



**Universitatea Națională de Știință și Tehnologie  
POLITEHNICA BUCUREȘTI  
Școala Doctorală Ingineria Sistemelor Biotehnice  
Domeniul: Ingineria Mediului**

**TEZĂ DE DOCTORAT  
-REZUMAT-**

**MATERIALE NANOSTRUCTURATE FOTOCATALITICE  
UTILIZATE ÎN DECONTAMINAREA APELOR UZATE**

**COORDONATOR ȘTIINȚIFIC,  
Prof.univ.dr.habil.chim. Ecaterina MATEI**

**DOCTORAND,  
Ing. Alexandra Corina CONSTANDACHE**

**București  
2023**

## CUPRINS

INTRODUCERE.....	1
CAPITOLUL I. STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRILOR ÎN DOMENIUL MATERIALELOR AVANSATE CU PROPIETĂȚI FOTOCATALITICE, UTILIZATE ÎN APLICAȚII DE PROTECȚIA MEDIULUI .....	2
I.1. Importanța nanotehnologiilor în aplicații industriale și de mediu.....	2
I.2. Aplicații ale nanomaterialelor în decontaminarea apelor.....	2
I.2.1. Impactul nanomaterialelor asupra mediului acvatic.....	2
I.2.2. Fotocataliza – tehnică versatilă aplicată pentru degradarea poluanților organici.....	2
I.3. Materiale fotocatalitice aplicate în procese de decontaminare a apelor .....	3
I.4. ZnO – material fotocatalitic cu performanțe ridicate în decontaminarea apelor uzate ....	4
I.4.1. Metode de sinteză a materialelor nanostructurate de tip ZnO.....	4
I.4.2. Proprietățile NP-ZnO folosind biosinteza .....	5
I.4.3. Aplicații ale NP-ZnO fitogenice .....	5
I.5. Performanțe privind degradarea fotocatalitică utilizând ZnO obținut prin metoda verde	5
I.6. Aplicații de mediu ale biopolimerilor pe bază de alginat de sodiu .....	6
I.6.1. Noțiuni generale privind alginatul de sodiu .....	6
I.6.2. Compozite pe bază de alginat de sodiu folosite pentru îndepărtarea coloranților.....	7
I.6.3. Alte aplicații de mediu .....	7
I.7. Concluzii parțiale .....	8
CAPITOLUL II. STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRILOR PRIVIND IMPACTUL POLUANȚILOR EMERGENȚI ASUPRA CALITĂȚII APELOR.....	8
II.1. Cunoștințe actuale despre apariția contaminanților emergenți în ape uzate și ape de suprafață.....	8
II.2. Impactul toxicologic al contaminanților emergenți asupra mediului.....	9
II.3. Tehnologiile avansate de oxidare folosite pentru eliminarea contaminanților emergenți .....	9
II.4. Mecanismul de degradare a acidului clofibric .....	10
II.5. Concluzii parțiale.....	11
CAPITOLUL III. OBIECTIVELE ȘI METODOLOGIA CERCETĂRII .....	11
III.1. Obiectivele tezei de doctorat .....	11
III.2. Plan de investigații experimentale.....	12
III.3. Metodologia de cercetare .....	13
III.4. Metode de lucru și echipamente utilizate .....	14
III.5. Materiale.....	15
III.6. Caracterizări morfologice, structurale și de suprafață .....	17
III.7. Metode de detecție a poluanților analizați.....	18
III.7.1. Cromatografie lichidă de înaltă performanță (HPLC).....	18
III.7.2. Analiza TOC.....	18
III.8. Protocolul de lucru aplicat pentru testarea performanțelor fotocatalitice a eco-materialelor sintetizate .....	18

III.9. Teste de fotodegradare și cinetică .....	20
CAPITOLUL IV. OBȚINEREA ECO-MATERIALELOR CU ROL FOTOCATALITIC.....	22
IV.1. Sinteza nanoparticulelor de ZnO utilizând extract de plante.....	22
IV.1.1. Sinteza nanoparticulelor de ZnO utilizând extract de grapefruit.....	23
IV.1.2. Sinteza nanoparticulelor de ZnO utilizând extract de pomelo .....	23
IV.1.3. Sinteza nanoparticulelor de ZnO utilizând extract de struguri.....	23
IV.1.4. Sinteza nanoparticulelor de ZnO clasic.....	24
IV.2. Sinteza eco-materialelor cu proprietăți fotocatalitice pe baza de Alginat și ZnO .....	25
IV.3. Concluzii parțiale.....	25
CAPITOLUL V. CARACTERIZAREA ECO-MATERIALELOR FOTOCATALITICE.....	26
V.1. Caracterizări morfologice, structurale și de suprafață a probelor de ZnO sintetizat cu extract de plante .....	26
V.1.1. Microscopie optică .....	26
V.1.2. Microscopie electronică SEM .....	26
V.1.3. Analiza prin difracție de raze X.....	27
V.2. Analiza FTIR pentru eco-materialele sintetizate cu extract de plante .....	30
V.4. Caracterizări morfologice, structurale și dimensionale a probelor de Alg, Alg-ZnOg, Alg-ZnOp și Alg-ZnOs .....	31
V.4.1. Microscopie optică .....	31
V.4.2. Microscopie electronică SEM .....	32
V.5. Concluzii parțiale.....	34
CAPITOLUL VI. TESTE DE DEGRADARE FOTOCATALITICĂ .....	35
VI.1. Studiul cineticii de degradare fotocatalitică a eco-materialelor pe bază de ZnO cu extract din plante.....	35
VI.1.1. Degradarea fotocatalitică a acidului clofibrilic folosind diferiți catalizori pe bază de ZnO cu extract din plante .....	35
VI.1.2. Studii fotolitice și de adsorbție.....	37
VI.1.3. Degradarea diversilor poluanți farmaceutici .....	39
VI.1.4. Efectul concentrației catalizatorului.....	40
VI.1.5. Efectul concentrației poluantului .....	42
VI.1.6. Efectul intensității luminii.....	43
VI.1.7. Degradarea compusului țintă în condiții reale.....	45
VI.1.8. Reutilizarea .....	46
VI.2. Studiul cineticii de degradare fotocatalitică a eco-materialelor pe bază de Alginat și ZnO cu extract din plante .....	47
VI.2.1. Degradarea fotocatalitică a acidului clofibrilic utilizând diferiți fotocatalizatori...	47
VI.2.2. Studii fotolitice și de adsorbție.....	48
VI.2.3. Degradarea diversilor poluanți .....	49
VI.2.4. Efectul dozei de catalizator .....	50
VI.2.5. Efectul concentrație poluantului.....	51
VI.2.6. Efectul intensității luminii UV .....	52
VI.2.7. Degradarea compusului țintă în condiții reale.....	53

VI.2.8. Reutilizarea .....	54
VI.3. Concluzii parțiale .....	55
CAPITOLUL VII. CONCLUZII GENERALE, CONTRIBUȚII PERSONALE ȘI DIRECȚII VIITOARE DE CERCETARE .....	56
VII.1. Concluzii generale .....	56
VII.2. Contribuții originale.....	57
VII.3. Direcții viitoare de cercetare.....	58
BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ .....	59

## INTRODUCERE

În ultimii ani, fenomenul răspândirii micropoluantilor în ecosistemele acvatice a evoluat într-o problemă de amploare planetară, ceea ce a determinat o intensificare a preocupărilor referitoare la integritatea și sănătatea mediului. Micropoluantii reprezintă o diversitate de substanțe, atât de origine antropică, cât și naturală, cuprinzând categorii precum medicamentele, articolele de îngrijire personală, hormonii steroizi, compușii chimici industriali, pesticidele și numeroși alți compuși emergenți. Variația lor extinsă și diversitatea generează dificultăți în ceea ce privește procesele de tratare a apelor uzate.

Fotocataliza mediata de un semiconductor (de obicei un nanomaterial) este o metodă consolidată pentru descompunerea poluanților și producerea de hidrogen prin descompunerea apei, un combustibil ecologic.

Nanoparticulele (NP) au fost integrate în industriile sănătății, alimentelor, furajelor, spațiale, chimice și cosmetice, ceea ce necesită o abordare ecologică a sintezei lor. Chimia verde a deschis calea pentru dezvoltarea abordărilor ecologice privind sinteza nanoparticulelor. Pot fi astfel folosite diferite tipuri de plante, materiale bio-regenerabile sau componente biologice, cum ar fi microorganismele. Extractele de plante conțin substanțe fitochimice specifice care îndeplinesc simultan roluri de agent reducător și de agent de acoperire sau stabilizare. NP-ZnO sintetizate prin metode verzi sunt netoxice și biocompatibile.

Având în vedere aceste premize, cercetările efectuate în cadrul tezei de doctorat au avut ca scop investigarea caracteristicilor fotocatalitice a unor nanocompozite pentru eliminarea din apele uzate a unui număr cât mai mare de produse farmaceutice.

Pornind de la cercetările anterioare din domeniul ingineriei mediului și materialelor, s-au realizat protocoale de lucru specifice obținerii ZnO cu caracteristici fotocatalitice, ușor de recuperat din mediu, dar și biocompatibile în același timp.

Teza cuprinde 2 părți, prima parte incluzând un studiu amplu al literaturii de specialitate, cuprins în 2 capitole care se referă la stadiul actual al cercetărilor în domeniul materialelor avansate cu proprietăți fotocatalitice, utilizate în aplicații de protecția mediului și respectiv la impactul poluanților emergenți asupra calității mediului acvatic. Pe baza acestor date relevante din literatură a fost realizată cea de-a doua parte a tezei, care cuprinde cercetările experimentale, structurate în 4 capitole ce cuprind metodologia și planul de cercetare, metodele de sinteză și caracterizare a materialelor obținute și rezultatele testelor de degradare fotocatalitică.

Teza cuprinde și un capitol de concluzii generale, contribuții personale și direcții viitoare de cercetare.

# **CAPITOLUL I. STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRILOR ÎN DOMENIUL MATERIALELOR AVANSATE CU PROPIETĂȚI FOTOCATALITICE, UTILIZATE ÎN APLICAȚII DE PROTECȚIA MEDIULUI**

## **I.1. Importanța nanotehnologiilor în aplicații industriale și de mediu**

Nanotehnologia a făcut progrese enorme în ultimele decenii având o creștere de 25 de ori mai mare a numărului de produse care fie conțin sau necesită nanoparticule (NP) pentru producția lor între anii 2010 și 2020 [1]. Această dezvoltare este probabil facilitată de proprietățile lor generale unice (în special dimensiunea, distribuția, morfologia, suprafața și forma particulelor) în raport cu omologii lor în varianta vrac sau dizolvați. Acest lucru permite o gamă largă de aplicații posibile, inclusiv utilizarea acestora în domenii cum ar fi cosmetica, medicina, biologia și cataliza.

Întrucât lumea se confruntă cu deficitul de apă potabilă, oamenii de știință au demonstrat că nanomaterialele sunt o opțiune superioară pentru tratarea apelor uzate, datorită faptului că au anumite caracteristici exclusive precum suprafață mare de activitate, dimensiune nanometrică, sunt extrem de reactive, au stabilitate mecanică bună și mobilitate bună în soluție. Numeroase studii au arătat că nanomaterialele pot elimina eficient diferiți poluanți din apă și astfel au fost aplicate cu succes în tratarea apelor uzate. De exemplu, metalele grele (cum ar fi Pb, Mo, etc.), poluanții organici, anionii anorganici și bacteriile au fost îndepărtate cu succes din apele uzate cu ajutorul diferitelor nanomateriale.

## **I.2. Aplicații ale nanomaterialelor în decontaminarea apelor**

### **I.2.1. Impactul nanomaterialelor asupra mediului acvatic**

În ultimii câțiva ani a fost explorată performanța nanomaterialelor în mai multe medii apoase, inclusiv oceane, râuri, lacuri și zone umede. O preocupare colectivă a organizațiilor de cercetare a fost să caute agenți de remediere ecologici pentru a lansa o economie ecologică în scopul decontaminării solului și apei. În prezent, nanomaterialele sunt utilizate în general pentru tratarea apelor reziduale, iar tehnologia nano-fotocatalitică este, de asemenea, frecvent utilizată pentru oxidarea a numeroși compuși organici existenți în apă prin producerea ionilor de hidroxid, precum și a ionilor de superoxid cu oxidare puternică și activitate superioară. Nanomaterialele prezintă comportamente diferite în medii apoase, unele având impact pozitiv, iar altele negativ asupra biodiversității.

### **I.2.2. Fotocataliza – tehnică versatilă aplicată pentru degradarea poluanților organici**

Până în prezent, fotocataliza a fost considerată una dintre cele mai atrăgătoare opțiuni pentru tratarea apei reziduale datorită potențialului său mare și eficienței ridicate prin

utilizarea luminii soarelui pentru a elimina poluanții organici și bacteriile dăunătoare cu ajutorul unui fotocatalizator.

Fotocataliza reprezintă un tip particular de cataliză eterogenă bazată pe utilizarea unui semiconductor (cum ar fi  $\text{TiO}_2$  sau  $\text{ZnO}$ ) acționat de radiația luminii (UV sau vizibilă). Conceptul de fotocataliză implică o combinație între fenomenele fotochimice și procesele de cataliză. Aceasta înseamnă că atât prezența luminii, cât și a unui catalizator sunt necesare pentru a iniția sau accelera o reacție chimică. Pe scurt, fotocataliza poate fi definită ca fiind "accelerarea unei fotoreacții în prezența unui catalizator" [1].

Într-un scenariu fotocatalitic ideal, substanțele poluante organice sunt transformate în dioxid de carbon ( $\text{CO}_2$ ), apă ( $\text{H}_2\text{O}$ ) și acizi minerali. Această reacție are loc în prezența particulelor de oxizi de metal, precum  $\text{TiO}_2$  sau  $\text{ZnO}$ , și a unor specii reactive de oxidare, cum ar fi oxigenul sau aerul.

### **I.3. Materiale fotocatalitice aplicate în procese de decontaminare a apelor**

Nanotehnologia este într-o continuă dezvoltare fiind un nou domeniu de cercetare care se ocupă cu sinteza de nanoparticule (NP) și nanomateriale pentru aplicațiile acestora în diverse domenii precum electrochimie, fotocataliză, senzori, biomedicină, industria farmaceutică, îngrijire a sănătății, cosmetică, tehnologia alimentară, industria textilă, mecanică, optică, electronică, industria spațială, știința energiei, dispozitive optice etc. Decontaminarea mediului înconjurător prin reducerea catalitică a contaminanților organici nocivi a primit o atenție sporită în cercetare din zilele noastre [2]. Având în vedere aplicarea catalitică a nanomaterialelor în tratarea apei, nanomaterialele se pot fi clasificate în două tipuri: nanomateriale pe bază de carbon și nanomateriale pe bază de metal și oxid de metal.

În ciuda tuturor progreselor în domeniu, sunt necesare cunoștințe mai bune cu privire la extinderea reactoarelor fotocatalitice pe bază de nanoparticule de oxid de metal. Diverse aspecte de proiectare trebuie abordate înainte de extinderea reactoarelor fotocatalitice multifazice. Distribuția uniformă și intensitatea luminii în interiorul reactorului sunt printre cei mai importanți parametri, deoarece adâncimea de penetrare a luminii în suspensia care conține catalizator este de aproximativ 2 cm. Mai mult, este necesară o suprafață mare pentru acoperirea catalizatorului per unitate de volum al reactorului. Acest lucru va necesita dezvoltări tehnice pentru a traduce experimentele de la scară de laborator la scară pilot și, în final, la scară largă. În astfel de reactoare, trebuie luate în considerare instalarea catalizatorului solid, minimizarea pierderilor de lumină, contactul reactant-catalizator, modelul de curgere, transferul de masă, amestecarea, cinetica reacției și temperatura [3].

#### **I.4. ZnO – material fotocatalitic cu performanțe ridicate în decontaminarea apelor uzate**

ZnO a devenit un candidat principal pentru a fi utilizat ca și catalizator în sistemele de management ecologic, datorită caracteristicilor sale unice. Printre aceste caracteristici se numără un decalaj de bandă direct și larg, în special în regiunea spectrală apropiată ultravioletă (UV), o capacitate puternică de oxidare, o excelentă performanță fotocatalitică și o energie mare de legare liberă exciton. Aceste proprietăți permit proceselor de emisie excitonică să persiste la temperaturi obișnuite sau chiar mai ridicate. ZnO se prezintă sub forma unui cristal hexagonal alb sau a unei pulberi albe denumită zinc alb. Structura sa cristalină este de tip wurtzite, asemănătoare cu cea a GaN, însă în majoritatea cazurilor, ZnO este întâlnit sub forma unui singur cristal. De asemenea, trebuie menționat că ZnO este inodor, prezintă un gust amar și se dizolvă în apă. Datorită rolului său semnificativ ca material semiconductor, ZnO a găsit aplicații în domenii precum cataliza, industria cauciucului și vopselelor, producția de obiecte ceramice, îngrășăminte și chiar în produse cosmetice.

Pentru a obține un randament ridicat al fotocatalizatorului ZnO în reacția de fotocataliză eterogenă, este necesară dezvoltarea unei arhitecturi adecvate care să minimizeze [4Error! Bookmark not defined.].

##### **I.4.1. Metode de sinteză a materialelor nanostructurate de tip ZnO**

Zincul este un element destul de activ și în același timp un puternic agent reducător. În funcție de potențialul său de reducere se poate oxida cu ușurință, formând oxid de zinc, care este foarte util în prepararea de nanoparticule de oxid de zinc [5].

Există două strategii generale de abordare a metodelor de sinteză a nanomaterialelor de oxid de zinc: abordarea „bottom-up” și abordarea „top-down”. Astfel, abordarea „bottom-up” implică folosirea atomilor și moleculelor în mod controlat pentru a crea nanostructuri care pot fi obținute prin metode de sinteză chimică și metode biologice. În schimb, abordarea „top-down” implică reducerea dimensiunilor unui material mai mare prin fragmentarea sau măcinarea acestuia pentru a obține particule de dimensiuni nanometrice, acestea fiind metodele fizice. Ambele strategii sunt folosite pentru a pregăti nanostructuri la scară industrială mare.

Este important să menționăm că fiecare metodă de sinteză prezintă avantaje și dezavantaje proprii, iar selectarea metodei potrivite depinde de aplicația specifică și de proprietățile dorite în materialul final. De asemenea, combinarea diferitelor metode sau abordări poate duce la obținerea de proprietăți optime în nanomaterialele de oxid de zinc.

Pe lângă cunoașterea metodelor de sinteză, o problemă importantă, precum și o provocare, este găsirea unei modalități de a controla forma și dimensiunea nanostructurilor.



Acești parametri influențează proprietățile optice ale nanoparticulelor, de aceea este important să se selecteze cea mai potrivită metodă de sinteză. În plus, ar trebui să fie posibil să se aleagă cea mai simplă, cea mai eficientă metodă și, deoarece cererea este tot mai mare, cea mai ecologică (așa-numita sinteza chimică verde) [6].

#### **I.4.2. Proprietățile NP-ZnO folosind biosinteza**

Obținerea nanoparticulelor folosind organisme vii reprezintă o metodă promițătoare pentru dezvoltarea de materiale noi care sunt sigure, stabile, convenabile din punct de vedere economic și prietenoase cu mediul, cu ajutorul abordării ecologice în chimie. Cu toate acestea, sinteza verde a nanoparticulelor poate spori și proprietățile acestor nanomateriale datorită dimensiunii și formei reduse obținute și proprietăților specifice ale substraturilor biologice utilizate.

În cazul NP-ZnO, s-a demonstrat sinteza verde îmbunătățește proprietăți precum activitatea antimicrobiană, eficacitatea fotocatalitică și biocompatibilitatea. Prin urmare, NP-ZnO sintetizate prin metoda verde au un potențial mare de a înlocui NP-ZnO convenționale și de a fi aplicate în dezvoltarea nanocompozitelor. Pentru a rezuma, metodele biologice de sinteză a nanoparticulelor de ZnO par a fi ieftine, ecologice și mult mai sigure decât abordarea chimică.

#### **I.4.3. Aplicații ale NP-ZnO fitogenice**

Administrația SUA pentru Alimente și Medicamente (FDA) a descris ZnO ca material „GRAS” (General Recognized As Safe - General recunoscut ca fiind sigur) [7]. ZnO în dimensiune nano este mult mai ușor absorbit de organism decât în orice altă formă. NP-ZnO au aplicații în diverse domenii ale medicinei, industriei, alimentației, agriculturii și electronicii. Prin urmare, producția viabilă și ușoară la scară largă a materialului este de interes. NP-ZnO fitogenice au fost studiate pe larg pentru aplicațiile lor biologice și remediarea problemelor legate mediu [8].

#### **I.5. Performanțe privind degradarea fotocatalitică utilizand ZnO obținut prin metoda verde**

Printre NP de oxid metalic, NP-ZnO obținut prin metoda verde a fost utilizat pe scară largă ca fotocatalizator semiconductor datorită vitezei sale de reacție ridicate, numărului mare de locuri reactive disponibile, eficienței ridicate în generarea de peroxid de hidrogen, costului scăzut și naturii ecologice [9**Error! Bookmark not defined.****Error! Bookmark not defined.**]. S-a stabilit că ZnO prezintă o eficiență ridicată în fotodegradarea poluanților și poate fi utilizat în tratarea apelor uzate la scară largă. Tabelul 1.1. rezumă rapoartele recente privind nanoparticulele fitogenice de ZnO utilizate pentru fotodegradare.

**Tabelul 1. 1 Performanța fotocatalitică a nanoparticulelor fitogenice de ZnO.**

Nr. Crt.	Sursa verde	Morfologia	Mărimea	Poluant	Sursa de iradiere	Ref.
1	Extract de frunțe de <i>Garcinia mangostana</i>	Sferic	21 nm	Verde malachit	Lumina soarelui	[10]
2	Pulpă de fructe de <i>Aegle marmelos</i>	Sferic	30 nm	Albastru de metil	Lumină UV	[11]
3	Extract de frunze de <i>Azadirachta indica</i>	Sferic	9,6-25,5 nm	Albastru de metil	Lumină UV	[12]
4	Extract de frunze de <i>Dolichos lablab L.</i>	Hexagonal și triunghi	7-49 nm	Albastru de metil, Rodamină B și Portocaliu II	Lumină vizibilă și UV	[13]
5	Extract de frunze de <i>Hibiscus rosasinensis</i>	Sferic	15-170 nm	Efluent al fabricii de ulei de palmier	Lumină UV	[14]
6	Extract de rădăcini de <i>Scutellaria baicalensis</i>	Sferic	50 nm	Albastru de metil	Lumină UV	[15]
7	Extract de frunze de <i>Sechium edule</i>	Sferic	32,6 nm	Albastru reactiv 160	Lumină UV	[16]
8	Extract de frunze de <i>Vitex trifolia L.</i>	Variabil	28 nm	Albastru de metil	Lumină UV	[17]
9	Extract de <i>Carissa edulis</i>	Formă de floare	50-55 nm	Roșu congo	Lumină UV	[18Error! Bookmark not defined.]
10	Extract de frunze de <i>Calotropis procera</i>	Sferic	15-25 nm	Portocaliu de metil	Lumină UV	[19]
11	Extract de frunze de <i>Hippophae rhamnoides</i>	Formă de floare	20,17 nm	Eozină	Lumină UV	[20]

În ceea ce privește utilizarea ZnO pe suport de polimer organic pentru a degrada contaminanții din apele uzate, au fost raportate studii care utilizează polipropilenă, polistiren, poliuretan, poli (metacrilat de metil) și alginat [21]. În ceea ce privește utilizarea alginatului, acesta este utilizat în mod obișnuit ca agent de îngroșare, de stabilizare, de formare a filmului, de producere de gel și de stabilizare a emulsiilor.

Fotocatalizatorul imobilizat pe un polimer prezintă mai multe avantaje: (1) este foarte durabil și poate fi utilizat pe termen lung; (2) este ieftin și ușor de obținut; (3) deoarece este hidrofob, contaminanții organici sunt adsorbiți pe suprafață, îmbunătățind astfel performanța fotocatalitică; (4) poate fi transformat într-o varietate de forme care pot fi combinate perfect cu catalizatorul [9Error! Bookmark not defined.].

## **I.6. Aplicații de mediu ale biopolimerilor pe bază de alginat de sodiu**

### **I.6.1. Noțiuni generale privind alginatul de sodiu**

Alginatul este cea mai abundentă polizaharidă până la 40% din greutatea uscată și este disponibilă în mod obișnuit în peretele celular al algelor marine brune. Poate forma o

gumă vâscoasă cu apă și având capacitatea de a absorbi apă de aproximativ 200-300 de ori greutatea sa. Alginatul este un carbohidrat coloidal hidrofil extras folosind o soluție alcalină diluată, care permite formarea unui gel insolubil prin gelificare cu cation de calciu. Proprietățile de îngroșare, de formare a gelului și de stabilizare ale alginatului fac din biopolimerul său utilizat pe scară largă o gamă mai largă de aplicații, inclusiv ambalare, ingineria țesuturilor, administrarea de medicamente și vindecarea rănilor [22].

### **I.6.2. Compozite pe bază de alginat de sodiu folosite pentru îndepărtarea coloranților**

Compozitele pe bază de alginat sunt fabricate ca absorbantți atât pentru contaminanții anorganici, cât și pentru cei organici. Mecanismele de adsorbție implică de obicei schimbul de ioni și interacțiuni electrostatice. Funcționalitățile speciale ale materialelor încapsulate pot aduce și alte beneficii în funcție de nevoi și aplicații. Atingerea obiectivelor de mediu, susținând în același timp o creștere economică robustă, necesită tehnologii inovatoare pentru tratarea apei uzate.

Aplicațiile de mediu ale alginatului depind parțial de faptul că grupările funcționale bogate de suprafață (de exemplu carboxil și hidroxil) din alginat ar putea capta ioni metalici sau cationici prin schimbul de ioni între cationii de reticulare și poluanții țintă, cum ar fi metalele grele sau coloranții.

În primul rând, sferile de alginat pot servi ca o matrice stabilă pentru alte tipuri de absorbantți care sunt mult prea fini în dimensiunea particulelor și prea greu de separat de soluția apoasă. Acești absorbantți sunt de obicei pe bază de carbon, cum ar fi AC, CNT și GO. AC a fost utilizat pe scară largă pentru tratarea apelor uzate. Cu toate acestea, AC este utilizat în cea mai mare parte ca pulbere fină, iar dificultatea de separare și regenerare din efluent poate duce la pierderea semnificativă a adsorbantului [23].

Pe lângă carbonul activ și oxidul de grafen, alginatul a fost amestecat și cu alte nanoparticule naturale proiectate pentru a forma compozite cu capacități îmbunătățite de adsorbție [24]. De asemenea, dioxidul de titan ( $\text{TiO}_2$ ) imobilizat într-o sferă de alginat de calciu și-a păstrat fotoactivitatea în timpul tuturor experimentelor, iar bilele de  $\text{TiO}_2$ -gel au prezentat o bună stabilitate în apă pentru menținerea formei după mai multe utilizări.

Imobilizarea celulelor microbiene în sfere de alginat a primit, de asemenea, un interes din ce în ce mai mare pentru îndepărtarea coloranților.

### **I.6.3. Alte aplicații de mediu**

Pe lângă coloranți, metale grele și antibiotice, compozitele pe bază de alginat au fost folosite și pentru remedierea altor poluanți. De exemplu, compozitele de  $\text{MnO}_2$ -alginat și

compozitul alginat-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> au fost folosite pentru a îndepărta Sr(II) din apa de mare [25]. Îndepărtarea unor elemente de pământuri rare și radionuclizi din apă a fost raportată folosind diferite compozite pe bază de alginat. Pe lângă îndepărtarea cationilor, compozitele nanomateriale pe bază de alginat au fost, de asemenea, studiate pentru îndepărtarea unor anioni din apă. Sferele de alginat de calciu-biochar modificate electrochimic au fost, de asemenea, aplicate pentru a elimina fosfatul [26**Error! Bookmark not defined.**]. Odată cu cercetarea și dezvoltarea continuă, nanocompozitele pe bază de alginat vor fi aplicate din ce în ce mai mult în diferite domenii de remediere a problemelor mediului în viitor.

### **I.7. Concluzii parțiale**

Oxidul de zinc (ZnO) este semiconductorul predominant folosit în procesele de fotocataliză. Acesta se remarcă prin activitatea sa înaltă în degradarea poluanților și are mai multe avantaje importante, precum caracterul său ne-toxic, stabilitatea, și costurile reduse de producție. Poluarea apei prin diferiți compuși organici, inclusiv CEC, cum ar fi PCP-urile, EDC-urile, produsele farmaceutice și pesticidele reprezintă una dintre preocupările majore din secolul XXI. Datorită stabilității și degradării lor dificile, acești compuși au fost declarați ca substanțe prioritare în politicile de apă. Utilizarea nanofotocatalizatorilor încapsulați în diverse compozite are un potențial mare pentru remedierea apei datorită proprietăților lor catalitice superioare și recuperării ușoare, astfel permițând reutilizarea cu ușurință a fotocatalizatorului.

## **CAPITOLUL II. STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRILOR PRIVIND IMPACTUL POLUANȚILOR EMERGENȚI ASUPRA CALITĂȚII APELOR**

### **II.1. Cunoștințe actuale despre apariția contaminanților emergenți în ape uzate și ape de suprafață**

În apele de suprafață, o gamă largă de contaminanți organici și anorganici sunt controlați de legislația prezentată de Comisia Europeană [27]. Acestea au fost în mod tradițional produse chimice industriale sau agricole. Cu toate acestea, se așteaptă ca legislația să se extindă pentru a include un număr mai mare de substanțe chimice derivate numite CE (contaminanți emergenți) în urma propunerii recente a produselor farmaceutice ca substanțe prioritar periculoase.

CE sunt microorganisme și substanțe chimice naturale sau sintetice care nu sunt reglementate și/sau monitorizate în mod obișnuit în mediu, care au ajuns în căile navigabile și, în general, în hidrosferă, cu posibile efecte negative asupra vieții sălbatice și a sănătății umane (de exemplu: produse de îngrijire personală, pesticide, metale grele, agenți tensioactivi, produse farmaceutice, solvenți etc.) [28**Error! Bookmark not defined.**].

S-au aplicat diverse tehnici pentru a degrada acești contaminanți organici, iar fotocataliza eterogenă avansată, care implică utilizarea unui fotocatalizator de oxid de zinc (ZnO), pare să fie una dintre cele mai promițătoare tehnologii în acest sens. În ultimii ani, fotocatalizatorul ZnO a fost subiectul unui interes considerabil datorită caracteristicilor sale remarcabile. Pentru a obține un randament ridicat în reacțiile de fotocataliză heterogenă, este necesară o arhitectură adecvată care să minimizeze pierderile de electroni în timpul etapei de excitație și să maximizeze absorbția fotonilor. Pentru a îmbunătăți în continuare migrarea purtătoarelor de sarcină foto-induse în timpul stadiului de excitație, este necesar un efort considerabil pentru a continua dezvoltarea fotocatalizei eterogene sub iluminare UV/vizibilă/solară [29].

## **II.2. Impactul toxicologic al contaminanților emergenți asupra mediului**

Contaminanții emergenți pot provoca răspunsuri toxicologice diferite între diferitele specii, în funcție de concentrația de poluant și de tipul speciei studiate.

În ciuda acestui fapt, datele colectate pot da o indicație de toxicitate pentru cei mai mulți dintre contaminanții emergenți. Medicamentele antiinflamatoare nesteroidiene (acetaminofen, ibuprofen, diclofenac și naproxen), regulatorii lipidici (bezafibrat, acid clofibrat și metabolit), carbamazepina și trimetoprimul sunt în general clasificate ca dăunătoare organismelor acvatiche. Alte antibiotice (ofloxacină, sulfametoxazol, oxitetraciclină, eritromicină) se încadrează în cea mai mare parte în intervalul toxic. Cu toate acestea, există, de asemenea, o lipsă de informații cu privire la impactul sinergic al acestor substanțe chimice, în special la concentrații scăzute pe perioade mai lungi de expunere.

Poluarea cu CE din mediu poate fi atenuată prin procese precum ozonarea, oxidarea electrochimică, peroxid de hidrogen/UV, degradarea Fenton și adsorbția [28].

## **II.3. Tehnologiile avansate de oxidare folosite pentru eliminarea contaminanților emergenți**

Tratamentul primar al apelor uzate are ca scop principal eliminarea solidelor suspendate care intră în stațiile de epurare și, în general, este inefficient în ceea ce privește îndepărtarea micropoluantilor potențial nocivi. Micropoluantii, cum ar fi substanțele chimice organice și compușii farmaceutici, sunt adesea prea mici sau dizolvați în apă pentru a fi îndepărtați eficient în cadrul proceselor de tratare primară. În tratamentul secundar, sunt utilizate o varietate de procese, inclusiv dispersia, diluția, partiția, biodegradarea și transformarea abiotică. În general, în timpul tratamentului secundar, micropoluantii nu sunt descompusi complet, ceea ce poate duce la mineralizare incompletă sau la formarea de subproduse. Cu toate acestea, mai multe studii au arătat că unele dintre aceste molecule nu

sunt ușor biodegradabile, ceea ce poate reprezenta o problemă în tratarea lor eficientă în sistemele de epurare a apelor uzate. De aceea, se recurge la metode de tratare secundară și avansată, precum procesele de adsorbție, ozonizare, fotocataliză și altele, pentru a aborda aceste probleme și a reduce prezența micropoluantilor în apele uzate tratate [28]. Eliminarea micropoluantilor depinde, în general, de proprietățile fizico-chimice ale micropoluantului respectiv și de condițiile de tratare aplicate în procesele de epurare a apelor.

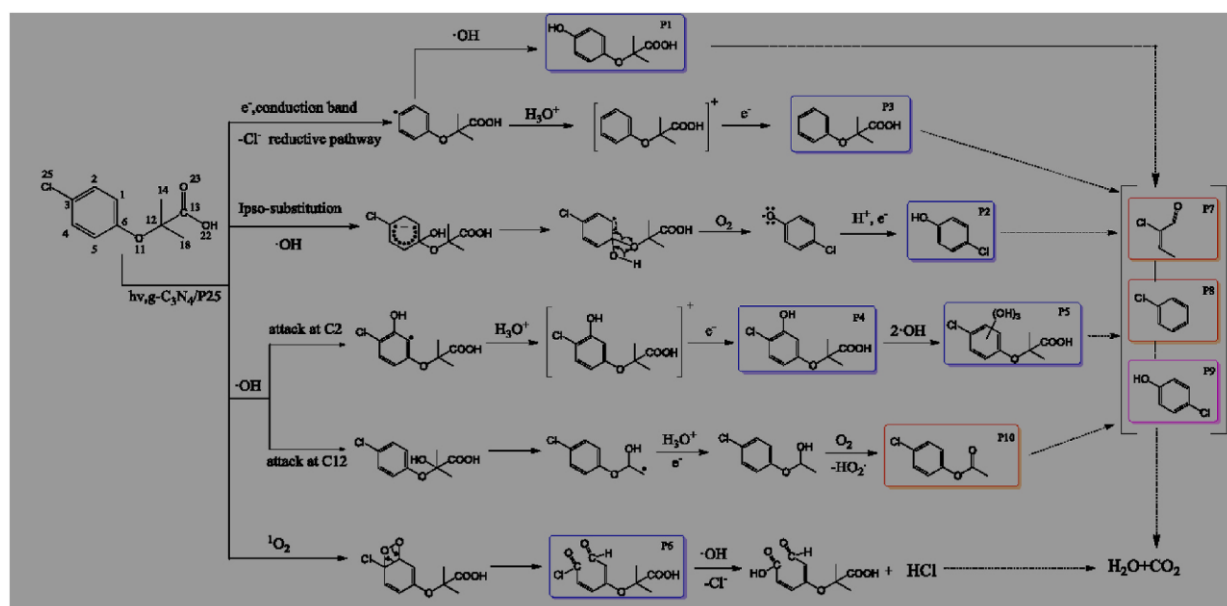
Tehnologiile avansate de oxidare (AOP) reprezintă un set de metode de tratare bine stabilite care se bazează pe generarea fotocatalitică a speciilor radicale puternic oxidante pentru a descompune și distruge poluanții persistenti. Timp de peste două decenii, AOP-ul fotocatalitic eterogen a fost în centrul unei activități de cercetare susținute, datorită eficienței sale în distrugerea completă a poluanților, neselectivității sale și formării de produse nepericuloase. În funcție de caracteristicile lor fotochimice sau non-fotochimice, procesele avansate de oxidare pot fi clasificate după cum urmează:

**Tabelul 2. 1 Procesele avansate de oxidare cele mai utilizate pentru eliminarea poluanților organici.**

Nr. crt.	Procesele non-fotochimice	Procese fotochimice
1	Ozonarea în mediu alcalin	Fotoliza apei în vid ultra-violet (UVV)
2	Ozonarea ( $O_3/H_2O_2$ )	UV/ $H_2O_2$
3	Clasicul Fenton $Fe^{2+}/H_2O_2$	UV/ $O_3$
4	Procesul Electro Fenton	Foto-Fenton
5	Ecranul cu ultrasunete	Fotocataliză eterogenă

#### II.4. Mecanismul de degradare a acidului clofibric

Mecanismul de degradare a acidului clofibric (CLF) este prezentat în figura 2.1 pe baza structurilor moleculare propuse ale produselor secundare.



**Figura 2. 1 Calea de degradare a acidului clofibric prin fotocataliză [30].**

## II.5. Concluzii parțiale

Deteriorarea mediului reprezintă una dintre cele mai semnificative pericole cu care se confruntă comunitățile umane în prezent, iar descoperirile sugerează că o posibilă soluție este consolidarea investițiilor în tehnologii promițătoare cu un potențial ridicat de eliminare a poluanților și a contaminanților emergenti. Cu toate acestea, rezultatele au evidențiat, de asemenea, că activitățile de cercetare suplimentare sunt obligatorii pentru sprijinirea dezvoltării unor tehnologii de tratare eficiente și rentabile pentru a reduce poluarea în creștere a mediului și efectele negative asupra sănătății oamenilor, susținând o perspectivă coerentă a durabilității direcționată spre îmbunătățirea bunăstării generațiilor viitoare și conservarea sistemelor de susținere a vieții planetei.

## CAPITOLUL III. OBIECTIVELE ȘI METODOLOGIA CERCETĂRII

### III.1. Obiectivele tezei de doctorat

Obiectivul principal al tezei îl reprezintă obținerea prin sinteză verde a unor nanostructuri de tip ZnO în vederea utilizării cu rol de fotocatalizator pentru degradarea unor poluanți emergenți din ape. Au fost obținute și testate nanostructuri de ZnO sub formă de pulbere, dar și încorporate în matrice de alginat în vederea identificării unor soluții durabile aplicate decontaminării apelor. S-a optat pentru imobilizarea pe un suport biopolimeric, cum ar fi alginatul, care este prietenos mediului și eficient în procesele de reducere a poluării apelor. Această alegere a fost determinată de dimensiunile nanometrice ale ZnO, care pot genera un potențial risc de eliberare necontrolată în mediu. Tematica abordată se înscrie în principiile protecției și sustenabilității mediului și a economiei circulare, prin utilizarea unei metode verzi de sinteză, în care sunt folosite extracte din deșeuri de fructe. De asemenea, integrarea nanostructurilor de ZnO a fost realizată în matrici biopolimerice, compatibile cu mediului, care au ca sursă inițială de obținere algele. Eco-materialele astfel obținute au fost testate ca fotocatalizatori pentru decontaminarea mediilor averse de poluanți emergenți.

Tematica aleasă contribuie în mod direct la dezvoltarea domeniului de inginerie a mediului prin: (i) *reducerea cantității de deșeuri din fructe* prin valorificarea acestora în etape de sinteză verde în vederea obținerii unor eco-materiale nanostructurate cu proprietăți fotocatalitice; (ii) *decontaminarea apelor poluate cu contaminați emergenți* prin fotodegradare utilizând catalizatori prietenoși mediului; (iii) *demonstrarea și stabilirea mecanismelor ce stau la baza proceselor fizico-chimice favorizante* pentru îndepărtarea din ape a poluanților emergenți; (iv) *crearea și dezvoltarea unui program complex* pentru sinteza, caracterizarea și testarea eco-materialelor cu proprietăți fotocatalitice.

Cercetarile efectuate pe parcursul stagiului doctoral au condus la obținerea unor rezultate cu caracter multidisciplinar, implicând cunoștințe din domenii precum protecția și ingineria mediului, precum și știința materialelor.

Pentru a atinge obiectivul principal al lucrării de doctorat, au fost luate în considerare câteva obiective științifice și tehnice: (i) proiectarea și dezvoltarea a 3 tipuri de materiale ecologice pe bază de ZnO cu rol fotocatalitic sintetizate prin metode verzi, utilizând ca materie primă extracte din coji de grapefruit, pomelo și din fructe de struguri; (ii) prezentarea conceptului de obținere a celor 3 tipuri de eco-materiale cu rol fotocatalitic sintetizate prin încapsularea într-o matrice biopolimerică, cum ar fi cea de alginat, a celor 3 eco-materiale amintite mai sus, reducând astfel riscul deversării necontrolate în mediu, utilizând ca materie primă alginatul de sodiu; (iii) definirea și evaluarea calitativă și cantitativă a performanțelor a celor 6 materiale ecologice, prin analizarea caracteristicilor lor structurale, de suprafață și chimice, în ceea ce privește abilitatea de a captura poluanții emergenți din soluții apoase sintetice; (iv) validarea conceptului propus prin elaborarea unui program comprehensiv de caracterizare morfologică, structurală și a proprietăților de suprafață, cu scopul de a corela aceste informații cu evaluarea capacității de captare a poluanților emergenți din soluțiile apoase sintetice; (v) confirmarea și validarea eficacității materialelor în reținerea poluanților emergenți prin aplicarea mecanismelor cinetice și izoterme specifice de adsorbție, incluzând investigații asupra procesului de regenerare.

Având în vedere analiza bibliografică, direcțiile de cercetare se vor axa pe studierea unei metode optime de sinteză ale acestor eco-materiale cu proprietăți fotocatalitice în vederea degradării contaminanților emergenți din ape.

### **III.2. Plan de investigații experimentale**

Cercetarea experimentală a fost desfășurată în laboratoarele de cercetare ale celor două universități, după cum urmează:

- Obținerea eco-materialelor pe baza de ZnO și a celor înglobate în matrice de alginat, cu proprietăți fotocatalitice, dar și cercetările privind caracterizarea morfologică și structurală s-a efectuat în cadrul laboratoarelor de Protecția Mediului de la Centrul de Cercetări și Expertizări ECOMET din Universitatea Națională de Știință și Tehnologie POLITEHNICA BUCUREȘTI.

- Testarea eficienței materialelor ecologice în procesele fotocatalitice, atât în condiții de iluminare cu radiație ultravioletă, cât și în condiții de iluminare cu lumină vizibilă, folosind metode avansate de oxidare s-a desfășurat în cadrul laboratoarelor de chimie din École Nationale Supérieure de Chimie de Rennes (ENSCR), Université de Rennes 1, Franța,



departamentul de Chimie și Inginerie a Procedeelor. Finanțarea mobilității doctorale de 3 luni (februarie-aprilie 2022), efectuată în Franța a fost asigurată prin intermediul Programului ERASMUS+ oferit de Universitatea Națională de Știință și Tehnologie POLITEHNICA BUCUREȘTI.

### III.3. Metodologia de cercetare

Metodologia de cercetare a fost dezvoltată pentru a sintetiza trei tipuri de materiale ecologice pe bază de ZnO, utilizând extracte din plante și suporturi fixe biopolimerice, care ulterior să integreze cele trei materiale ecologice. Aceste eco-materiale au fost dezvoltate cu scopul de a minimiza riscul de eliberare necontrolată în mediu datorită dimensiunilor lor reduse. Procesul de proiectare, caracterizare și testare a materialelor ecologice a fost orientat pe baza cunoștințelor existente în literatura de specialitate, referitoare la stadiul actual al dezvoltării în acest domeniu. Au fost investigate diferite metode de sinteză și evaluate performanțele materialelor ecologice. Metodologia de cercetare, planificarea și desfășurarea experimentelor au fost elaborate și implementate în cadrul Laboratorului de Protecția Mediului din cadrul Centrului ECOMET de la UNSTPB. Cercetarea doctorală a fost structurată conform Figurii 3.1.

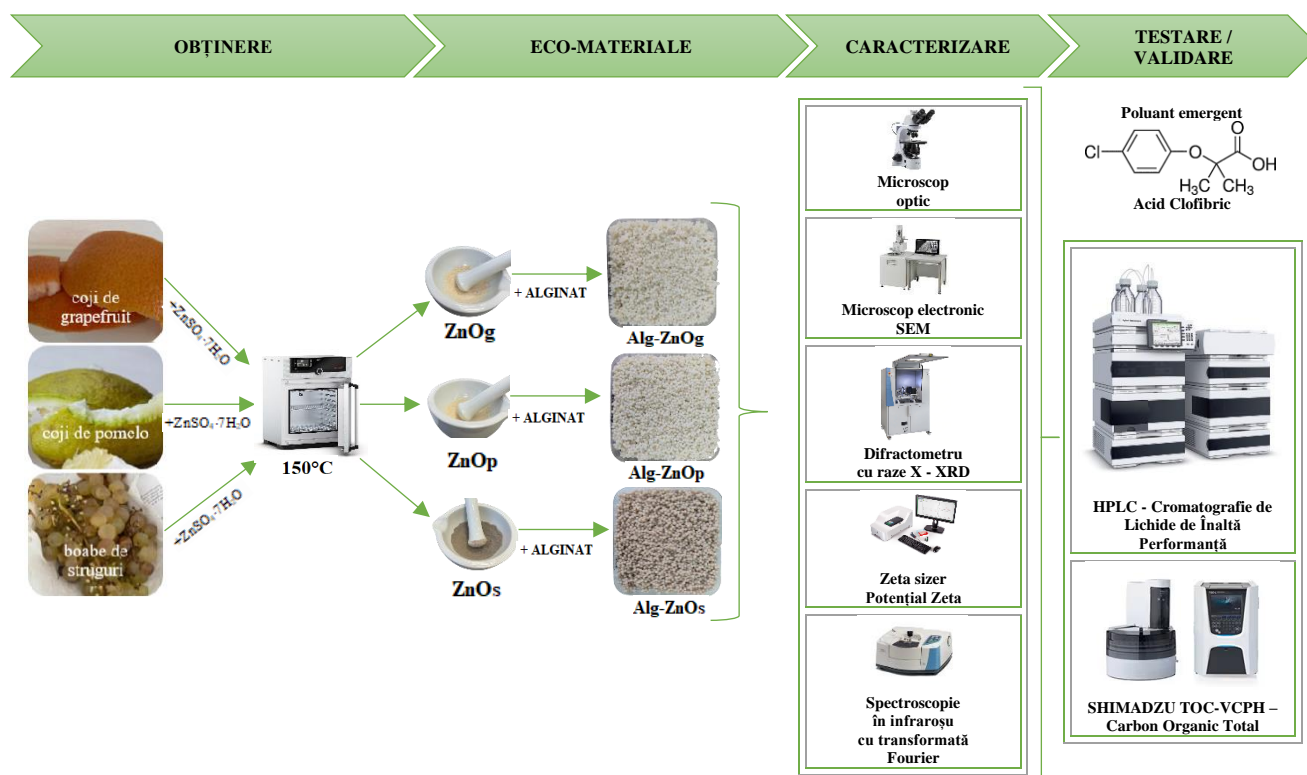


Figura 3. 1 Etapele planului de lucru.

### III.4. Metode de lucru și echipamente utilizate

Planul de experimente din cadrul tezei a fost conceput și pus în aplicare folosind echipamentele și metodele descrise în detaliu în Tabelul 3.1.

**Tabel 3. 1 Metode de lucru și echipamente utilizate.**

Nr. crt.	Etape de lucru	Echipamente / Instrumente de laborator utilizate
<b>1. Obținere și caracterizare ZnO cu extract de coji de grapefruit / pomelo (ZnOg / ZnOp)</b>		
1.	Cântarirea deșeurilor din coji de grapefruit / coji de pomelo	Sticlărie de laborator (sticlă de ceas) Balanță analitică (Ohaus Explorer)
2.	Spălare cu apă distilată	Sticlărie de laborator (pahar Berzelius)
3.	Fierbere la 80°C + agitare magnetică; 30 min	Agitator magnetic cu plită Sticlărie de laborator (pahar Berzelius)
4.	Filtrare	Hârtie de filtru Whatman No. 1
5.	Sinteză ZnO cu ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O și extract de coji la 65°C + agitare magnetică la 300rpm, 3h	Agitator magnetic cu plită Sticlărie de laborator (pahar Berzelius)
6.	Spălare de 7 ori cu apă distilată	Sticlărie de laborator (pahar Berzelius)
7.	Uscare la 150°C	Etuvă de laborator (Memmert)
8.	Marunțire + cântărire	Sticlărie de laborator (mojar cu pistil) Balanță analitică (Ohaus Explorer)
9.	Caracterizare morfologică, structurală, de suprafață și stabilitate	Microscop optic Olympus (BX 51 M) Microscop electronic de baleiaj SEM (FEI, QUANTA 450 FEG) echipat cu spectrometru dispersiv în energie (EDS) Difractometru de raze X (PANalytical, Model: X'Pert PRO MPD X) ZetaNanosizer (Malvern, Model: Zetasizer Nano ZSP) Spectrometru FTIR (INTERSPECTRUM Estonia, Model: Interspec 200-X)
<b>2. Obținere și caracterizare ZnO cu extract de boabe de struguri (ZnOs)</b>		
10.	Cântărire deșeu boabe de struguri	Sticlărie de laborator (sticlă de ceas) Balanță analitică (Ohaus Explorer)
11.	Spălare cu apă distilată	Sticlărie de laborator (pahar Berzelius)
12.	Mixare	Sticlărie de laborator (pahar Berzelius) Mixer Tefal
13.	Filtrare	Sticlărie de laborator (pahar Berzelius, pâlnii filtrare) Hârtie de filtru Whatman No. 1 Sistem de filtrare vid Buchner
14.	Sinteză ZnO cu ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O și extract de boabe la 60°C + agitare magnetică la 300rpm, 2h	Agitator magnetic cu plită Sticlărie de laborator (pahar Berzelius)
15.	Spălare de 7 ori cu apă distilată	Sticlărie de laborator (pahar Berzelius)
16.	Uscare la 150°C	Etuvă de laborator (Memmert)
17.	Marunțire + cântărire	Sticlărie de laborator (mojar cu pistil) Balanță analitică (Ohaus Explorer)
18.	Caracterizare morfologică, structurală, de suprafață și stabilitate	Microscop optic Olympus (BX 51 M) Microscop electronic de baleiaj SEM (FEI, QUANTA 450 FEG) echipat cu spectrometru dispersiv în energie (EDS) Difractometru de raze X (PANalytical, Model: X'Pert PRO MPD X) ZetaNanosizer (Malvern, Model: Zetasizer Nano ZSP) Spectrometru FTIR (INTERSPECTRUM Estonia, Model: Interspec 200-X)
<b>3. Obținere și caracterizare ZnO clasic (ZnO)</b>		
19.	Sinteză ZnO cu ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O + agitare magnetică la 300rpm, 2h	Agitator magnetic cu plită Sticlărie de laborator (pahar Berzelius)
20.	Spălare de 7 ori cu apă distilată	Sticlărie de laborator (pahar Berzelius)

21.	Uscare la 150°C	Etuvă de laborator (Mettler)
22.	Marunțire + cântărire	Sticlărie de laborator (mojar cu pistil) Balanță analitică (Ohaus Explorer)
23.	Caracterizare morfologică, structurală, de suprafață și stabilitate	Microscop optic Olympus (BX 51 M) Microscop electronic de baleiaj SEM (FEI, QUANTA 450 FEG) echipat cu spectrometru dispersiv în energie (EDS) Difractometru de raze X (PANalytical, Model: X'Pert PRO MPD X) ZetaNanosizer (Malvern, Model: Zetasizer Nano ZSP) Spectrometru FTIR (INTERSPECTRUM Estonia, Model: Interspec 200-X)
<b>4. Obținere și caracterizare Alg, Alg-ZnOg, Alg-ZnOp și Alg-ZnOs, caracterizare sisteme</b>		
24.	Obținere Alg: dizolvare Alginat Na (1%) în apă distilată fierbinte, agitare, 90°C, 4 h, 200 rpm. Obținere Alg-ZnOg 1:1, Alg- ZnOp 1:1, ZnOs 1:1: dispersare ZnOg / ZnOp / ZnOs pulbere în AlgNa, picurare în baie de CaCl <sub>2</sub> 2%.	Reactivi: Alginat de sodiu, BioChemica, CaCl <sub>2</sub> 2% Sticlărie de laborator Balanță analitică (Ohaus Explorer) Agitator magnetic cu plită Aparat cu ultrasunete Etuvă de laborator (Mettler) Sistem pompare TL-BM-300
25.	Caracterizare morfologică, structurală, de suprafață și stabilitate	Microscop optic Olympus (BX 51 M) Microscop electronic de baleiaj SEM (FEI, QUANTA 450 FEG) echipat cu spectrometru dispersiv în energie (EDS) Spectrometru FTIR (INTERSPECTRUM Estonia, Model: Interspec 200-X)
<b>5. Testarea capacităților de degradare fotocatalitică a materialelor sintetizate</b>		
26.	Procesul de fotocataliză	Ansamblu experimental format din: - Pahar Berzelius de 600 ml; - 200 ml soluție de CLF preparată anterior în balon cotate de 1L prin diluarea în apă ultrapură a unei cantități cunoscute de poluant; - Tub cu aer comprimat pentru a menține soluția omogenă pe tot parcursul degradării; - Tub de plastic pentru prelevarea probelor; - Agitator magnetic pentru amestecarea soluției pe tot parcursul degradării; - Eco-material cu rol fotocatalitic; - Tub de sticlă – suport pentru lampa UV, care se amplasează în interiorul soluției; - Lampă UV Philips PL-L 24W/10/4P, cu un maxim de emisie la 227 nm (se aprinde timp de o oră înainte de manipulare) și se amplasează în tubul de sticlă după o oră; - Folie de aluminiu; - Cronometru.
27.	Eficiența fotocatalizei	Cromatografie lichidă de înaltă performanță (HPLC); pH-metrul Hanna HI 19812-5 pH/C/EC/TDS; SHIMADZU TOC-VCPH.

### III.5. Materiale

Fotocatalizatorii utilizați în sistemul experimental sunt sintetizați prin metode verzi iar procedeul de obținere este descris pe larg în cadrul Capitolului IV. OBȚINEREA MATERIALELOR FOTOCATALITICE.

Sulfatul de zinc heptahidratat (CAS 7446-20-0) cu formula moleculară ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O și hidroxidul de sodiu (CAS 1310-73-2) cu formula moleculară NaOH sunt reactivii folosiți

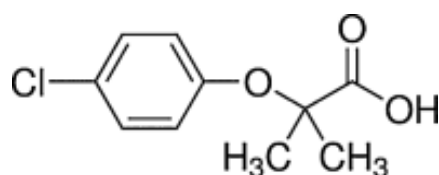
pentru sinteza oxidului de zinc și au fost achiziționați de la CHIMOPAR TRADING România.

Fructele și cojile folosite pentru prepararea extractelor sunt achiziționate din comerț din România.

Sarea de alginat de sodiu având formula moleculară  $C_6H_7O_6Na$  a fost achiziționată de la PanReac AppliChem.

Clorura de calciu anhidră cu formula moleculară  $CaCl_2$  a fost achiziționată de la CHIMREACTIV SRL România.

Acidul clofibrinic (CLF) este un erbicid și este, de asemenea, un compus farmaceutic. CLF are structura chimică prezentată în figura 3.2 și este unul dintre compușii farmaceutici recalcitranti observați ca poluant în mediu în ultima vreme.



**Figura 3. 2 Structura chimică a acidului clofibrinic [31].**

CLF este un metabolit al clofibratului și servește ca un regulator al lipidelor [32]. Ca medicament, servește ca agent anti-colesteremic, antilipemic și antineoplazic. Datorită complexității sale structurale și a intermediarilor implicați, descompunerea biologică este inefficientă în ceea ce privește eliminarea acestui compus chimic. Prin urmare, acest medicament prezintă o durată de viață semnificativă în mediul înconjurător. Până în prezent, s-au investigat diverse tehnici pentru a extrage această moleculă din apele uzate, inclusiv biodegradare, degradare foto și procese avansate de oxidare. În răspuns la această problemă, metodele avansate de oxidare (AOP) au apărut ca o abordare potențial puternică pentru a transforma substanțele poluante în substanțe inofensive.

Acidul clofibrinic (CLF) este un solid alb și a fost procurat de la Sigma-Aldrich Franța. Proprietățile de bază ale CLF sunt rezumate în Tabelul 3.2:

**Tabel 3. 2 Proprietăți de bază ale acidului clofibrinic.**

Proprietăți	Valori
Număr CAS	882-09-7
Număr IUPAC	2-(4-Chlorophenoxy)-2-methylpropanoic acid
Formulă chimică	$C_{10}H_{11}ClO_3$
Masa molară	214.64 g/mol
Greutate specifică (la 20°C)	1.3
Solubilitate în apă (la 20°C)	583 mg/l
pKa	3.18
LogK <sub>ow</sub>	2.6
Punct de topire	118.5°C
Punct de fierbere	324.1°C

Pentoxifilina (PTX) (CAS 6493-05-6) este un medicament folosit pentru tratarea durerilor musculare, are formula chimică  $C_{13}H_{18}N_4O_3$  și numărul IUPAC 3,7-dimetil-1-(5-oxohexil)-3,7-dihidro-1H-purină-2,6-dionă și a fost achiziționat de la Sigma-Aldrich Franța.

Cloroxilenolul (PCMX) (CAS 88-04-0) este un compus organic antiseptic și un dezinfectant utilizat pentru dezinfectarea pielii și instrumentarului chirurgical, are formula chimică  $C_8H_9ClO$  și numărul IUPAC 4-Chloro-3,5-dimethylphenol și a fost achiziționat de la Sigma-Aldrich Franța.

Acetonitrilul (CAS 75-05-8, Grad gradient HPLC, puritate 99,99%), acidul formic (CAS 64-18-6, puritate > 99,5%, Optima LC / MS Grade) și hidrogenul ftalat de potasiu utilizați ca standard în cuantificarea TOC (CAS 877-24-7, puritate  $\geq 99,95\%$ , BioXtra) au fost achiziționați de la Fisher Chemical și Sigma-Aldrich.

Pentru toate experimentele, s-au preparat soluții utilizând apă ultrapură cu o rezistivitate de  $18,2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$  la temperatura de 298 K, care a fost produsă de un sistem de purificare a apei ELGA Option-Q DV 25.

### **III.6. Caracterizări morfologice, structurale și de suprafață**

A fost efectuată o analiză amănunțită a caracteristicilor morfo-structurale ale eco-materialelor obținute din deșeuri, precum și ale celor integrate în matrici biopolimerice. Această analiză a fost realizată printr-un program exhaustiv de cercetare care a evidențiat parametrii cu impact asupra proceselor de reținere a compușilor emergenți din soluțiile apoase, utilizând eco-materialele dezvoltate. Tehnicile de caracterizare folosite au inclus microscopia optică (OM) și cea electronică de baleiaj (SEM) în combinație cu spectroscopia în energie dispersivă (EDS), difracția de raze X (XRD), analiza potențialului zeta și pH<sub>pzc</sub>, precum și spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier (FTIR) cu tehnică de reflexie total atenuată (ATR).

În continuare, în urma caracterizării detaliate a acestor eco-materiale, fie ele sub formă simplă sau integrate în matrici polimerice, au fost testate folosind soluții apoase sintetice care conțineau contaminanți emergenți. În cadrul acestor teste, s-au evaluat timpii optimi de contact pentru diverse cantități de material. Au fost analizate valorile înregistrate înainte și după interacțiunea cu aceste materiale, evidențiindu-se astfel capacitatea lor de degradare a anumitor tipuri de poluanți. Pentru analiza rezultatelor, s-a utilizat tehnica de Cromatografie de Lichide de Înaltă Performanță (HPLC) și analiza TOC.

Prin analiza parametrilor investigați, au fost generate seturi de date care au facilitat selecționarea eco-materialului cel mai eficient, potrivit pentru utilizarea în sistemele de

epurare a apei, sub forma unui material filtrant. Mai jos sunt prezentate în detaliu tehnicile utilizate în acest proces.

### **III.7. Metode de detecție a poluanților analizați**

#### **III.7.1. Cromatografie lichidă de înaltă performanță (HPLC)**

HPLC reprezintă, în esență, o îmbunătățire a tehnicii de cromatografie în coloană lichidă de înaltă performanță. În loc să lăsăm solventul să treacă prin coloana sub acțiunea gravitației, în HPLC, acesta este forțat să circule printr-o presiune ridicată de până la 400 de atmosfere, ceea ce accelerează considerabil procesul. Toate metodele cromatografice, inclusiv HPLC, se bazează pe același principiu fundamental: separarea unei probe în componentele sale individuale datorită diferențelor în afinitatea relativă a diferitelor molecule pentru faza mobilă și faza staționară utilizate în procesul de separare.

Pentru a determina concentrația de poluanți, a fost folosit un sistem HPLC format dintr-o pompă WATERS 600, un autosampler WATERS 717 și detectorul WATERS PDA 996. Acest sistem funcționează folosind software-ul Empower. Coloana utilizată este de tip WATERS C18 Symmetry® cu dimensiunile 4,6 x 250 mm și particule de silice de 5 μm, produsă în Irlanda.

#### **III.7.2. Analiza TOC**

Determinarea concentrației de carbon din probele analizate a fost realizată folosind sistemul SHIMADZU TOC-VCPH. Componentele sistemului analitic includ:

- Autosampler ASI-V SA pentru manipularea probelor;
- Analizor TOC VCPH care utilizează oxidarea catalitică pentru determinarea conținutului de carbon.

În apă se găsesc două tipuri principale de carbon: carbonul organic și carbonul anorganic. Carbonul organic (TOC) este legat de hidrogen sau oxigen pentru a forma compuși organici. Pe de altă parte, carbonul anorganic (IC sau TIC) reprezintă componenta structurală a compușilor anorganici, precum carbonații și ionii de carbonați. În total, cele două forme de carbon sunt referite ca fiind carbonul total (TC), iar relația dintre ele este exprimată prin formula  $TOC = TC - IC$ .

### **III.8. Protocolul de lucru aplicat pentru testarea performanțelor fotocatalitice a eco-materialelor sintetizate**

Pentru evaluarea eco-materialelor obținute, s-a folosit o instalație de laborator dezvoltată și construită în cadrul programului de doctorat. Configurația experimentală utilizată este detaliată în tabelul 3.1.

În toate experimentele realizate, o cantitate măsurată de CLF este dizolvată într-un balon volumetric de 1 litru sub agitare magnetică timp de 15 ore, folosind apă ultrapură. Pentru a preveni degradarea compusului prin expunere la lumină în timpul procesului de agitare, balonul a fost acoperit cu o folie de aluminiu.

Degradarea fotocatalitică a CLF a fost realizată într-un mediu de laborator într-un sistem discontinuu, la temperatura camerei, cu o soluție de apă ultrapură cu concentrații stabilite de CLF care au fost aduse în contact cu fiecare eco-material catalitic sintetizat selectat pentru testare într-un reactor de sticlă de 600 ml. Acidul clofibric a fost cântărit cu ajutorul unei balanțe de precizie (cu o precizie de  $10\text{-}2\text{g} \pm 0,005\text{ g}$ ). PH-ul nu a fost ajustat. La temperatura camerei, soluția are o temperatură cuprinsă între 25 și 27°C. După dizolvarea acidului clofibric timp de 15 ore, o cantitate de 200 ml a fost transferată în reactor. Soluția a fost amestecată cu ajutorul unui magnet și a aerului înсуflat prin tubul de plastic timp de 1 oră având ZnO adăugat, pentru a permite adsorbția completă a CLF pe suprafața ZnO. Procesul de adsorbție a fost monitorizat la intervale regulate de timp și peste noapte, cu o viteză de agitare de 4000 rpm. Timpul optim de adsorbție a fost stabilit la aproximativ o ora. În această perioadă, lampa UV a fost activată la nivelul maxim de lumină pentru a ajunge la temperatură și intensitate luminoasă optimă. Valoare intensității luminoase maxime a fost de  $5,56\text{mW}/\text{cm}^2$  iar lungimea de undă de 227nm. Odată ce procesul de adsorbție s-a finalizat, lampa UV a fost introdusă într-un tub de sticlă aflat în centrul reactorului. La începutul procesului de adsorbție, a fost plasat un tub pentru aerare și o bară magnetică pentru a asigura amestecarea completă a CLF și pentru a dispersa eficient catalizatorul. A fost menținută agitarea și aerarea pe tot parcursul reacției pentru a menține suspensia omogenă. O folie de aluminiu a fost folosită pentru a acoperi pereții reactorului pentru a minimiza influențele radiațiilor externe. De asemenea, un tub din plastic a fost plasat în reactor pentru a putea fi făcută cu ușurință prelevarea probelor. Probe de 2 ml din soluția conținând CLF au fost prelevate cu o seringă prin tubul de plastic la anumite intervale de timp. Ulterior, aceste probe au fost supuse centrifugării pentru a separa particulele de catalizator. După ce probele au fost centrifugate timp de 10 minute la o viteză de 4000 rpm folosind o centrifugă Jouan C412, suspensiile au fost trecute prin filtrul CROMAFIL Xtra H-PTEE cu o porozitate de  $0,45\text{ }\mu\text{m}$  cu ajutorul unei seringi. Ulterior, concentrațiile reziduale de CLF au fost analizate.

În timpul fiecărui experiment, au fost realizate un total de 14 prelevări de probe, inclusiv prima prelevare efectuată la începutul experimentului, înainte de a porni lampa UV, apoi o prelevare după o ora de echilibru, adică exact în momentul pornirii lămpii UV și ulterior la fiecare 30 de minute timp de 6 h.

Pentru a evalua eficacitatea eco-materialelor oxidice sintetizate în studiul cineticii de degradare fotocatalitică eterogenă, au fost monitorizați 12 parametri pentru a urmări impactul acestora, după cum urmează:

- alegerea catalizatorului optim pentru degradarea eficientă a CLF, testând prima data cele 4 tipuri de ZnO pulbere (ZnOp, ZnOg, ZnOs și ZnOc), iar mai apoi cele 4 eco-materiale pe baza de alginat și ZnO (Alg-ZnOp, Alg-ZnOg, Alg-ZnOs, Alg);

- studiul comparativ al fotolizei, fotocatalizei și adsorbției;
- degradare diferiților poluanți farmaceutici (acid clofibrin, pentoxifilină și cloroxilenol);
- variația concentrației inițiale de CLF în intervalul: 5 mg/L, 10 mg/L, 30 mg/L, 60 mg/L și 100 mg/L;

- variația concentrației inițiale de ZnO în intervalul: 20 mg/L, 50mg/L, 100 mg/L, 250 mg/L, 500 mg/L, 1000 mg/L, 2000 mg/L;

- intensitatea fluxului luminos: flux luminos minim, mediu și maxim;
- efectul diferitelor matrici de apă (apă ultrapură, apă îmbuteliată, apă de la robinet, apă de puț);

- efectul pH-ului inițial al soluției (pH natural = 5, pH ajustat = 4, 6, 8, 10);

- efectul anionilor anorganici ( $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ );

- efectul cationilor anorganici ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ );

- efectul unor inhibitori (izopropanol și tempol);

- ciclurile de refolosire a eco-materialelor sintetizate;

Pentru a efectua o comparație între diferitele studii, fiecare parametru a fost variat individual într-un moment dat. Ulterior, a fost calculată reducerea procentuală a concentrației de CLF la șase ore de iradiere pentru a evalua eficiența în funcție de fiecare parametru modificat. Acesta este un mod util de a determina influența fiecărui parametru asupra procesului de degradare fotocatalitică a CLF.

### III.9. Teste de fotodegradare și cinetică

Randamentul se poate calcula astfel:

$$\eta = \frac{m_i - m_f}{m_i} * 100 \quad (20)$$

Pentru calculul procentului de degradare a poluantului studiat a fost folosită formula dată de relația (21):

$$(\%)_{eliminare} = \frac{[CLF]_f - [CLF]_{iUV}}{[CLF]_f} * 100 \quad (21)$$

$[CLF]_{iUV}$  – reprezintă concentrația inițială a CLF din momentul pornirii lămpii UV obținută cu ajutorul HPLC;



$[CLF]_f$  - reprezintă concentrația finală a CLF obținută cu ajutorul HPLC.

Pentru calculul capacității de adsorbție a ZnO, am folosit următoarea formulă, dată de relația (22):

$$\text{Capacitatea de adsorbție} = \frac{[CLF]_i - [CLF]_{iUV}}{m} \quad (22)$$

$[CLF]_{iUV}$  - reprezintă concentrația inițială a CLF din momentul pornirii lămpii UV obținută cu ajutorul HPLC;

$[CLF]_i$  - reprezintă concentrația inițială a CLF din momentul demarării experimentului obținută cu ajutorul HPLC;

$m$  - reprezintă masa de oxid de zinc (în grame).

Urmărind cum se schimbă concentrația poluantului în timp, putem calcula rata inițială de degradare a acestuia. Acest lucru ne permite să observăm o corelație directă între inversul concentrației inițiale a poluantului și inversul ratei de degradare.

Înțelegerea mecanismului de degradare a poluanților poate fi facilitată de studii cinetice. În esență, reacția Langmuir-Hinshelwood (L-H) depinde de suprafață și se așteaptă să aibă o viteză de reacție crescută pe măsură ce perioada de iradiere este crescută. Acest lucru se datorează faptului că, pe măsură ce timpul de iradiere crește, cantitatea de substrat organic rămasă scade, ceea ce duce la o disponibilitate mai mare a suprafeței de catalizator pentru reacție. Întreaga descompunere realizată este cuplată cu o rată de degradare zero.

Într-un proces fotocatalitic, viteza de degradare este în general descrisă de ecuația Langmuir-Hinshelwood (L-H) [33]:

$$-r = \frac{dC}{dt} = K_{app} * C = - \frac{k_r K C}{1 + K C} \quad (23)$$

unde  $-r$  - reprezintă viteza de reacție fotocatalitică,  $C$  - reprezintă concentrația poluantului la timpul  $t$ ,  $K_{app}$  - constanta de viteză pentru pseudo-reacție de ordin I ( $\text{min}^{-1}$ ),  $k_r$  - constanta de viteză specifică pentru oxidarea poluantului ( $\text{mg/L/min}$ ),  $K$  - constanta de echilibru de adsorbție ( $\text{L/mg}$ ). Prin integrarea ecuației (23) se obține:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = K_{app} * t \quad (24)$$

unde  $C_0$  - reprezintă concentrația inițială de poluantului și  $t$  - timpul de reacție (min).

Cinetica este o reacție evidentă de ordinul întâi pentru soluții cu concentrație scăzută:

$$r = - \frac{dC}{dt} = k_r K C = k_{app} C \quad (25)$$

Linearizarea ecuației (25) reprezintă cinetica de ordinul întâi:

$$- \ln \frac{C}{C_0} = k_{app} t \quad (26)$$

Următoarea ecuație poate fi utilizată pentru a calcula viteza inițială  $r_0$ :

$$r_0 = k_{app}C_0 \quad (27)$$

Constantele vitezei modelului L-H ( $k_r$ ) și de adsorbție ( $K$ ) au fost determinate utilizând concentrațiile inițiale:

$$r_0 = k_r \frac{KC_0}{1 + KC_0} \quad (28)$$

Valoarea  $K$  poate fi calculată din liniarizarea Ecuației (23) și reprezentarea grafică a  $1/r$  vs.  $1/C_0$ :

$$\frac{1}{r_0} = \frac{1}{k_r} + \frac{1}{k_r K C_0} \quad (29)$$

## **CAPITOLUL IV. OBȚINEREA ECO-MATERIALELOR CU ROL FOTOCATALITIC**

Pe baza informațiilor din prima parte a acestui studiu, care prezintă o analiză a literaturii, s-au efectuat experimente pentru a găsi soluții pentru valorificarea deșeurilor vegetale, cum ar fi cojile de grapefruit, cojile de pomelo și boabele de struguri. Aceste deșeuri au fost obținute în urma consumului acestor fructe și au fost alese din cauza conținutului lor ridicat de flavonoide și potențialului lor de a fi transformate în eco-materiale cu proprietăți fotocatalitice pentru eliminarea poluanților din apă. Experimentele au inclus caracterizarea acestor deșeuri și testarea lor pentru a identifica modalități de valorificare eficiente.

În concordanță cu ideea economiei circulare, care se angajează să reducă la minimum generarea de deșeuri, procesul de transformare a unui deșeu într-un produs cu valoare adăugată are un impact pozitiv asupra mediului. Acest lucru se traduce prin reducerea necesarului de materii prime, scăderea emisiilor de carbon produse de la sursele vegetale, evitând depozitarea deșeurilor, și, în cele din urmă, conservarea resurselor naturale.

### **IV.1. Sinteza nanoparticulelor de ZnO utilizând extract de plante**

Metodele de obținere descrise mai jos sunt aplicate în Laboratorul de Ecologie din cadrul Centrului de Cercetări și Expertizări Eco-Metalurgice al Facultății de Știința și Ingineria Materialelor, Universitatea Națională de Știință și Tehnologie POLITEHNICA BUCUREȘTI.

Extractele din plante folosite au fost de trei tipuri, dintre care două din deșeuri de coajă de citrice și unul din deseuri de fructe de struguri. Extractele obținute au fost folosite pentru sinteza verde a nanoparticulelor de ZnO, adoptând o tehnică simplă.

Principiul obținerii oxidului de zinc are la bază o reacție de precipitare a precursorilor de sulfatul de zinc heptahidratat într-un mediu alcalin utilizând ca mediu reducător extractul din coji sau fructe. Metoda este cunoscută în literatură ca metoda bioreducerii.

#### **IV.1.1. Sinteza nanoparticulelor de ZnO utilizând extract de grapefruit**

S-a studiat în detaliu sinteza și stabilizarea nanoparticulelor de ZnO folosind extractul de coajă exterioară de Citrus Paradisi (grapefruit) prin metoda bioreducerii; aceste nanoparticule au fost investigate în continuare ca și catalizatori pentru degradarea poluanților organici persistenti. Aceste citrice, și anume grapefruit (*C. paradisi*) și pomelo (*C. Maxima*) conțin niveluri relativ ridicate de compuși bioactivi de interes, sunt unice prin calitate senzorială de gust dulce și acid, cu pigment roșu sau galben în veziculele sucului. Flavonoidele, limonoizii, carotenoizii, furocumarinele și acizii organici sunt cele mai importante componente bioactive care se găsesc în grapefruit și pomelo [34]. Eficiența obținerii extractului de grapefruit a fost de 84% aplicând ecuația (20) de la subcapitolul III.9.

Nanoparticulele de ZnOg (ZnO-grapefruit) au fost preparate folosind o soluție de 3 mM  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (ap). Într-un preparat tipic, 30 ml de extract apos de coajă de Citrus paradisi au fost adăugați la 30 ml de 3mM  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , iar pH-ul a fost ajustat la 11, folosind 3 Mm NaOH. Amestecul a fost agitat la 300 rpm timp de 3 ore la 75°C și menținut pentru observare până când culoarea s-a schimbat. Formarea nanoparticulelor de ZnO este dovedită prin schimbarea culorii de la portocaliu strălucitor la portocaliu lăptos.

Nanoparticulele de ZnO rezultate au fost separate prin decantare peste noapte, iar a doua zi au fost spălate de cinci ori cu apă distilată, ulterior fiind uscate într-un cuptor cu aer cald la 100°C și apoi calcinate la 150°C timp de 1 oră. După calcinare, nanoparticulele rezultate au fost mojarate într-un mojar cu pistil. Eficiența obținerii oxidului de zinc folosind extractul de grapefruit a fost de 68%, aplicând ecuația (20) de la subcapitolul III.9.

#### **IV.1.2. Sinteza nanoparticulelor de ZnO utilizând extract de pomelo**

Același proces a fost folosit pentru prepararea nanoparticulelor de ZnOp (ZnO-pomelo), folosindu-se extract de Citrus maxima.

Eficiența obținerii oxidului de zinc folosind extractul de pomelo a fost de 72% aplicând ecuația (20) de la subcapitolul III.9.

#### **IV.1.3. Sinteza nanoparticulelor de ZnO utilizând extract de struguri**

Nanoparticulele de oxid de zinc au fost, de asemenea, sintetizate folosind un agent de reducere și stabilizare din extract apos de struguri (*Vitis vinifera*) fără substanțe chimice otrăvitoare sau nesigure, aditivi sau promotori și fără agent organic solubil sau dăunător.

Extractul de struguri (*Vitis vinifera*) este bogat în substanțe fitochimice, cum ar fi polifenoli, flavonoide și catechine, iar toate acestea pot ajuta la reducerea formei metalice a sărurilor de aur și argint. Extractul de struguri a demonstrat o eficacitate remarcabilă ca agent reducător pentru reducerea selectivă a compușilor cetonic și nitro, în plus față de crearea de nanoparticule de metal [35]. Mai multe studii arată că extractul de struguri are un mare potențial ca agent reducător. Fitochimicele din extractul de struguri au o valoare terapeutică semnificativă, fiind și ecologice, făcându-le o alternativă atractivă la agenții de reducere nocivi standard.

Pentru prepararea extractului apos de struguri, 400 de grame de struguri au fost separați de crenguțe și apoi spălați cu apă deionizată de nenumărate ori pentru a elimina praful, apoi au fost zdrobiți cu ajutorul unui mixer în 400 mL de apă distilată până ce amestecul a fost omogen. S-a obținut o soluție de culoarea portocaliu cărămidă după filtrarea extractului folosind o hârtie Whatman No. 1. Prin mixarea a 400 g de boabe de struguri și 400 mL de apă s-a obținut o cantitate de 680 mL de extract și 120 g de deșeu. Eficiența obținerii extractului de struguri a fost de 85% aplicând ecuația (20) de la subcapitolul III.9.

Nanoparticulele de ZnOs (ZnO-struguri) au fost sintetizate folosind diferite rapoarte de masă de extract de plante și sulfat de zinc pentru a determina raportul optim. Deci, pentru primul eco-material sintetizat (ZnOs 1:2) s-au folosit 20 ml de soluție 1 mM  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (ap) și 40 ml de extract de struguri, iar pentru a ajunge la pH-ul 11, în timpul amestecului s-a adăugat 1 mM de NaOH. Pentru al doilea eco-material sintetizat (ZnOs 1:1) s-au folosit 20 ml de soluție 1 mM  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (apoașă) și 20 ml de extract de struguri și 1 mM de NaOH pentru pH-ul 11. Al treilea eco-material (ZnOs 2:1) a fost sintetizat cu 40 ml de soluție 1 mM  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (apoașă) și 20 ml de extract de struguri și, de asemenea, a fost adăugat 1 mM de NaOH pentru pH 11. Amestecul a fost agitat la 300 rpm timp de 2 ore și menținut continuu la 60°C. Culoarea s-a schimbat de la portocaliu cărămidă la crem lăptos și, astfel, a fost dovedită formarea ZnO-NP. Nanoparticulele de ZnO rezultate au fost separate prin decantare peste noapte, iar a doua zi au fost spălate de cinci ori cu apă distilată și uscate într-un cuptor cu aer cald la 100°C, apoi fiind calcinate la 150°C timp de 1 oră. După calcinare, nanoparticulele rezultate au fost mojarate într-un mojar cu pistil. Eficiența obținerii oxidului de zinc folosind extractul de struguri a fost de 68%, aplicând ecuația (20) de la subcapitolul III.9.

#### **IV.1.4. Sinteza nanoparticulelor de ZnO clasic**

Nanoparticulele de oxid de zinc fără extract au fost de asemenea sintetizate pentru comparație. Aceeași metodă de preparare a fost folosită pentru sinteza lor.

## **IV.2. Sinteza eco-materialelor cu proprietăți fotocatalitice pe baza de Alginat și ZnO**

Pentru prepararea sferelor de alginat de sodiu cu oxid de zinc (Alg-ZnO) s-au amestecat cantități echivalente de pulbere de oxid de zinc (ZnO) și pulbere de sare de alginat de sodiu (Alg). Amestecul rezultat a fost supus la ultrasunete timp de 30 de minute pentru a obține o soluție apoasă omogenă de 1%.

Sferele de Alg cu ZnO au fost obținute prin picurarea suspensiei rezultate într-o soluție de clorură de calciu de 2%. Timpul de expunere în soluția de reticulare de  $\text{CaCl}_2$  a fost de 24 de ore. Eco-materialele obținute au fost supuse unor operațiuni suplimentare, care includ filtrarea, spălarea cu apă distilată și uscarea la temperatura camerei.

Au fost sintetizate trei tipuri de eco-materiale pe bază de alginat de sodiu și oxid de zinc (Alg-ZnO) folosind trei tipuri diferite de ZnO cu extracte de plante, și anume: Alg-ZnO-grapefruit (Alg-ZnOg), Alg-ZnO-pomelo (Alg-ZnOp) și Alg-ZnO-struguri (Alg-ZnOs).

Pentru comparație, au fost de asemenea sintetizate și sfere de alginat de sodiu fără oxid de zinc. Pentru prepararea sferelor de alginat s-a folosit aceeași metodă descrisă mai sus.

## **IV.3. Concluzii parțiale**

În sinteza verde, parametri precum concentrațiile extractului vegetal, cât și ale sursei de zinc, precum și pH-ul soluției joacă un rol major asupra proprietăților și caracteristicilor finale ale NP-ZnO obținute prin această metodă. Cu toate că materialele de tip ZnO, obținute prin metode ecologice, arată rezultate promițătoare, dimensiunile reduse ale particulelor au determinat cercetarea comportamentului lor atunci când sunt integrate în matrici polimerice de tip alginat. Prin utilizarea alginatului ca material de încorporare, se poate obține o mai mare stabilitate a materialului ZnO.

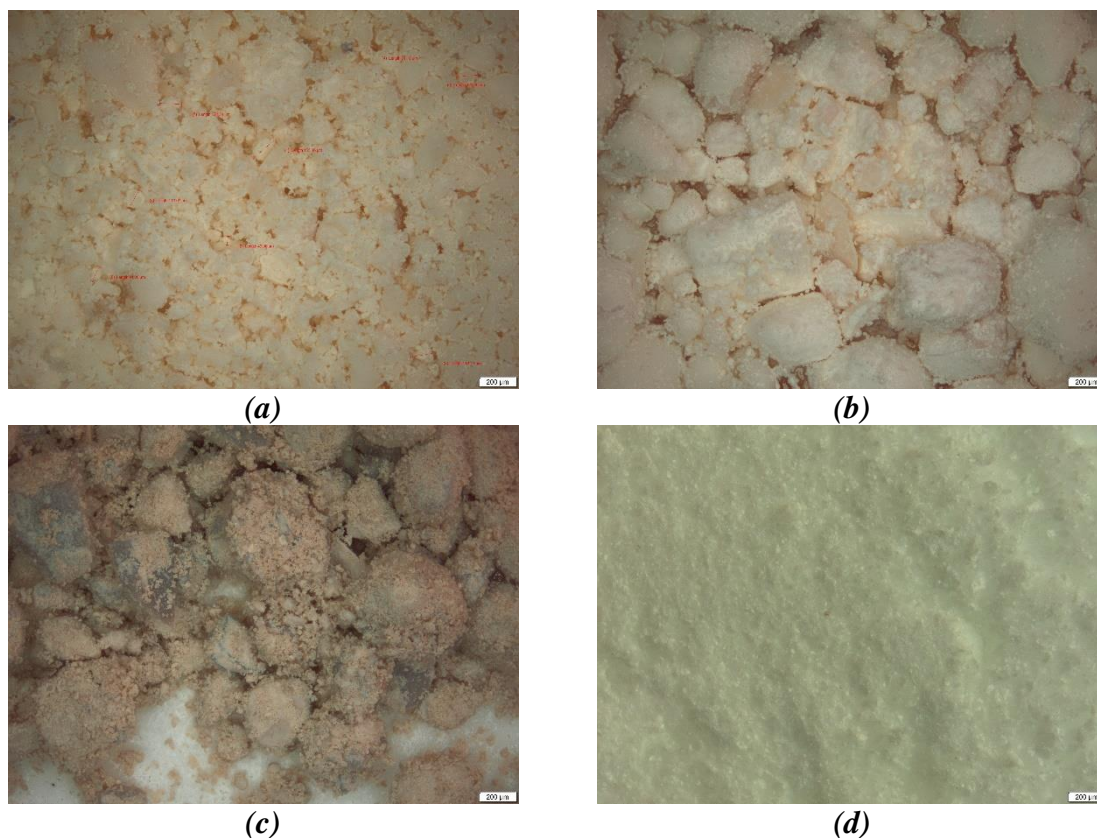
În timp ce compozitele pe bază de alginat prezintă în mod obișnuit proprietăți fizice/mecanice îmbunătățite față sferelor de alginat pur, biocompatibilitatea alginatului cuplată cu noile proprietăți ale materialelor încapsulate oferă adesea funcționalități sinergice ale noilor derivați. Printre acestea se numără ușurința de separare și riscul redus de a se pierde în mediu al materialelor încapsulate. Astfel, încorporarea ZnO NPs ca fotocatalizator într-o matrice polimerică de alginat este o nouă abordare în sinteză verde a fotocatalizatorilor, oferind proprietăți îmbunătățite.

## CAPITOLUL V. CARACTERIZAREA ECO-MATERIALELOR FOTOCATALITICE

### V.1. Caracterizări morfologice, structurale și de suprafață a probelor de ZnO sintetizat cu extract de plante

#### V.1.1. Microscopie optică

Nanoparticulelor obținute prin metoda verde au fost caracterizate cu ajutorul microscopului optic la mărimi de 50x, așa cum sunt prezentate în Figura 5.1.



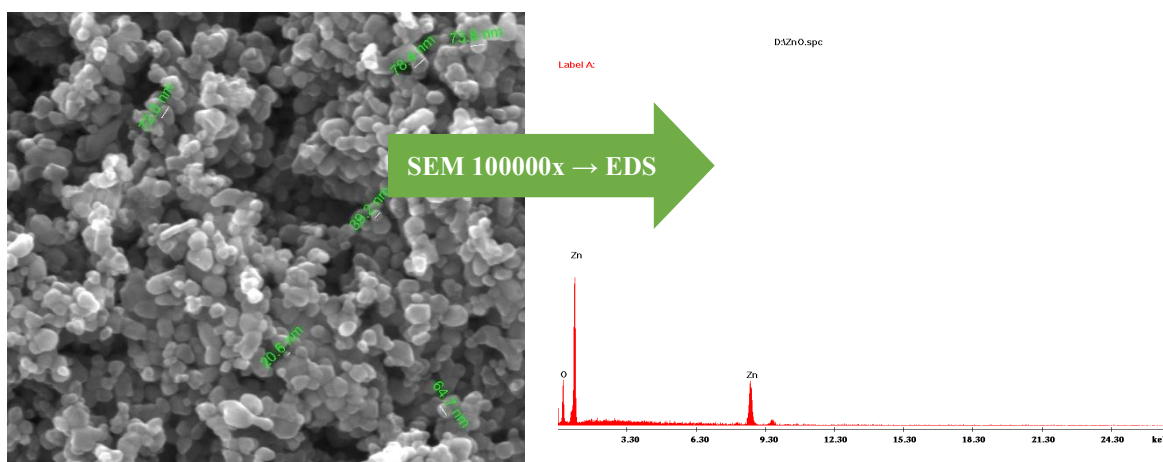
**Figura 5. 1** Imagini obținute prin microscopie optică a probelor de ZnO la ordinul de mărire de 50x; (a) ZnOg; (b) ZnOp; (c) ZnOs; (d) ZnOc.

Se poate observa că dimensiunile ZnOc și ZnOg sunt situate în domeniul 50 – 150 nm, acestea fiind caracteristice nanoparticulelor. În schimb, dimensiunile ZnO-pomelo și ZnO-struguri se află în domeniul 100-500 nm, ceea ce înseamnă că metoda de sinteză ar trebui îmbunătățită. Cu toate acestea, nanoparticulele își păstrează configurația sferică, aceasta fiind o caracteristică comună a particulelor de ZnO la scară nanometrică.

#### V.1.2. Microscopie electronică SEM

Eco-materialele pe bază de ZnO obținute prin sinteză verde au fost caracterizate și investigate din punct de vedere al aspectelor morfo-structurale, fiind analizată structura, puritatea și dimensiunile obținute în vederea validării rezultatelor experimentale privind utilizarea acestora drept fotocatalizatori. Astfel, cu ajutorul tehnicii de microscopie electronică de baleiaj (SEM), cuplată cu spectrometrie dispersivă în energie (EDS) au fost

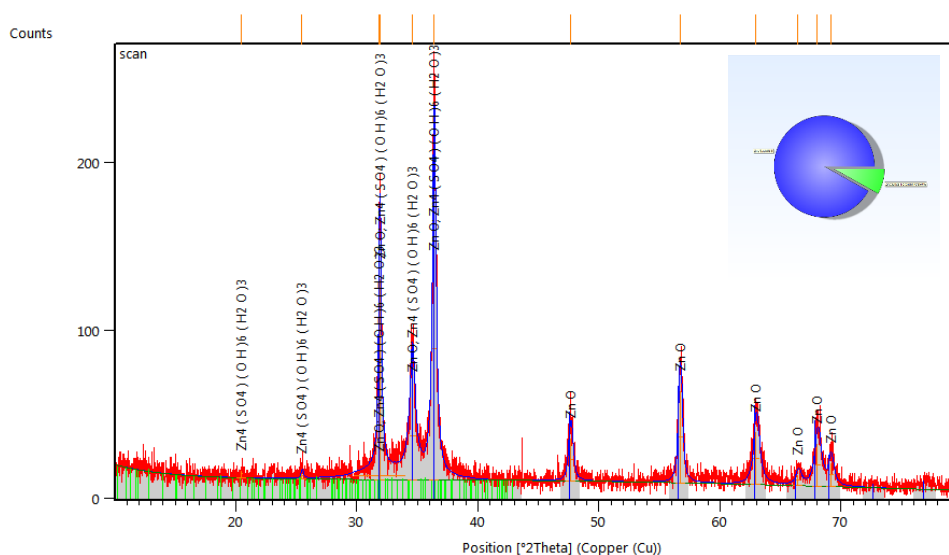
identificate principalele aspecte ale suprafeței eco-materialelor cât și tipul și distribuția elementelor din probele analizate. Inițial, au fost analizate cele 3 probe de ZnO obținute din deșeuri de fructe (ZnOg, ZnOp, ZnOs) cât și 1 probă de alginat simplu în scopul comparării cu probele ce conțin ZnO încorporat în matrice biopolimerică de Alg. Pe baza rezultatelor obținute s-a constatat că proba obținută din extract de grapefruit este cea mai eficientă în degradarea fotocatalitică, astfel că în figura 5.2 este prezentată morfologia probei ZnOg, la mărire de 100000x, unde se observă aspecte bine definite ale nanoparticulelor de ZnO, cu dimensiuni care variază în intervalul 20 – 78 nm, dimensiunea medie a particulelor fiind de cca 57 nm. Spectrul EDS indică prezența Zn și O ca elemente principale în proba analizată.



**Figura 5. 2 Aspectul probei ZnOg la 100.000x și analiza elemental EDS.**

### V.1.3. Analiza prin difracție de raze X

Prezența compușilor de oxid de zinc din probele analizate (ZnOg) este confirmată de difractograma obținută (figura 5.3).

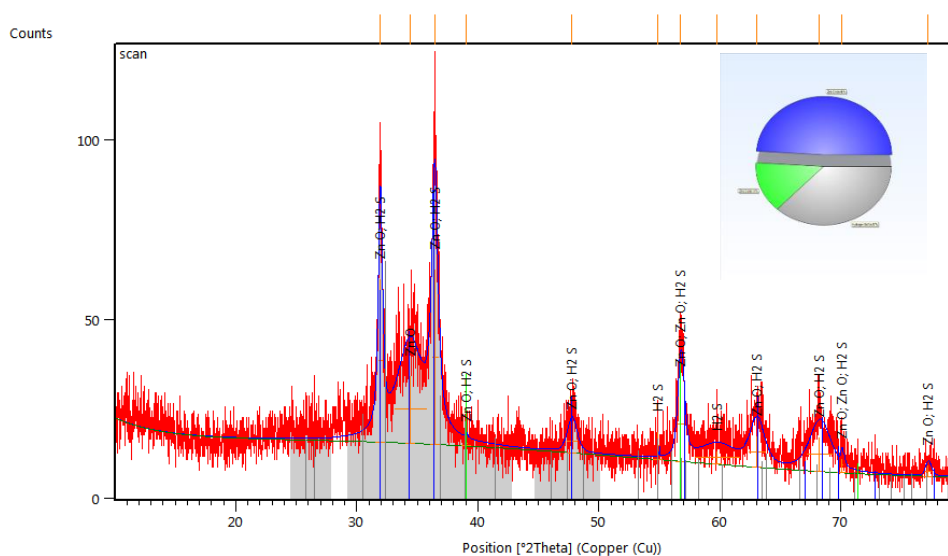


**Figura 5. 3 Difractograma și evaluarea cantitativă pentru ZnOg.**

Este confirmată cantitativ prezența ZnO în proporție majoritară. Putem observa un procent de 92% oxid de zinc și 8% sulfat de zinc heptahidratat nereacționat total prin metoda bioreducerii.

Oxidul de zinc obținut din extractul de grapefruit este cristalizat în sistem hexagonal având maximul principal la 36.100 2Theta conform bazei de date cu referința 01-079-0208. Dimensiunea medie a cristalitului a fost determinată cu ajutorul formulei Debye-Scherrer, valoarea acestuia fiind de 22.60 nm.

De asemenea, prezența compușilor de oxid de zinc din probele de ZnOp poate fi observată în următoarea difractogramă (figura 5.4):



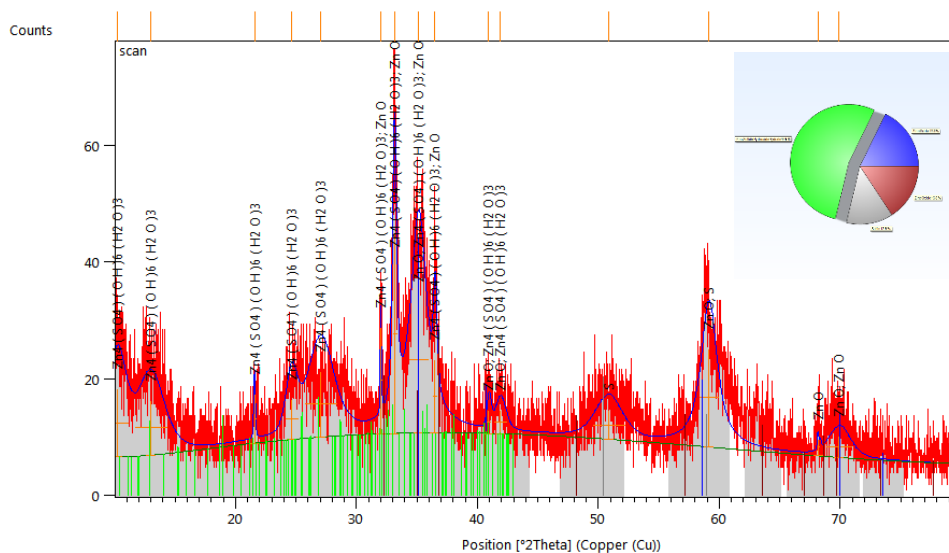
**Figura 5. 4 Difractograma și evaluarea cantitativă pentru ZnOp.**

De asemenea, este confirmă cantitativ prezenta ZnO în proportie majoritară. Putem observa un procent de 63% oxid de zinc și 37% sulfat de hidrogen nereacționat.

Oxidul de zinc obținut din extractul de pomelo este cristalizat sub 2 forme în sistem cubic avand maximul principal la 57.359 2Theta și în sistem hexagonal având maximul principal la 36.672 2Theta conform bazei de date cu referința 01-080-4983, respectiv 01-078-4604. Cu ajutorul formulei Debye-Scherrer, s-a calculat mărimea medie a cristalitelor, rezultatul obținut fiind de 8.29 nanometri.

Nanoparticulele de oxid de zinc cu extract de struguri (ZnOs) au fost, de asemena, anali zate, iar prezenta compusilor de oxid de zinc se poate observa în urmatoarea difractogramă (figura 5.5):



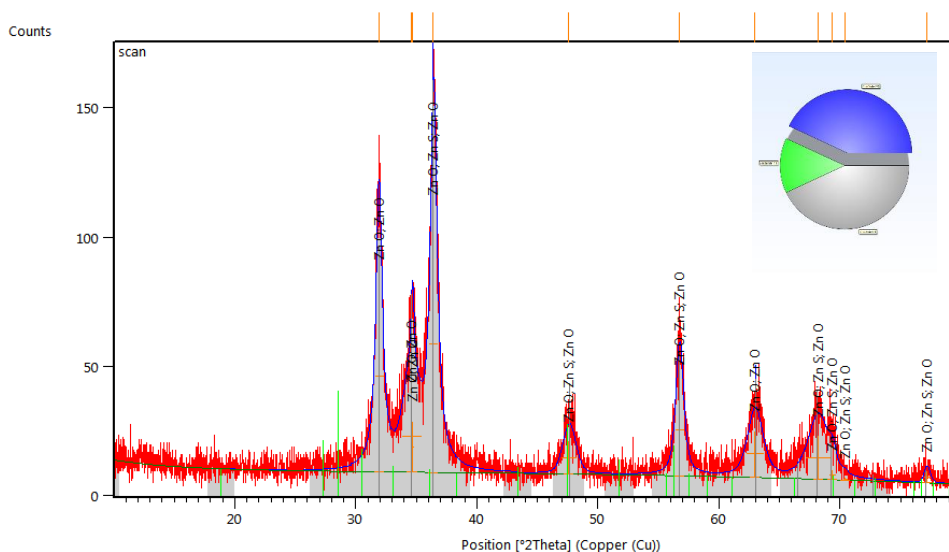


**Figura 5. 5 Difractograma și evaluarea cantitativă pentru ZnOs.**

Putem observa un procent de 33,6% oxid de zinc, 12,9% sulf și 53,5% sulfat de zinc heptahidratat nereacționat total prin metoda bioreducerii.

Oxidul de zinc obținut din extractul de struguri este cristalizat sub 2 forme în sistem cubic având maximul principal la 34.581 2Theta și în sistem hexagonal având maximul principal la 36.358 2Theta conform bazei de date cu referința 01-077-9355, respectiv 01-079-0205. Cu ajutorul ecuației Debye-Scherrer, s-a calculat mărimea cristalitului în medie, obținând o valoare de 20.57 nm.

Nanoparticulele de oxid de zinc fără extract (ZnOc) au fost, de asemenea, analizate, iar prezenta compusilor de oxid de zinc se poate observa în următoarea difractogramă (figura 5.6):

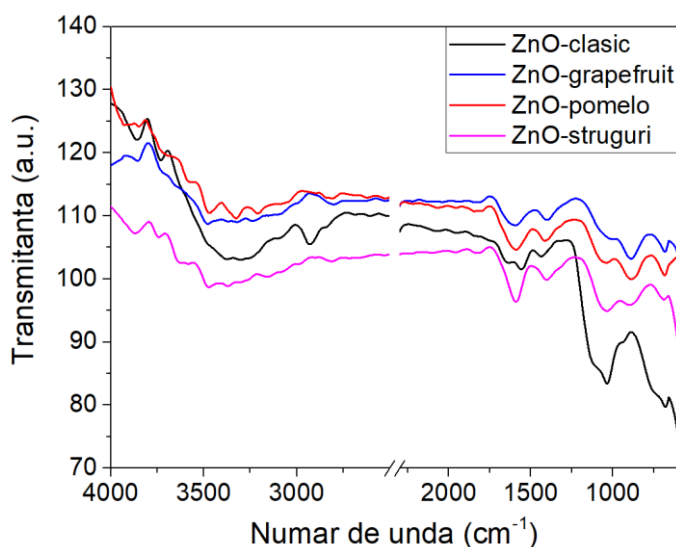


**Figura 5. 6 Difractograma și evaluare cantitativă pentru ZnOc.**

Este, de asemenea, confirmată cantitativ prezenta ZnO în proporție majoritară. Putem observa un procent de 86% oxid de zinc, 14% sulfat de zinc nereacționat total prin metoda bioreducerii.

Oxidul de zinc obținut prin metoda clasică este cristalizat în sistem hexagonal având maximul principal la  $36.247\ 2\theta$  conform bazei de date cu referința 01-079-9878, respectiv 01-078-4493. Dimensiunea medie a cristalitului a fost determinată cu ajutorul formulei Debye-Scherrer, valoarea acestuia fiind de 24.21 nm.

## V.2. Analiza FTIR pentru eco-materialele sintetizate cu extract de plante



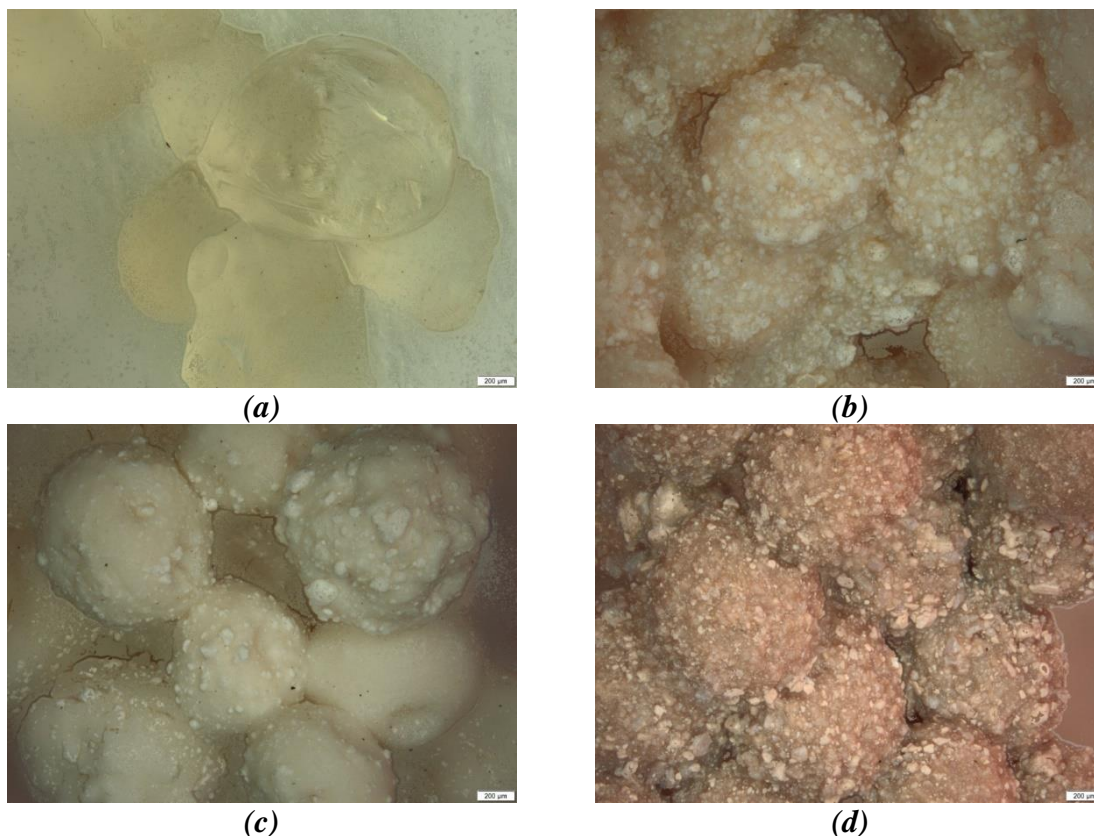
**Figura 5. 7 Analiza spectrelor FTIR pentru cele 4 tipuri de ZnO obținut prin sinteza verde.**

Cele patru materiale preparate prin sinteza clasică și sinteza verde cu extract de grapefruit, pomelo și struguri au fost investigate din punct de vedere structural și al grupărilor funcționale prezente cu ajutorul analizei ATR-FTIR în intervalul  $4000-600\ \text{cm}^{-1}$ . Vibrațiile de întindere ale grupărilor -OH prezintă un maxim de absorbție pentru toate materialele în jurul valorii de  $3300\ \text{cm}^{-1}$ , vibrațiile de întindere simetrice și asimetrice specifice grupărilor -C-H din grupările alifatică sunt prezente la  $2930$  și  $2838\ \text{cm}^{-1}$  pentru ZnO clasic, în timp ce pentru materialele preparate prin sinteză verde se observă picuri doar la numărul de undă  $2800\ \text{cm}^{-1}$ . Picurile de absorbție de la  $1641$ ,  $1565$  și  $1440\ \text{cm}^{-1}$  sunt atribuite vibrațiilor de întindere ale legăturilor C=O, C=C și, respectiv C-C [36]. Vibrațiile de întindere ale legăturilor Zn-OH sunt evidențiate în materiale prin picurile de absorbție evidențiate în jurul valorii de  $680\ \text{cm}^{-1}$ .

## V.4. Caracterizări morfologice, structurale și dimensionale a probelor de Alg, Alg-ZnOg, Alg-ZnOp și Alg-ZnOs

### V.4.1. Microscopie optică

Probele de alginat simplu fără oxid de zinc dar și probele de ZnO încorporate în matrice de Alginat au fost analizate microscopic, la mărimi de 50x, așa cum sunt prezentate în figura 5.8.



**Figura 5. 8** Imagini obținute prin microscopie optică a probelor de (a) Alg 1%, (b) Alg-ZnOg, (c) Alg-ZnOp și (d) Alg-ZnOs la ordinul de mărire de 50x.

Este evident că dimensiunile particulelor din proba Alg 1% se încadrează în intervalul cuprins între 900 și 1200 nm, ceea ce este tipic pentru particulele deshidratate care mențin o formă sferică, așa cum se poate vedea în Figura 5.8 (a). În ceea ce privește încorporarea de ZnO în matricea de alginat (Alg), aceasta este evidentă în figurile 5.8 (b, c, d). Particulele albe de ZnO sunt uniform distribuite în masa de alginat și au dimensiuni în intervalul 20 - 50 nm. Observăm că în cazul probei Alg, microsferele sunt distinct conturate, nu prezintă agregare și au o suprafață neregulată, caracterizată de o ușoară rugozitate și crăpături formate în procesul de deshidratare. Aceste crăpături inițiale erau pori în material, care ulterior vor reține speciile de ioni poluanți cu care vin în contact. În ceea ce privește sferile de tip Alg-ZnO, suprafața lor arată că acestea sunt ocupate de mici particule, datorate prezenței ZnO în soluția inițială și tendinței acestuia de a se încorpora în masa de sfere formată în baia de CaCl<sub>2</sub> 2%.

#### V.4.2. Microscopie electronică SEM

Analiza structurală a probei de alginat Alg utilizat ca material suport pentru încorporarea ZnO în vederea creșterii stabilității materialului a evidențiat un aspect omogen sferic, la mărimi de 80 x și respectiv 600 x (figura 5.10), în care prin analiza EDS au fost identificate ca elemente Ca, C, O și respectiv Au, element prezent din etapa de pregătire a probei care pentru conductivitate a fost acoperită cu Au (figura 5.11). Se observă ca sferulele de alginat sunt de dimensiuni micrometrice, acestea constituind viitorul suport pentru nanoparticulele de ZnO.

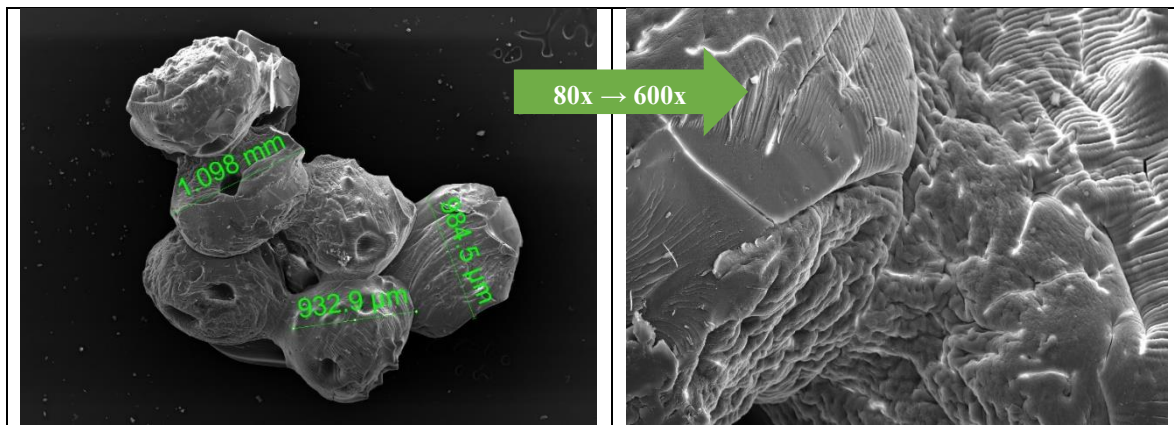


Figura 5. 10 Aspectul probei de Alg 1% la mărimi de 80x și 600x.

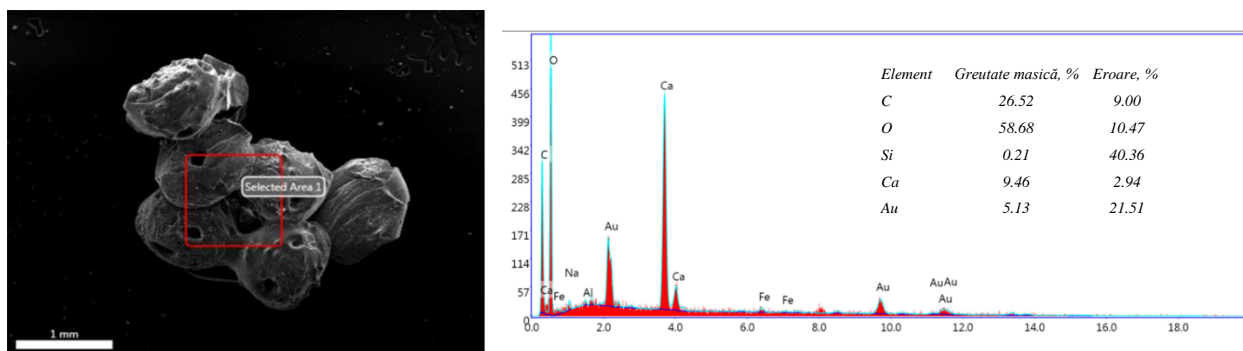


Figura 5. 11 Analiza elementală EDS pentru proba de Alg 1%.

În cazul probei Alg-ZnOg aspectul structural indică, la mărimi de 80x, 600x și respectiv 80000x structuri bine definite în care nanoparticulele de ZnO sunt ancorate în matricea polimerică de Alg (figura 5.12).

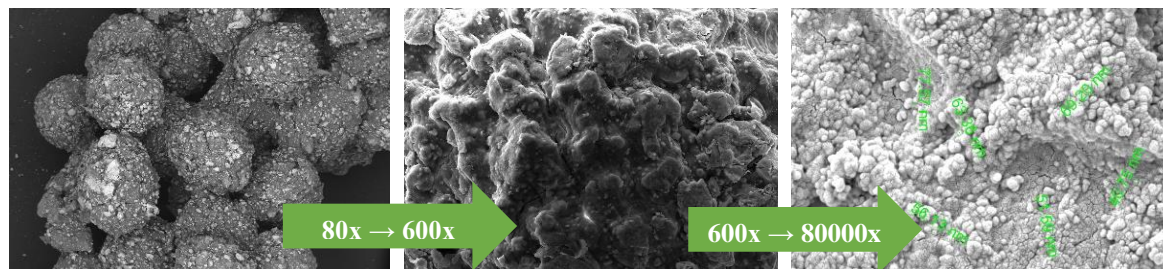
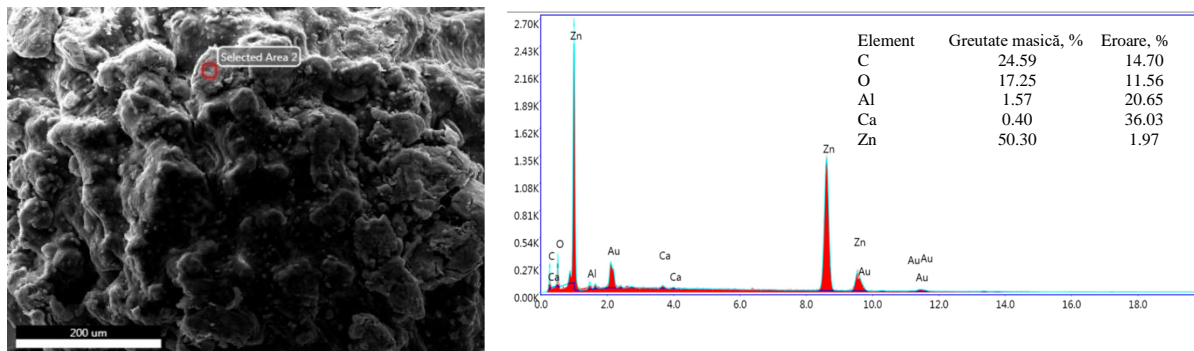


Figura 5. 12 Aspectul probei de Alg-ZnOg la mărimi de 80x, 600x și 80000x.



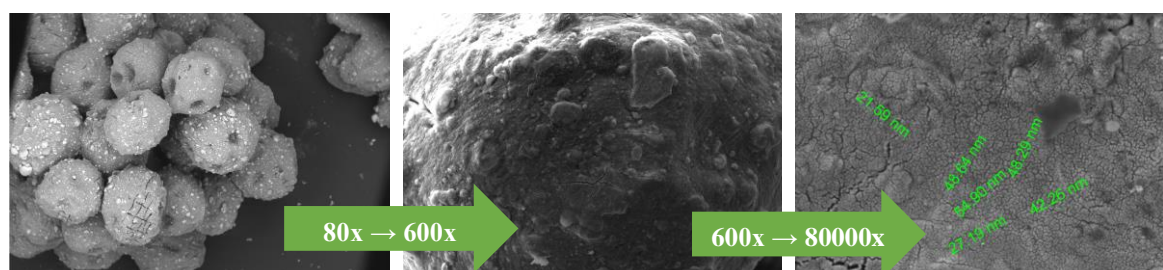
Se poate constata că dimensiunile ZnOg NPs din suprafața sferelor de Alg au dimensiuni medii de cca 60 nm, ceea ce validează dimensiunile obținute pentru ZnOg pulberi.



**Figura 5. 13 Analiza elementală EDS pentru proba de Alg-ZnOg.**

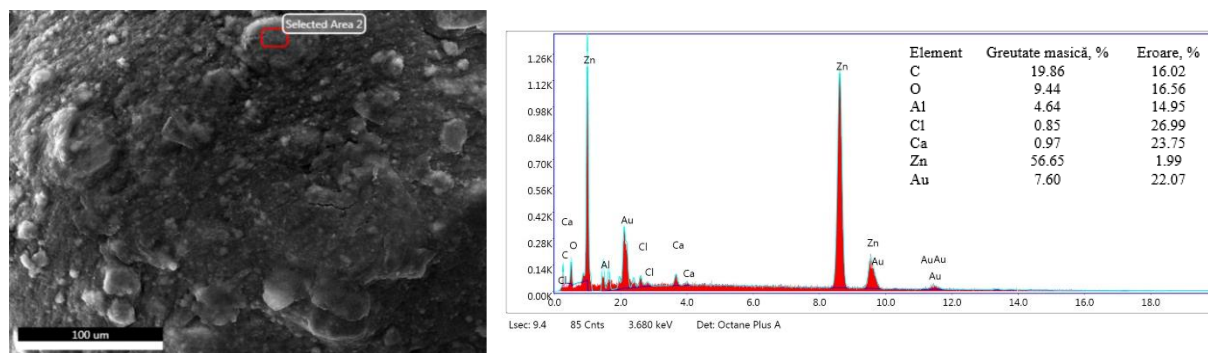
În cazul analizei EDS (figura 5.13) se poate observa că pe aria suprafeței selectate se confirmă prezența Zn și Ca, Al fiind datorat impurităților din alginat, iar Au provenind din procesul de acoperire. Distribuția elementelor în proba de Alg-ZnOg indică o omogenitate a distribuției elementelor pe suprafață Alg, cu o ușoară tendință de aglomerare a nanoparticulelor de ZnO, ca urmare a reactivității acestora.

În cazul probei Alg-ZnOp aspectul structural indică, la mărimi de 80x, 600x și respectiv 80000x structuri bine definite în care nanoparticulele de ZnO sunt ancorate în matricea polimerică de Alg (figura 5.14).



**Figura 5. 14 Aspectul probei de Alg-ZnOp la mărimi de 80x, 600x și 80000x.**

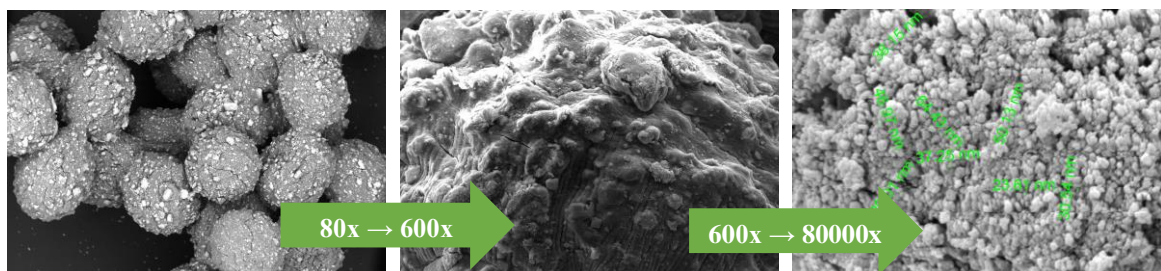
Se poate constata că dimensiunile ZnOp NPs din suprafața sferelor de Alg au dimensiuni medii de cca 40 nm, ceea ce validează dimensiunile obținute pentru pulberi.



**Figura 5. 15 Analiza elementală EDS pentru proba de Alg-ZnOp.**

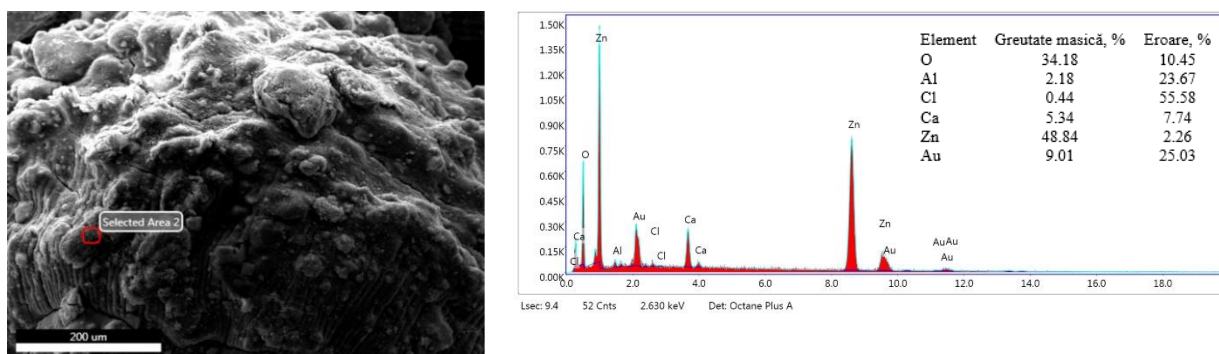
În cazul analizei EDS (figura 5.15) se poate observa că pe aria suprafeței selectate se confirmă prezența Zn și Ca, Al fiind datorat impurităților din alginat, iar Au provenind din procesul de acoperire. Distribuția elementelor în proba de Alg-ZnOp indică o omogenitate a distribuției elementelor pe suprafață Alg, cu o ușoară tendință de aglomerare a nanoparticulelor de ZnO, ca urmare a reactivității acestora.

În cazul probei Alg-ZnOs aspectul structural indică, la mărimi de 80x, 600x și respectiv 80000x structuri bine definite în care nanoparticulele de ZnO sunt ancorate în matricea polimerică de Alg (figura 5.16).



**Figura 5. 16 Aspectul probei de Alg-ZnOg la mărimi de 80x, 600x și 80000x.**

Se poate constata că dimensiunile ZnOs NPs din suprafața sferelor de Alg au dimensiuni medii de cca 50 nm, ceea ce validează dimensiunile obținute pentru pulberi.



**Figura 5. 17 Analiza elementală EDS pentru proba de Alg-ZnOs.**

În cazul analizei EDS (figura 5.17) se poate observa că pe aria suprafeței selectate se confirmă prezența Zn și Ca, Al fiind datorat impurităților din alginat, iar Au provenind din procesul de acoperire. Distribuția elementelor în proba de Alg-ZnOs indică o omogenitate a distribuției elementelor pe suprafață Alg, cu o ușoară tendință de aglomerare a nanoparticulelor de ZnO, ca urmare a reactivității acestora.

### V.5. Concluzii parțiale

În urma caracterizărilor morfologice, structurale și de suprafață pentru eco-materialele de tip ZnO NPs s-a constatat obținerea unor dimensiuni între 50 și 150 nm pentru materialele de tip ZnO din extract de grapefruit și ZnO sintetizat prin metoda clasică, însă pentru celelalte doua materiale sintetizate ZnO din extract de pomelo și ZnO din extract de

struguri dimensiunile se află în domeniul 100-500 nm, ceea ce înseamnă că nanoparticulele se găsesc în aglomerate distincte, fiind menținută configurația sferică, aceasta fiind o caracteristică comună a particulelor la scară nanometrică.

Analizele XRD confirmă, de asemenea procentul majoritar de ZnO pentru probele de ZnOg și ZnOc, acesta fiind de 92%, respectiv 86% ZnO în probele analizate, în schimb probele de ZnOp conțin aproximativ 63% ZnO, iar ZnOs 33,6% ZnO.

În urma caracterizărilor morfologice, structurale și dimensionale a probelor de Alg simplu sau cu ZnO încorporat s-a constatat că sfericele de alginat tind să își pastreze forma sferică și regulată, chiar dacă probele conțin sau nu nanoparticule de ZnO.

## **CAPITOLUL VI. TESTE DE DEGRADARE FOTOCATALITICĂ**

Rezultatele obținute în cadrul acestor experimentări au avut la bază studiul documentar descris în capitolele I și II și s-au desfășurat pe parcursul a 3 luni de stagiul Erasmus+ în cadrul laboratorului École Nationale Supérieure de Chimie de Rennes în Franța în perioada februarie – aprilie 2022.

Acest studiu a fost efectuat pentru a determina condițiile ideale pentru descompunerea CLF într-o soluție apoasă, precum și pentru a analiza cinetica descompunerii prin fotocataliză în sistemul UV/ZnO utilizând drept catalizatori 3 tipuri de pulberi de ZnO sintetizați cu extracte din plante și 3 eco-materiale inovatoare sintetizate cu ajutorul celor 3 pulberi încorporați în matrice de alginat de sodiu. Pentru urmărirea parametrilor reacțiilor fotocatalitice au fost utilizat echipamentele prezentate în Capitolul III.

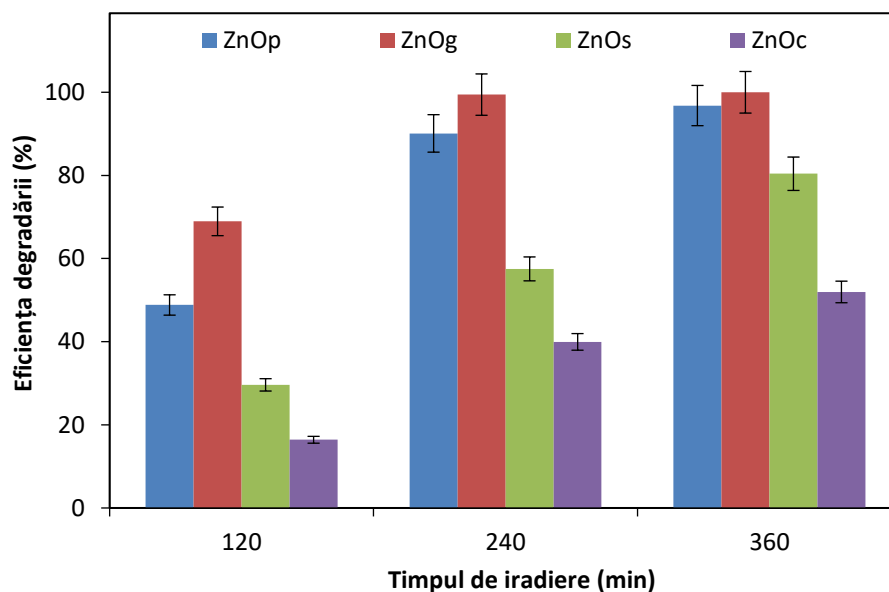
Probele de apă care au trecut prin tratamentul cu eco-materiale oxidice fotocatalitice au fost supuse analizelor utilizând echipamentul de cromatografie de lichide de înaltă performanță (HPLC) și sistemul SHIMADZU TOC-VCPH.

### **VI.1. Studiul cineticii de degradare fotocatalitică a eco-materialelor pe bază de ZnO cu extract din plante**

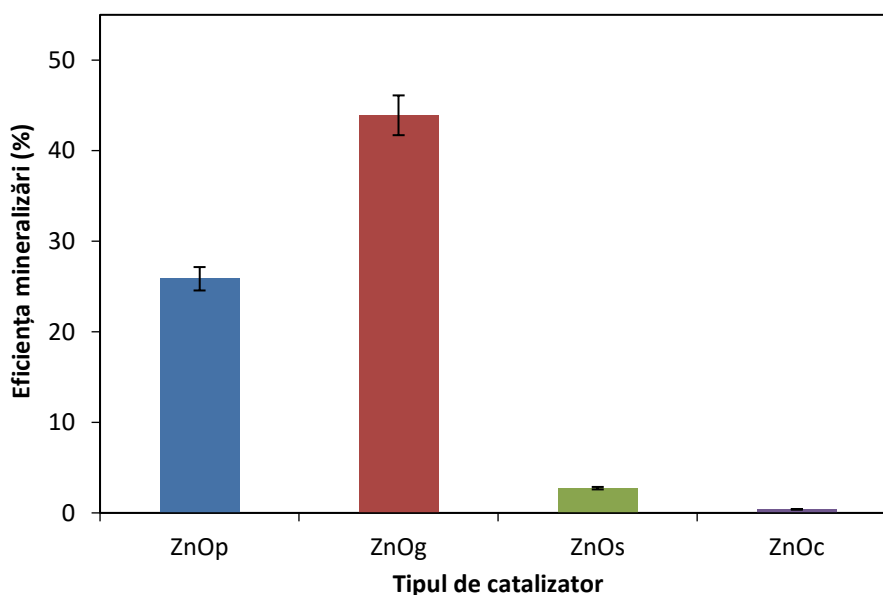
#### **VI.1.1. Degradarea fotocatalitică a acidului clofibrin folosind diferiți catalizatori pe bază de ZnO cu extract din plante**

În vederea alegerii catalizatorului optim pentru degradarea poluanților emergenți au fost efectuate teste utilizând cele 3 tipuri de ZnO cu extract de plante obținute conform metodelor de sinteză descrise în capitolele IV.1.1., IV.1.2. și IV.1.3.: ZnOp, ZnOg, ZnOs, în comparație cu ZnOc obținut prin metoda clasică descrisă în capitolul IV.1.4. Poluantul emergent selectat a fost acidul clofibrin (CLF) ale cărui caracteristici sunt prezentate în capitolul III.5.

Testele s-au desfășurat utilizând o concentrație de 10 mg/L CLF și o concentrație de 100 mg/L catalizator. Iradierea soluției cu lampa UV s-a realizat pe o perioadă maximă de 6 ore la intensitate maximă de iradiere și pH-ul natural al soluției. Testele au urmat protocolul fotocatalitic descris în capitolul I.2.2. După cum s-a explicat anterior în capitolul III.7., concentrația de poluant rezidual și conținutul de carbon organic total au fost evaluate folosind un analizor HPLC și TOC la timpi de reacție diferiți. Figura 6.1 ilustrează rezultatele obținute pentru degradarea (a) și mineralizarea (b) acidului clofibrice în prezența catalizatorilor evaluați.



(a)



(b)

**Figura 6. 1** Comparație privind (a) eficiența degradării fotocatalitice a CLF și (b) eficiența mineralizării utilizând cei 4 fotocatalizatori de ZnO.



Eficiența crescută poate fi observată în cazul ZnO sintetizat prin metoda verde, în special în cazul ZnOg (ZnO-grapefruit). Acest lucru se poate datora faptului că extractul din coaja de grapefruit (*C. paradisi*) conține un număr mai mare de compuși bioactivi și anume naringin și naringenin care sunt flavonoide și se găsesc doar în grapefruit. De asemenea, se găsește numai în grapefruit compusul înrudit kaempferol, care are o grupare hidroxil alături de gruparea cetonă [37]. Acest lucru poate fi confirmat de alții cercetători care au sintetizat NP-ZnO cu extract de *C. Paradisi* [38].

După 360 de minute de iradiere, eficacitatea pentru ZnOg a fost de 100%, în timp ce pentru ZnOp a fost de 96%, pentru ZnOs a fost de 80% și pentru ZnO de 52%, evoluția fiind: ZnOg > ZnOp > ZnOs > ZnO. Este evident că extractul de grapefruit îmbunătățește eficacitatea nanoparticulelor sintetizate. Acest rezultat este susținut de eficiența mineralizării, care a fost de 44% pentru ZnOg, în timp ce pentru celelalte 3 tipuri de ZnO a fost în intervalul 1-25%.

Datele obținute arată în mod clar că ZnOg este cel mai bun catalizator pentru a descompune CLF prin expunerea la lumină UV.

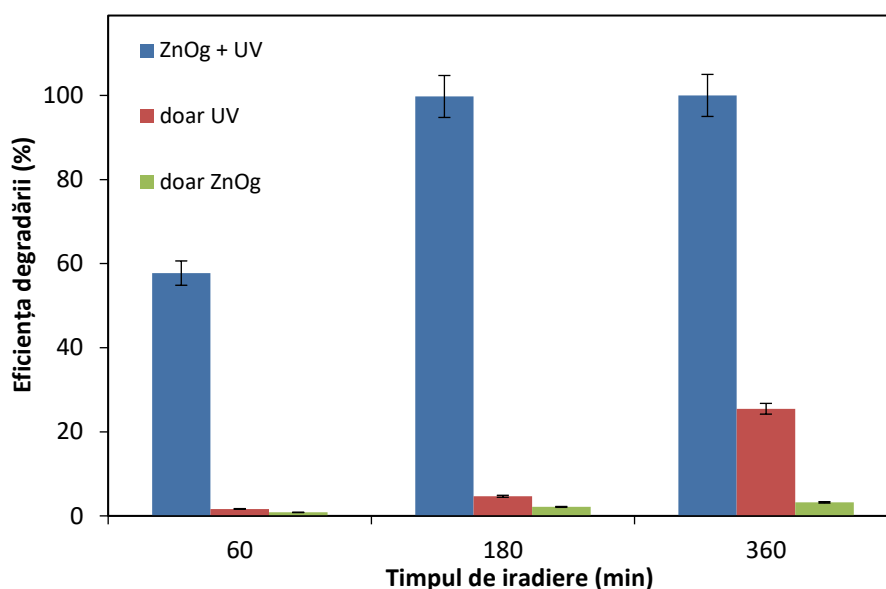
Rezultatele obținute sunt comparabile cu alte studii din literatură [39].

#### **VI.1.2. Studii fotolitice și de adsorbție**

Degradarea acidului clofibrice a fost investigată în diferite condiții experimentale pentru a stabili adsorbția CLF pe suprafața ZnO și a compara fotoliza directă cu fotocataliza. Condițiile experimentale folosite au fost 10 mg/L CLF, 500 mg/L ZnOg, pH natural și flux maxim de iradiere.

Testele efectuate au reprezentat o etapă preliminară pentru următoarele experimente și interpretări cinetice în vederea eliminării erorilor asociate cu deteriorarea non-fotocatalitică.

Impactul favorabil al fotocatalizei este observat în Figura 6.2, unde fotoliza ca proces singular (doar UV) conduce la o degradare a CLF de 25% după 360 de minute, dar crește la 100% în prezența fotocatalizatorului (ZnOg + UV). Adsorbția acidului clofibrice (doar ZnOg) pe ZnO s-a dovedit a fi mai mică de 5%.

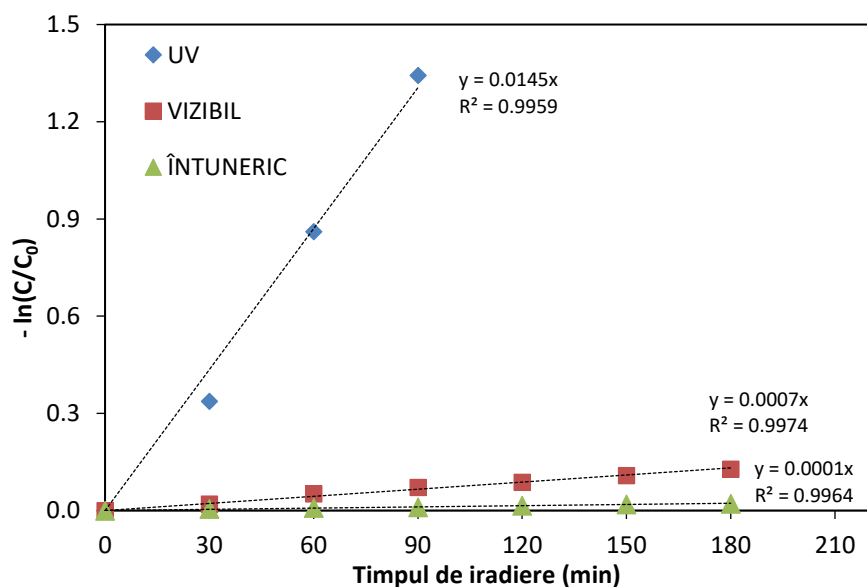


**Figura 6. 2 Efectul radiației luminii UV și a ZnO asupra eliminării fotocatalitice a CLF.**

Se poate constata că reacția fotocatalitică este complet responsabilă pentru degradarea ridicată observată în procesul UV/ZnO. Lumina UV și fotocatalizatorul au fost necesare pentru degradarea eficientă a CLF în aceste teste. Fotocataliza utilizează conceptul de stimulare luminoasă a unui semiconductor. Semiconductorul sau catalizatorul (ZnO), creează radicali liberi puternic oxidanți ca răspuns la fotoni, permițând distrugerea compușilor adsorbiți pe suprafața sa. Speciile active formate în timpul procesului de fotocataliză în prezența unui catalizator, cum ar fi radicalul  $\bullet\text{OH}$ , pot fi responsabile pentru acest comportament [40]. Procesul fotocatalitic are radicali activi precum  $\bullet\text{O}^{2-}$  sau  $\bullet\text{OH}$ . Există trei metode de apariție a radicalilor  $\bullet\text{OH}$ : (1) apa și  $\text{HO}^-$  din mediul apos se oxidează cel mai probabil prin  $h^+$  fotoindus și produce radicali  $\bullet\text{OH}$ ; (2)  $\text{O}_2$  din lichid este redus prin electronul fotoindus pentru producere  $\bullet\text{O}^{2-}$ , care este urmată apoi de apariția unui gol (producere de  $\bullet\text{OOH}$ ); (3) și reducerea ulterioară cu producere de radicali  $\bullet\text{OH}$ . În plus,  $h^+$  a cărei apariție este indusă de lumină a dovedit proprietăți oxidante pentru descompunerea directă a contaminanților naturali, a căror cantitate depinde de tipul catalizatorului și ordinele de oxidare [41] conform reacțiilor 1-10 amintite în capitolul I.2.2.

Sarasidis și colab. [42] au obținut concluzii asemănătoare în ceea ce privește descompunerea diclofenacului în studiul lor.

Au fost efectuate și teste pe sistemul ZnO / vizibil pentru a asigura alegerea corectă a parametrilor de lucru în acest caz. Generarea de radicali  $\bullet\text{OH}$  este inhibată datorită producției reduse de  $h^+$  de către lumina vizibilă comparativ cu UV, așa cum se vede în figura următoare, unde este evidentă creșterea vitezei de degradare utilizând lumina UV în detrimentul luminii vizibile, dar și scăderea vitezei atunci când degradarea are loc în întuneric (Figura 6.3):

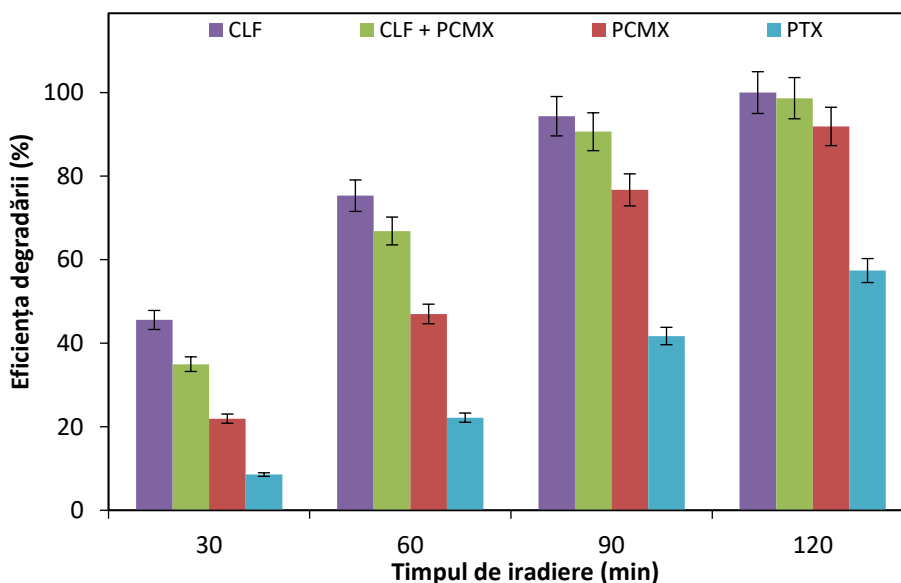


**Figura 6. 3 Efectul radiației luminii UV / luminii vizibile și a ZnOg asupra eliminării fotocatalitice a CLF.**

### VI.1.3. Degradarea diversilor poluanți farmaceutici

Pentru a confirma eficiența catalizatorului ales, au fost efectuate teste și pe alți poluanți emergenți prezenți în mod obișnuit în apele uzate. Astfel, pe lângă acidul clofibrice (CLF) la o concentrație de 5 mg/L, au mai fost studiați și alți compuși farmaceutici precum: pentoxifilina (PTX) la o concentrație de 6.5 mg/L și cloroxilenolul (PCMX) la o concentrație de 3.65 mg/L, dar și efectul a 2 compuși combinați acid clofibrice și cloroxilenol (CLF + PCMX) la 5 mg/L + 3.65 mg/. Condițiile experimentale au fost următoarele: ZnOg = 1000 mg/L, pH natural și flux maxim de iradiere.

După cum se poate observa în Figura 6.4, eficiența de degradare este de 100% după 120 de minute de iradiere pentru CLF, 98,67% pentru combinația CLF + PCMX, 91,90% pentru PCMX, în schimb doar 57,59% pentru PTX.



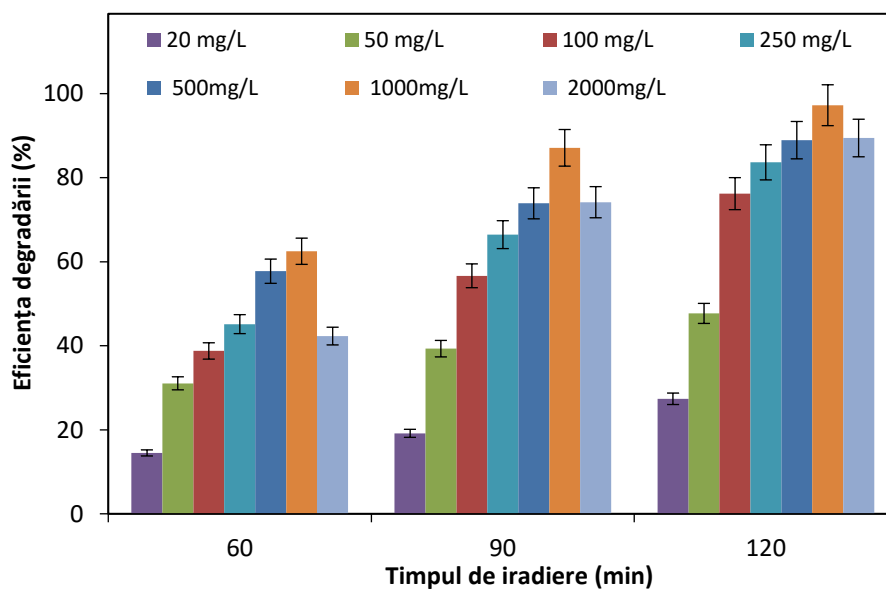
**Figura 6. 4 Efectul diverșilor poluanți farmaceutici asupra eficienței fotodegradării.**

Deoarece CLF se degradează cel mai repede, acesta a fost selectat ca poluant țintă pentru optimizarea procesului de degradare.

#### **VI.1.4. Efectul concentrației catalizatorului**

ZnO are un impact semnificativ asupra ratei de degradare în timpul procesului de fotodegradare, iar concentrația sa este unul dintre factorii decisivi în stabilirea eficienței. În cazul utilizării ZnOg, concentrația a variat de la 20 la 2000 mg/L, menținând constantă concentrația de poluant la 10 mg/L. Condiții experimentale au fost: pH natural și flux maxim de iradiere.

Din datele obținute în Figura 6.5 se poate observa că eficiența fotodegradării CLF a crescut odată cu creșterea concentrației de ZnOg de la 20 la 1000 mg/L și a scăzut pentru 2000 mg/L. Pentru o concentrație de catalizator de 1000 mg/L s-a obținut un randament de îndepărtare de 98%, iar pentru 2000 mg/L, doar 89% din poluant a fost îndepărtat după 120 de minute de iradiere.

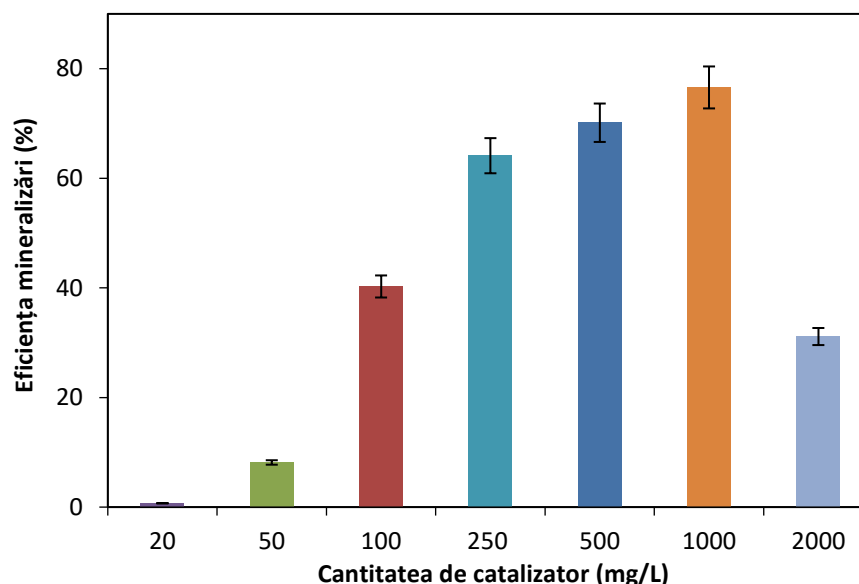


**Figura 6. 5 Efectul cantității de ZnO asupra eficienței fotodegradării CLF.**

De asemenea, putem observa că rata de degradare pentru 2000 mg/L este mai mică decât pentru 1000 mg/L. Această observație poate fi explicată prin creșterea concentrației de catalizator ZnO peste o valoare limită, determinând scăderea ratei de degradare prin creșterea turbidității soluției și apariția efectului de împrăștiere. Ca urmare, numărul de locuri active de pe suprafața catalizatorului a fost limitat și, de asemenea, lumina UV nu a putut pătrunde în suspensie [43].

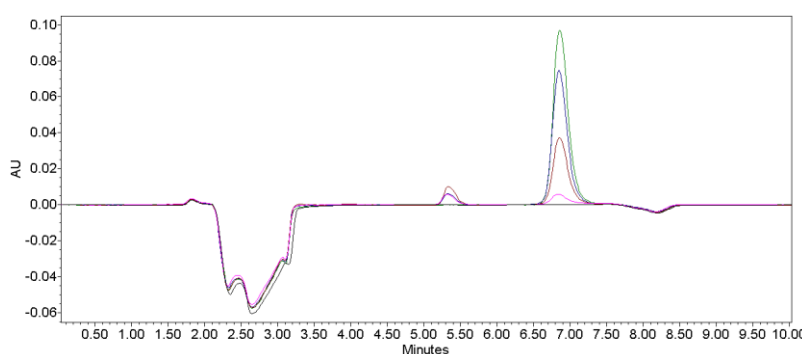
Fotodegradarea completă a unui poluant organic duce, în general, la formarea diverșilor subproduși organici, dioxid de carbon și diferiți anioni și cationi anorganici în

funcție de structura chimică a moleculei țintă. Analiza de carbon organic total (COT) a fost utilizată pentru a determina gradul de mineralizare a poluantului în urma tratamentului aplicat. Datele experimentale au arătat în mod clar o îndepărtare a 76% (Figura 6.6) din carbonul organic total în 6 ore de iradiere pentru o concentrație de catalizator de 1000 mg/L.



**Figura 6. 6** *Eficiența eliminării totale a carbonului organic după 6 ore de iradiere.*

S-a observat astfel că eficiența mineralizării este mai mică decât eficiența degradării fotocatalitice datorită prezenței intermediarilor organici tranzitori care se formează în timpul reacției fotocatalitice. Analiza HPLC a soluțiilor iradiate confirmă acest rezultat. Unii intermediari de reacție au fost observați în timpul reacției fotocatalitice (Figura 6.7). Acest lucru a fost confirmat de analiza timpului de răspuns al cromatogramelor HPLC, precum și de rezultatele măsurătorilor carbonului organic total. Cu toate acestea, unii intermediari observați nu au fost ulterior mineralizați la sfârșitul timpului de reacție considerat, dar se poate presupune că prin prelungirea timpului de iradiere, acești intermediari vor fi transformați în  $\text{CO}_2$  și  $\text{H}_2\text{O}$ .



**Figura 6. 72** *Cromatograme HPLC obținute pentru o soluție apoasă de 10 mg/L CLF în urma tratamentului fotocatalitic cu 1 g/L ZnOg și debit maxim de iradiere rezultat la timpi de reacție diferiți.*

De asemenea, este important de menționat că valoarea optimă a cantității de catalizator utilizată va fi în mare măsură influențată de tipul și concentrația inițială a poluantului, precum și de parametrii de operare ai fotoreactorului [44].

Alte studii din literatură au raportat rezultate similare pentru degradarea fotocatalitică a catecolului folosind nanoparticule de ZnO ca și catalizator [45].

Următoarele experimente s-au desfășurat utilizând 1 g/L ZnO, ca urmare a rezultatelor prezentate.

### VI.1.5. Efectul concentrației poluantului

În apele reale, sunt prezente diverse substanțe chimice organice, în cantități diferite, fiind astfel necesară investigarea influenței concentrației inițiale de poluanți organici asupra eficienței eliminării acestora. Figura 6.8 ilustrează eficiența degradării variind concentrația de CLF pentru 5 concentrații inițiale cuprinse între 5 și 100 ppm, cantitatea de ZnO (1g/L) fiind constantă, fluxul maxim de iradiere și pH-ul natural.

Cu o creștere a concentrației inițiale a soluției poluante de la 5 la 100 mg/L, procentul de fotodegradare a scăzut de la 100% la 60% după o perioadă de iradiere de 120 de minute, conform datelor prezentate în Figura 6.8. De asemenea, eficiența mineralizării este prezentată în figura 6.9, unde rezultatele degradării pot fi confirmate și se poate observa cum mineralizarea scade de la 87% la 55% odată cu creșterea concentrației de poluant.

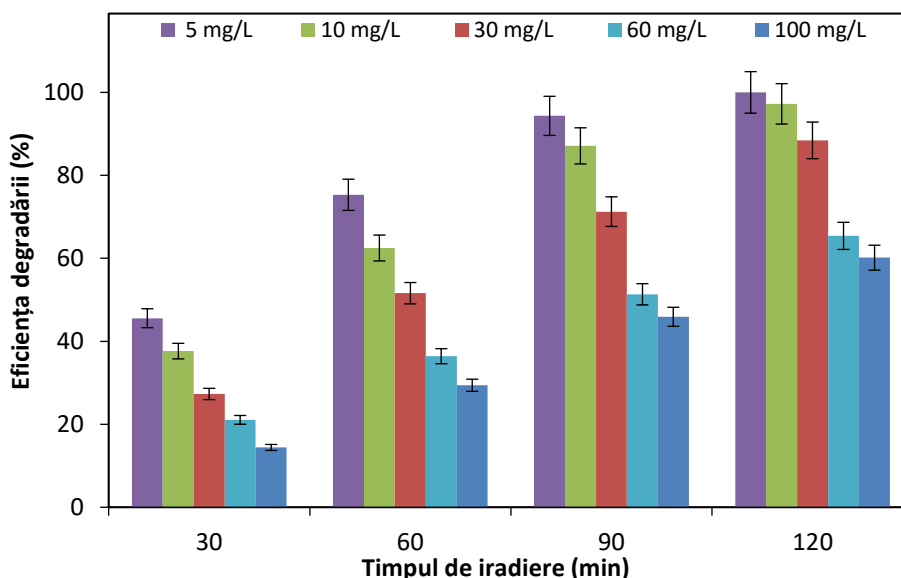
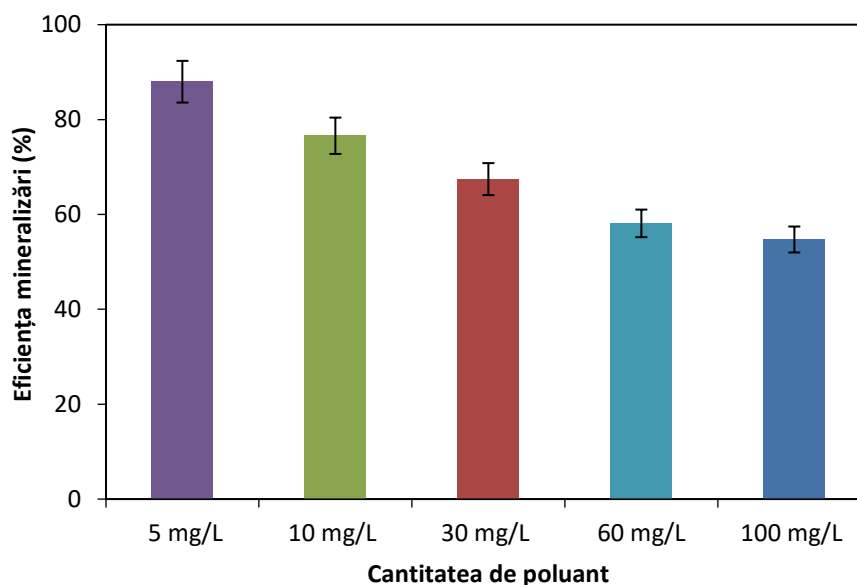


Figura 6. 8 Efectul cantității inițiale de CLF asupra eficienței degradării.



**Figura 6. 93** *Efectul cantității inițiale de CLF asupra eficienței mineralizării după un timp de iradiere de 360 de minute.*

Efectul observat poate fi atribuit unei scăderi a numărului de situri active de pe suprafața catalizatorului, care este proporțională cu concentrația inițială de CLF. Ca o consecință, viteza de formare a radicalilor hidroxil pe suprafața catalizatorului va scădea. Acest comportament cinetic este comun în sistemele fotocatalitice, așa cum alți cercetători au obținut rezultate similare pentru oxidarea fotocatalitică a altor contaminanți [46].

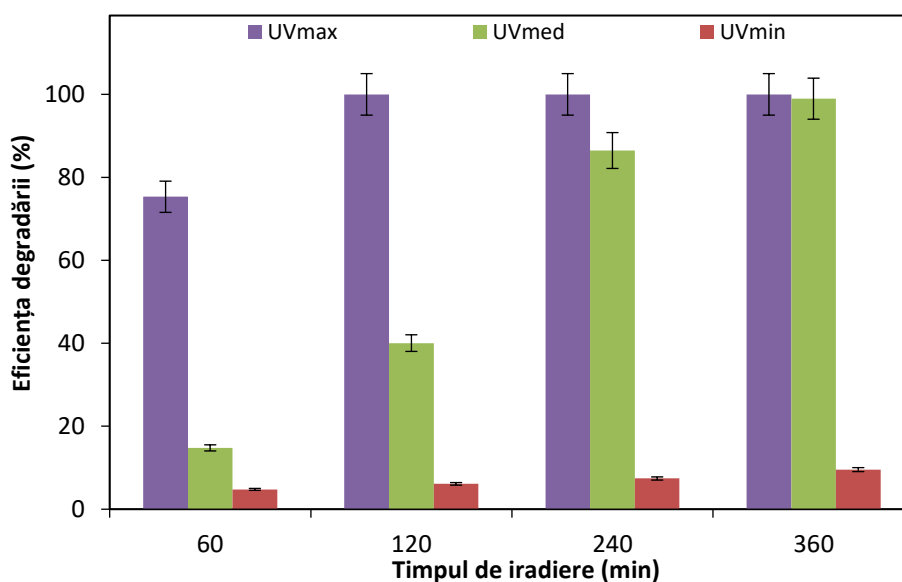
Având în vedere rezultatele obținute, pentru următoarele teste de fotodegradare se va folosi o cantitate de 5 mg/L CLF.

#### **VI.1.6. Efectul intensității luminii**

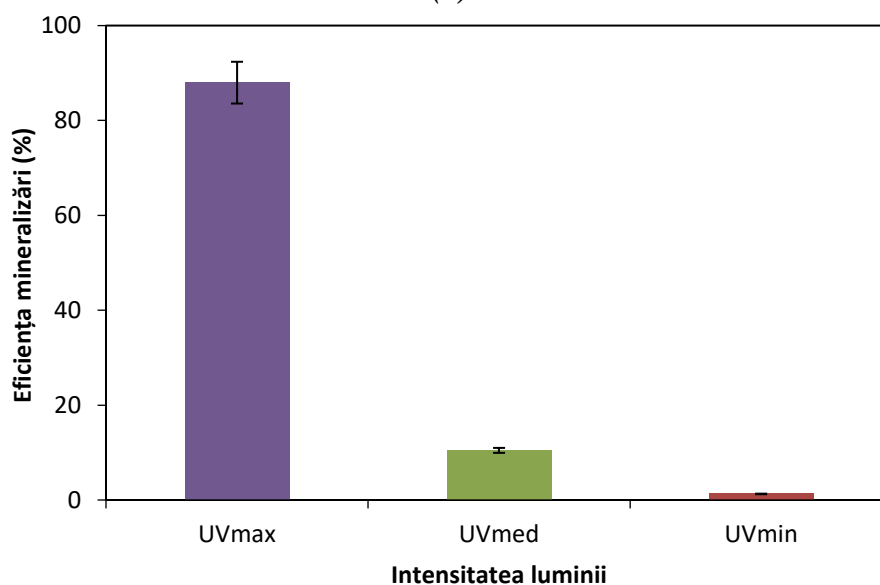
Unul dintre elementele care influențează procesul fotocatalitic pe substraturile organice este intensitatea luminii. O intensitate relativ mare a luminii UV este necesară pentru a furniza suficientă energie fonică pe suprafața activă a ZnO pentru a obține o viteză mare de reacție fotocatalitică, în special în tratarea apei.

Efectul intensității luminii asupra eficienței degradării și mineralizării a fost examinat la o concentrație constantă a poluantului (5 mg/L) și o încărcare constantă a catalizatorului (1 g/L). Condițiile experimentale ale lămpii UV sunt următoarele:  $UV_{min} = 0,07 \text{ mW/cm}^2$ ,  $UV_{med} = 1,56 \text{ mW/cm}^2$ ,  $UV_{max} = 5,56 \text{ mW/cm}^2$ .

Conform datelor prezentate în Figura 6.10 (a, b), procentul de fotodegradare și mineralizare a CLF a crescut pe măsură ce intensitatea luminii a înregistrat o creștere.



(a)



(b)

**Figura 6. 40 Efectul intensității luminii asupra (a) eficienței de degradare a CLF și (b) mineralizarea acestuia după 360 de minute de iradiere.**

A fost observat că procentul de CLF descompus după 120 de minute de iradiere a crescut de la 6% la cea mai mică intensitate a luminii ( $0,07 \text{ mW/cm}^2$ ), a atins 40% la o intensitate luminoasă medie ( $1,56 \text{ mW/cm}^2$ ) și a ajuns la 100% la cea mai mare intensitate a luminii ( $5,56 \text{ mW/cm}^2$ ). Se poate observa că după un timp îndelungat (360 min) de iradiere cu lumină medie, degradarea compusului poate ajunge la aproape 100%, dar mineralizarea scade de la 87% (UVmax) până la 10% (UVmed) și respectiv mai puțin de 5% (UVmin). Ca urmare, este de preferat ca lampa UV să fie utilizată la întregul său potențial. Intensitatea luminii radiante a fost măsurată cu un radiometru VLX de 3W.

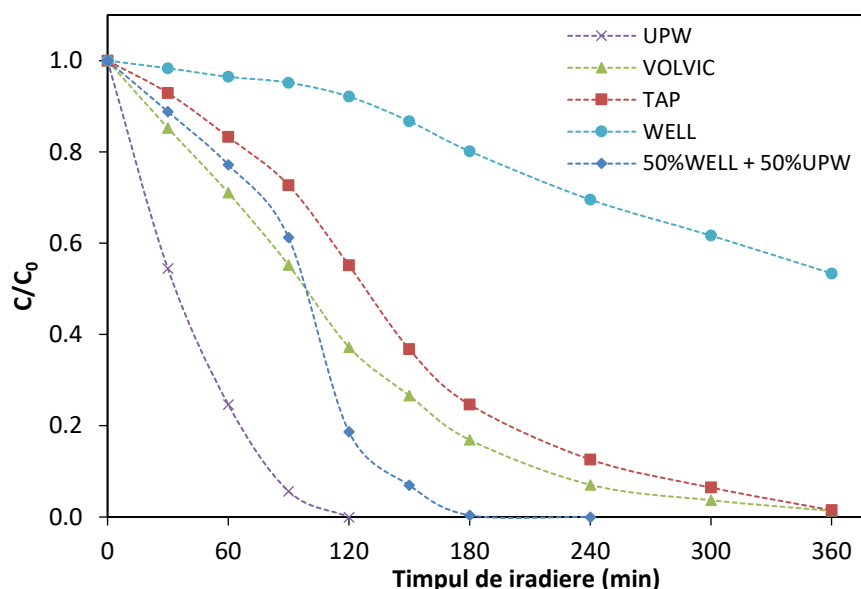


Ca urmare, rata de producție a speciilor fotoactive (perechi electron-gaură) pe particulele semiconductoare crește, la fel ca și rata degradării fotocatalitice CLF, deoarece intensitatea luminii influențează lungimea de undă și furnizarea de energie generală a unui proces fotocatalitic.

Alte studii care au investigat influența intensității luminii asupra degradării fotocatalitice a altor poluanți organici au prezentat rezultate similare [47].

### VI.1.7. Degradarea compusului țintă în condiții reale

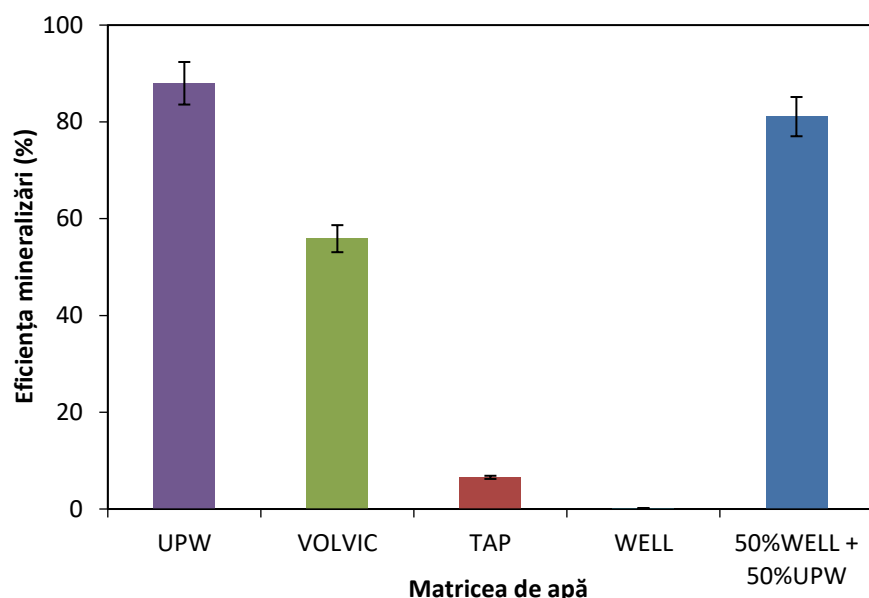
Pentru comparație au fost efectuate teste suplimentare în matrici de apă reală, cum ar fi apă îmbuteliată (VOLVIC), apă de la robinet (TAP), apă de puț (WELL) și apă de puț diluată cu apă ultrapură (50% WELL + 50% UPW). Rezultatele obținute au fost comparate cu cele efectuate în apa ultrapură (UPW) (figura 6.11). Aceste teste au fost efectuate la o concentrație de poluant de 5 mg/L, și o concentrație de catalizator de 1 g/L, pH natural și flux maxim de iradiere.



**Figura 6. 11 Efectul matricilor de apă asupra degradării compusului țintă.**

Rezultatele obținute confirmă alte studii care au indicat o reducere a activității fotoatalitice în funcție de complexitatea matricei apei. Rezultatele dobândite ar putea fi atribuite existenței materiei organice în mod natural (NOM), care acționează ca inhibitori ai radicalilor hidroxil, influențând direct eficacitatea fotocatalitică.

Aceeași tendință pare să aibă eficiența mineralizării compusului așa cum se poate observa în figura 6.12.



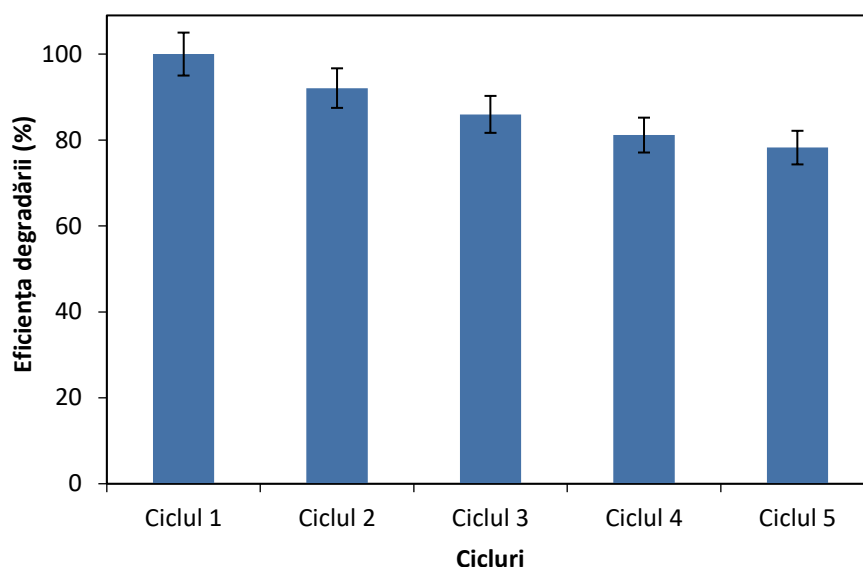
**Figura 6. 5** Efectul matricei de apă asupra eficienței mineralizării după un timp de iradiere de 360 de minute.

Choi și colab. [48] au observat rezultate similare atunci când au investigat fotodegradarea SMX sub radiația UVA folosind titanul ca fotocatalizator; au raportat o scădere a ratei de aproximativ 10,5 ori între testele efectuate în apă ultrapură și efluentul secundar. De cele mai multe ori, acest efect dăunător este atribuit prezenței celorlalte molecule organice și a ionilor anorganici, care concurează cu poluanții atât pentru oxidanți, cât și pentru locurile active de pe catalizator [49].

#### **VI.1.8. Reutilizarea**

În general, se pot efectua mai multe cicluri folosind același material și realizând aproape aceeași eficiență de degradare a poluanților. Cu toate acestea, după un număr critic de cicluri de reciclare, nanofotocatalizatorul ZnO prezintă de obicei o scădere ușoară a activității sale [50].

Figura 6.13 demonstrează că fotocatalizatorii ZnO pot fi utilizați de până la 5 cicluri fără a-și pierde prea mult din activitate, indicând faptul că sunt stabili chimic în condiții neutre și că fotocoroziunea ZnO este scăzută. Condițiile experimentale sunt: CLF = 5 mg/L, ZnOg = 1 g/L, pH natural, pH natural și flux maxim de iradiere.



**Figura 6. 13** Eficiența ZnO după 5 cicluri de reutilizare la 120 de minute de iradiere.

Experimentele au inclus 5 cicluri, după care nanofotocatalizatorul a scăzut de la 100% pentru primul ciclu la 80% pentru al 5-lea ciclu, ca eficiență. Această pierdere de performanță poate fi explicată prin faptul că recuperarea materialului nu este întotdeauna completă și pot apărea pierderi materiale în timpul fazei de recuperare atunci când se utilizează această metodologie. Aceasta ar implica o doză mai mică pe ciclul următor și, prin urmare, o performanță mai scăzută.

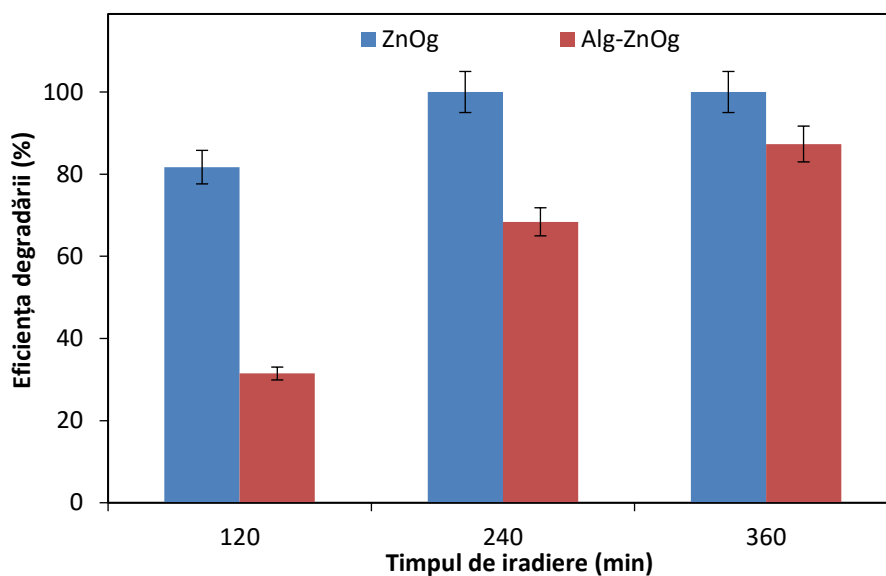
Se poate observa că reacția dintre golurile încărcate pozitiv și oxigenul de suprafață al ZnO este caracteristica cheie pentru dizolvarea ZnO. În plus, locurile libere de pe suprafața ZnO conduc, de asemenea, la fotocoroziunea ZnO [51]. Unele studii au raportat că activitatea fotocatalitică a ZnO poate fi utilizată până la câteva cicluri fără nicio pierdere de activitate [52].

## **VI.2. Studiul cineticii de degradare fotocatalitică a eco-materialelor pe bază de Alginat și ZnO cu extract din plante**

### **VI.2.1. Degradarea fotocatalitică a acidului clofibrice utilizând diferiți fotocatalizatori**

Având în vedere performanța ZnONPs sintetizat cu extract de grapefruit, în continuare a fost studiată eficiența pe care acest material o poate avea, în cazul încorporării în sfere de alginat (Alg-ZnOg), în vederea reducerii riscului pierderii de material. Experimentele au fost realizate utilizând o concentrație de 10 mg/l CLF și o concentrație de catalizator de 500 mg/L, iar iradierea lămpii UV a fost maximă timp de șase ore. Testele au urmat protocolul fotocatalitic descris anterior în capitolul I.2.2. După cum s-a explicat anterior, concentrația de poluant rezidual a fost evaluată utilizând un HPLC la timpi de

reacție diferiți. Figura 6.14 ilustrează rezultatele obținute pentru degradarea CLF în prezența catalizatorilor evaluați, ZnOg și Alg-ZnOg.



**Figura 6. 14** *Comparație privind eficiența degradării fotocatalitice a CLF utilizând ZnOg și Alg-ZnOg.*

Este evident faptul că sferile de Alg-ZnOg au o eficiență apropiată de cea a catalizatorului simplu ZnOg, diferențele nefiind semnificative. După 360 de minute de iradiere, eficiența de îndepărtare pentru ZnOg a fost de 100%, în timp ce pentru Alg-ZnOg a fost de 87%. Este evident că pulberea contribuie la o eficiență ridicată în degradarea poluantului țintă, prin structură și mărimea nanodimensionată a particulelor. Cu toate acestea, având în vedere că o recuperare ușoară din mediul apos este de preferat, mai ales ținând cont de dimensiunile nanometrice ale ZnOg care pot afecta inclusiv mediul înconjurător prin deversarea necontrolată, catalizatorul de tip Alg-ZnOg va fi analizat în următoarele studii de degradare. Astfel, pentru următoarele studii au fost folosite sferile de Alg-ZnOg pentru a fi testate în diferite condiții.

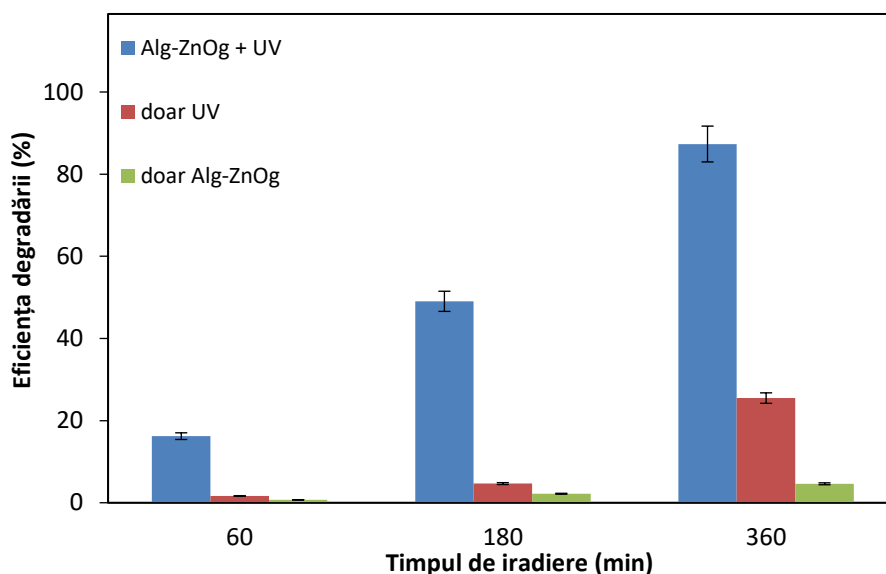
### **VI.2.2. Studii fotolitice și de adsorbție**

Degradarea CLF a fost investigată în diferite condiții experimentale pentru a investiga procesul de adsorbție a CLF pe suprafața Alg-ZnOg și a compara fotoliza directă cu fotocataliza. Condițiile experimentale sunt: CLF = 10 mg/L, Alg-ZnOg = 500 mg/L, pH natural și flux maxim de iradiere.

Aceste teste au fost necesare pentru a elimina erorile asociate cu deteriorarea non-fotocatalitică. Trebuie remarcat faptul că soluțiile inițiale au fost agitate magnetic la întuneric timp de 1 oră înainte de iradiere pentru a obține echilibrul de adsorbție.

Impactul favorabil al fotocatalizei este observat în Figura 6.15, unde doar procesul de fotoliza (doar UV) are ca rezultat o degradare de 25% CLF după 360 de minute, dar crește la

87% în prezența fotocatalizatorului (Alg-ZnOg + UV). Adsorbția CLF, utilizând doar Alg-ZnOg, s-a dovedit a fi mai mică de 5%.



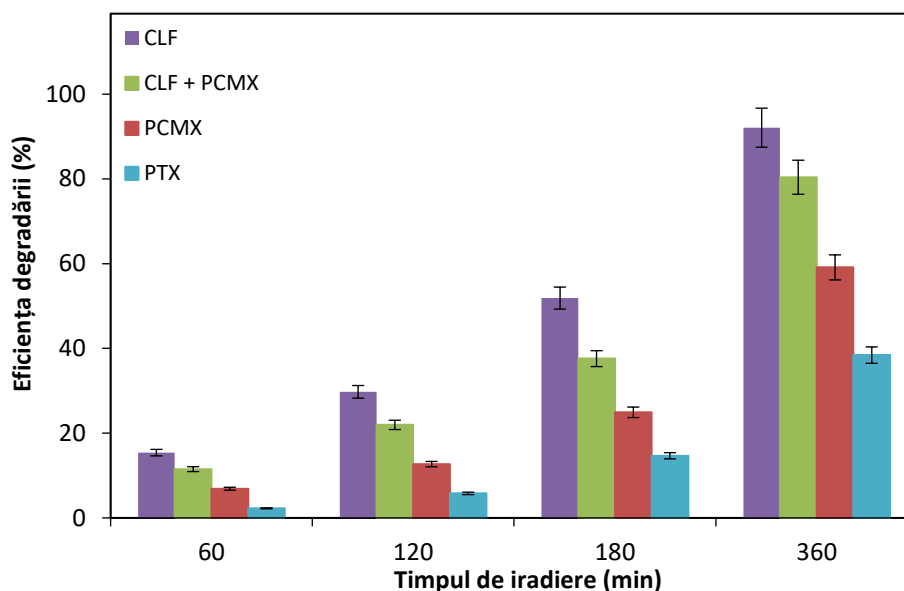
*Figura 6. 15 Efectul luminii UV și Alg-ZnOg asupra eficienței de degradare a CLF..*

De fapt, reacția fotocatalitică este complet responsabilă pentru degradarea ridicată observată în procesul UV/ZnO. Lumina UV și un fotocatalizator, cum ar fi Alg-ZnOg, au fost necesare pentru degradarea eficientă a CLF în aceste teste.

### **VI.2.3. Degradarea diversilor poluanți**

Pentru a confirma eficiența catalizatorului ales, au fost efectuate numeroase teste pe mai mulți poluanți care se găsesc în mod obișnuit în apele uzate, precum acidul clofibrin (CLF), pentoxifilina (PTX) și cloroxilenolul (PCMX), dar și efectul combinat a doi dintre acești compuși (CLF + PCMX). Condiții experimentale sunt: CLF = 5 mg/L, CLF + PCMX = 5 mg/L + 3.65 mg/L, PCMX = 3.65 mg/L, PTX = 6.5 mg/L, Alg-ZnOg = 500 mg/L, pH natural și iradiere maximă flux.

După cum se poate observa în Figura 6.16, eficiența de degradare este de 92% după 360 de minute de iradiere pentru CLF, 80% pentru combinația CLF + PCMX, 59% pentru PCMX, în schimb doar 38% pentru PTX.

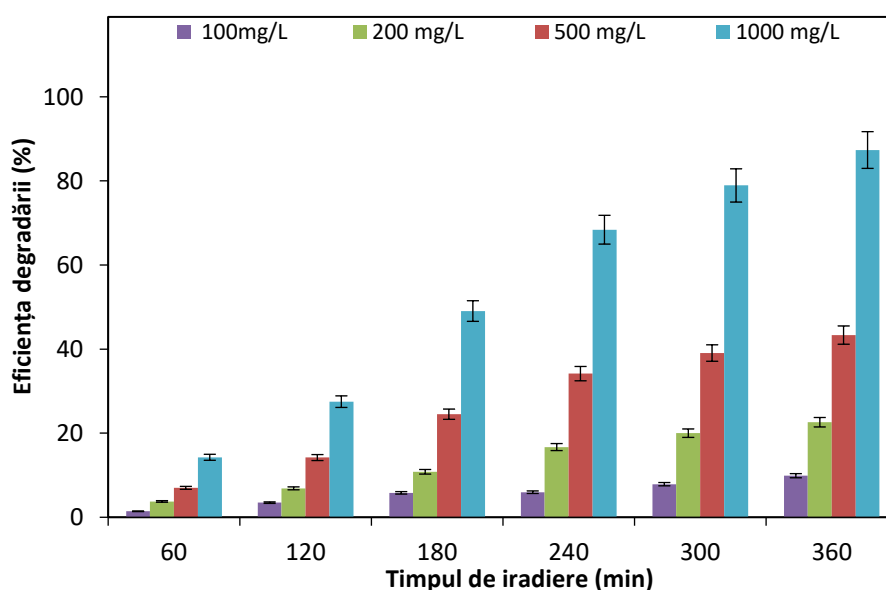


**Figura 6. 166** Efectul diversilor poluanți asupra eficienței fotodegradării.

Eficiența degradării este mai mică pentru unii dintre ei deoarece au o structură mai complexă și sunt mai greu de eliminat într-un timp scurt de iradiere. Deoarece CLF se degradează cel mai repede, acesta va fi poluantul țintă pentru optimizarea procesului.

#### VI.2.4. Efectul dozei de catalizator

Concentrația inițială de ZnO a fost crescută de la 100 la 1000 mg/L, menținând constantă concentrația de poluant la 10 ppm. Condițiile experimentale: CLF = 10 mg/L, Alg-ZnOg = 100, 200, 500, 1000 mg/L, pH natural și flux maxim de iradiere. Din datele obținute în Figura 6.17 se poate observa că îndepărtarea CLF a crescut pe măsură ce concentrația de Alg-ZnOg a crescut de la 100 la 1000 mg/L. Pentru o concentrație de catalizator de 1000 mg/L, s-a obținut un randament bun de îndepărtare de 87% după 360 de minute de iradiere..



**Figura 6. 17** Efectul cantității de Alg-ZnOg asupra eficienței fotodegradării CLF.

Este important să subliniem că tipul și concentrația inițială a poluantului, împreună cu condițiile de operare ale fotoreactorului, vor influența în mod semnificativ valoarea optimă a cantității de catalizator adăugată. Alte studii au raportat rezultate similare pentru degradarea fotocatalitică folosind nanoparticule de Alg-ZnO drept catalizator [53].

Următoarele experimente vor fi efectuate folosind 1 g/L Alg-ZnOg pentru a optimiza procedura, ținând cont de aceste rezultate.

### VI.2.5. Efectul concentrației poluantului

Numeroși compuși organici au fost identificați în probele de mediu în concentrații diferite. Prin urmare, este crucial să se analizeze modul în care concentrația inițială a poluării organice afectează eliminarea acesteia. Figura 6.18. ilustrează eficiența degradării variind concentrația inițială de poluant de la 5 la 60 ppm și menținând constantă cantitatea de Alg-ZnOg (1g/L), flux maxim de iradiere și pH-ul natural.

Conform rezultatelor, s-a observat că procentul de fotodegradare a scăzut de la 92% la 20% după un timp de iradiere de 360 de minute. Această scădere a eficienței fotodegradării a avut loc pe măsură ce concentrația inițială a soluției poluante a crescut de la 5 la 60 mg/L. De asemenea, eficiența mineralizării este prezentată în figura 6.19, unde rezultatele degradării pot fi confirmate și se poate observa cum mineralizarea scade de la 15% la 1% odată cu creșterea concentrației de poluant.

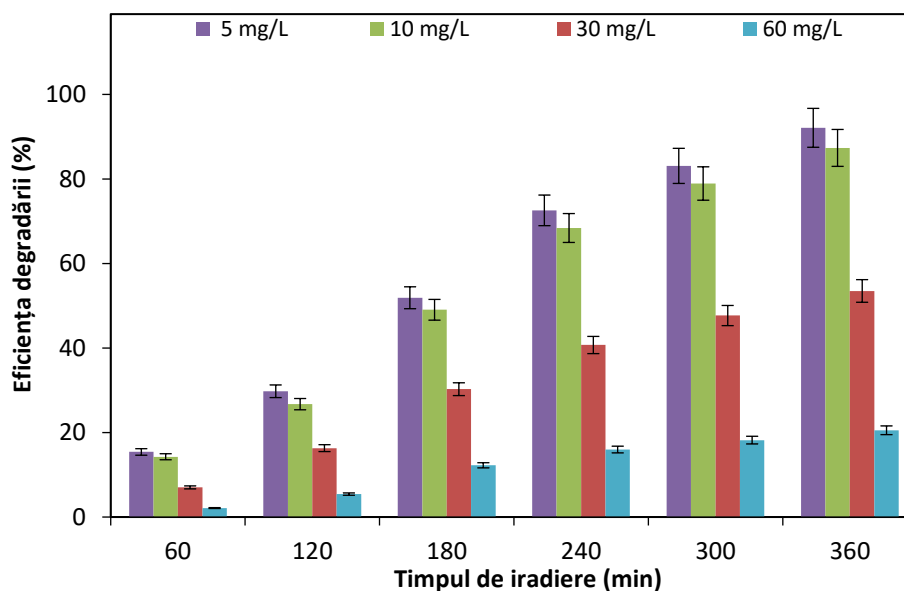
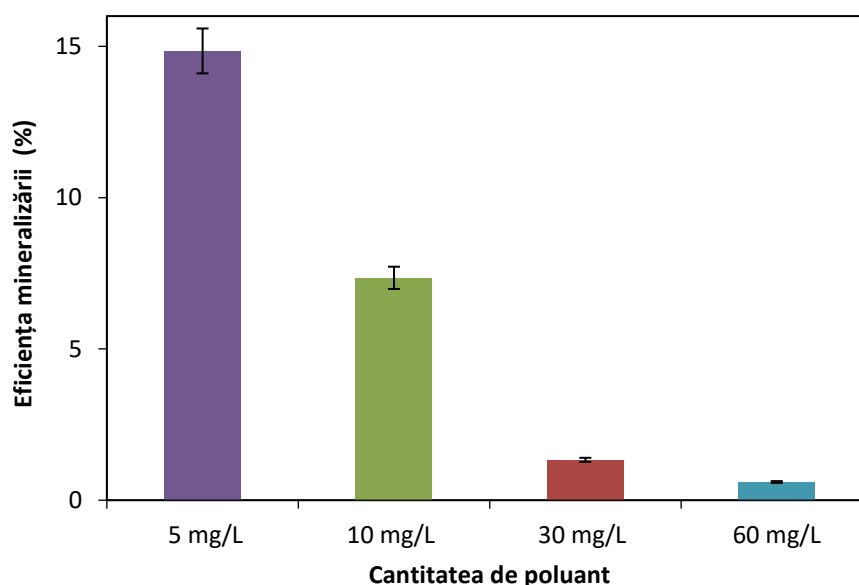


Figura 6. 18 Efectul cantității de CLF asupra eficienței fotodegradării.



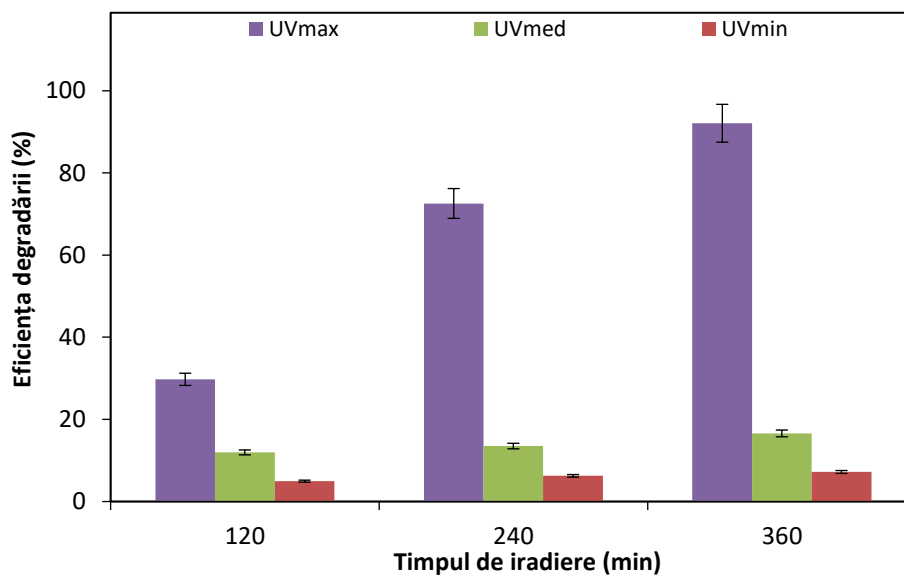
**Figura 6. 197** Efectul cantității inițiale de CLF asupra eficienței mineralizării după un timp de iradiere de 360 de minute.

Reducerea numărului de situri active de pe suprafața catalizatorului, ceea ce este proporțional cu concentrația inițială a CLF, este cauza impactului observat [54].

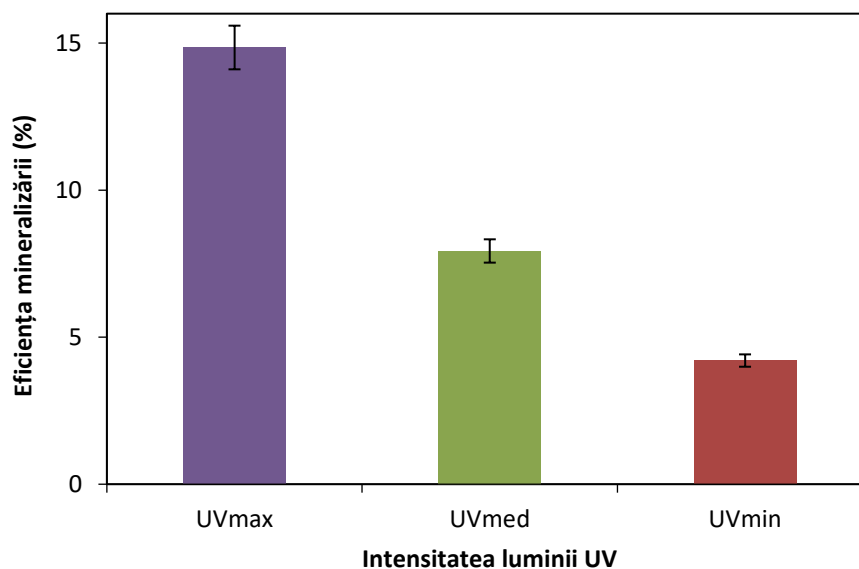
#### VI.2.6. Efectul intensității luminii UV

Pentru a asigura furnizarea eficientă a suficiente energii fotonice pe suprafața activă a ZnO și pentru a obține o viteză de reacție fotocatalitică ridicată, mai ales în ceea ce privește tratarea apei, este esențială utilizarea unei intensități semnificative a luminii UV. Cu un conținut constant de poluant de 5 mg/L și o încărcare constantă a catalizatorului de 1 g/L, a fost examinat impactul intensității luminii asupra eficienței degradării și mineralizării. Proporția fotodegradării și mineralizării CLF a crescut odată cu creșterea intensității luminii, așa cum se arată în Figura 6.20. (a, b). Condițiile experimentale sunt: pH natural,  $UV_{min} = 0,07 \text{ mW/cm}^2$ ,  $UV_{med} = 1,56 \text{ mW/cm}^2$ ,  $UV_{max} = 5,56 \text{ mW/cm}^2$ . S-a observat că procentul de CLF degradat după un timp de iradiere de 360 minute a crescut de la 7% la intensitatea minimă a luminii ( $0,07 \text{ mW/cm}^2$ ) la 16% la intensitate luminoasă medie ( $1,56 \text{ mW/cm}^2$ ) la 92% la intensitatea maximă a luminii ( $5,56 \text{ mW/cm}^2$ ). Mineralizarea nu a fost atât de satisfăcătoare nici după 360 de minute, deoarece a scăzut de la 15% ( $UV_{max}$ ) la 8% ( $UV_{med}$ ) la mai puțin de 5% ( $UV_{min}$ ). Ca urmare, este de preferat folosirea lămpii UV la întregul său potențial. Intensitatea luminii radiante a fost măsurată cu un radiometru VLX de 3W. Deoarece intensitatea luminii afectează lungimea de undă și furnizarea totală de energie a unui proces fotocatalitic, aceasta duce la o creștere a vitezei de generare a speciilor fotoactive (perechi electron-goluri) pe particulele semiconductoare, precum și a vitezei de degradare fotocatalitică a CLF.





(a)

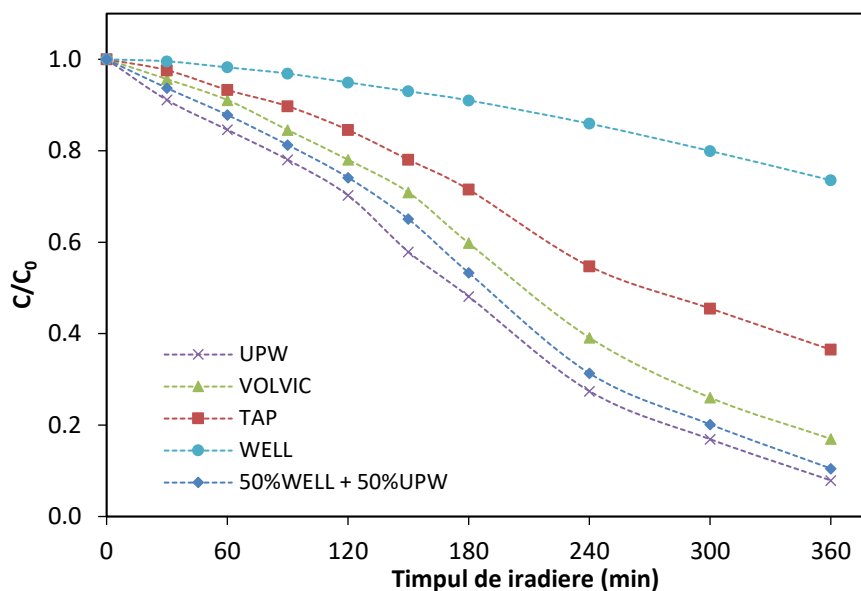


(b)

**Figura 6. 208 Efectul intensității luminii asupra (a) eficienței de degradare a poluanților și (b) mineralizarea acestora după 360 de minute.**

### VI.2.7. Degradarea compusului țintă în condiții reale

Au fost efectuate teste suplimentare în matrici de apă reale, cum ar fi apă îmbuteliată (VOLVIC), apă de la robinet (TAP), apă de puț (WELL) și apă de puț diluată cu apă ultrapură (50% WELL + 50% UPW). Cu aceste date, constatările obținute în apă ultrapură au fost raportate și în scop de comparație (figura 6.21). Aceste teste au fost efectuate la o concentrație de poluant de 5 mg/L, o concentrație de catalizator de 1 g/L, pH natural și flux maxim de iradiere.



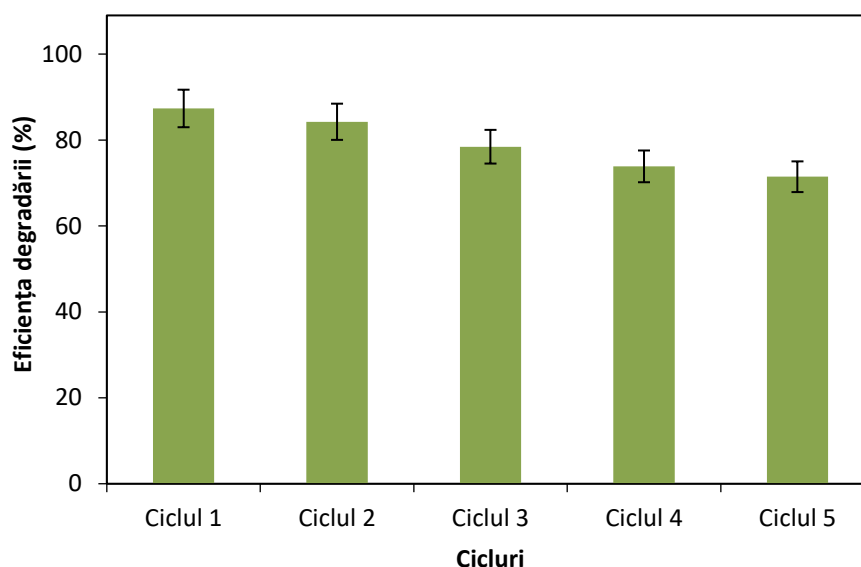
**Figura 6. 91 Efectul matricei de apă asupra eficienței fotodegradării.**

Există numeroase studii care au identificat o reducere a activității fotocatalitice în funcție de complexitatea matricei apei. Aceste rezultate pot fi explicate prin prezența materiei organice naturale (NOM), care acționează ca inhibitori de radicali hidroxil și influențează eficacitatea procesului fotocatalitic.

### VI.2.8. Reutilizarea

În general, după mai multe cicluri de utilizare ale aceluiași material, contaminanții pot fi degradați cu aproximativ aceeași eficiență. Cu toate acestea, literatura indică faptul că catalizatorul Alg-ZnO prezintă o scădere ușoară a activității sale după un număr de etape de reciclare [55].

Figura 6.22 arată că fotocatalizatorul Alg-ZnOg poate fi utilizat de până la 5 ori înainte de a-și pierde considerabil activitatea, demonstrând astfel stabilitatea chimică în condiții neutre și că nu există niciun risc de fotocoroziune a Alg-ZnOg. Condițiile experimentale: CLF = 10 mg/L, Alg-ZnOg = 1 g/L, pH natural, pH natural și flux maxim de iradiere.



**Figura 6. 22** *Eficiența Alg-ZnOg după 5 cicluri de reutilizare la 360 de minute de iradiere.*

În acest studiu, reutilizarea nanofotocatalizatorului a fost efectuată timp de 5 cicluri. După cele 5 etape de reutilizare, eficiența catalizatorului a scăzut de la 87% pentru primul ciclu la 71% pentru al 5-lea ciclu.

Unele studii anterioare au raportat că activitatea fotocatalitică a Alg-ZnO poate fi utilizată numeroase cicluri fără nicio pierdere de activitate [56].

### **VI.3. Concluzii parțiale**

Prin selectarea condițiilor optime de funcționare, s-a obținut o eliminare aproape completă a moleculei țintă într-un interval de timp de aproximativ 2 ore, utilizând o intensitate maximă de iradiere de  $5,56 \text{ mW/cm}^2$ , o concentrație de 5 mg/L pentru poluant și 1000 mg/L pentru ZnOg.

Eco-materialul Alg-ZnOg sintetizat demonstrează un potențial semnificativ în domeniul protecției mediului. Rezultatele testelor arată că acest material are o capacitate de degradare fotocatalitică puternică pentru compușii organici prezenți în apele uzate, cu o eficiență de eliminare de 92% în domeniul UV-A. Un beneficiu suplimentar al acestui material este că, fiind un catalizator imobilizat, nu mai este necesară etapa suplimentară de recuperare a particulelor din suspensie după finalizarea experimentului.

Aceste rezultate sugerează că materialele eco ZnOg și Alg-ZnOg sintetizate pot fi eficient utilizate pentru degradarea compușilor organici prezentați în ape. Acest lucru are un potențial semnificativ în ceea ce privește tratarea și epurarea apelor uzate, contribuind la protecția mediului și la reducerea impactului poluării organice în ecosistemele acvatice.

## **CAPITOLUL VII. CONCLUZII GENERALE, CONTRIBUȚII PERSONALE ȘI DIRECȚII VIITOARE DE CERCETARE**

### **VII.1. Concluzii generale**

Unul dintre semiconductori cel mai frecvent utilizați în procesele de fotocataliză este oxidul de zinc (ZnO), adesea sub formă de nanoparticule. ZnO are o activitate fotocatalitică semnificativă și prezintă numeroase avantaje, cum ar fi toxicitatea redusă, stabilitatea chimică și costurile accesibile, ceea ce îl face o alegere atractivă pentru utilizare în diverse aplicații de mediu și aplicații legate de apă.

Utilizarea eficientă a ZnO în procesele de fotocataliză poate contribui semnificativ la protejarea mediului, la tratarea apei contaminate și la reducerea impactului poluării în diferite domenii ale vieții noastre cotidiene.

Strategiile ecologice de dezvoltare a nanoparticulelor folosesc în mare parte extractele pe bază de plante. Sintezele fitomediate ar trebui încurajate în ceea ce privește aspectele ecologice, producția simplă și la scară largă de nanomateriale. NP-ZnO au fost dezvoltate pe scară largă prin extracte de plante în ultimii ani. NP-ZnO sunt un material extrem de versatil și este de remarcat faptul că mai multe NP-ZnO fitogenice prezintă potențiale similare sau îmbunătățite în comparație cu probele derivate chimic.

În timp ce compozitele pe bază de alginat prezintă în mod obișnuit proprietăți fizice/mecanice îmbunătățite față de gelurile sau sferile de alginat pur, biocompatibilitatea alginatului cuplată cu noile proprietăți ale materialelor încapsulate oferă adesea funcționalități sinergice ale noilor derivați. Printre acestea se numără ușurința de separare și regenerare a biosorbantului pentru tratarea apelor uzate, riscul redus de a se pierde în mediu al materialelor încapsulate, cum ar fi nanomaterialele și bioprocesele optimizate ale tehnologiei de imobilizare microbială.

Aplicațiile viitoare de mediu ale compozitelor pe bază de alginat, care probabil vor evolua considerabil, necesită cercetări suplimentare cu privire la mecanismele implicate în absorbția poluanților de către diferite compozite pe bază de alginat. Pot fi efectuate studii comparative între compozite în condiții controlate de laborator. O altă necesitate de cercetare este de a optimiza compozitele existente și de a proiecta noi compozite pe bază de alginat. Studiile descrise în această lucrare au fost efectuate la nivel de laborator. Extinderea pentru aplicații din lumea reală într-un mediu necontrolat necesită teste suplimentare, deoarece caracteristicile și stabilitatea mecanică/termică a nanoparticulelor de ZnO, dar și a compozitelor pe bază de Alg se pot modifica.

În încercările de a testa compozite pe bază de alginat în aplicații pe scară largă, costul și eficiența sunt factorii importanți care trebuie evaluați. Deoarece tratamentul microbial este potențial mai puțin dăunător pentru mediu și mai rentabil decât tratamentele chimice sau fizice a solului sau a apei, încapsularea microorganismelor în sfere de alginat va fi rentabilă. Investigarea eficienței tehnologiei de imobilizare, în special în domeniile supraviețuirii microbiene, legăturii și transportului, precum și bioremedierea in situ a solului sau a apelor subterane contaminate va dezvolta tehnologia pe bază de alginat și o va face mai competitivă pentru utilizare în aplicații de îndepărtare a poluanților din mediu.

## **VII.2. Contribuții originale**

Activitățile de cercetare realizate în cadrul acestui stagiu doctoral au condus la realizarea unor contribuții cu caracter original în domeniul ingineria mediului și al materialelor avansate, astfel: (i) cercetări bibliografice ample din literatura de specialitate, cu referințe din perioada anilor 2010 până în prezent cu privire la posibilitatea aplicării unor sinteze verzi în obținerea de eco-materiale fotocatalitice nanostructurate aplicate în procesele de degradare a poluanților emergenți cât și a creșterii performanțelor proceselor fotocatalitice prin integrarea acestor nanostructuri în suporturi fixe în scopul diminuării riscului evacuării necontrolate datorată dimensiunilor reduse, identificând astfel elemente de originalitate cu valoare științifică privind utilizarea unor deșeuri vegetale cu role reducător în sinteza verde a nanoparticulelor; (ii) dezvoltarea unei metode integrate de sinteză verde utilizând mai multe tipuri de deșuri din fructe (coji de grapefruit, pomelo, struguri) ca precursori în sinteza de ZnO NP; (iii) proiectarea și obținerea unor eco-materiale durabile de tip ZnO și ZnO-Alg, acesta fiind obținut prin încorporarea ZnONP într-un polimer natural biodegradabil obținut din algele brune marine, în vederea reducerii riscului de pierdere de material tip ZnO NP, după utilizarea acestuia în procese de degradare a poluanților emergenți; (iv) selectarea și testarea unor poluanți emergenți prezenți astăzi în apele subterane cât și de suprafață, cum ar fi acidul clofibric CLF, în vederea stabilirii performanțelor eco-materialelor obținute, în procese fotocatalitice; (v) elaborarea și aplicarea unui program experimental complex pentru stabilirea parametrilor optimi specifici implicați în studiile de fotodegradare, cinetice și investigațiile privind capacitatea de reutilizare; (vi) validarea performanțelor eco-materialelor prin investigarea detaliată a structurilor obținute și elaborarea unui plan de lucru care a cuprins aplicarea unor tehnici avansate de caracterizare morfologică, structurală și dimensională, inclusiv studii privind chimia suprafeței eco-materialelor obținute; (vii) stabilirea unor posibile mecanisme de reacție ce au condus la performanțele privind

fotodegradarea prin utilizarea ZnO obținut din diverse extracte de plante și a ZnO-Alg, comparativ cu ZnO clasic.

### **VII.3. Direcții viitoare de cercetare**

- identificarea și valorificarea unor posibile surse de deșeuri ce pot constitui precursori în sinteza verde de eco-materiale fotocatalitice în acord cu principiile bioeconomiei circulare și a protejării resurselor naturale;
- testarea simultană pe specii poluante prezente în apele reale în vederea identificării soluțiilor optime de integrare a proceselor fotocatalitice în procese de tratare/epurare existente;
- punerea în practică a ideii propuse într-un mediu extins pentru a demonstra că tehnologia funcționează și este pregătită pentru implementarea acesteia pe scară largă.

## BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

- [1]. Bundschuh, M., Filser, J., Lüderwald, S. et al. Nanoparticles in the environment: where do we come from, where do we go to?. *Environ Sci Eur* 30, 6 (2018).
- [2]. Singh, R.; Dutta, S. A review on H<sub>2</sub> production through photocatalytic reactions using TiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>-assisted catalysts. *Fuel* 2018, 220, 607–620.
- [3]. Surana, D., Gupta, J., Sharma, S., Kumar, S., Ghosh, P., 2022. A review on advances in removal of endocrine disrupting compounds from aquatic matrices: future perspectives on utilization of agri-waste based adsorbents. *Sci. Total Environ.* 826, 154129.
- [4]. Rtimi, S.; Dionysiou, D.D.; Pillai, S.C.; Kiwi, J. Advances in catalytic/photocatalytic bacterial inactivation by nano Ag and Cu coated surfaces and medical devices. *Appl. Catal. B Environ.* 2019, 240, 291–318.
- [5]. A. Król, P. Pomastowski, K. Rafińska, V. Railean-Plugaru, B. Buszewski, Zinc oxide nanoparticles: Synthesis, antiseptic activity and toxicity mechanism, *Advances in Colloid and Interface Science* 249 (2017) 37–52.
- [6]. A. Król, P. Pomastowski, K. Rafińska, V. Railean-Plugaru, B. Buszewski, Zinc oxide nanoparticles: Synthesis, antiseptic activity and toxicity mechanism, *Advances in Colloid and Interface Science* 249 (2017) 37–52.
- [7]. J.W. Rasmussen, E. Martinez, P. Louka, D.G. Wingett, Zinc oxide nanoparticles for selective destruction of tumor cells and potential for drug delivery applications, *Expert Opin. Drug Deliv.* 7 (2010) 1063–1077.
- [8]. Soumeia Zeghoud, Hadia Hemmami, Bachir Ben Seghir, Ilham Ben Amor, Imane Kouadri, Abdelkrim Rebiai, Mohammad Messaoudi, Shakeel Ahmed, Pawel Pohl, Jesus Simal-Gandara, A review on biogenic green synthesis of ZnO nanoparticles by plant biomass and their applications, *Materials Today Communications*, Volume 33, 2022, 104747.
- [9]. A.R. Prasad, S.M. Basheer, I.R. Gupta, K. Elyas, A. Joseph, Investigation on Bovine SerumAlbumin (BSA) binding efficiency and antibacterial activity of ZnO nanoparticles, *Mater. Chem. Phys.* 240 (2020) 122115.
- [10]. T. Bhuyan, K. Mishra, M. Khanuja, R. Prasad, A. Varma, Biosynthesis of zinc oxide nanoparticles from *Azadirachta indica* for antibacterial and photocatalytic applications, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 32 (2015) 55–61.
- [11]. M. Aminuzzaman, L.P. Ying, W.S. Goh, A. Watanabe, Green synthesis of zinc oxide nanoparticles using aqueous extract of *Garcini mangostana* fruit pericarp and their photocatalytic activity, *Bull. Mater. Sci.* 41 (2018) 0050.
- [12]. C. Anupama, A. Kaphle, G. Nagaraju Udayabhanu, Aegle marmelos assisted facile combustion synthesis of multifunctional ZnO nanoparticles: study of their photoluminescence, photo catalytic and antimicrobial activities, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 29 (2018) 4238–4249.
- [13]. M.H. Kahsay, A. Tadesse, D. RamaDevi, N. Belachew, K. Basavaiah, Green synthesis of zinc oxide nanostructures and investigation of their photocatalytic and bactericidal applications, *RSC Adv.* 9 (2019) 36967–36981.
- [14]. H.Y. Chai, S.M. Lam, J.C. Sin, Green synthesis of magnetic Fe-doped ZnO nanoparticles via *Hibiscus rosa-sinensis* leaf extracts for boosted photocatalytic, antibacterial and antifungal activities, *Mater. Lett.* 242 (2019) 103–106.
- [15]. L. Chen, I. Batjikh, J. Hurh, Y. Han, Y. Huo, H. Ali, J.F. Li, E.J. Rupa, J.C. Ahn, R. Mathiyalagan, D.C. Yang, Green synthesis of zinc oxide nanoparticles from root extract of *Scutellaria baicalensis* and its photocatalytic degradation activity using methylene blue, *Optik* 184 (2019) 324–329.
- [16]. N. Elavarasan, K. Kokila, G. Inbasekar, V. Sujatha, Evaluation of photocatalytic activity, antibacterial and cytotoxic effects of green synthesized ZnO nanoparticles by *Sechium edule* leaf extract, *Res. Chem. Intermed.* 43 (2017) 3361–3376.
- [17]. K. Elumalai, S. Velmurugan, S. Ravi, V. Kathiravan, S. Ashokkumar, Green synthesis of zinc oxide nanoparticles using *Moringa oleifera* leaf extract and evaluation of its antimicrobial activity, *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* 143 (2015) 158–164.
- [18]. J. Fowsiya, G. Madhumitha, N.A. Al-dhabi, M. Valan, Biology photocatalytic degradation of Congo red using *Carissa edulis* extract capped zinc oxide nanoparticles, *J. Photochem. Photobiol. B* 162 (2016) 395–401.
- [19]. V.V. Gawade, N.L. Gavade, H.M. Shinde, S.B. Babar, A.N. Kadam, K.M. Garadkar, Green synthesis of ZnO nanoparticles by using *Calotropis procera* leaves for the photodegradation of methyl orange, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 28 (2017) 14033–14039.
- [20]. O.K. Hee, E.J. Rupa, G. Anandapadmanaban, M. Chokkalingam, J.F. Li, J. Markus, V. Soshnikova, Z.E.J. Perez, D.C. Yang, Cationic and anionic dye degradation activity of Zinc oxide nanoparticles from *Hippophae rhamnoides* leaves as potential water treatment resource, *Optik* 181 (2019) 1091–1098.

- [21]. Suresh D, Nethravathi PC, Rajanaika H, Nagabhushana H, Sharma SC., Green synthesis of multifunctional zinc oxide (ZnO) nanoparticles using Cassia fistula plant extract and their photodegradative, antioxidant and antibacterial activities, *Mater Sci Semicond Process* (2015); 31:446–54.
- [22]. PlasticsEurope, *Plastics -The facts 2019 - An analysis of European plastics production, demand and waste data* <[https://www.plasticseurope.org/application/files/9715/7129/9584/FINAL\\_web\\_version\\_Plastics\\_the\\_facts2019\\_14102019.pdf](https://www.plasticseurope.org/application/files/9715/7129/9584/FINAL_web_version_Plastics_the_facts2019_14102019.pdf)> (2019).
- [23]. Testing of Alginate/Chitosan/Glass Bubbles Adsorbent for Copper Removal from Wastewater E. MATEI , A.M. PREDESCU, M. RAPA, A.TURCANU , C. PREDESCU , R.VIDU , L. FAVIER , C.L.COVALIU , D.IGNAT , V. GRIGORE, *Materiale Plastice* Volume58, Issue1, Page19-26; 2021
- [24]. Mohammadi, A., Daemi, H., & Barikani, M., Fast removal of malachite green dye using novel superparamagnetic sodium alginate-coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. *International Journal of Biological Macromolecules*, 69, (2014), 447–455.
- [25]. P.C. Nagajyothi, S. Ju, I. Jun, T.V.M. Sreekanth, K. Joong, H. Mook, Biology antioxidant and anti-inflammatory activities of zinc oxide nanoparticles synthesized using *Polygala tenuifolia* root extract, *J. Photochem. Photobiol. B* 146 (2015) 10–17.
- [26]. J. Fowsiya, G. Madhumitha, N.A. Al-dhabi, M. Valan, Biology photocatalytic degradation of Congo red using *Carissa edulis* extract capped zinc oxide nanoparticles, *J. Photochem. Photobiol. B* 162 (2016) 395–401.
- [27]. European Commission, 2008. Priority Substances Daughter Directive-directive 2008/105/EC of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on Environmental Quality Standards in the Field of Water Policy.
- [28]. Khenniche L., Favier L., Bouzaza A., Fourcade F., Aissani F., Amrane A., Photocatalytic degradation of bezacryl yellow in batch reactors-feasibility of the combination of photocatalysis and a biological treatment, *Environmental Technology* (2015), 36, 1–10.
- [29]. Anand, U., Dey, S., Bontempi, E, et al., Biotechnological methods to remove microplastics: a review (2023), *Environmental Chemistry Letters*, in press.
- [30]. P. Chen, et al., Photocatalytic degradation of clofibric acid by g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/P25 composites under simulated sunlight irradiation: the significant effects of reactive species, *Chemosphere* 172 (2017) 193–200.
- [31]. Joshua O. Ighaloe, Oluwaseun Jacob Ajalab, Great Umenwekec, Samuel Ogunniya, Comfort Abidemi Adeyanjua, Chinenye Adaobi Igwegbed, Adewale George Adeniyia, Mitigation of clofibric acid pollution by adsorption: A review of recent developments, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 8 (2020) 104264.
- [32]. J. Corcoran, M.J. Winter, A. Lange, R. Cumming, S.F. Owen, C.R. Tyler, Effects of the lipid regulating drug clofibric acid on PPAR $\alpha$ -regulated gene transcript levels in common carp (*Cyprinus carpio*) at pharmacological and environmental exposure levels, *Aquat. Toxicol.* 161 (2015) 127–137.
- [33]. Kais, Hiba & Yeddou Mezenner, Nacera & Trari, M. & Madjene, Farid. (2019). Photocatalytic Degradation of Rifampicin: Influencing Parameters and Mechanism. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 93. 2834-2841.
- [34]. G. K. Jayaprakasha, D. V. Dandekar, S. E. Tichy, and B. S. Patil, “Simultaneous separation and identification of limonoids from citrus using liquid chromatography-collision-induced dissociation mass spectra,” *Journal of Separation Science*, vol. 34, no. 1, (2011) pp. 2–10.
- [35]. K. Khosravi-Darani, A. Gomes da Cruz, E. Shamloo, Z. Abdimoghaddam, M.R. Mozafari, “Green synthesis of metallic nanoparticles using algae and microalgae”, *Letters in Applied NanoBio, Science* 8 (2019) 666–670.
- [36] Thongam, D.D., Gupta, J. & Sahu, N.K. Effect of induced defects on the properties of ZnO nanocrystals: surfactant role and spectroscopic analysis. *SN Appl. Sci.* 1, 1030 (2019). <https://doi.org/10.1007/s42452-019-1058-3>
- [37]. Addi, M.; Elbouzidi, A.; Abid, M.; Tungmunthum, D.; Elamrani, A.; Hano, C. An Overview of Bioactive Flavonoids from Citrus Fruits. *Appl. Sci.* 2022, 12, 29.
- [38]. Kumar, Brajesh et al. “Green approach for fabrication and applications of zinc oxide nanoparticles.” *Bioinorganic chemistry and applications* vol. 2014 (2014): 523869.
- [39]. Enyioma C. Okpara, Omolola E. Fayemi, El-Sayed M. Sherif, Harri Junaedi and Eno E. Ebenso, Green Wastes Mediated Zinc Oxide Nanoparticles: Synthesis, Characterization and Electrochemical Studies, *Materials* 2020, 13, 4241.
- [40]. A.M. Dugandzic et al., Effect of inorganic ions, photosensitisers and scavengers on the photocatalytic degradation of nicosulfuron, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 336 (2017) 146–155
- [41]. A. Ghosh, A. Nayak, A. Pal, Nano-particle-mediated wastewater treatment: a review, *Curr. Pollut. Rep.* 3 (2017) 17–30.
- [42]. Sarasidis V. C., Plakas K. V., Patsios S. I., Karabelas A. J., Investigation of diclofenac degradation in a continuous photo-catalytic membrane reactor. Influence of operating parameters, *Chemical Engineering Journal* (2014), 239, 299-311.



- 
- [43]. Athanasios Tsiampalis, Zacharias Frontistis, Vassilios Binas, George Kiriakidis and Dionissios Mantzavinos, Degradation of Sulfamethoxazole Using Iron-Doped Titania and Simulated Solar Radiation, *Catalysts* 2019, 9, 612.
- [44]. Rana Sabouni & Hassan Gomaa, Photocatalytic degradation of pharmaceutical micro-pollutants using ZnO, *Environmental Science and Pollution Research* (2019) 26:5372–5380.
- [45]. Edris Bazrafshana, Tariq J. Al-Musawib, Marcela Fernandes Silvac, Ayat Hossein Panahid, Mohammad Havangie, Ferdos Kord Mostafapure, Photocatalytic degradation of catechol using ZnO nanoparticles as catalyst: Optimizing the experimental parameters using the Box-Behnken statistical methodology and kinetic studies, *Microchemical Journal* 147 (2019) 643–653.
- [46]. Petala, A.; Noe, A.; Frontistis, Z.; Drivas, C.; Kennou, S.; Mantzavinos, D.; Kondarides, D.I. Synthesis and characterization of CoOx/BiVO4 photocatalysts for the degradation of propyl paraben. *J. Hazard. Mater.* 2019,372, 52–60.
- [47]. Ashraf Shafaei, Manouchehr Nikazar, Mokhtar Arami, Photocatalytic degradation of terephthalic acid using titania and zinc oxide photocatalysts: Comparative study, *Desalination* 252 (2010) 8–16.
- [48]. Choi, J.; Lee, H.; Choi, Y.; Kim, S.; Lee, S.; Lee, S.; Choi, W.; Lee, J. Heterogeneous photocatalytic treatment of pharmaceutical micropollutants: Effects of wastewater effluent matrix and catalyst modifications. *Appl. Catal. B Environ.* 2014, 147, 8–16.
- [49]. Athanasios Tsiampalis, Zacharias Frontistis, Vassilios Binas, George Kiriakidis and Dionissios Mantzavinos, Degradation of Sulfamethoxazole Using Iron-Doped Titania and Simulated Solar Radiation, *Catalysts* 2019, 9, 612.
- [50]. Bai X, Wang L, Zong R, Lv Y, Sun Y, Zhu Y. Performance enhancement of ZnO photocatalyst via synergic effect of surface oxygen defect and grapheme hybridization. *Langmuir.* 2013;29(9):3097–105.
- [51]. Chen TT, Chang IC, YangMH, Chiu HT, Lee CY. The exceptional photo-catalytic activity of ZnO/RGO composite via metal and oxygen vacancies. *Appl Catal B.* 2013;142–143:442–9.
- [52]. Lee KM, Hamid SBA, Lai CW. Multivariate analysis of photocatalytic-mineralization of eriochrome black T dye using ZnO catalyst and UV irradiation. *Mater Sci Semicond Process.* 2015; 39:40–8
- [53]. Gautam, D. P., Rahman, S., Fortuna, A.-M., Borhan, M. S., Saini-Eidukat, B., & Bezbaruah, A. N., Characterization of zinc oxide nanoparticle (NZNO) alginate beads in reducing gaseous emission from swine manure. *Environmental Technology*, 38(9), (2017), 1061–1074.
- [54]. Majeed Khan, M.A.; Siwach, R.; Kumar, S.; Alhazaa, A.N. Role of Fe doping in tuning photocatalytic and photoelectrochemical properties of TiO2 for photodegradation of methylene blue. *Opt. Laser Technol.* 2019, 118, 170–178.
- [55]. Hong, H.-J., Jeong, H. S., Kim, B.-G., Hong, J., Park, I.-S., Ryu, T., Ryu, J., Highly stable and magnetically separable alginate/Fe3O4 composite for the removal of strontium (Sr) from seawater. *Chemosphere*, 165, (2016), 231–238.
- [56]. Elwakeel, K. Z., Daher, A., Abd El-Fatah, A., Abd El Monem, H., & Khalil, M. M., Biosorption of lanthanum from aqueous solutions using magnetic alginate beads. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 38(1), (2017), 145–151.