B. REMANISHA și D. RATAN, „Adsorption of acetaminophen by using tea waste derived activated carbon,” *Int. J. Environ. Sci.*, vol. 6, nr. 2, pp. 270-281, 2015.
- [11] ARI, J. BEHARI și P. SEN, „Application of Nanoparticles in Waste Water Treatment,” *World Appl. Sci. J.*, vol. 3, nr. 3, pp. 417-433, 2008.
- [12] N, A. ALAZBA și U. MANZOOR, „A Review of Removal of Pollutants from Water/Wastewater Using Different Types of Nanomaterial,” *Adv. Mater. Sci. Eng.*, pp. 1-24, 2014.
- [13] RIGUEZ-NARVAEZ, J. PERALTA-HERNANDEZ, A. GOONETILLEKE și E. BANDALA, „Treatment technologies for emerging pollutants in water: A review,” *Chem. Eng. J.*, vol. 323, p. 361–380, 2017.
- [14] TA, U. DAS, S. MONDAL, S. BHATTACHRIYA, R. KHATUN și R. BAGAL, „Adsorption of acetaminophen by using tea waste derived activated carbon,” *Int. J. Environ. Sci.*, vol. 6, nr. 2, pp. 270-281, 2015.
- [15] DQVIST, T. TUHKANEN și L. KRONBERG, „Occurrence of acidic pharmaceuticals in raw and treated sewages and in receiving waters,” *Water Res.*, vol. 39, nr. 11, p. 2219–2228, 2005.
- [16] INGER și R. SCHOENWALD, „Uptake of Acetaminophen, indomethacin and ketoprofen into isolated rabbit parietal cells,” *J. Pharm. Sci.*, vol. 52, nr. 5, pp. 501-519, 2000.
- [17] relli și S. G., „Analysis of surfactants: Part II.,” *Journal of Surfactants and Detergents*, vol. 4, nr. 1, pp. 75-83, 2001.
- [18] Q. Wang, „Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review.,” *Journal of Environmental Management*, vol. 92, pp. 407-418, 2011.
- [19] rbagheri și S. N. Hosseini, „Pilot plant investigation on petrochemical wastewater treatment for the removal of copper and chromium with the objective of reuse,” *Desalination*, vol. 171, pp. 85-93, 2005.

- [20] rntanyarak, „Heavy metals removal by chemical coagulation and precipitation,” *Water Science & Technology*, vol. 39, pp. 135-138, 1999.
- [21] nzález-Muñoz, M. A. Rodríguez, S. Luquea și J. R. Álvarez, „Recovery of heavy metals from metal industry waste waters by chemical precipitation and nanofiltration,” *Desalination*, vol. 200, pp. 742-744, 2006.
- [22] . C. Aldrich și H. Tan, „Treatment of acid mine water by use of heavy metal precipitation and ion exchange,” *Minerals Engineering*, vol. 13, pp. 623-642, 2000.
- [23] rmeulan, K. Vermeulan și L. Hall, „Fundamental,” *Ind. Eng. Chem*, vol. 5, p. 212–223, 1966.
- [24] ida, A. P. Olalekan, A. M. Olatunya și O. Dada, „Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn²⁺ Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk,” *IOSR Journal of Applied Chemistry (IOSR-JAC)*, vol. 3, nr. 1, 2012.
- [25] tson și R. T. Yang, „Adsorption,” *Journal of Colloid and Interface Science*, p. 189, 2000.
- [26] :, C. I. Covaliu, O. Stoian, G. Paraschiv, E. Matei, G. A. Catrina (Traistaru) și A. Ciric, „Manganese Ions Removal from Industrial Wastewater,” *Revista de Chimie*, vol. 71, nr. 7, pp. 391-396, 2020.
- [27] -Raymond și M. Alexander, „Bacterial Metabolism of Quaternary Ammonium Compounds,” *Applied and Environmental Microbiology*, pp. 1037-1041, 1977.
- [28] uchuan și P. Oriel, „Degradation of benzyldimethylalkylammonium chloride by *Aeromonas hydrophila* sp. K.,” *Journal of Applied Microbiology*, vol. 94, pp. 266-272, 2003.
- [29] rgero și G. 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*, vol. 100, pp. 38-43, 2015.

- [30] tunato, S. Baroni, A. González, J. D. A. Roncancio, A. Storino, C. Parise, E. Planes, A. Gallego și S. E. Koro, „Biodegradation and Detoxification of Benzalkonium Chloride in Synthetic and Industrial Effluents in Upflow Biofilm Aerobic Reactors,” *Water Air Soil Pollut.*, pp. 230-279, 2019.
- [31] nentul (CE) nr.648/2004 al Parlamentului European si al Consiliului din 31 mrtie 2004 privind detergentii”.
- [32] n Jaén-Gil, L. Ferrando-Climent, I. Ferrer, E. M. Thurman, S. Rodríguez-Mozaz, D. Barceló și C. 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*, vol. 748, 2020.
- [33] . J. J. Alvarez și Q. Li, „Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment,” *Water Research*, vol. 47, pp. 3931-3946, 2013.
- [34] ta și A. Fujishima, „TiO₂ photocatalysis: Design and applications,” *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, vol. 13, nr. 3, pp. 169-189, 2012.
- [35] și Q. Zhoua, „Action and mechanism of semiconductor photocatalysis on degradation of organic pollutants in water treatment: A review,” *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, vol. 12, p. 100255, 2019.
- [36] iappan, P. Gleick, L. Allen, M. Cohen, J. Christian-Smith și C. Smith, „A Focus on Water Quality Solutions. Clearing the Waters,” *Pacific Institute: Nairobi, Kenya*, p. 1–88, 2010.
- [37] f. Yu și W. Ho, „Graphene-based photocatalysts for CO₂ reduction to solar fuel,” *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 6, p. 4244–4251, 2015.
- [38] gate și A. B. Pandit, „A review of imperative technologies for wastewater treatment I: Oxidation technologies at ambient conditions,” *Advances in Environmental Research*, vol. 8, p. 501–551, 2004.

- [39] Iashuri, M. L. Ibrahim, M. F. Kasim, M. S. Mastuli, U. Rashid, A. H. Abdullah, A. Islam, N. Asikin-Mijan, Y. H. Tan, N. Mansir, N. H. M. Kaus și T.-Y. Y. Hin, „Photocatalysis for Organic Wastewater Treatment,” *Catalysts*, vol. 10, pp. 1-29, 2020.
- [40] Ng, L. Ng și A. W. Mohammad, „A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 81, p. 536–551, 2018.
- [41] O. Sacco și M. Matarangolo, „Photocatalytic degradation of paracetamol under UV irradiation using TiO₂-graphite composites,” *Catalysis Today*, vol. 315, p. 230–236, 2018.
- [42] H. P. N. Thi, H. D. Ninh, X. T. Phung, C. Van Tran, T. T. Nguyen, T. D. Pham, T. D. Dang, S. W. Chang, E. R. Rene, H. H. Ngo, D. D. Nguyen și D. D. La, „Facile fabrication of graphene@Fe-Ti binary oxide nanocomposite from ilmenite ore: An effective photocatalyst for dye degradation under visible light irradiation,” *Journal of Water Process Engineering*, vol. 37, pp. 1-8, 2020.
- [43] N. B. Sutton, H. H. H. Rijnaarts și A. A. M. Langenhoff, „Degradation of pharmaceuticals in wastewater using immobilized TiO₂ photocatalysis under simulated solar irradiation,” *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 182, p. 132–141, 2016.
- [44] T. M. Cruz, E. S. Chaves și E. R. L. Tiburtius, „Triclosan degradation by heterogeneous photocatalysis using ZnO immobilized in biopolymer as catalyst,” *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 344, p. 184–191, 2017.
- [45] M. N. Azlina, H. N. Norita, N. N. Bonnia, S. Ratim și E. S. Ali, „Synthesis of ZnO nanostructures using sol-gel method,” *Procedia Chemistry*, vol. 19, p. 211–216, 2016.
- [46] S. Abdallah și A. A. Khalek, „Characterization and photocatalytic properties of cotton fibers modified with ZnO nanoparticles using sol-gel spin coating

- technique,” *Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences*, vol. 5, p. 277–283, 2016.
- [47] Mas, *Physical Chemistry II*, 3rd ed., Malaysia: Shah Alam, 2009.
- [48] Y. Gao, Z. Sui, Z. Dong, S. Wang și D. Zou, „Hydrothermal synthesis of BiOBr/FeWO₄ composite photocatalysts and their photocatalytic degradation of doxycycline,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 732, p. 43–51, 2018.
- [49] R. Viter, C. Eid, R. Habchi, P. Miele și M. Bechelany, „Optical and structural properties of Al₂O₃ doped ZnO nanotubes prepared by ALD and their photocatalytic application,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 343, p. 24–29, 2018.
- [50] Al-Balushi, F. Al-Marzouqi, B. Al-Wahaibi, A. T. Kuvarega, S. M. Z. Al-Kindy, Y. Kim și R. Selvaraj, „Hydrothermal synthesis of CdS sub-microspheres for photocatalytic degradation of pharmaceuticals,” *Applied Surface Science*, vol. 457, p. 559–565, 2018.
- [51] , F. Jia, H. Wang, F. Chen, Y. Fang, W. Dong, G. Zeng, X. Li, Q. Yang și X. Yuan, „Simultaneously efficient adsorption and photocatalytic degradation of tetracycline by Fe-based MOFs,” *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 519, pp. 273–284, 2018.
- [52] otsi, D. K. Macharia, B. Zhu, Z. Wang, X. Shen, Z. Liu, L. Zhang și Z. Chen, „Synthesis of ZnWO_{4-x} nanorods with oxygen vacancy for efficient photocatalytic degradation of tetracycline,” *Progress in Natural Science: Materials International*, vol. 28, p. 408–415, 2018.
- [53] . Y. Wu, Y. Xu, L. Li, C. Li, X. Liu și L. Niu, „All-solid-state Z-scheme CdTe/TiO₂ heterostructure photocatalysts with enhanced visible-light photocatalytic degradation of antibiotic wastewater,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 350, p. 257–267, 2018.

- [54] X. Lei, Q. Chen, C. Kang, W. Li și B. Liu, „Enhanced photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride by novel porous hollow cube ZnFe₂O₄,” *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 364, p. 794–800, 2018.
- [55] J. Li, R. Karthik, S. M. Chen, K. H. Chen, S. Sakthinathan, V. Muthuraj și T. W. Chiu, „Design of novel 3D flower-like neodymium molybdate: An efficient and challenging catalyst for sensing and destroying pulmonary toxicity antibiotic drug nitrofurantoin,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 346, pp. 11-23, 2018.
- [56] Cheshme, A. Mahjoub și R. M. Bayat, „Low temperature one-pot synthesis of Cu-doped ZnO/Al₂O₃ composite by a facile route for rapid methyl orange degradation,” *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, vol. 175, p. 37–45, 2017.
- [57] M. V. Radović, R. Vasilić, N. Radić, N. Tadić, P. Stefanov și B. Grbić, „The formation of tungsten doped Al₂O₃/ZnO coatings on aluminum by plasma electrolytic oxidation and their application in photocatalysis,” *Applied Surface Science*, vol. 377, pp. 37-43, 2016.
- [58] F. T. Li, Y. L. Li, Y. J. Hao, X. J. Wang, B. Li și R. H. Liu, „Fabrication of ternary g-C₃N₄/Al₂O₃/ZnO heterojunctions based on cascade electron transfer toward molecular oxygen activation,” *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 212, pp. 115-128, 2017.
- [59] J. Li, Y. Yi, R. Liu, Y. Wu, X. Dong, X. Shi și H. Deng, „Incorporation of rectorite into porous polycaprolactone/TiO₂ nanofibrous mats for enhancing photocatalysis properties towards organic dye pollution,” *Composites Communications*, vol. 15, pp. 58-63, 2019.
- [60] C. Yan, T. Liang, Q. Sun și H. Wang, „Photocatalytic degradation of Orange G using sepiolite-TiO₂ nanocomposites: Optimization of physicochemical parameters and kinetics studies,” *Chemical Engineering Science*, vol. 183, p. 231–239, 2018.

- [61] K. Mondal și A. Sharma, „Reusable electrospun mesoporous ZnO nanofiber mats for photocatalytic degradation of polycyclic aromatic hydrocarbon dyes in wastewater,” *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 394, p. 208–215, 2013.
- [62] Soyut, R. B. Arthur, E. E. Lueders, W. P. Breeding și H. H. Patterson, „The role of Copper (II) ions in Cu-BiOCl for use in the photocatalytic degradation of atrazine,” *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 6, p. 5595–5601, 2018.
- [63] Hilal, R. Elmoubarki, M. Farnane, A. Machrouhi, M. Sadiq, F. Z. Z. Mahjoubi, S. Qourzal și N. Barka, „Photocatalytic degradation of caffeine as a model pharmaceutical pollutant on Mg doped ZnO-Al₂O₃ heterostructure,” *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, vol. 10, p. 63–72, 2018.
- [64] K. Inoue, „Chemical Reactions Studied by Electronic Spectroscopy,” *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, p. 246–252, 1999.
- [65] Duong, H. P. N. Thi, H. D. Ninh, X. T. Phung, C. Van Tran, T. T. Nguyen, T. D. Pham, T. D. Dang, S. W. Chang, E. R. Rene, H. H. Ngo, D. D. Nguyen și D. D. La, „Facile fabrication of graphene@Fe-Ti binary oxide nanocomposite from ilmenite ore: An effective photocatalyst for dye degradation under visible light irradiation,” *Journal of Water Process Engineering*, vol. 37, pp. 1-8, 2020.
- [66] Ghosh, B. Krishnakumar, M. Swaminathan și M. Shanthi, „Highly active Zr co-doped Ag-ZnO photocatalyst for the mineralization of Acid Black 1 under UV-A light illumination,” *Materials Chemistry and Physics*, vol. 141, p. 114–120, 2013.
- [67] Patil, S. Umale și S. Sontakke, „Photocatalytic degradation of Milling Yellow dye using sol-gel synthesized CeO₂,” *Materials Research Bulletin*, vol. 76, p. 466–472, 2016.
- [68] E. Baran și B. Yazıcı, „Fabrication of Al₂O₃ nanopores/SnO₂ and its application in photocatalytic degradation under UV irradiation,” *Materials Chemistry and Physics*, vol. 214, p. 17–27, 2018.

- [69] Şi B. Saygi, „Photoelectrocatalytic decomposition of Acid Black 1 dye using TiO₂ nanotubes,” *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 1, p. 1057–1061, 2013.
- [70] İyaya, M. Park, S. Lim, S. Phuntsho, H. Matsuyama Şi H. Shon, „Novel CA/PVDF nanofiber supports strategically designed via coaxial electrospinning for high performance thin- film composite forward osmosis membranes for desalination,” *Desalination*, vol. 445, pp. 63-74, 2018.
- [71] Şch, R. Bergamasco, M. De Amorim, P. Martins, J. Marques, C. Tavares, S. Lanceros-Méndez Şi V. Sencadas, „Development of electrospun photocatalytic TiO₂-polyamide-12 nanocomposites,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 164, pp. 91-97, 2015.
- [72] Şal, S. Bhattacharyya Şi A. Sharma, „Photocatalytic degradation of naphthalene by electrospun mesoporous carbondoped anatase TiO₂ nanofiber mats.,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 53, pp. 18900-18909, 2014.
- [73] Şo, B. C. Ang Şi B. H. Ong, „Influence of calcination on the morphology and crystallinity of titanium dioxide nanofibers towards enhancing photocatalytic dye degradation,” *Mater. Res. Express.*, vol. 6, p. 025039, 2019.
- [74] ŞC. Eid, R. Habchi, P. Miele Şi M. Bechelany, „Recent progress on titanium dioxide nanomaterials for photocatalytic applications,” *ChemSusChem*, vol. 11, pp. 3023-3047, 2018.
- [75] Şı Şi J. L. Castillo, „Ten-fold reduction from the state-of-the-art platinum loading of electrodes prepared by electrospinning for high temperature proton exchange membrane fuel cells,” *Electrochem. Commun.*, vol. 93, pp. 57-61, 2018.
- [76] Ş-K. Lee, J. Y. Kim, B. Kim, N.-G. Park, K. Kim, J.-H. Shin, I.-S. Choi Şi M. J. Ko, „Highly durable and flexible dye-sensitized solar cells fabricated on plastic substrates: PVDF-nanofiber-reinforced TiO₂ photoelectrodes,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, p. 8950, 2012.

- [77] up-anan, K. Suwannahong, W. Dechapanya și R. Rangkupan, „Fabrication and photocatalytic activity of TiO₂ composite membranes via simultaneous electrospinning and electrospraying process,” *J. Environ. Sci.*, vol. 72, pp. 13-24, 2018.
- [78] nareeswaran și P. Thanikaivelan, „Fabrication of cellulose acetate-zirconia hybrid membranes for ultrafiltration applications: Performance, structure and fouling analysis,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 74, pp. 230-235, 2010.
- [79] e, I.-C. Kim și T.-M. Tak, „Preparation and characterization of fouling-resistant TiO₂ self-assembled nanocomposite membranes,” *J. Membr. Sci.*, vol. 275, pp. 1-5, 2006.
- [80] S.-Y. Kwak, B.-H. Sohn și T. Park, „Design of TiO₂ nanoparticle self-assembled aromatic polyamide thin-film-composite (TFC) membrane as an approach to solve biofouling problem,” *J. Membr. Sci.*, vol. 211, pp. 157-165, 2003.
- [81] , Y. Gao, T. Tang, H. Bian, Z. Zhang, J. Xu, H. Xiao și X. Chu, „Preparation of ordered TiO₂ nanofibers/nanotubes by magnetic field assisted electrospinning and the study of their photocatalytic properties,” *Ceram. Int.*, vol. 45, pp. 14404-14410, 2019.
- [82] iu, A. Airinei, F. Iacomì, S. Bucur și M. Sucheà, „Chapter 12—Electrospun TiO₂-based nanofiber composites and their bio-related and environmental applications,” *Functional Nanostructured Interfaces for Environmental and Biomedical Applications*, pp. 307-321, 2019.
- [83] attarachai și P. Kajitvichyanukul, „Enhancement of chromium removal efficiency on adsorption and photocatalytic reduction using a bio-catalyst, titania-impregnated chitosan/xylan hybrid film,” *J. Clean. Prod.*, vol. 130, pp. 126-136, 2016.

