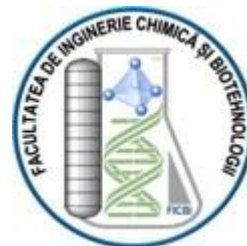




Universitatea Națională de Știință și Tehnologie  
**POLITEHNICA** București  
Facultatea de Inginerie Chimică și Biotehnologii  
Școala Doctorală Inginerie Chimică și Biotehnologii



# TEZĂ DE DOCTORAT - Rezumat -

**Degradarea foto-oxidativă a compușilor organici din  
apele reziduale**

**Autor:**

Drd. Ing. Giovanina-Iuliana LUPU (IONICĂ)

**Coordonator Științific:**

Prof. Dr. Ing. Cristina ORBECI

**București, 2023**

## CUPRINS

A. STUDIU DE LITERATURĂ .....	8
Capitolul I. Stadiul actual al cercetării în domeniul proceselor de oxidare avansată pentru epurarea apelor .....	8
I.1. Considerații generale.....	8
I.2. Procese de oxidare avansată.....	11
I.3. Fotocataliza - tehnologie verde .....	30
I.3.1. Materiale cu proprietăți fotocatalitice.....	40
I.3.2. Metode de obținere a materialelor funcționalizate .....	45
I.4. Concluzii parțiale .....	52
Capitolul II – Compuși organici de interes în studiul degradării foto-oxidative .....	54
II.1 Substanțe cu spectru chimic - Clorfenolii.....	56
II.2. Substanțe cu spectru farmaceutic – Antibioticele.....	59
II.3 Concluzii parțiale .....	64
B. STUDIU EXPERIMENTAL – CONTRIBUȚII ORIGINALE.....	66
Capitolul III – Scopul și obiectivele cercetării experimentale.....	66
Capitolul IV – Materiale funcționalizate de tip TiO <sub>2</sub> /oțel inoxidabil pentru degradarea compușilor organici de tip fenolici din apele uzate .....	68
IV.1 Obiective specifice.....	68
IV.2 Materiale și metode .....	68
IV.3. Caracterizare structurală și morfologică a membranei funcționalizate TiO <sub>2</sub> / oțel inoxidabil .....	72
IV.4 Testarea materialelor preparate în studiul degradării foto-oxidative a 2,4-DCF .....	73
IV.5 Concluzii parțiale .....	91
Capitolul V – Materiale funcționalizate de tip TiO <sub>2</sub> /Ti și TiO <sub>2</sub> dopat cu co/polimer pentru degradarea compușilor organici de tip fenolici din apele uzate .....	92
V.1 Obiective specifice.....	92
V.2 Materiale și metode .....	92
V.3 Caracterizare structurală și morfologică a materialelor funcționalizate TiO <sub>2</sub> /Ti și TiO <sub>2</sub> dopat cu Co/polimer.....	93
V.4 Testarea materialelor preparate în studiul degradării fotocatalitice a 4-CF și 2,4-DCF .....	96
V.5 Concluzii parțiale .....	100
Capitolul VI – Materiale funcționalizate de tip TiO <sub>2</sub> /fibră de sticlă pentru degradarea compușilor organici de tip farmaceutic din apele uzate.....	102
VI.1 Obiective specifice .....	102
VI.2 Materiale și metode.....	102
VI.3 Caracterizare structurală și morfologică a membranelor funcționalizate tip TiO <sub>2</sub> /fibră de sticlă.....	109

VI.4 Testarea materialelor funcționalizate de tip TiO <sub>2</sub> /fibră de sticlă în studiul degradării foto-oxidative a azitromicinei.....	125
VI.5 Concluzii parțiale .....	134
Capitolul VII – Materiale funcționalizate de tip TiO <sub>2</sub> /fibră de sticlă și TiO <sub>2</sub> dopat cu Nb/fibră de sticlă .....	136
VII.1 Obiective specifice .....	136
VII.2 Materiale și metode .....	136
VII.3 Caracterizare structurală și morfologică a membranelor funcționalizate de tip TiO <sub>2</sub> /fibră de sticlă și TiO <sub>2</sub> dopat cu Nb/fibră de sticlă .....	138
VII.4 Testarea materialelor funcționalizate obținute în studiul degradării foto-oxidative a azitromicinei .....	141
VII.5 Concluzii parțiale .....	143
Capitolul VIII – Materiale funcționalizate de tip TiO <sub>2</sub> dopat cu Nb/fibră de sticlă și TiO <sub>2</sub> dopat cu Nb și FeCl <sub>3</sub> /fibră de sticlă .....	144
VIII.1 Obiective specifice .....	144
VIII.2 Materiale și metode .....	144
VIII.3. Caracterizare mineralogică, structurală și morfologică a membranelor funcționalizate de tip TiO <sub>2</sub> dopat cu Nb/fibră de sticlă și TiO <sub>2</sub> dopat cu Nb și FeCl <sub>3</sub> /fibră de sticlă.....	146
VIII.4 Testarea materialelor fotocatalitice rezultate în studiul oxidării fotocatalitice a azitromicinei .....	157
VIII.5 Mecanism propus pentru degradarea foto-oxidativă a azitromicinei.....	161
VIII.6 Concluzii parțiale.....	165
Capitolul IX – Materiale funcționalizate de tip nanocompozit cu film de PTFE pe bază de CA și GO cu TiO <sub>2</sub> înglobat .....	167
IX.1 Obiective specifice .....	167
IX.2 Materiale și metode .....	167
IX.3. Caracterizare structurală și morfologică a materialelor funcționalizate de tip nanocompozit cu film de PTFE pe bază de CA și GO cu TiO <sub>2</sub> înglobat.....	171
IX.4 Testarea materialelor obținute în studiul oxidării fotocatalitice a azitromicinei.....	181
IX.5 Concluzii parțiale .....	185
Capitolul X – Concluzii generale .....	186
Contribuții originale și perspective de dezvoltare ulterioară .....	189
Diseminarea rezultatelor cercetării experimentale.....	191
Referințe bibliografice .....	194
Listă abrevieri.....	208
Listă figuri.....	210
Listă tabele.....	218

## INTRODUCERE

De-a lungul timpului, prezența compușilor organici greu biodegradabili sau nebiodegradabili în apele reziduale a reprezentat o problemă majoră, reprezentând astfel un pericol pentru mediul înconjurător și pentru sănătatea populației. Atenția a fost concentrată spre degradarea/îndepărtarea acestor compuși organici din apele reziduale datorită toxicității lor, dar și efectelor negative asupra mediului.

Teza de doctorat intitulată „Degradarea foto-oxidativă a compușilor organici din apele reziduale” este structurată în două părți, respectiv A. Studiu de literatură și B. Studiu experimental – contribuții originale. În studiul de literatură, au fost prezentate sintetic procesele de oxidare avansată, cu accent pe cele mai utilizate procedee, fotocataliza și procedeele Fenton, acestea fiind abordate și în partea experimentală, astfel că prin utilizarea lor a fost posibilă evaluarea activității fotocatalitice a materialelor funcționalizate sintetizate în cadrul cercetării experimentale realizate în cadrul acestei teze de doctorat.

În primul capitol sunt prezentate principalele procedee de oxidare avansată și aplicațiile acestora, dar și limitările și factorii care influențează desfășurarea optimă a acestor procedee. În continuarea acestui capitol, sunt prezentate cele mai comune metode de obținere a materialelor funcționalizate, capitolul finalizându-se cu o serie de concluzii parțiale.

Capitolul 2 prezintă cele două clase de compuși organici țintă aleși în studiile de oxidare fotocatalitică realizate în cadrul acestei teze de doctorat, acest capitol se încheie cu principalele concluzii parțiale desprinse din structura capitolului.

În capitolul 3 este evidențiat scopul principal al elaborării tezei de doctorat și obiectivele specifice derivate, astfel că în continuare fiecare obiectiv specific reprezintă câte un capitol.

Capitolul 4 reprezintă primul obiectiv specific, respectiv sintetizarea și caracterizarea unor materiale funcționalizate de tip  $\text{TiO}_2$ /oțel inoxidabil utilizate în studiul oxidării fotocatalitice a compușilor organici de tip fenolici din apele uzate, capitolul fiind încheiat cu o serie de concluzii parțiale rezultate în urma cercetării experimentale realizate pentru elaborarea acestui capitol.

Capitolul 5 este reprezentat de cel de-al doilea obiectiv specific derivat, respectiv obținerea și caracterizarea a două materiale funcționalizate de tip  $\text{TiO}_2/\text{Ti}$  și  $\text{TiO}_2$  dopat cu Co/polimer și evaluarea acestora în studiul oxidării fotocatalitice a compușilor organici de tip fenolici din apele uzate, iar în încheierea acestui capitol sunt prezentate concluziile parțiale rezultate în urma studiului experimental realizat.

Capitolul 6 este reprezentat de cel de-al treilea obiectiv specific, respectiv sintetizarea și caracterizarea unor serii de materiale funcționalizate de tip  $\text{TiO}_2$ /fibră de sticlă de diverse tipuri și evaluarea fiecărui material funcționalizat obținut în studiile de degradare fotocatalitică a compușilor organici de tip farmaceutic din apele reziduale, acest capitol fiind încheiat cu o serie de concluzii parțiale desprinse după finalizarea studiului experimental realizat în cadrul acestui capitol.

Capitolul 7 este reprezentat de cel de-al patrulea obiectiv specific derivat din scopul principal, respectiv obținerea și caracterizarea unor materiale funcționalizate de tip  $\text{TiO}_2$ /fibră de sticlă tip rețea stratificată și  $\text{TiO}_2$  dopat cu Nb/fibră de sticlă tip rețea stratificată și evaluarea acestor materiale funcționalizate obținute în studiul degradării fotocatalitice a azitromicinei din apele reziduale. În încheiere, acest capitol prezintă concluziile parțiale desprinse în urma realizării studiului experimental realizat pentru elaborarea acestui capitol.

Capitolul 8 este reprezentat de obiectivul specific numărul 5, respectiv obținerea și caracterizarea unor noi materiale funcționalizate de tip  $\text{TiO}_2$  dopat cu Nb/fibră de sticlă tip plasă și  $\text{TiO}_2$  dopat cu Nb și  $\text{FeCl}_3$ /fibră de sticlă tip plasă și evaluarea activității fotocatalitice a materialelor obținute în studiul oxidării fotocatalitice a azitromicinei, capitolul finalizându-se cu principalele concluzii desprinse din studiul experimental aferent acestui capitol.

Capitolul 9 este reprezentat de ultimul obiectiv specific, respectiv obținerea și caracterizarea unor materiale funcționalizate de tip nanocompozit cu film de PTFE pe bază de CA și GO cu  $\text{TiO}_2$  înglobat în structura materialului. Materialele obținute au fost testate în

studiul oxidării fotocatalitice a azitromicinei, iar în încheierea acestui capitol sunt prezentate concluziile parțiale desprinse după efectuarea acestui studiu experimental.

Ultimul capitol, respectiv capitolul 10 prezintă concluziile generale desprinse în urma elaborării tezei de doctorat.

Teza se încheie cu prezentarea contribuțiilor originale și expunerea direcțiilor și perspectivelor de dezvoltare ulterioară, prezentarea listei de lucrări publicate și în curs de publicare, lista conferințelor internaționale și a activităților desfășurate pe parcursul stagiului doctoral, precum și lista referințelor bibliografice.

Teza conține 109 figuri, 15 tabele și 114 referințe bibliografice.

Rezultatele acestei teze de doctorat au fost valorificate prin trei publicații, din care 1 articol în Buletinul Universității Naționale de Știință și Tehnologie Politehnica București și 2 articole în jurnale cotate ISI. De asemenea rezultatele cercetării au fost prezentate la 6 conferințe internaționale, trei desfășurate în anul 2023 și trei desfășurate în anul 2022.

**Cuvinte cheie:** materiale funcționalizate, degradare fotocatalitică, compuși organici țintă, fotocataliză, fotocatalizator depus pe substrat

## CONTRIBUȚII ORIGINALE PROPRII

### **Capitolul IV – Materiale funcționalizate de tip $TiO_2$ /oțel inoxidabil pentru degradarea compușilor organici de tip fenolici din apele uzate**

#### **IV.1 Obiective specifice**

Acest capitol are drept scop studiul influenței parametrilor de operare pentru degradarea fotocatalitică a 2,4-DCF utilizând un material funcționalizat de tip  $TiO_2$ /oțel inoxidabil. Obiectivele specifice ale acestui studiu au vizat următoarele:

- stabilirea pH-ului optim pentru degradarea foto a 2,4-DCF;
- stabilirea unui raport molar optim  $H_2O_2$ /2,4-DCF;
- stabilirea concentrației inițiale de compus organic (2,4-DCF).

#### **IV.2 Materiale și metode**

În studiul experimental s-au utilizat soluții sintetice cu conținut de 2,4 – DCF (p.a., Fluka Chemicals) ca și substrat organic, peroxid de hidrogen 30% vol. ca agent de oxidare și acid sulfuric 0,1N pentru corecția pH-ului (Sigma-Aldrich).

Pentru analizele de consum chimic de oxigen (COD) s-au folosit următorii reactivi de calitate p.a.: bicromat de potasiu, sulfat de argint, ftalat acid de potasiu, acid sulfuric 95-97% (Sigma-Aldrich).

Experimentele de degradare foto-oxidativă au fost efectuate într-o instalație de laborator utilizată pentru oxidarea fotocatalitică a substratului organic, alcătuită dintr-un reactor tubular fotocatalitic, prevăzut cu manta de răcire cu apă, o lampă cu funcționare în domeniul UV, o pompă centrifugă externă care asigură recircularea soluției de lucru de cu conținut de compus organic pe toată perioada de iradiere, vas de stocare a soluției și o sursă de alimentare a lămpii UV.

Lampa UV și membranele fotocatalitice au fost poziționate coaxial în reactor, lampa UV fiind amplasată în interiorul membranei fotocatalitice (formă cilindrică) având o putere nominală de 120 W, care determină absorbția de către membrană a unei energii radiante de 1,5 W/cm.

Soluția de lucru cu conținut de compus organic, cu un volum de 2,5 L a fost recirculată în mod continuu, timp de 2 ore cu ajutorul pompei centrifuge, cu un debit de recirculare mediu de 1 L/min.

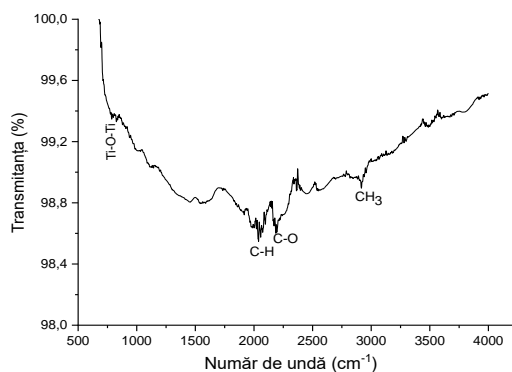
Pompa de recirculare preia soluția de lucru cu conținut de compus organic din vasul de stocare și alimentează reactorul pe la baza acestuia, permițând astfel ca membrana să fie complet scufundată în soluția de lucru. Reactorul, cu un volum de 1,5 L este prevăzut la exterior cu o manta necesară circulației în contracurent a agentului de răcire, adică a apei de la rețea. Deoarece se recirculă continuu soluția de lucru prin pompa centrifugă, este necesar ca trecerea acesteia prin vasul de recirculare să aibă un volum suplimentar de soluție de lucru.

Materialul funcționalizat de tip  $TiO_2$ /oțel inoxidabil a fost realizat dintr-un suport tip grilă din oțel inoxidabil de dimensiuni 10 cm x 30 cm, pe suprafața căruia a fost depus  $TiO_2$  (P25 din Degussa, Essen, Germania) prin metoda grefării.

#### **IV.3. Caracterizare structurală și morfologică a membranei funcționalizate $TiO_2$ /oțel inoxidabil**

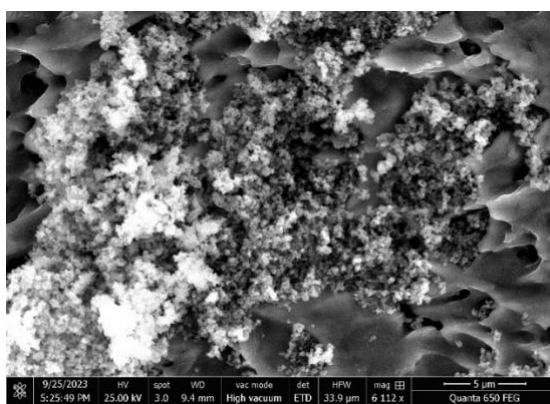
Pentru caracterizarea structurală și morfologică a materialului funcționalizat utilizat în studiul degradării fotocatalitice a 2,4-DCF au fost realizate analize FTIR și SEM-EDX.

În figura 15 este prezentat spectru FTIR obținut pentru materialul funcționalizat de tip  $TiO_2$ /oțel inoxidabil.



**Figura 15.** Spectrul FTIR pentru materialul funcționalizat de tip  $\text{TiO}_2$ /oțel inoxidabil

Spectru FTIR pentru materialul funcționalizat de tip  $\text{TiO}_2$ /oțel inoxidabil indică prezența  $\text{TiO}_2$  în structura materialului funcționalizat. Valoarea peak-ului de aproximativ  $826 \text{ cm}^{-1}$  indică prezența legăturii Ti-O-Ti, iar prezența legăturii C-H poate fi atribuită valorii peak-ului de aproximativ  $2918 \text{ cm}^{-1}$ . Prezența grupării  $\text{CH}_3$  poate fi atribuită unei valori a peak-ului de aproximativ  $2918 \text{ cm}^{-1}$ . Valoarea de aproximativ  $2185 \text{ cm}^{-1}$  poate fi atribuită legăturii simple C-O.



**Figura 16.** Imagine SEM pentru materialul funcționalizat tip  $\text{TiO}_2$ /oțel inoxidabil

Pentru materialul funcționalizat  $\text{TiO}_2$ /oțel inoxidabil, imaginea SEM (figura 16) indică o aglomerare a particulelor de  $\text{TiO}_2$  în cavitățile de pe suprafața oțelului. Astfel, depunerea particulelor este neuniformă pe suprafața materialului, însă gradul de aderență la suprafață este mare ceea ce îi conferă o mai mare stabilitate în timpul procesului fotocatalitic. Acest tip de depunere este specific procesului electroforetic.

#### IV.4 Testarea materialelor preparate în studiul degradării fotocatalitice a 2,4-diclorfenolului

##### ✚ Evaluarea activității fotocatalitice a materialelor sintetizate

Degradarea fotocatalitică a fost realizată prin monitorizarea evoluției substratului organic al soluției de lucru în funcție de timpul de iradiere. Probe cu un volum de 10 mL au fost prelevate din reactor la timpi de iradiere predefiniți (0, 5, 15, 30, 60, 90, 120 minute). După ce soluțiile au fost preparate, pH-ul lor a fost ajustat la valoarea stabilită și s-a adăugat cantitatea de peroxid de hidrogen (calculată în prealabil). În continuare sunt prezentate rezultatele obținute atât în cadrul experimentelor de adsorbție în absența luminii UV, cât și rezultatele experimentelor de degradare foto-oxidativă.

##### ✚ Cinetica procesului de degradare foto-oxidativă

Deoarece procesul de degradare foto-oxidativă implică în principal două etape, una de adsorbție a compusului organic pe suprafața catalizatorului și alta de oxidare fotocatalitică, rezultatele experimentale au fost interpretate pe baza modelului Langmuir-Hinshelwood (L-H) care ia în considerare aceste două etape principale. Modelul Langmuir-Hinshelwood este folosit pentru a descrie cinetica reacțiilor care au loc în sistemul solid-lichid printr-o lege a vitezei, în care viteza de reacție ( $r$ ) este direct proporțională cu fracția de suprafață ocupată de substrat ( $\theta$ ):

$$r = -\frac{dC}{dt} = k\theta \quad (10)$$



Luând în considerare forma ecuației Langmuir:  $\theta = \frac{KC}{1+KC}$  (11) și înlocuind în ecuația 10 se obține:

$$r = -\frac{dC}{dt} = k\theta = \frac{kKC}{1+KC} \quad (12)$$

unde: k reprezintă constanta de viteză, care este influențată de mai mulți parametri, inclusiv masa catalizatorului, fluxul de fotoni, etc.

K reprezintă constanta de adsorbție de echilibru Langmuir-Hinshelwood.

De regulă, valoarea lui K se obține din ecuația Langmuir din studii cinetice efectuate în prezența luminii, rezultatele fiind mult mai bune decât cele obținute în urma studiilor efectuate în absența luminii UV.

Prin integrare, ecuația de mai sus devine:  $\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) + K(C_0 - C) = kKt$  (13)

unde:  $C_0$  reprezintă concentrația inițială a substratului organic și t reprezintă timpul de iradiere.

$$(C_0 - C) = kt \quad (14)$$

$$-\frac{dC}{dt} = k_{ap} C \quad (15)$$

Forma liniarizată a ecuației de mai sus (14) este descrisă de ecuația:

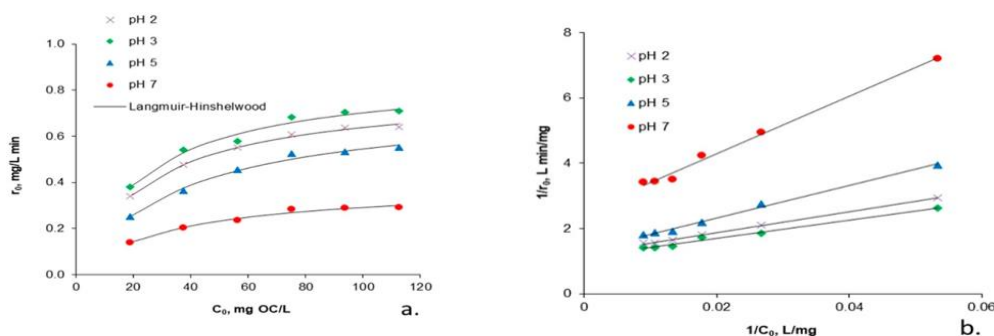
$$\ln \frac{C_0}{C} = k_{ap} t \quad (16)$$

$$t_{1/2} = \ln \frac{2}{k_{ap}} \quad (17)$$

Reprezentând grafic  $\ln(C_0/C)$  în funcție de timpul de iradiere, t se obține o dreaptă a cărei pantă reprezintă constanta aparentă de viteză,  $k_{ap}$ . Valoarea sa poate fi utilizată pentru a calcula timpul de înjumătățire  $t_{1/2}$ . Prin reprezentarea grafică a  $\ln(C_0 - C)$  în funcție de timpii scurți de iradiere, se poate identifica zona în care are loc reacția după o cinetică pseudo-ordin zero. Prin înmulțirea constantei de viteză aparentă  $k_{ap}$  obținută din panta graficului  $\ln(C_0/C)$  în funcție de timpul de iradiere cu concentrația inițială a substratului organic  $C_0$ , se obține valoarea vitezei inițiale de reacție  $r_0$  pentru cinetica de pseudo-ordin unu. Această valoare poate fi utilizată pentru comparație cu alte valori ale vitezei de reacție obținute în diferite condiții experimentale.

#### ✚ Influența pH-ului soluției de lucru

Valorile inițiale ale vitezei au fost calculate conform metodologiei descrise mai sus și au fost reprezentate grafic în funcție de concentrația inițială de 2,4-DCF exprimată în termeni de carbon organic (Figura 21a) pentru cele patru valori ale pH-ului soluției de lucru (2, 3, 5, 7). Pentru a determina parametrii cinetici, a fost utilizată forma liniarizată a modelului Langmuir-Hinshelwood (Figura 21b) care indică că pentru toate valorile pH-ului din intervalul de concentrație ales (18,5-112,5 mg OC/L), există o dependență liniară caracterizată prin coeficienți de regresie cu valori apropiate de unitate. Tabelul 7 prezintă valorile parametrilor cinetici obținuți pentru cele trei valori ale pH-ului soluției de lucru la un raport molar de peroxid de hidrogen/clorfenol egal cu 1.



**Figura 21.** Cinetica de degradare foto-oxidativă a 2,4-DCF în funcție de pH-ul soluției de lucru: a. forma neliniară a cineticii Langmuir–Hinshelwood; b. forma liniară a cineticii

Langmuir–Hinshelwood; raport molar peroxid de hidrogen/clorfenol (N) egal cu 1  
Datele prezentate în tabelul 7 indică faptul că oxidarea fotocatalitică a 2,4-DCF are loc într-un ritm mai rapid odată cu creșterea acidității soluției de lucru cu o valoare corespunzătoare a pH-ului egală cu 3.

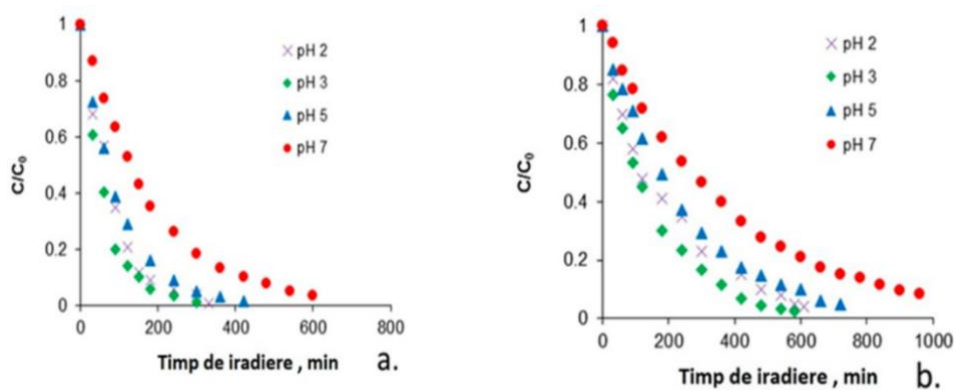


**Tabel 7.** Parametri cinetici derivați din modelul Langmuir–Hinshelwood utilizat pentru degradarea foto-oxidativă a 2,4-DCF din soluții apoase cu diferite valori ale pH-ului; raport molar de peroxid de hidrogen/2,4-DCF ( $N$ ) = 1

pH	$k$ (mg/L·min)	$K$ (L/mg)
2	0.804	0.039
3	0.872	0.041
5	0.748	0.029
7	0.393	0.027

Constanta de viteză a procesului de degradare foto-oxidativă ( $k$ ), este de aproximativ două ori mai mare la pH=3 comparativ cu pH=7, iar constanta de adsorbție ( $K$ ) este de aproximativ 1,4 ori mai mare la pH=3 comparativ cu cea corespunzătoare pH=7. Aceste rezultate sunt în concordanță cu rezultatele obținute în studiul de adsorbție în absența radiațiilor UV (experimente de adsorbție întunecată), care confirmă că la valori scăzute ale pH-ului soluției de lucru, capacitatea de adsorbție a catalizatorului este mai mare.

În figura 22 este indicată mineralizarea completă a 2,4-diclorofenolului la o concentrație inițială de 34,6 mg/L este atinsă după aproximativ 4 ore de iradiere, în condițiile în care soluția de lucru are un pH=3 și după 6 ore dacă soluția de lucru are un pH=7. Dacă soluția de lucru are o concentrație de 112,5 mg/L, timpul necesar pentru mineralizarea completă a substratului organic depășește 9 h în cazul în care soluția are pH=3 și 17 h în cazul în care soluția are pH=7.



**Figura 22.** Efectul pH-ului asupra degradării foto-oxidative a 2,4-DCF: a. 18,75 mg OC/L; b. 112,5 mg OC/L; raport molar de peroxid de hidrogen/clorfenol ( $N$ ) de 1

#### IV.5 Concluzii parțiale

Rezultatele obținute în cadrul acestui capitol au evidențiat importanța parametrilor de operare asupra eficienței de degradare foto-oxidativă a 2,4-DCF din soluții apoase utilizând materialul funcționalizat de tip  $TiO_2$ /oțel inoxidabil. În urma testelor efectuate, a fost evidențiat faptul că viteza de degradare foto-oxidativă crește în condiții acide (pH = 3), astfel conducând la o creștere a eficienței de degradare foto-oxidativă a 2,4-DCF.

De asemenea, stabilirea unui raport stoichiometric optim între cantitatea de peroxid de hidrogen și substratul organic (2,4-DCF) este un parametru cu o importanță semnificativă în degradarea foto-oxidativă a acestui compus organic, astfel că o scădere sau o creștere peste valoarea stoichiometrică optimă duce la scădere semnificativă a eficienței degradării foto-oxidative a 2,4-DCF. Viteza de degradare foto-oxidativă scade concomitent cu creșterea concentrației inițiale de 2,4-DCF. Rezultatele obținute în cadrul acestui studiu, indică o dependență invers proporțională între concentrația inițială a compusului organic și viteza de degradare foto-oxidativă a 2,4-DCF.

Acest capitol a fost publicat ca: Bobirică L., Bobirică C., Lupu G.I., Orbeci C., Influence of Operating Parameters on Photocatalytic Oxidation of 2,4-Dichlorofenol in Aqueous Solution by  $TiO_2$ /Stainless Steel Photocatalytic Membrane. Applied Sciences 2021, 11(24), 11664

## Capitolul V – Materiale funcționalizate de tip $TiO_2/Ti$ și $TiO_2$ dopat cu Co/polimer pentru degradarea compușilor organici de tip fenolici din apele uzate

### V.1 Obiective specifice

În acest capitol, activitățile de lucru au avut ca direcție de cercetare evaluarea activității fotocatalitice a unor materiale funcționalizate de tip  $TiO_2/Ti$  și  $TiO_2$  dopat cu Co/polimer în studiul degradării foto-oxidative a compușilor fenolici. Cele două materiale funcționalizate au fost utilizate în studiul degradării foto-oxidative atât a 4-clorfenolului, cât și în degradarea 2,4-diclorfenolului.

### V.2 Materiale și metode

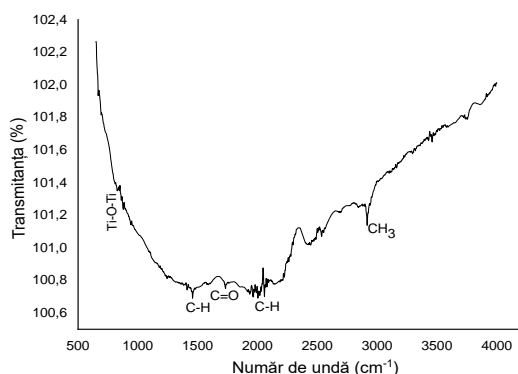
Compușii țintă utilizați în acest studiu au fost 4-clorfenol și 2,4 diclorfenol, sub formă de pulbere cristalină. Procesul de degradare a fost realizat prin monitorizarea modificărilor concentrației clorfenolilor, denumiți și substrat organic, în funcție de timpul de iradiere prin analiza consumului chimic de oxigen (COD).

Pe tot parcursul experimentelor a fost utilizat un raport molar de peroxid de hidrogen: substrat organic de 1,5, în condiții de pH=3. Probele au fost prelevate din reactor la timpi de iradiere predefiniți (0, 5, 15, 30, 60, 90, 120 minute) și au fost puse în contact cu dioxid de mangan ( $MnO_2$ ) pentru a descompune  $H_2O_2$  nereacționat. În continuare, probele au fost filtrate și supuse analizei COD prin metoda standard a consumului chimic de oxigen. Experimentele au fost efectuate folosind soluții sintetice de clorfenoli, cu o concentrație inițială de clorfenoli echivalentă la o valoare a COD de 100  $mgO_2/L$ , 200  $mgO_2/L$  și 300  $mgO_2/L$ .

Materialele funcționalizate utilizat în acest studiu au fost produse și furnizate de firma Bellobono Inovative Technologies S.R.L. din Milano, Italia. Aceste materiale au fost obținute prin tehnica grefării, respectiv grefării-polimerizării. Ambele materiale funcționalizate conțin 30%  $TiO_2$ .

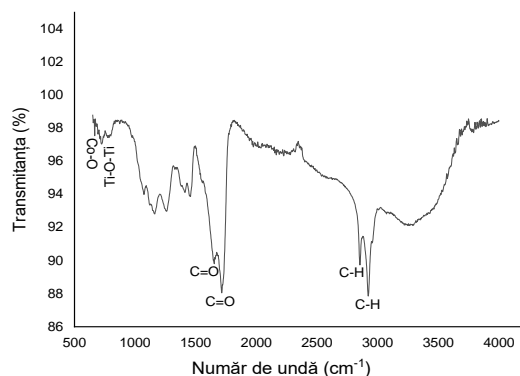
### V.3 Caracterizare structurală și morfologică a materialelor funcționalizate $TiO_2/Ti$ și $TiO_2$ dopat cu Co/polimer

În figura 26 este prezentat spectrul FTIR obținut pentru materialul funcționalizat tip membrană fotocatalitică de tip  $TiO_2/Ti$ .



**Figura 26.** Spectrul FTIR pentru materialul funcționalizat de tip  $TiO_2/Ti$

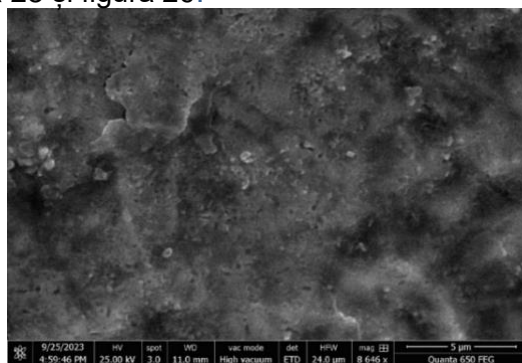
Spectrul FTIR evidențiază prezența  $TiO_2$  în structura materialului funcționalizat. Valoarea peak-ului de aproximativ  $826\text{ cm}^{-1}$  poate fi atribuită legăturii simple Ti-O-Ti. Gruparea corespunzătoare valorii de aproximativ  $1730\text{ cm}^{-1}$  poate fi atribuită legăturii duble C=O, iar prezența legăturii C-H poate fi atribuită valorilor de aproximativ  $1457\text{ cm}^{-1}$  și  $2003\text{ cm}^{-1}$ . Prezența legăturii  $CH_3$  poate fi atribuită valorii peak-ului de aproximativ  $2914\text{ cm}^{-1}$ . Prezența acestor grupări poate fi atribuită resturilor organice existente pe suprafața materialului funcționalizat, după degradarea fotocatalitică a substratului organic.



**Figura 27.** Spectrul FTIR pentru materialul funcționalizat de tip  $\text{TiO}_2$  dopat cu Co/polimer

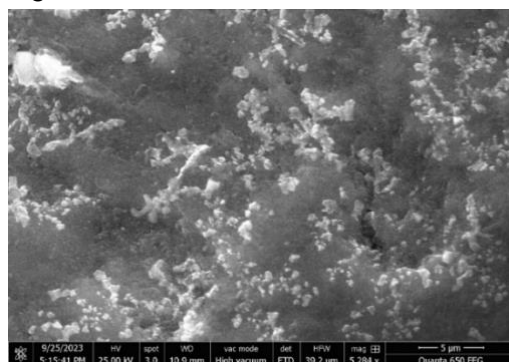
Prezența legăturii Co-O este indicată la o valoare a lungimii de undă de aproximativ  $667 \text{ cm}^{-1}$ . Valorile de aproximativ  $2850 \text{ cm}^{-1}$  și  $2919 \text{ cm}^{-1}$  pot fi atribuite prezenței legăturilor simple de tip C-H, iar prezența legăturilor duble C=O este indicată la valori de aproximativ  $1650 \text{ cm}^{-1}$  și  $1713 \text{ cm}^{-1}$ . Prezența acestor grupări poate fi atribuită resturilor organice existente pe suprafața materialului funcționalizat, după degradarea foto-oxidativă a substratului organic. Legătura de tip Ti-O-Ti poate fi atribuită unei valori a lungimii de undă de aproximativ  $724 \text{ cm}^{-1}$ .

Cele două materiale funcționalizate de tip  $\text{TiO}_2/\text{Ti}$  și  $\text{TiO}_2$  dopat cu Co/polimer au fost analizate din punct de vedere morfologic utilizând analiza SEM, iar rezultatele sunt prezentate în figura 28 și figura 29.



**Figura 28.** Imagine SEM pentru materialului funcționalizat de tip  $\text{TiO}_2/\text{Ti}$

Imaginea SEM corespunzătoare materialului funcționalizat de tip  $\text{TiO}_2/\text{Ti}$  indică prezența particulelor de  $\text{TiO}_2$  în structura acestuia. Aceste particule par uniform distribuite în material și parțial înglobate în acest material suport, cel mai probabil datorită procesului de depunere a  $\text{TiO}_2$ -ului prin grefare la cald.



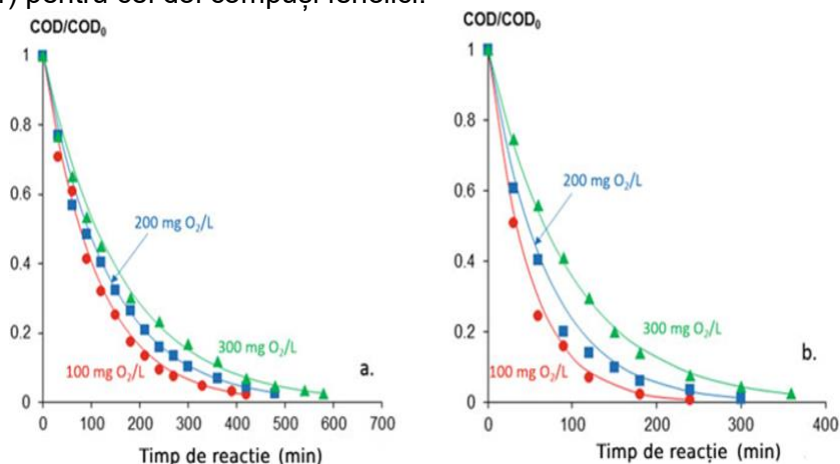
**Figura 29.** Imagine SEM pentru materialului funcționalizat de tip  $\text{TiO}_2$  dopat cu Co/polimer

Imaginea SEM corespunzătoare materialului funcționalizat  $\text{TiO}_2$  dopat cu Co/polimer (figura 29) indică prezența particulelor de  $\text{TiO}_2$  în structura suportului polimeric. Aceste particule par a fi uniform distribuite în materialul polimeric și parțial înglobate în acest material, astfel că se poate observa această depunere, numai că densitatea particulelor de  $\text{TiO}_2$  dopat cu Co este mult mai mare la suprafața materialului polimeric. De asemenea,

particulele de  $\text{TiO}_2$  tind să se aglomereze în anumite zone de pe suprafața materialului, cel mai probabil acesta fiind rezultatul procesului de grefare-precipitare prin care s-a depus fotocatalizatorul pe materialul polimeric utilizat ca suport.

#### V.4 Testarea materialelor preparate în studiul degradării fotocatalitice a 2,4-DCF

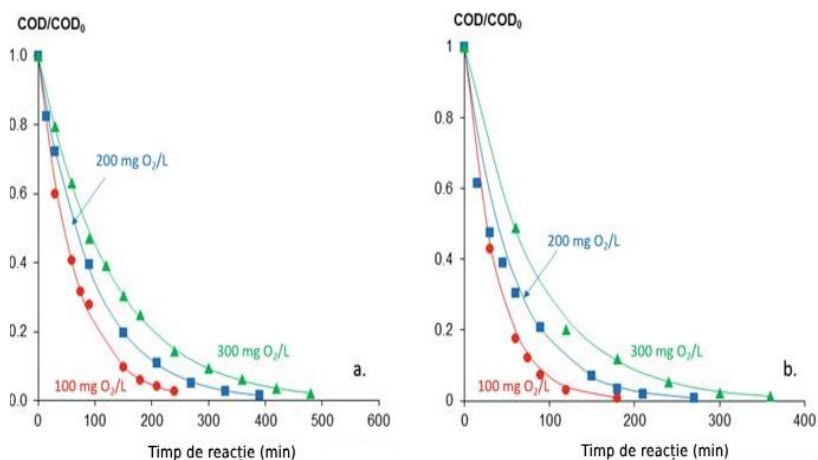
În figurile 30-32 sunt prezentate rezultatele experimentale obținute în evaluarea activității fotocatalitice a celor două materiale funcționalizate ( $\text{TiO}_2/\text{Ti}$  și  $\text{TiO}_2$  dopat cu Co/polimer) pentru cei doi compuși fenolici.



**Figura 30.** Cinetica degradării 4-CF în funcție de concentrația inițială:

- 4-CF: $\text{H}_2\text{O}_2 = 1,5$  la  $\text{pH} = 3$  utilizând membrana fotocatalitică de tip  $\text{TiO}_2/\text{Ti}$
- 4-CF/ $\text{H}_2\text{O}_2 = 1,5$ ,  $\text{pH} = 3$ , utilizând membrana fotocatalitică de tip  $\text{TiO}_2$  dopat cu Co/polimer unde: COD, consumul chimic de oxigen la timpul de reacție  $t$ ;  
COD<sub>0</sub>, consumul chimic inițial de oxigen.

Timpul de reacție (iradiere) necesar până la atingerea unei mineralizări complete crește odată cu concentrația inițială de 4-CF. Mineralizarea soluțiilor apoase de 4-CF are loc mai rapid în cazul utilizării materialului funcționalizat  $\text{TiO}_2$  dopat cu Co/polimer.



**Figura 31.** Cinetica degradării 2,4-diclorfenolului în funcție de concentrația inițială:

- 2,4-DCF: $\text{H}_2\text{O}_2 = 1,5$  la  $\text{pH} = 3$ , utilizând membrana fotocatalitică  $\text{TiO}_2/\text{Ti}$
- 2,4-DCF/ $\text{H}_2\text{O}_2 = 1,5$  la  $\text{pH} = 3$ , membrană fotocatalitică  $\text{TiO}_2$  dopat cu Co/polimer

Viteza de mineralizare a soluției apoase de 2,4-DCF depinde de concentrația inițială de 2,4-diclorfenol și de tipul membranei fotocatalitice utilizate. Creșterea concentrației inițiale de 2,4-DCF duce la o creștere a timpului de iradiere până la mineralizarea completă. De asemenea, utilizarea membranei de tip  $\text{TiO}_2$  dopat cu Co/polimer crește viteza de mineralizare.

După cum se poate observa în figurile 30 și 31, timpul de reacție până la o mineralizare completă crește simultan cu creșterea concentrației de clorfenol în soluția inițială, indiferent de tipul de clorfenol și de membrana fotocatalitică utilizată.

Rezultatele obținute pot fi explicate prin faptul că între concentrația inițială a substratului organic și viteza de reacție, există o dependență invers proporțională, astfel

Încât, cu cât concentrația inițială de clorfenol este mai mare, cu atât viteza de reacție este mai mică. Explicația constă în faptul că, la intensități de lumină și timpi de iradiere constanți, pe măsură ce concentrația inițială de clorfenol crește, tot mai multe molecule organice sunt adsorbite pe suprafața fotocatalizatorului  $\text{TiO}_2$ , în timp ce numărul de radicali hidroxil formați pe suprafața acestuia rămâne constant. Acest lucru determină o scădere a raportului dintre numărul de radicali hidroxil și numărul de molecule organice, fapt care se reflectă în eficiențe mai mici de degradare foto-oxidativă.

În ceea ce privește eficiența fotocatalitică a celor două membrane, în figura 30 și figura 31, se poate observa că eficiența de degradare foto-oxidativă este mai mare în cazul membranei de tip  $\text{TiO}_2$  dopat cu Co/polimer comparativ cu membrana de tip  $\text{TiO}_2/\text{Ti}$  atât pentru 4-CF, cât și pentru 2,4-DCF. Aceste rezultate pot fi explicate prin faptul că doparea metalului de tranziție cobalt în rețeaua de  $\text{TiO}_2$  duce la obținerea unei benzi de energie înguste datorită interacțiunilor de schimb de spin crescând astfel activitatea fotocatalitică.

### V.5 Concluzii parțiale

Cei doi compuși fenolici au fost degradați cu eficiențe semnificativ ridicate, utilizând cele două membrane fotocatalitice. Rezultatele experimentale obținute în cadrul acestui capitol de cercetare cu privire la degradarea foto-oxidativă a compușilor organici de tip clorfenoli (4-CF și 2,4-DCF) au evidențiat faptul că eficiența de degradare a 4-CF este mai mare decât cea a 2,4-DCF. Utilizând membrana fotocatalitică de tip  $\text{TiO}_2$  dopat cu Co/polimer, au fost atinse eficiențe de degradare fotocatalitică cu valori semnificativ ridicate.

Viteza de degradare fotocatalitică a 4-CF și 2,4-DCF este mai mare pentru membrana fotocatalitică de tip  $\text{TiO}_2$  dopat cu Co/polimer comparativ cu membrana fotocatalitică  $\text{TiO}_2/\text{Ti}$ .

## **Capitolul VI – Materiale funcționalizate de tip $\text{TiO}_2$ /fibră de sticlă pentru degradarea compușilor organici de tip farmaceutic din apele uzate**

### VI.1 Obiective specifice

În elaborarea acestui capitol, obiectivul a fost obținerea și evaluarea din punct de vedere al eficienței foto-oxidative a unor materiale funcționalizate eficiente de tip  $\text{TiO}_2$ /suport fibră de sticlă, de diverse tipuri, precum fibră de sticlă tip rețea stratificată, tip plasă și tip țesătură. Testarea eficienței acestor materiale funcționalizate obținute a fost realizată utilizând un compus farmaceutic de tip antibiotic, respectiv azitromicină.

### VI.2 Materiale și metode

✚ Prepararea soluției sintetice de azitromicină

A fost utilizat produsul comercial AZITROX 200mg/5mL, procurat de la Zentiva. Suspensia orală de 15 mL de azitromicină 200 mg/5 mL pulbere a fost preparată conform prospectului; pulberea de azitromicină a fost dizolvată în 7,5 ml apă distilată, sub agitare continuă până la obținerea unei suspensii uniforme. Din această soluție, au fost preparate soluțiile de lucru, soluția stoc A și soluția stoc B.

Soluția stoc A: s-au luat 2,5mL din soluția preparată anterior și s-a diluat la 100 mL.

Soluția stoc B: s-au luat 50 mL din soluția stoc A și s-a diluat la 2500 mL. După o agitare energetică, soluția a fost lăsată la temperatura camerei timp de 24 de ore pentru a se asigura dizolvarea completă a azitromicinei, a cărei solubilitate este foarte scăzută în apă.

Pentru determinarea consumului chimic de oxigen s-a utilizat metoda standard APHA 5220 D (flux închis, metoda colorimetrică) [105] descrisă în capitolul IV.

Din reactorul fotocatalitic au fost prelevate probe de 10 mL de soluție la diverși timpi de iradiere și anume 0, 5, 15, 30, 60, 90 și respectiv la 120 min de la pornirea lămpii de radiație UV.

Au fost preparate trei serii de materiale funcționalizate, în trei moduri diferite (denumite în continuare Experiment 1, 2, 3), cu trei tipuri de material suport fibră de sticlă (tip rețea stratificată, (A), tip țesătură (B) și tip plasă (C)).

**Experiment 1 (1A, 1B, 1C).** Imersare în soluție elastomer stiren-butadien stiren tip T 166 (10% SBS) în cloroform + fotocatalizator (1%  $\text{TiO}_2$ )

**Experiment 2 (2A, 2B, 2C).** Pretratare cu  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , imersare în soluție de nano- $\text{TiO}_2$  și calcinare

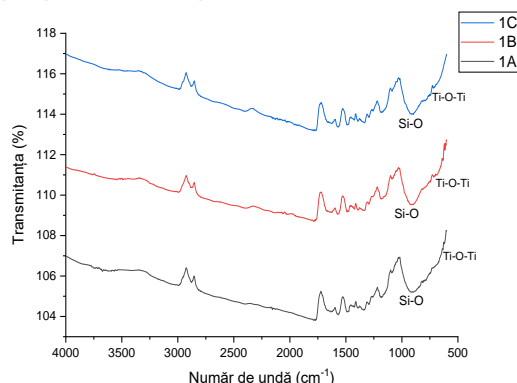
**Experiment 3 (3A, 3B, 3C).** Imersare în soluție de nano- $\text{TiO}_2$  și calcinare



### VI.3 Caracterizare structurală și morfologică a membranelor funcționalizate de tip $\text{TiO}_2$ /fibră de sticlă

Materialele funcționalizate de tip  $\text{TiO}_2$ /fibră de sticlă tip rețea stratificată, tip țesătură, tip plasă obținute (subcapitolul VI.2) au fost supuse caracterizării structurale și morfologice

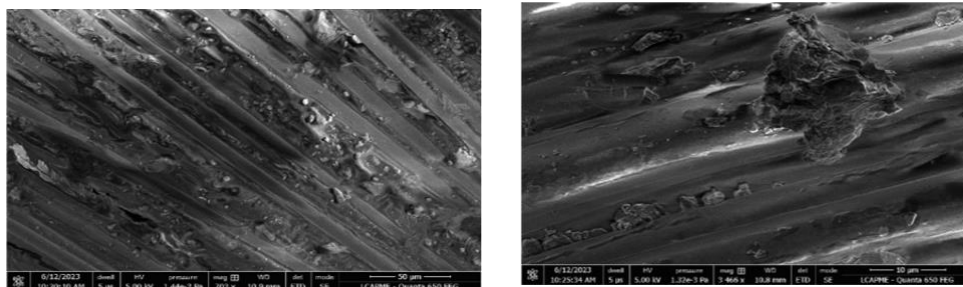
În figura 38 sunt prezentate spectrele FTIR obținute pentru materialele funcționalizate de tip  $\text{TiO}_2$ /fibră de sticlă preparate în experimentul 1.



**Figura 38.** Spectre FTIR pentru materialele funcționalizate de tip  $\text{TiO}_2$ /fibră de sticlă tip rețea stratificată, tip țesătură și tip plasă obținute (1A, 1B, 1C)

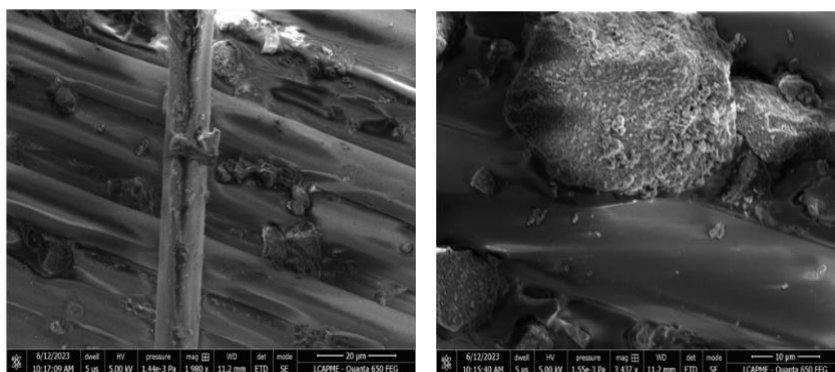
Spectrele FTIR (figura 38) ale celor trei materiale funcționalizate obținute în cadrul experimentului 1 de preparare indică un peak la o valoare de aproximativ  $940\text{ cm}^{-1}$  care corespunde grupării Si-O, grupare specifică materialelor funcționalizate de tip  $\text{TiO}_2$ /fibră de sticlă.

În cazul materialului funcționalizat notat 1A ( $\text{TiO}_2$ /suport fibră de sticlă tip rețea stratificată) obținut în experimentul 1, imaginile topografice ale fibrei de sticlă obținute prin microscopie electronică cu baleiaj, indică o organizare tip fascicole de fibre de sticlă, fiecare fascicol fiind format din mai multe fibre lungi și drepte, dispuse paralel. Se poate observa că depunerea  $\text{TiO}_2$  nu este uniformă în întregime pe toată suprafața, pe alocuri fiind vizibile particule mai mici sau mai mari. În figura 39 sunt redată imaginile topografice SEM pentru materialul funcționalizat  $\text{TiO}_2$ /suport fibră de sticlă tip rețea stratificată (1A).



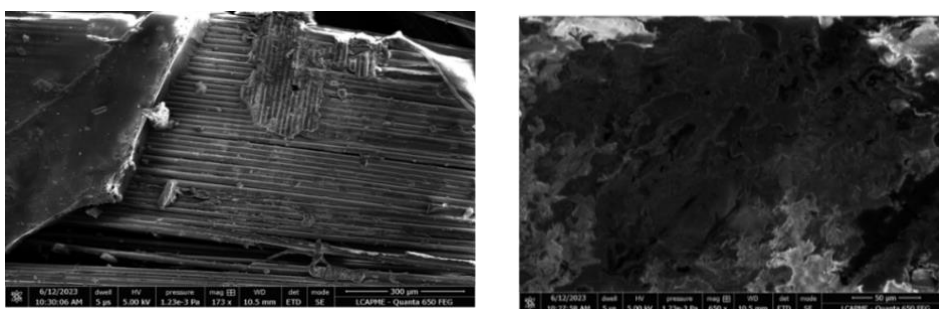
**Figura 39.** Imagini SEM ale materialului funcționalizat 1A ( $\text{TiO}_2$ /suport fibră de sticlă tip rețea stratificată)

Imaginile SEM (figura 41) ale materialului funcționalizat 1B ( $\text{TiO}_2$ /suport fibră de sticlă tip țesătură) indică morfologie similară cu cea a materialului suport, astfel că prezența stratului de  $\text{TiO}_2$  pe suprafața fibrelor de sticlă este relativ mică, pe alocuri absentă.



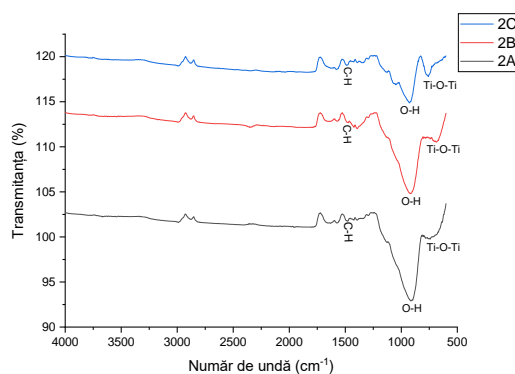
**Figura 41.** Imagini SEM ale materialului funcționalizat 1B ( $\text{TiO}_2$ /suport fibră de sticlă tip țesătură)

În cazul materialului funcționalizat 1C ( $\text{TiO}_2$ /fibră de sticlă tip plasă), imaginile topografice obținute în urma analizei SEM (figura 43) indică atât dispunerea paralelă a fibrelor de sticlă cât și prezența foarte scăzută a stratului de dioxid de titan, deșus relativ uniform pe suprafața materialului suport.



**Figura 43.** Imagini SEM ale materialului funcționalizat 1C ( $\text{TiO}_2$ /suport fibră de sticlă tip plasă)

De asemenea, și pentru cea de-a doua serie de materiale funcționalizate obținute prin pretratare cu  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , acoperire prin imersare în soluție de nano- $\text{TiO}_2$  și calcinare (experimentul 2), au fost realizate analize pentru caracterizarea structurală și morfologică a acestor materiale. În figura 45, sunt prezentate spectrele FTIR obținute pentru materiale funcționalizate de tip  $\text{TiO}_2$ /fibră de sticlă tip rețea stratificată, tip țesătură și tip plasă.

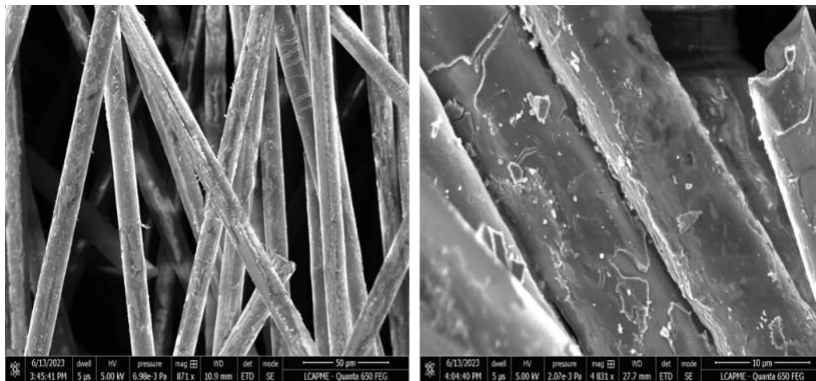


**Figura 45.** Spectre FTIR pentru materialele funcționalizate de tip  $\text{TiO}_2$ /fibră de sticlă tip rețea stratificată, tip țesătură și tip plasă obținute (2A, 2B, 2C)

Spectrele FTIR, indică la valori ale peak-ului cuprinse în intervalul  $900\text{-}930\text{ cm}^{-1}$  legătura O-H, iar la valori de aproximativ  $1490\text{ cm}^{-1}$  este indicată prezența legăturii C-H. De asemenea, o valoare a peak-ului de aproximativ  $750\text{ cm}^{-1}$  poate fi atribuită prezenței legăturii Ti-O-Ti.

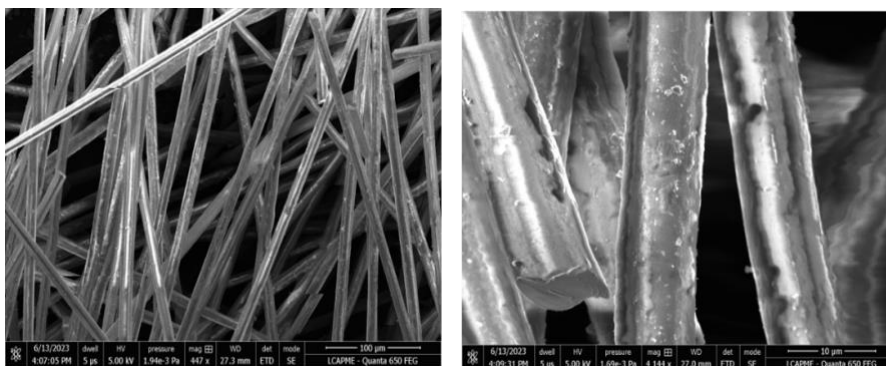
În cazul materialului funcționalizat 2A ( $\text{TiO}_2$ /fibră de sticlă tip rețea stratificată), imaginile topografice obținute din analiza SEM (figura 46) indică o morfologie asemănătoare cu cea a materialului suport, astfel că pe suprafața fibrelor de sticlă prezența stratului de  $\text{TiO}_2$  este nesemnificativă. Creșterea magnitudinii imaginilor SEM indică faptul că depunerea  $\text{TiO}_2$  nu este o depunere uniformă.





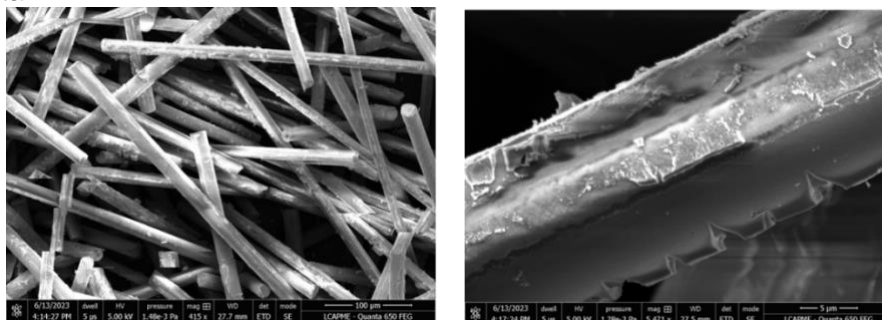
**Figura 46.** Imagini SEM ale materialului funcționalizat 2A ( $\text{TiO}_2$ /suport fibră de sticlă tip rețea stratificată)

Imaginile topografice obținute pentru materialul funcționalizat 2B ( $\text{TiO}_2$ /suport fibră de sticlă tip țesătură) în urma efectuării analizei SEM (figura 48) indică o dispunere paralelă a fibrelor de sticlă, fiind prezente și particule de Ti, certificând astfel depunerea stratului de  $\text{TiO}_2$ . Creșterea magnitudinii imaginilor SEM indică faptul că depunerea  $\text{TiO}_2$  este aproximativ uniformă, dimensiunea cristalitelor de  $\text{TiO}_2$  atingând valori de ordin nanometric.



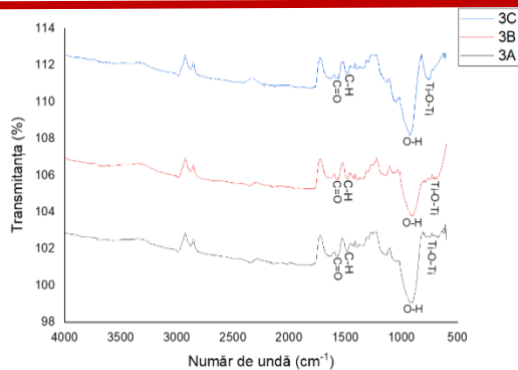
**Figura 48.** Imagini SEM ale materialului funcționalizat 2B ( $\text{TiO}_2$ /suport fibră de sticlă tip țesătură)

În imaginile topografice ale analizei SEM (figura 50) realizată pentru materialul funcționalizat notat C ( $\text{TiO}_2$ /suport fibră de sticlă tip plasă) se remarcă prezența Ti, dar și structura paralelă a firelor lungi și drepte ale fibrei de sticlă tip plasă pe care a fost depus dioxidul de titan.



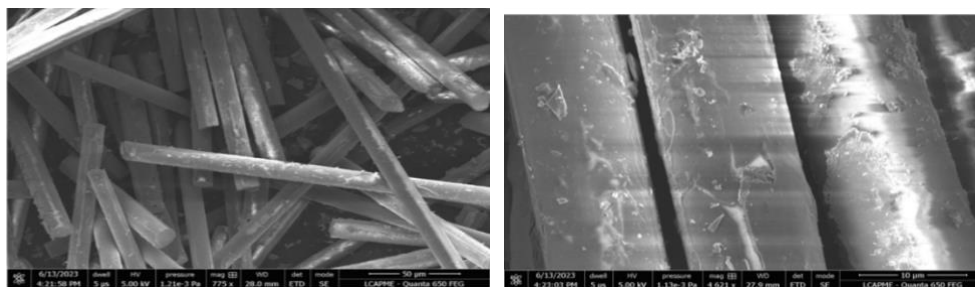
**Figura 50.** Imagini SEM ale materialului funcționalizat 2C ( $\text{TiO}_2$ /suport fibră de sticlă tip plasă)

În figura 52 sunt prezentate spectrele FTIR pentru cele trei materiale funcționalizate obținute ( $\text{TiO}_2$ /fibră de sticlă tip rețea stratificată, tip țesătură și tip plasă) obținute în care sunt prezente legăturile chimice identificate în structura fiecărui material. La valori ale peak-ului de aproximativ  $920\text{ cm}^{-1}$  este prezentă legătura chimică O-H; valori ale peak-ului cuprinse între  $1480\text{-}1496\text{ cm}^{-1}$  este indicată prezența legăturii chimice C-H, iar legătura dublă C=O este prezentă la valori ale peak-ului de aproximativ  $1570\text{ cm}^{-1}$ .



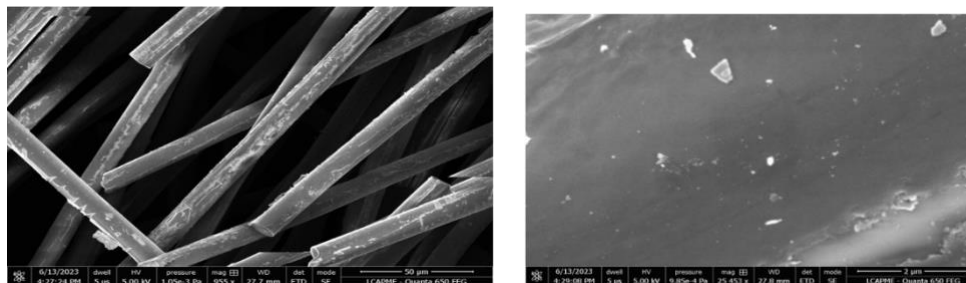
**Figura 52.** Spectre FTIR pentru materialele funcționalizate de tip  $\text{TiO}_2$ /fibră de sticlă tip rețea stratificată, tip țesătură și tip plasă obținute (3A, 3B, 3C)

Imaginile topografice ale fibrei de sticlă tip rețea stratificată, obținute prin analiza SEM (figura 53) indică o dispunere paralelă a firelor lungi de sticlă, dar și prezența unor particule de Ti.



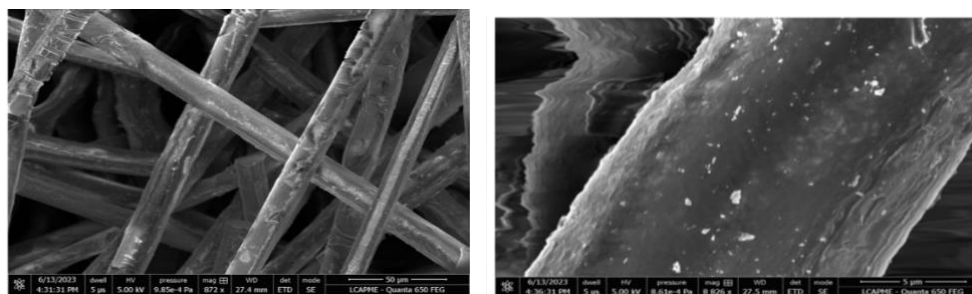
**Figura 53.** Imagini SEM ale materialul funcționalizat 3A ( $\text{TiO}_2$ /suport fibră de sticlă tip rețea stratificată)

Din imaginile rezultate în urma efectuării analizei SEM (figura 55) a materialului funcționalizat 3B, poate fi observată prezența cristaliților de Ti de dimensiuni mici, indicând depunerea neuniformă a acestuia pe suprafața materialului suport.



**Figura 55.** Imagini SEM ale materialului funcționalizat 3B ( $\text{TiO}_2$ /suport fibră de sticlă tip țesătură)

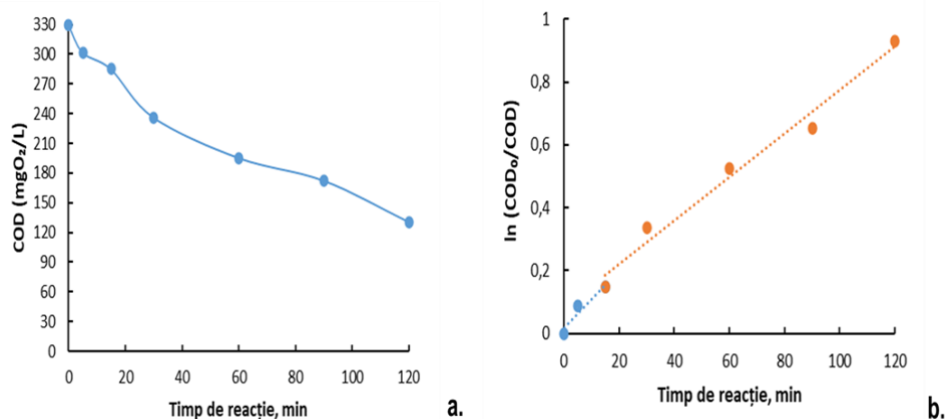
Rezultatele redade prin imaginile topografice rezultate din analiza SEM (figura 57) pentru materialul funcționalizat 3C ( $\text{TiO}_2$ /suport fibră de sticlă tip plasă) indică structura paralelă a firelor de sticlă și prezența Ti care confirmă o depunere controlată și uniformă a dioxidului de titan.



**Figura 57.** Imagini SEM ale materialul funcționalizat 3C ( $\text{TiO}_2$ /suport fibră de sticlă tip plasă)

#### VI.4 Testarea materialelor funcționalizate de tip $\text{TiO}_2$ /fibră de sticlă în studiul defgradării foto-oxidative a azitromicinei

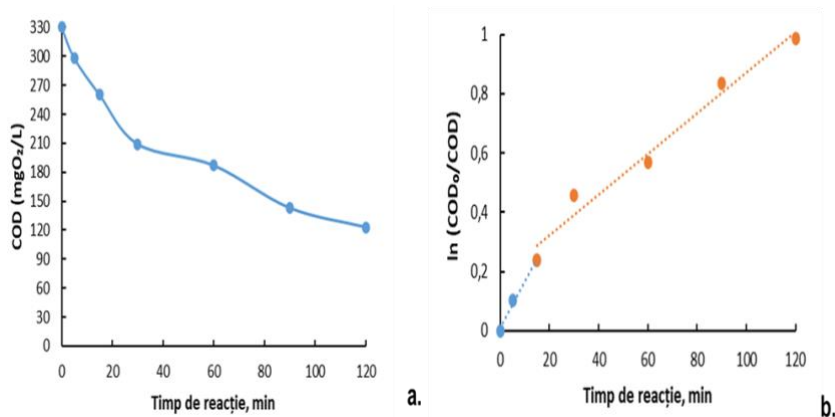
Toate materiale sintetizate în subcapitolul VI.2 au fost testate în studiul oxidării fotocatalitice a azitromicinei. Pentru materialele funcționalizate denumite 1A, 1B și 1C, rezultatele sunt prezentate în figurile 60-62.



**Figura 60.** Cinetica degradării foto-oxidative a conținutului de azitromicină utilizând materialul funcționalizat 1A ( $\text{TiO}_2$ /suport fibră de sticlă tip rețea stratificată): a) variația concentrației de COD în timp; b) variația  $\ln(\text{COD}_0/\text{COD})$  în timp ilustrând reacția fotocatalitică de pseudo-ordin

Rezultatele prezentate în figura 60 indică o degradare mai rapidă a conținutului de azitromicină în primele 30 de minute de iradiere, iar în continuare reacția decurge lent până la finalizarea timpului de iradiere (120 minute).

În figura 61 sunt prezentate rezultatele testelor de degradare foto-oxidativă a azitromicinei pentru materialul funcționalizat denumit 1B ( $\text{TiO}_2$ /suport fibră de sticlă tip țesătură).

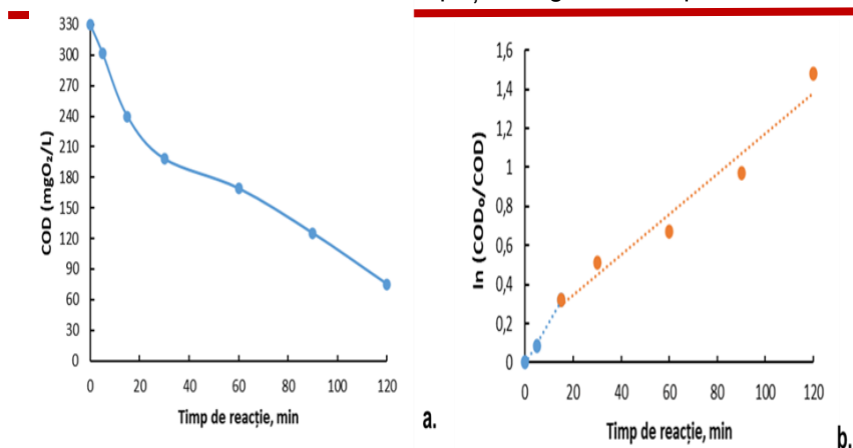


**Figura 61.** Cinetica degradării foto-oxidative a conținutului de azitromicină utilizând materialul funcționalizat 1B ( $\text{TiO}_2$ /suport fibră de sticlă tip țesătură): a) variația concentrației de COD în timp; b) variația  $\ln(\text{COD}_0/\text{COD})$  în timp ilustrând reacția fotocatalitică de pseudo-ordinul întâi

Rezultatele obținute în cazul materialului funcționalizat denumit 1B, indică o degradare mai rapidă a conținutului organic (azitromicină) în primele minute de iradiere (0-30 minute) și o degradare mai lentă, în următoarele minute de iradiere (30-120 minute). În acest caz, se poate afirma că degradarea fotocatalitică a azitromicinei urmează o degradare cinetică de pseudo-ordinul întâi.

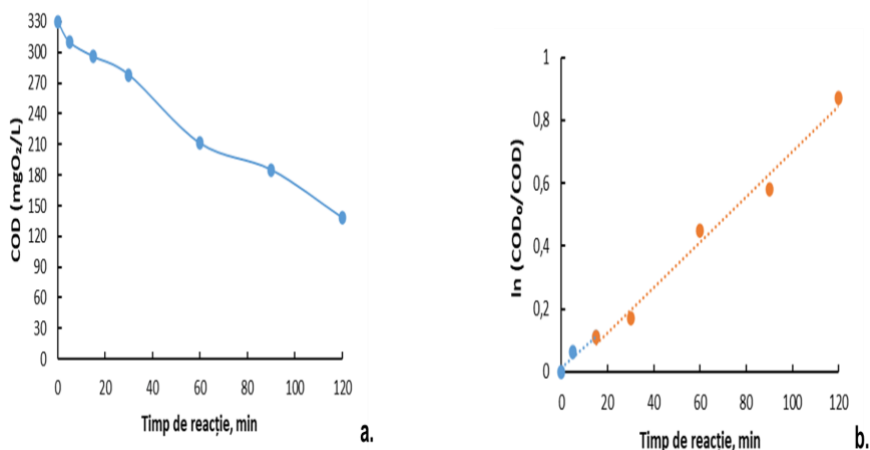
În figura 62 sunt prezentate rezultatele obținute în studiul oxidării foto-oxidative a azitromicinei utilizând materialul funcționalizat denumit 1C ( $\text{TiO}_2$ /suport fibră de sticlă tip plasă).

## Degradarea foto-oxidativă a compușilor organici din apele reziduale



**Figura 62.** Cinetica degradării foto-oxidative a conținutului de azitromicină utilizând materialul funcționalizat 1C ( $\text{TiO}_2$ /suport fibră de sticlă tip plasă): a) variația concentrației de COD în timp; b) variația  $\ln(\text{COD}_0/\text{COD})$  în timp ilustrând reacția fotocatalitică de pseudo-ordinul întâi

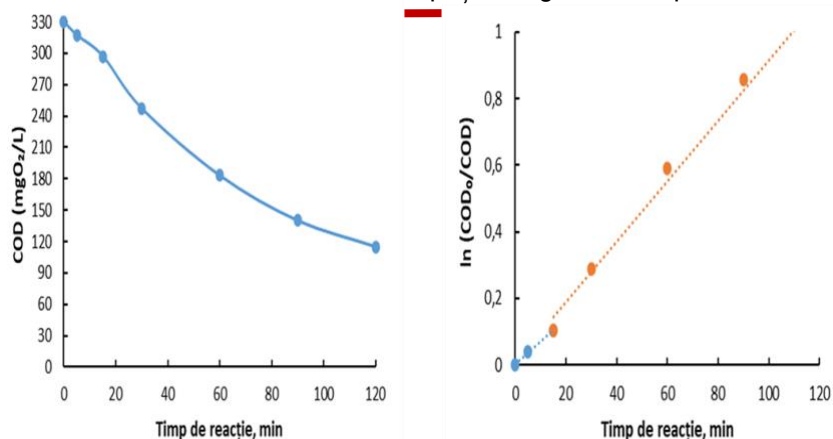
Rezultatele prezentate în figura 62 indică faptul că, degradarea are loc mai rapid în primele minute de iradiere (0-30 minute), iar mai apoi desfășurându-se mai lent (30-120 minute), urmând astfel o cinetică de degradare de pseudo-ordin unu.



**Figura 64.** Cinetica degradării fotoc-oxidative a conținutului de azitromicină utilizând materialul funcționalizat 2A ( $\text{TiO}_2$ /suport fibră tip rețea stratificată): a) variația concentrației de COD în timp; b) variația  $\ln(\text{COD}_0/\text{COD})$  în timp ilustrând reacția fotocatalitică de pseudo-ordinul întâi

Figura 64 redă o degradare fotocatalitică a azitromicinei în timp, astfel că în prima parte a timpului de iradiere (0-30 minute) procesul are loc mai rapid, iar în cealaltă parte a timpului de iradiere (30-120 minute) are loc mai lent, urmând o reacție fotocatalitică de pseudo-ordinul întâi.

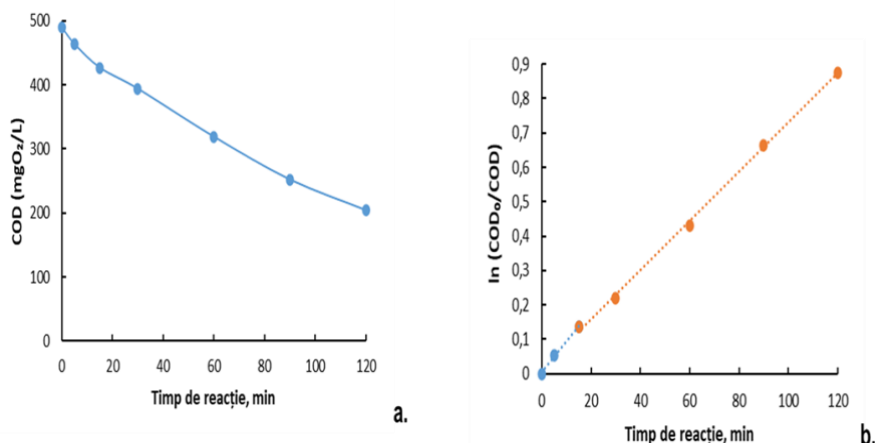
### Dezgradarea foto-oxidativă a compușilor organici din apele reziduale



**Figura 65.** Cinetica degradării foto-oxidative a conținutului de azitromicină utilizând materialul funcționalizat 2B (TiO<sub>2</sub>/suport fibră de sticlă tip țesătură): a) variația concentrației de COD în timp; b) variația ln(COD<sub>0</sub>/COD) în timp ilustrând reacția fotocatalitică de pseudo-ordinul întâi

Rezultatele obținute în studiul oxidării fotocatalitice a azitromicinei, prezentate în figura 65 indică o degradare fotocatalitică a conținutului organic de azitromicină mai rapidă în primele minute de iradiere (0-30 minute), în următoarele minute de iradiere (30-120 minute) desfășurându-se cu o viteză mai lentă de reacție.

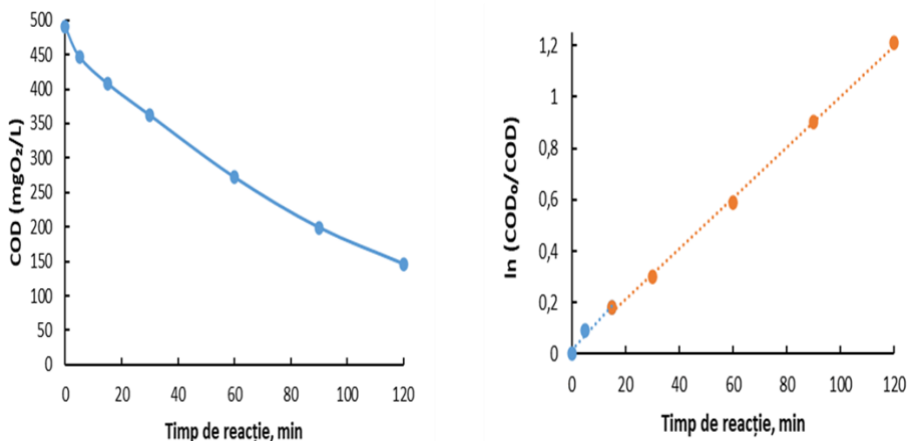
În figurile 67-69 sunt prezentate rezultatele obținute în studiul oxidării foto-oxidative a conținutului organic de azitromicină utilizând materialul funcționalizat de tip TiO<sub>2</sub>/fibră de sticlă (3A, 3B, 3C).



**Figura 67.** Cinetica degradării foto-oxidative a conținutului de azitromicină utilizând materialul funcționalizat 3A (TiO<sub>2</sub>/suport fibră de sticlă tip rețea stratificată): a) variația concentrației de COD în timp; b) variația ln(COD<sub>0</sub>/COD) în timp ilustrând reacția fotocatalitică de pseudo-ordinul întâi

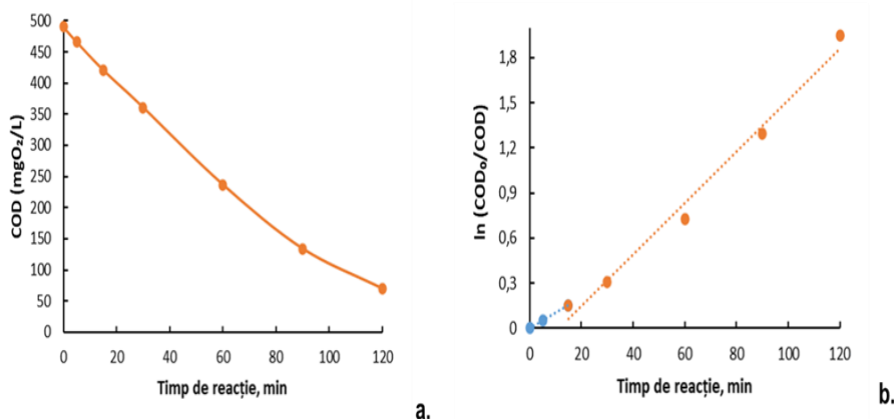
Rezultatele din figura 67 indică degradarea rapidă a conținutului organic de azitromicină în primele 30 de minute de iradiere UV, iar în cea de-a doua etapă (30-120 minute) reacția se desfășoară cu o viteză de degradare mai lentă, urmând o reacție fotocatalitică de pseudo-ordin unu.





**Figura 68.** Cinetica degradării foto-oxidative a conținutului de azitromicină utilizând materialul funcționalizat 3B (TiO<sub>2</sub>/suport fibră de sticlă tip țesătură): a) variația concentrației de COD în timp; b) variația ln(COD<sub>0</sub>/COD) în timp ilustrând reacția fotocatalitică de pseudo-ordinul întâi

Rezultatele obținute în cazul degradării foto-oxidative a conținutului de azitromicină utilizând materialul funcționalizat de tip TiO<sub>2</sub>/suport fibră de sticlă tip țesătură denumit 3B indică faptul că în primele 30 de minute de iradiere are loc desfășurarea mai rapidă a reacției, urmând ca în continuare (30-120 minute) reacția să se desfășoare cu o viteză de degradare mai lentă, astfel că se poate afirma că reacția urmează o cinetică de pseudo-ordin unu.



**Figura 69.** Cinetica degradării foto-oxidative a conținutului de azitromicină utilizând materialul funcționalizat 3C (TiO<sub>2</sub>/suport fibră de sticlă tip plasă): a) variația concentrației de COD în timp; b) variația ln(COD<sub>0</sub>/COD) în timp ilustrând reacția fotocatalitică de pseudo-ordinul întâi

Așa cum poate fi observat în figura 69, degradarea foto-oxidativă a conținutului organic de azitromicină în cazul utilizării materialului funcționalizat de tip TiO<sub>2</sub>/suport fibră de sticlă tip plasă denumit 3C, viteza de reacție este mai mare în primele 30 de minute de iradiere, în continuare reacția desfășurându-se cu o viteză mai lentă de degradare, respectiv în minute 30-120 de iradiere. Astfel, se poate afirma că reacția decurge după o cinetică de pseudo-ordinul unu.

### VI.5 Concluzii parțiale

În urma caracterizărilor și rezultatelor obținute în studiul oxidării fotocatalitice a azitromicinei utilizând materialele funcționalizate de tip TiO<sub>2</sub>/suport fibră de sticlă tip rețea stratificată, tip țesătură și tip plasă preparate în trei moduri diferite, pot fi desprinse următoarele concluzii:

- în cazul materialelor funcționalizate 1A, 1B, 1C sintetizate prin acoperire prin imersare în soluție elastomer stiren-butadien stiren tip T 166 (10% SBS) în cloroform și depunerea de fotocatalizator (1% TiO<sub>2</sub>), depunerea nu a fost uniformă pe toată suprafața materialului suport, iar eficiențele de degradare fotocatalitică a conținutului organic de azitromicină au atins valori cuprinse între 60-77%, cea mai mare eficiență de degradare fiind

atinsă în cazul utilizării materialului funcționalizat denumit 1C (TiO<sub>2</sub>/suport fibră de sticlă tip plasă), atingând o valoare de aproximativ 77,2%.

- în cazul materialelor funcționalizate 2A, 2B, 2C preparate printr-o primă etapă de pretratare cu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> urmată de acoperire prin imersare în soluție de nano-TiO<sub>2</sub> și calcinare, se poate afirma faptul că datorită pretratării în H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, aceste materiale funcționalizate au prezentat un caracter fragil, fiind ușor sfărâmabile, astfel că materialul funcționalizat tip TiO<sub>2</sub>/suport fibră de sticlă tip plasă (2C) nu a putut fi testat în studiul degradării foto-oxidative a conținutului de azitromicină.

- în cazul materialelor funcționalizate 3A, 3B, 3C, depunerile TiO<sub>2</sub> pe suprafața materialului suport (fibră de sticlă) au fost uniforme, rezultând astfel eficiențe de degradare foto-oxidativă a azitromicinei cu valori ridicate de până la 85% (în cazul 3C).

Acest capitol a fost publicat parțial ca: Giovanina - Iuliana Lupu, Liliانا Bobirică, Constantin Bobirică, Cristina Orbeci. Photocatalytic oxidation of azithromycin in aqueous solution by TiO<sub>2</sub>-coated fiberglass membrane. UPB Scientific Bulletin Series B: Chemistry and Materials Science 2023, 85(2), 35-44, *F.I. 0.5*



## **Capitolul VII – Materiale funcționalizate de tip $TiO_2$ /fibră de sticlă și $TiO_2$ dopat cu Nb/fibră de sticlă**

### **VII.1 Obiective specifice**

În acest capitol, au fost sintetizate, caracterizate și supuse testării în studiul degradării foto-oxidative două materiale funcționalizate distincte, respectiv  $TiO_2$ /fibră de sticlă tip rețea stratificată, denumit în continuare M I și  $TiO_2$  dopat cu Nb/fibră de sticlă tip rețea stratificată, denumit în continuare M II. În urma rezultatelor obținute în capitolul anterior (capitolul VI), s-a ales suportul inert fibră de sticlă tip rețea stratificată, cu utilizarea  $TiO_2$  obținut prin combustie (350 °C).

### **VII.2 Materiale și metode**

În studiile experimentale desfășurate în acest capitol s-a utilizat soluție sintetică de azitromicină preparată după metoda descrisă în subcapitolul VI.2.

Pentru determinarea consumului chimic de oxigen s-a utilizat metoda standard APHA 5220 D (flux închis, metoda colorimetrică) [105] descrisă în capitolul IV.

Din reactorul fotocatalitic au fost prelevate probe de 10 mL de soluție la diverși timpi de iradiere și anume la 0, 5, 15, 30, 60, 90, și respectiv la 120 min de la pornirea lămpii de radiație UV.

Cea mai importantă problemă întâlnită în formarea materialelor fotocatalitice este asigurarea aderenței  $TiO_2$  (sau a altui fotocatalizator) pe suportul membranelor simultan cu asigurarea unei dispersii foarte bune pe suprafața materialului. Ținând cont de natura suportului (fibră de sticlă) și a componentei foto-catalitice ( $TiO_2$  sub formă de pulbere), s-a folosit ca liant silicatul de sodiu soluție. Motivul folosirii silicatului de sodiu soluție ca liant derivă din faptul că acesta este compatibil atât cu suportul din fibră de sticlă cât și cu dioxidul de titan, în sensul că silicatul de sodiu poate da interacții cu fibră de sticlă și cu  $TiO_2$  (formarea unei suspensii de  $TiO_2$  în stare hidratată care, prin tratament termic poate interacționa parțial cu silicatul de sodiu în mediu bazic cu formare de oxizi micști).

Pentru preparare a fost folosită o soluție de silicat de sodiu cu următoarele caracteristici:

- conținut de  $SiO_2$  - 36,22%
- conținut de  $Na_2O$  - 12,55%
- modul silicic ( $SiO_2/SiO_2$ ) = 2,98
- densitate - 1,4088 g/cm<sup>3</sup>

Pentru obținerea materialelor funcționalizate au fost parcurse mai multe etape, și anume:

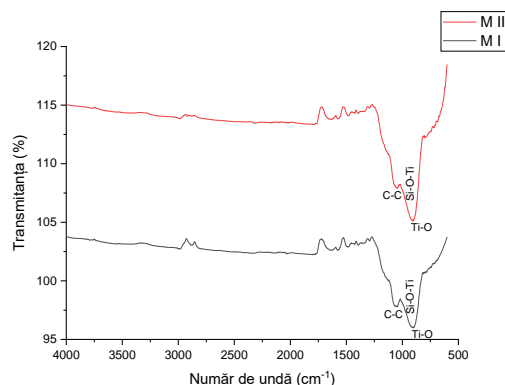
- decupare suport fibră de sticlă 30x10 (Lxl);
- diluție soluție silicat de sodiu:apă distilată, în raport volumetric de 1:5;
- amestecare pulbere  $TiO_2$  cu soluția de silicat de sodiu diluată, în raport masic de 1:10;
- pregătirea materialului suport de fibră de sticlă, prin activarea cu soluție de hidroxid de sodiu 5% timp de 30 de minute, iar apoi spălare cu apă distilată;
- formatare suport fibră de sticlă în formă cilindrică;
- imersare suport din fibră de sticlă de formă cilindrică în soluția de silicat de sodiu/ $TiO_2$ ;
- după imersare, suportul formatat a fost scurs și supus uscării la etuvă la o temperatură de 105°C, timp de o oră;
- după uscare în etuvă, suportul formatat din fibră de sticlă a fost examinat vizual din punct de vedere al rigidității și al culorii, iar ulterior, suportul a fost pus pe o sticlă de ceas de mari dimensiuni și supus calcinării la temperatura de 180°C, timp de două ore.
- după calcinare și răcire, materialul obținut a fost spălat cu apă distilată și uscat la temperatura camerei timp de 24 de ore.

Analiza FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) a fost efectuată pe un spectru ATR-FTIR 100 (PerkinElmer) cu 4 scanări consecutive în regiunea 4000-550 cm<sup>-1</sup> și rezoluție de 4 cm<sup>-1</sup>. Spectrele prezentate sunt media acestor scanări.

Analiza morfologică SEM (Scanning Electron Microscope) a fost realizată prin utilizarea unui microscop electronic de scanare, Quanta 650 FEG echipat cu analizor EDX operat la 10 kV a fost folosit pentru a investiga morfologia membranelor.

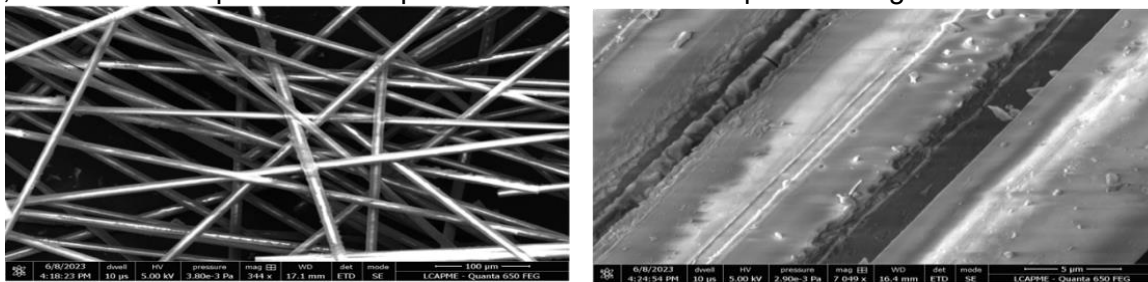
### VII.3 Caracterizare structurală și morfologică a membranelor funcționalizate de tip $\text{TiO}_2$ /fibră de sticlă și $\text{TiO}_2$ dopat cu Nb/fibră de sticlă

În figura 71 sunt prezentate spectrele FTIR pentru materialele funcționalizate obținute.

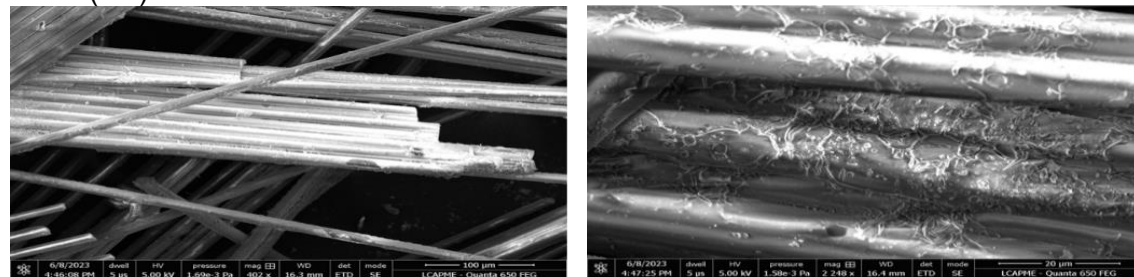


**Figura 71.** Spectre FTIR pentru materialele funcționalizate M I și M II

Spectrele FTIR pentru materialul funcționalizat  $\text{TiO}_2$ /fibră de sticlă tip rețea stratificată (M I) și materialului funcționalizat  $\text{TiO}_2$  dopat cu Nb/fibră de sticlă tip rețea stratificată (M II) prezentate în figura 71 indică prezența legăturii Ti-O la valori ale peak-urilor de aproximativ  $900 \text{ cm}^{-1}$ . Legătura chimică Si-O-Ti este prezentă la valori ale peak-ului de aproximativ  $1020 \text{ cm}^{-1}$ , iar la valori ale peak-ului de aproximativ  $1050 \text{ cm}^{-1}$  este prezentă legătura C-C.



**Figura 72.** Imagini SEM ale materialului funcționalizat  $\text{TiO}_2$ /fibră de sticlă tip rețea stratificată (M I)

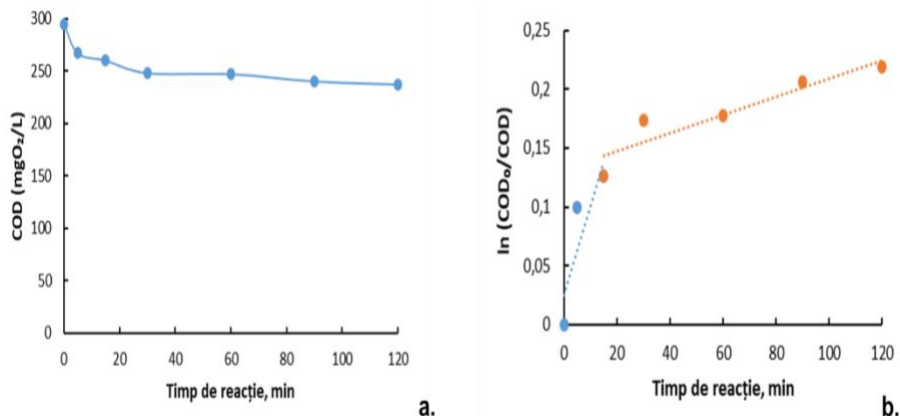


**Figura 73.** Imagini SEM ale materialului funcționalizat  $\text{TiO}_2$  dopat cu Nb/fibră de sticlă tip rețea stratificată (M II)

Imaginile topografice ale membranelor fotocatalitice tip  $\text{TiO}_2$ /suport fibră de sticlă tip rețea stratificată, M I (figura 72) și  $\text{TiO}_2$  dopat cu Nb/fibră de sticlă tip rețea stratificată M II (figura 73) indică o structură de tip fascicule de fibre de sticlă, fiecare fascicul fiind format din mai multe fire lungi, drepte și dispuse paralel. Este vizibilă și prezența particulelor de Ti.

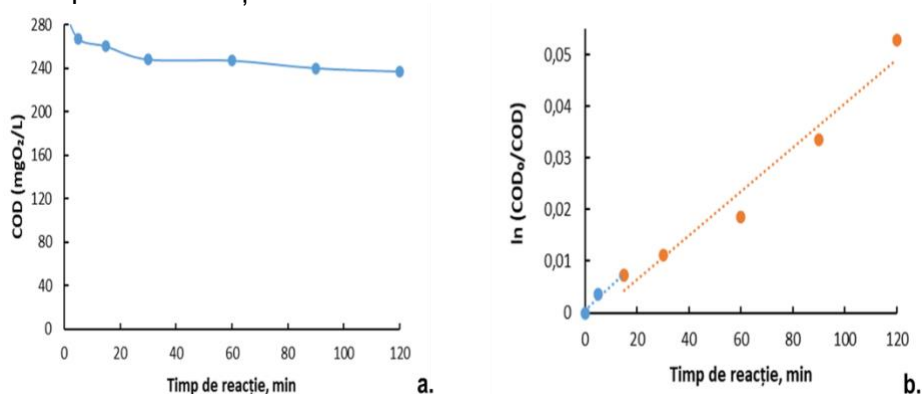
### VII.4 Testarea materialelor funcționalizate obținute în studiul degradării foto-oxidative a azitromicinei

În figura 75, sunt prezentate rezultatele testării materialelor funcționalizate obținute în studiul degradării foto-oxidative a compusului farmaceutic, azitromicina.



**Figura 75.** Cinetica degradării foto-oxidative a conținutului organic de azitromicină utilizând membrana fotocatalitică M I: a) variația COD în timp; b) variația  $\ln(\text{COD}_0/\text{COD})$  în timp (reacția fotocatalitică de pseudo-ordin)

După cum se poate observa în figura 75 și 76 valoare COD scade direct proporțional cu creșterea timpului de reacție.



**Figura 76.** Cinetica degradării foto-oxidative a conținutului organic de azitromicină utilizând membrana fotocatalitică M II: a) variația COD în timp; b) variația  $\ln(\text{COD}_0/\text{COD})$  în timp ilustrând reacția fotocatalitică de pseudo-ordin

Figura 75 și Figura 76 indică faptul că, atât în cazul materialului funcționalizat M I cât și în cazul materialului funcționalizat M II, procesul de degradare foto-oxidativă a azitromicinii decurge cu o viteză de reacție mai mare în primele 30 de minute, iar apoi viteza de reacție scade semnificativ, fără schimbări ale valorilor COD.

### VII.5 Concluzii parțiale

Pentru materialele funcționalizate de tip  $\text{TiO}_2/\text{fibră de sticlă tip rețea stratificată}$  și  $\text{TiO}_2$  dopat cu Nb/fibră de sticlă tip rețea stratificată, utilizând ca liant silicatul de sodiu, eficiențele de degradare au atins valori de aproximativ 24,5% în cazul M I și de doar 5,4% în cazul M II. Valorile scăzute ale acestor eficiențe de degradare confirmă faptul că depunerea fotocatalizatorului nu a fost uniformă, de aici rezultând lipsa activității fotocatalitice a acestor materiale și imposibilitatea acestora de a putea fi utilizate în procesele de degradare foto-oxidativă a antibioticelor de tip azitromicină.

## **Capitolul VIII – Materiale funcționalizate de tip $TiO_2$ dopat cu Nb/fibră de sticlă și $TiO_2$ dopat cu Nb și $FeCl_3$ /fibră de sticlă**

### **VIII.1 Obiective specifice**

Obiectivele studiului prezentat în acest capitol au fost dezvoltarea unor noi materiale funcționalizate de tip  $TiO_2$  dopat cu Nb/fibră de sticlă tip plasă și  $TiO_2$  dopat cu Nb și  $FeCl_3$ /fibră de sticlă pentru degradarea foto-oxidativă a compusului farmaceutic de tip antibiotic, azitromicină din soluții sintetice. În prima etapă, au fost preparați fotocatalizatorii  $TiO_2$  dopat cu Nb și  $TiO_2$  dopat cu Nb și Fe prin metoda de sinteză prin ardere în soluție, iar mai apoi au fost caracterizați din punct de vedere structural și morfologic. În cea de-a doua etapă, fotocatalizatorii astfel preparați au fost înglobați manual pe un suport inert din fibră de sticlă tip plasă utilizând ca liant un material polimeric, respectiv polidimetilsiloxanul (PDMS). Materialele funcționalizate astfel preparate au fost supuse caracterizării structurale și morfologice, iar apoi au fost testate în studiul degradării foto-oxidative a azitromicinei.

### **VIII.2 Materiale și metode**

În studiile experimentale desfășurate în acest capitol s-a utilizat soluție sintetică de azitromicină preparată după metoda descrisă în subcapitolul VI.2.

Pentru determinarea consumului chimic de oxigen s-a utilizat metoda standard APHA 5220 D (flux închis, metoda colorimetrică) [105] descrisă în capitolul IV.

Din reactorul fotocatalitic au fost prelevate probe de 10 mL de soluție la diverși timpi de iradiere și anume la 0, 5, 15, 30, 60, 90, și respectiv la 120 min de la pornirea lămpii de radiație UV.

Pentru prepararea fotocatalizatorilor  $TiO_2$  dopat cu Nb și  $TiO_2$  dopat cu Nb și Fe, au fost folosiți o serie de reactivi chimici precum: izopropoxidul de Ti(IV), procurat de la Sigma Aldrich; acidul azotic, procurat de la Sigma Aldrich și glicina ( $C_2H_5NO_2$ ), procurată de la Carl Roth.

Au fost sintetizate două tipuri de fotocatalizatori prin metoda de sinteză în soluție și anume  $TiO_2$  dopat cu Nb 15% și  $TiO_2$  dopat cu Nb 15% și Fe. Azotatul de titanil ( $N_2O_7Ti$ ), cu rol de oxidant a fost preparat prin hidroliza lentă a 9 mL de izopropoxid de Ti(IV) adăugați prin picurare sub agitare puternică în 30 mL de apă distilată, adăugare a 4 mL de acid azotic și menținerea la temperatură scăzută (baie de gheață) urmată de agitare puternică timp de 3 ore. Azotatul de titanil obținut a fost amestecat cu 2,4 g de glicină, 1,17 g niobat de amoniu (V) oxalat hidrat și clorură de fier (III) hexahidrat (0,1 sau 0,2 g) timp de 1 oră sub agitare continuă. După o amestecare completă, soluția rezultată a fost menținută în cuptor la 500°C timp de 1 oră.

Fotocatalizatorul,  $TiO_2$  dopat cu Nb 15% a fost sintetizat în conformitate cu procedura menționată mai sus, dar fără adăugarea de clorură de fier (III) hexahidrat în soluție.

Fotocatalizatorii astfel preparați au fost denumiți în continuare ca: P1 ( $TiO_2$  dopat cu Nb 15%), P2 ( $TiO_2$  dopat cu Nb 15% și Fe 0,1 g) și P3 ( $TiO_2$  dopat cu Nb 15% și Fe 0,2 g).

Prepararea materialelor funcționalizate de tip membrane fotocatalitice a fost realizată utilizând un suport inert din fibră de sticlă tip plasă, pe care a fost depus un strat de polidimetilsiloxan în care a fost adăugat fotocatalizatorul, și anume  $TiO_2$  dopat cu Nb 15% și  $TiO_2$  dopat cu Nb 15% și Fe. Cei trei fotocatalizatori au fost amestecați separat, sub agitare continuă cu polidimetilsiloxan la un raport masic de PDMS:fotocatalizator de 5:1. În continuare, bucățile din materialul suport fibră de sticlă cu dimensiunile de 30 cm (L) x 30 cm (I) au fost imersate manual în straturile subțiri ale amestecului polidimetilsiloxan – fotocatalizator și turnate sub formă de peliculă subțire în tăvi de sticlă, apoi acestea au fost lăsate la uscat timp de 24 de ore la temperatura camerei. Ulterior, cele trei materiale funcționalizate de tip membrane fotocatalitice au fost desprinse de pe tăvile de sticlă și împachetate în formă cilindrică. Astfel, au fost preparate trei materiale funcționalizate de tip membrane fotocatalitice:

- $TiO_2$  dopat cu Nb 15% denumit M1;
- $TiO_2$  dopat cu Nb 15% și Fe (0,1 g) denumit M2;
- $TiO_2$  dopat cu Nb 15% și Fe (0,2 g) denumit M3.



### VIII.3. Caracterizare structurală și morfologică a membranelor funcționalizate de tip $\text{TiO}_2$ dopat cu Nb/fibră de sticlă și $\text{TiO}_2$ dopat cu Nb și $\text{FeCl}_3$ /fibră de sticlă

Pentru a analiza morfologia fotocatalizatorilor și a materialelor funcționalizate de tip membrane fotocatalitice, a fost utilizat un microscop electronic de scanare (SEM), Quanta 650 FEG echipat cu analizor EDX operat la 10 kV.

Analiza FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) a fost efectuată pe un spectru ATR-FTIR 100 (PerkinElmer) cu 4 scanări consecutive în regiunea  $4000\text{-}550\text{ cm}^{-1}$  și rezoluție de  $4\text{ cm}^{-1}$ . Spectrele prezentate sunt media acestor scanări.

Analiza XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) a fost efectuată utilizând un instrument K-Alpha (Thermo Scientific) cu o sursă monocromată de Al K $\alpha$  care oferă fotoni cu 1486,6 eV. Energiile de legare au fost calibrate prin plasarea peak-ului C1 s la 284,4 eV.

În figura 79 sunt prezentate rezultatele analizei SEM-EDX pentru fotocatalizatorul  $\text{TiO}_2$  dopat cu Nb 15%.

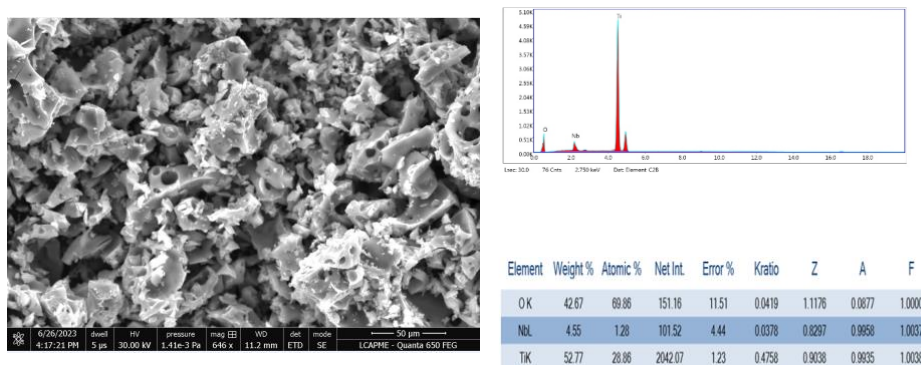


Figura 79. Analiza SEM și analiza EDX pentru  $\text{TiO}_2$  dopat cu Nb 15%

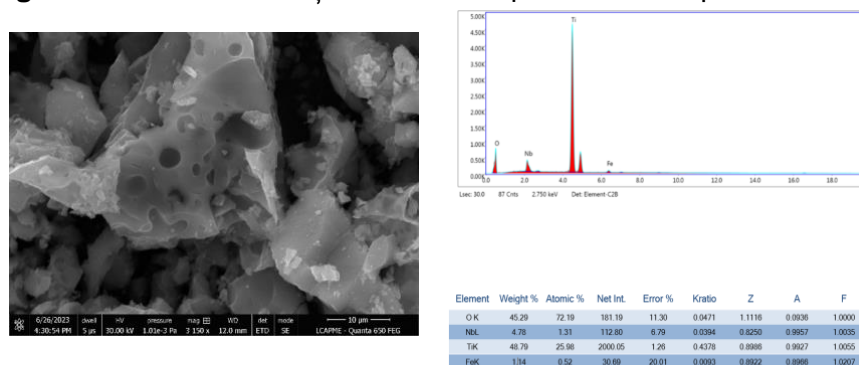


Figura 80. Analiza SEM și analiza EDX pentru  $\text{TiO}_2$  dopat cu Nb 15% și Fe (0,1 g)

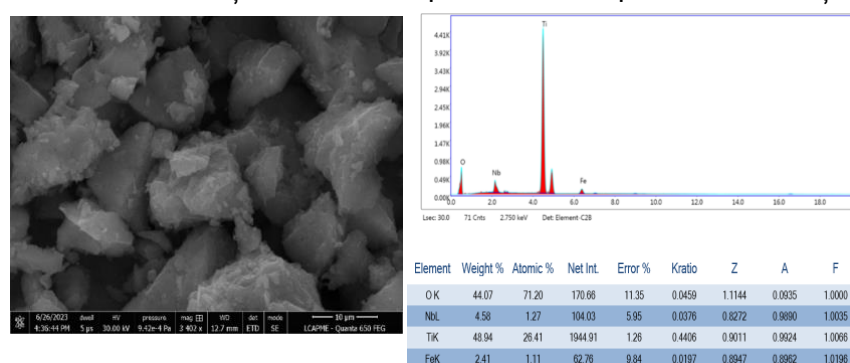


Figura 81. Analiza SEM și analiză EDX pentru  $\text{TiO}_2$  dopat cu Nb 15% și Fe (0,2 g)

După cum se poate observa în imaginile topografice SEM, există unele aglomerări care sunt menținute în aproximativ aceeași formă și densitate pentru toți cei trei fotocatalizatori. Intensitatea peak-ului în spectrele EDX care corespund Fe a crescut odată cu creșterea cantității de fier încorporat în structura  $\text{TiO}_2$ , în timp ce intensitatea peak-ului care corespunde Nb este menținută constantă (spectrele EDX în figurile 79-81). Prin urmare, în concordanță cu analiza XRD, creșterea cantității de fier introdusă în structura  $\text{TiO}_2$  sugerează înlocuirea  $\text{Ti}^{4+}$  cu diverse specii de fier.

✚ Caracterizarea morfologică a materialelor funcționalizate de tip membrane fotocatalitice

Imaginile topografice SEM și spectrele EDX obținute pentru materialele funcționalizate de tip membrane fotocatalitice (M1, M2, M3) sunt prezentate în figurile de mai jos, figurile 82-84.

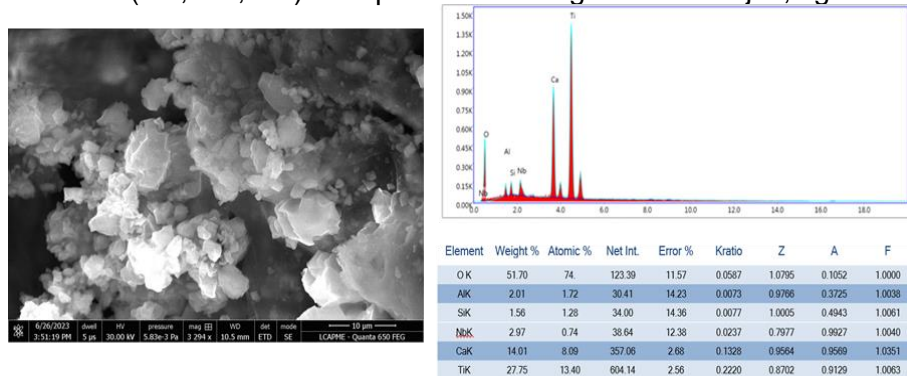


Figura 82. Analiza SEM și analiza EDX pentru materialul funcționalizat de tip membrană fotocatalitică M1

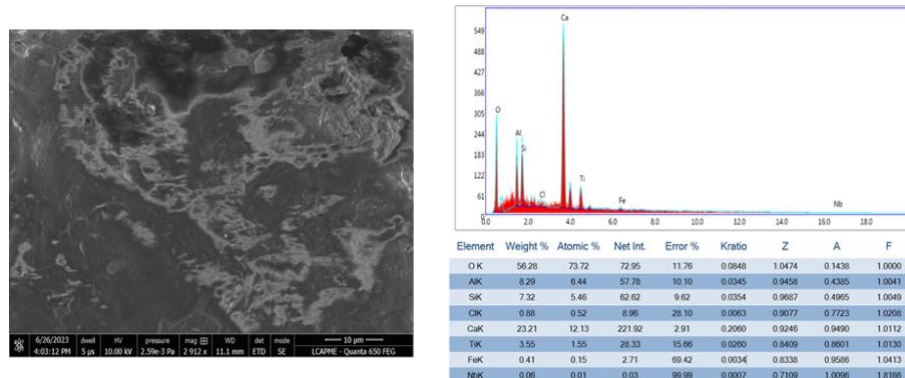


Figura 83. Analiza SEM și analiza EDX pentru materialul funcționalizat de tip membrană fotocatalitică M2

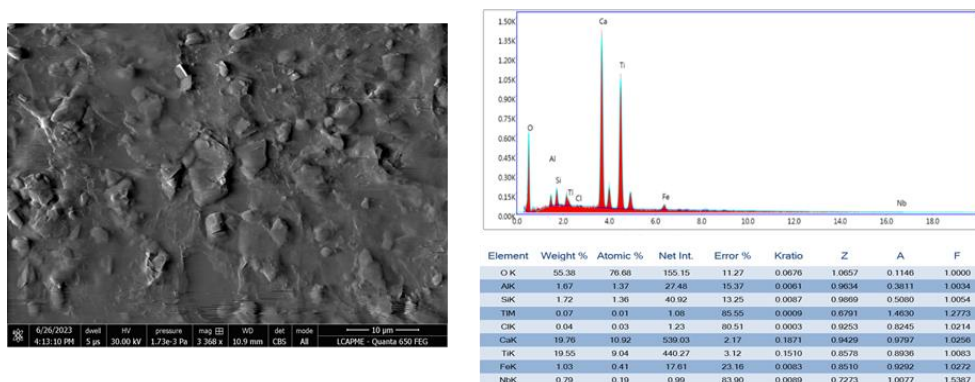
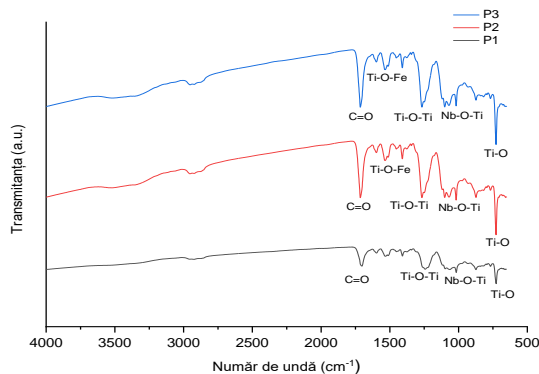


Figura 84. Analiza SEM și analiza EDX pentru materialul funcționalizat de tip membrană fotocatalitică M3

După cum se poate observa din figura 82, membrana fotocatalitică M1 prezintă aglomerări ale fotocatalizatorului, ceea ce denotă o depunere neuniformă a acestuia pe suprafața materialului suport din care a fost realizată membrana (fibră de sticlă tip plasă). Se pare că, în cazul membranelor fotocatalitice M2 și M3, fotocatalizatorul este înglobat în polidimetilsiloxan, iar distribuția fotocatalizatorului în membrană este mult mai omogenă decât în cazul materialului funcționalizat de tip membrană fotocatalitică M1 (Figurile 82-84).

✚ Caracterizarea structurală a fotocatalizatorilor și a materialelor funcționalizate de tip membrane fotocatalitice M1, M2, M3

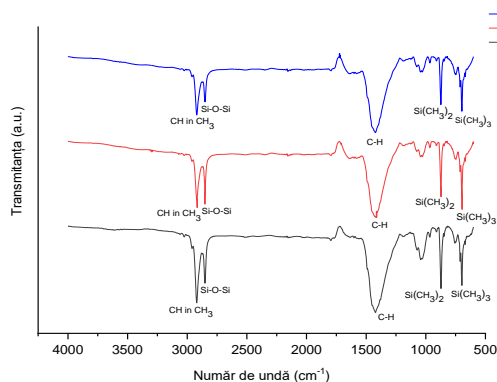
Figura 85 prezintă spectrele FTIR pentru cei trei fotocatalizatori, TiO<sub>2</sub> dopat cu Nb 15%, TiO<sub>2</sub> dopat cu Nb 15% și Fe (0,1 g) și TiO<sub>2</sub> dopat cu Nb 15% (0,2 g).



**Figura 85.** Spectre FTIR pentru fotocatalizatorii P1, P2 și P3

Prezența unei lungimi de undă slabe cu valori între  $700-730\text{ cm}^{-1}$  este atribuită vibrațiilor de întindere ale grupărilor Ti-O. Toate cele trei spectre prezintă valori ale peak-urilor în jurul valorii de  $1000\text{ cm}^{-1}$ , peak-uri care ar putea fi atribuite vibrațiilor Nb-O-Ti. Transmittanța corespunzătoare la valoarea de  $1529\text{ cm}^{-1}$  în spectrele fotocatalizatorilor P2 și P3 ar putea fi atribuită legăturii Ti-O-Fe [106]. Mai mult decât atât, gruparea de la valoarea de aproximativ  $1700\text{ cm}^{-1}$  poate fi atribuită legăturii C=O, cel mai probabil derivat din metoda de preparare a fotocatalizatorului. Faza anatas a  $\text{TiO}_2$  prezintă anumite benzi FTIR puternice în regiunea valorilor de  $1200-1300\text{ cm}^{-1}$ , unde poate fi observată banda largă intensă atribuită vibrațiilor Ti-O-Ti [107].

Spectrele FTIR pentru toate cele trei materiale funcționalizate de tip membrane fotocatalitice sunt prezentate în Figura 86.

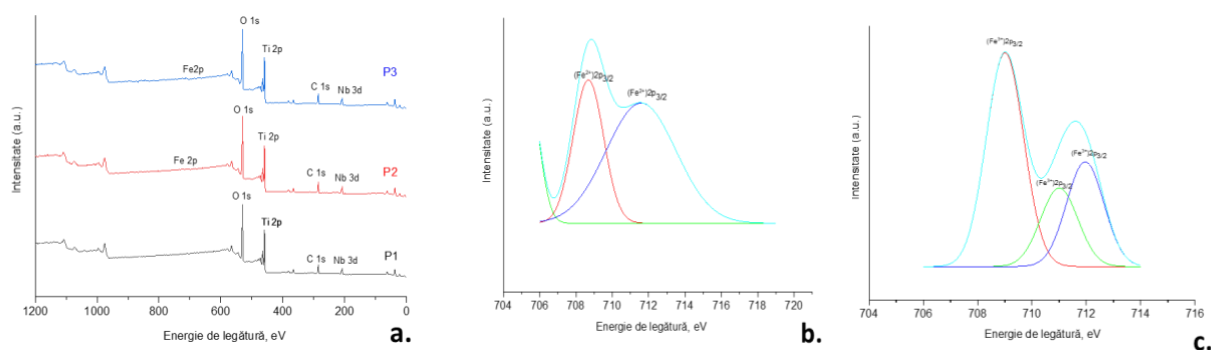


**Figura 86.** Spectre FTIR pentru materiale funcționalizate de tip membrane fotocatalitice obținute M1, M2 și M3

Peak-urile de la valoarea de aproximativ  $700\text{ cm}^{-1}$  corespund grupărilor funcționale  $\text{Si}-(\text{CH}_3)_3$ , iar alte peak-uri vizibile la valori între  $840-790\text{ cm}^{-1}$  pot fi atribuite grupărilor funcționale  $\text{Si}-(\text{CH}_3)_2$ . Peak-uri cu valori între  $1100-1000\text{ cm}^{-1}$  pot fi atribuite grupărilor funcționale Si-O-Si [108]. Toate aceste grupări funcționale arată prezența PDMS în compoziția noilor membrane fotocatalitice obținute [109]. Alte peak-uri sunt prezente la valori de  $2960\text{ cm}^{-1}$  care arată prezența întinderii CH în gruparea funcțională  $\text{CH}_3$ .

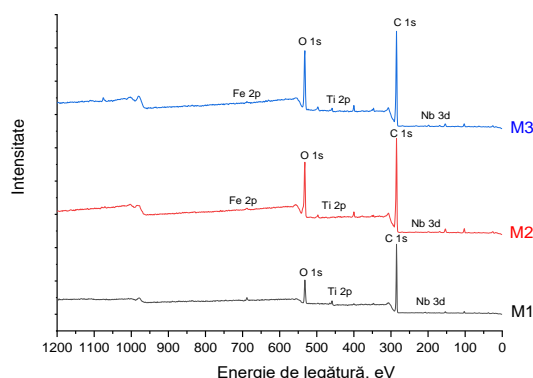
Pentru o caracterizare structurală amănunțită a fost realizată și analiza XPS pentru cei trei fotocatalizatori P1, P2 și P3. Spectrele XPS sunt prezentate în figura 87 a-c.





**Figura 87.** Spectrele XPS ale pulberilor de  $\text{TiO}_2$  dopate cu niobiu și fier: a. P1, P2, P3; b. Deconvoluția spectrelor Fe2p în P2; c. Deconvoluția spectrelor Fe2p în P3  
 Figura 87 prezintă spectrul complet XPS al  $\text{TiO}_2$  dopat cu Nb (P1) și  $\text{TiO}_2$  dopat cu Nb și Fe (P2 și P3). Pentru fotocatalizatorul P1, peak-urile la 207,35 eV și 458,81 eV corespund Nb 3d (Nb 3d<sub>5/2</sub>) și Ti 2p (Ti 2p<sub>3/2</sub>). Peak-ul Nb 3d<sub>3/2</sub> corespunde cu cel al stării de oxidare Nb<sup>5+</sup>, iar peak-ul Ti 2p<sub>3/2</sub> corespunde stării de oxidare Ti<sup>4+</sup> [108]. Pentru fotocatalizatorii P2 și P3, peak-urile care apar la aproximativ 710 eV corespund fierului adăugat (Fe2p). Deconvoluția acestor peak-uri (figura 86 b și figura 81 c) a arătat că peak-urile Fe 2p<sub>3/2</sub> corespund stărilor de oxidare Fe<sup>2+</sup> (709 eV) și Fe<sup>3+</sup> (711 eV și 712 eV). Peak-ul O 1s corespunde oxigenului reticulat al  $\text{TiO}_2$  [109].

O caracterizare structurală amănunțită (analiza XPS) a fost realizată pentru cele trei materiale funcționalizate de tip membrane fotocatalitice M1, M2 și M3. Spectrele XPS pentru cele trei materiale funcționalizate M1, M2, M3 sunt prezentate în figura 88.



**Figura 88.** Spectrele XPS pentru materialele funcționalizate de tip membrane fotocatalitice M1, M2 și M3

Este de remarcat faptul că analiza XPS pentru cele trei materiale funcționalizate de tip membrane fotocatalitice a fost efectuată după cele două ore de iradiere UV (adică după un ciclu de testare a activității fotocatalitice). După cum se poate observa, peak-urile corespunzătoare titanului (Ti 2p la 458,87 eV,) și niobiului (Nb 3d<sub>3/2</sub> la 210,27 eV) apar în spectrele celor trei membrane fotocatalitice, dar la o intensitate redusă față de spectrele inițiale ale fotocatalizatorilor. Acest fapt denotă o bună stabilitate a membranelor fotocatalitice, ceea ce ar permite utilizarea lor în mai multe cicluri succesive de oxidare fotocatalitică. În ceea ce privește peak-ul asociat fierului, acesta este deplasat la 219,21 eV corespunzător Fe2p<sub>1/2</sub>, indicând astfel trecerea completă la Fe<sup>3+</sup> în  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  după iradierea UV.

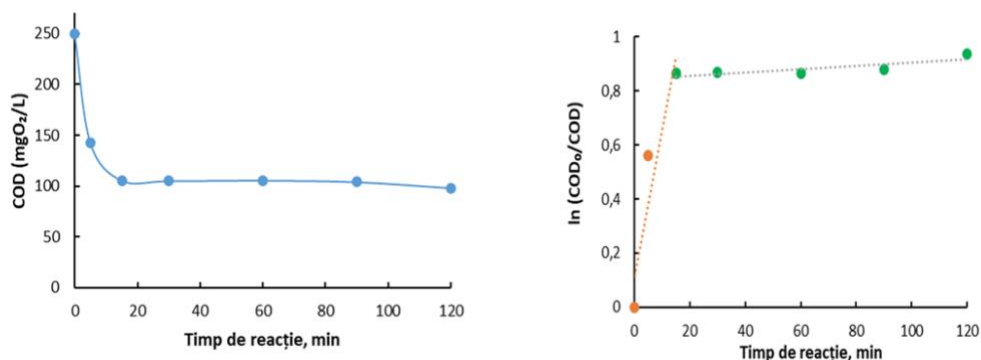
#### VIII.4 Testarea materialelor fotocatalitice rezultate în studiul oxidării fotocatalitice a azitromicinei

##### Teste inițiale de degradare foto-oxidativă

Testele fotocatalitice inițiale (membrană fără adaos de material organic) au arătat că aceste membrane fotocatalitice sunt stabile, concentrația de substrat organic în soluție care ar fi putut proveni din compoziția membranelor a fost zero. De asemenea, fotocatalizatorul

înglobat în membrane nu a fost eliberat în soluție, fapt ce confirmă stabilitatea fizică a acestuia.

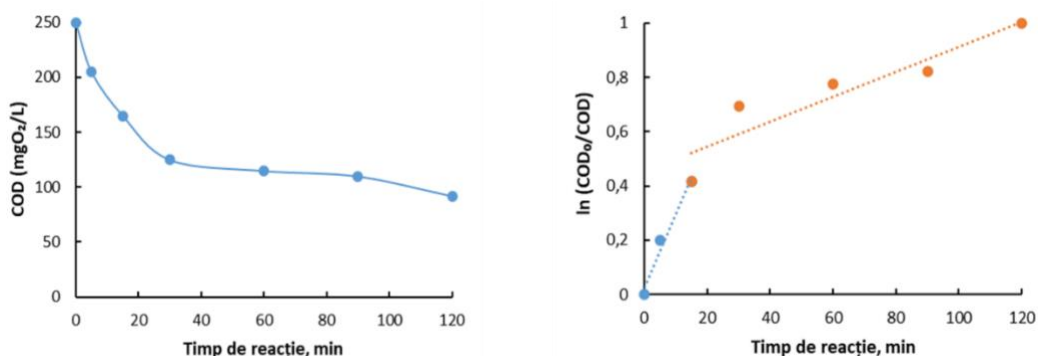
✚ Teste de degradare foto-oxidativă a azitromicinei utilizând materialele funcționalizate de tip membrane fotocatalitice obținute



**Figura 89.** Degradarea foto-oxidativă a azitromicinei utilizând materialul funcționalizat de tip membrană fotocatalitică M1: a) variația concentrației substratului organic cu timpul de iradiere; b) variația  $\ln(\text{COD}_0/\text{COD})$  în timp - model cinetic pseudo-ordin unu

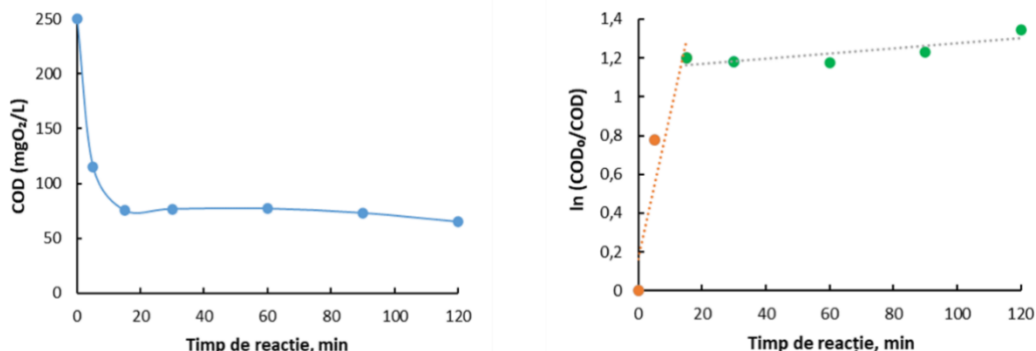
Rezultatele obținute folosind membrana fotocatalitică M1 indică o degradare rapidă a substratului organic (AZT+excipienți) în primele 15 minute de iradiere UV. Degradarea foto-oxidativă urmează o cinetică de pseudo-ordinul întâi a cărei constantă de viteză în primele 15 minute este  $0,054 \text{ min}^{-1}$ . După cele 15 minute de iradiere UV, degradarea substratului organic continuă, mai lent, acest fapt fiind confirmat și de constanta de viteză pentru intervalul 15-120 minute care are o valoare de  $0,0006 \text{ min}^{-1}$ .

În figura 90 sunt prezentate rezultatele testării membranei funcționalizate M2 în studiul degradării foto-oxidative a azitromicinei.



**Figura 90.** Degradarea foto-oxidativă a azitromicinei utilizând membrana M2: a) variația concentrației substratului organic cu timpul de iradiere; b) variația  $\ln(\text{COD}_0/\text{COD})$  în timp - model cinetic pseudo-ordin unu

Rezultatele experimentale obținute pentru membrana fotocatalitică M2 indică o bună degradare a substratului organic în primele 15 minute de iradiere UV. Procesul de degradare foto-oxidativă decurge după o cinetică de pseudo-ordinul întâi care în primele 15 minute are o constantă de viteză de  $0,0268 \text{ min}^{-1}$ , iar în restul timpului de iradiere (15-120 minute), constanta de viteză este mai mică, având o valoare de  $0,0046 \text{ min}^{-1}$ . Figura 91 prezintă rezultatele obținute în testele de degradare foto-oxidativă a azitromicinei utilizând membrana fotocatalitică sintetizată, denumită M3.



**Figura 91.** Degradarea foto-oxidativă a azitromicinei utilizând membrana M3: a) variația concentrației substratului organic cu timpul de iradiere; b) variația  $\ln(\text{COD}_0/\text{COD})$  în timp - model cinetic pseudo-ordin unu

În ceea ce privește membrana fotocatalitică M3, aceasta urmează o cinetică de degradare de pseudo-ordin întâi, dar viteza de degradare este mai mare decât în cazul membranei M2. Astfel, în intervalul 0-15 minute constanta de viteză este  $0,075 \text{ min}^{-1}$ , iar în intervalul 15-120 minute constanta de viteză este mult mai mică, având o valoare de  $0,0013 \text{ min}^{-1}$ , fapt ce semnifică că în acest interval de timp degradarea foto-oxidativă are loc mai lent.

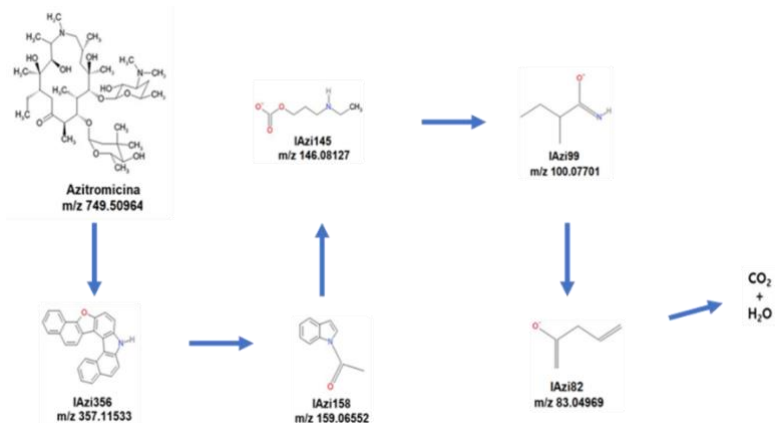
Se poate observa că, în toate cele trei cazuri, degradarea substratului organic (AZT+excipienți) se desfășoară în două etape și anume, o primă etapă care se desfășoară cu o viteză de degradare mare pe un interval scurt de iradiere UV și o a doua etapă care se desfășoară cu o viteză lentă pe un interval mai lung de iradiere. Acest lucru ar putea fi datorat vitezei mare de degradare a substratului organic inițial în compuși intermediari cu rezistență mai mare la condițiile de degradare foto-oxidativă din reactor.

#### VIII.5 Mecanism propus pentru degradarea foto-oxidativă a azitromicinei

Pentru identificarea compușilor intermediari formați în degradarea foto-oxidativă a azitromicinei a fost utilizată o metodă gaz-cromatografică și spectrometria de masă (GC-MS). Spectrometrul de masă cuplat cu gaz cromatograf utilizat a fost un instrument PerkinElmer cu Autosystem XL GC, turbomasă MS, autosampler, debit de injecție de  $2 \mu\text{L}/\text{min}$ , port de injecție de  $200^\circ$ , interfață de  $200^\circ$ , sursa de ionizare (EI) de  $70 \text{ eV}$  și rezoluția pe domeniul de masă  $40 - 630 \text{ AMU}$ .

Pentru a putea identifica intermediarii formați în timpul procesului de oxidare fotocatalitică s-a supus iradierii o soluție de azitromicină de concentrație  $20 \text{ mg}/\text{L}$ , din care au fost prelevate probe pentru aproximativ 480 minute (8 ore). Probele prelevate au fost prelucrate în vederea separării și identificării compușilor prezenți în acestea. Astfel, pe baza cromatogramelor și a spectrelor de masă s-a identificat atât azitromicina (la timpi mici de iradiere) cât și 4 intermediari a căror abundență se modifică în funcție de timpul de iradiere.

În procesul de degradare foto-oxidativă, radicalul hidroxil este principala specie reactivă responsabilă de oxidare, astfel că degradarea presupune hidroxilarea inelului aromatic printr-un atac electofil ale radicalului  $\cdot\text{OH}$  asupra diferitelor grupări ale azitromicinei, cu ruperea legăturii C-O, C-N și în final a inelului aromatic, cu formarea de produși intermediari. Fragmentele rezultate în urma degradării au indicat picuri caracteristice la timpi de retenție de 4,45 minute ( $m/z$  357,11533:  $\text{C}_{38}\text{H}_{73}\text{N}_2\text{O}_{12}$  sau azitromicina), 4,97 minute ( $m/z$  357,11533:  $\text{C}_{26}\text{H}_{15}\text{ON}$  sau IAzi356), 6,23 minute ( $m/z$  159,06552:  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}$  sau IAzi158), 5,03 minute ( $m/z$  146,08127:  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}$  sau IAzi145), 7,51 minute ( $m/z$  100,07701:  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NO}$  sau IAzi99) 8,52 minute ( $m/z$  83,04969:  $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}$  sau IAzi82). În Figura 96 este redat mecanismul ipotetic de mineralizare a azitromicinei prin oxidare fotocatalitică.



**Figura 96.** Mecanismul ipotetic de mineralizare a azitromicinei prin oxidare fotocatalitică

Rezultatele prezentate au indicat că azitromicina se rupe în molecule din ce în ce mai mici până la compuși simplii sub iradiere UV în condițiile experimentale ale aceste lucrări, dar mineralizarea completă (moment în care nu a mai fost detectat pe cromato grame niciun compus organic) este atinsă la timpi de iradiere aproximativ 480 minute (8 ore).

### VIII.6 Concluzii parțiale

Principalele concluzii rezultate în urma acestui studiu sunt următoarele:

- modificarea structurii TiO<sub>2</sub> prin introducerea Nb și Fe, aspect care a condus la o creștere de aproximativ două ori mai mare a suprafeței specifice a acestuia;
- această creștere a determinat o adsorbție mai ușoară a reactanților pe suprafața fotocatalizatorului, facilitând desfășurarea procesului de degradare foto-oxidativă;
- introducerea Fe în structura fotocatalizatorului a condus la declanșarea mecanismului de degradare foto-Fenton a substratului organic, ceea ce a condus la creșterea eficienței globale a procesului de degradare foto-oxidativă;
- suportul din fibră de sticlă tip plasă/PDMS în care a fost înglobat fotocatalizatorul are rezistență mecanică și fizico-chimică mare, ceea ce îi conferă proprietatea de a fi utilizat la scară largă în sinteza acestor tipuri de membrane fotocatalitice. Astfel, acest suport are o elasticitate mare, putând astfel adopta diferite forme în reactorul fotocatalitic, fără riscul de a pierde fotocatalizatorul de la suprafața sau din interiorul acestuia, putând fi practic inert în condiții puternic oxidante în reactorul fotocatalitic. Acest tip de membrane este de interes pentru investigații viitoare și pentru îmbunătățirea activității fotocatalitice a acestora.

Acest capitol este în curs de publicare ca: Giovanina-Iuliana LUPU, Cristina ORBECI, Constantin BOBIRICĂ, Liliana BOBIRICĂ, Elena Sorana LAZĂR, Jeanina PANDELE-CUSU, Marian Nicolae VERZIU, Cristian PÎRVU, Roberta-Geanina IRODIA. Photocatalytic degradation of azithromycin formulation in aqueous solution by doped titanium dioxide/fiberglass-rubberized silicone photocatalytic membrane. Sustainable Environment Research, 2023 *F.I.* 4,9

## **Capitolul IX – Materiale funcționalizate de tip nanocompozit cu film de PTFE pe bază de CA și GO cu TiO<sub>2</sub> înglobat**

### **IX.1 Obiective specifice**

În acest capitol, obiectivul principal a fost dezvoltarea unui material nanocompozit cu film de politetrafluoretilenă bazat pe acetat de celuloză, combinat cu diferite cantități de oxid de grafenă cu TiO<sub>2</sub> încorporat utilizat ca material funcționalizat de tip membrană fotocatalitică. Obiectivele specifice derivate în urma stabilirii acestui obiectiv principal au fost caracterizarea structurală și morfologică a materialului sintetizat, dar și testarea acestui material funcționalizat în studiul degradării foto-oxidative a azitromicinei.

### **IX.2 Materiale și metode**

Acetatul de celuloză (CA), TiO<sub>2</sub> și oxidul de grafenă (GO) au fost achiziționate de la Sigma-Aldrich. N,N'-dimetilformamidă (DMF) și etanolul au fost achiziționate de la Merck, cu puritate analitică și utilizate ca atare.

Tija de politetrafluoretilenă (PTFE) a fost utilizată pentru prelucrarea mecanică a țintelor de magnetron conform specificațiilor tehnice ale pistolului de pulverizare cu magnetron (diametru 25, 4mm; grosime 3,18 mm). După preparare, țintele din PTFE au fost curățate prin ultrasunete în etanol, înainte de a fi montate pe pistolul cu magnetron.

Produsul comercial Azitrox (200 mg/5 ml pulbere pentru suspensie orală) utilizat în testele experimentale procurat de la Zentiva a fost achiziționat de la farmaciile umane. Acest produs conține componenta activă (azitromicină dihidrat) și o serie de excipienți organici și anorganici (adică zahăr, fosfat trisodic anhidru, hidroxipropil celuloză, gumă xantan și aromă de banană). Soluția de peroxid de hidrogen de 30% a fost achiziționată de la Sigma-Aldrich cu rol de sursă de specii de radicali hidroxil în desfășurarea procesului de degradare fotocatalitică. Soluția 1 N (normală) de acid sulfuric a fost achiziționată de la Sigma-Aldrich și a fost utilizată pentru ajustarea pH-ului soluțiilor de lucru.

În studiile experimentale desfășurate în acest capitol s-a utilizat soluție sintetică de azitromicină preparată după metoda descrisă în subcapitolul VI.2.

Pentru determinarea consumului chimic de oxigen s-a utilizat metoda standard APHA 5220 D (flux închis, metoda colorimetrică) [105] descrisă în capitolul IV.

Din reactorul fotocatalitic au fost prelevate probe de 10 mL de soluție la diverși timpi de iradiere și anume la 0, 5, 15, 30, 60, 90, și respectiv la 120 min de la pornirea lămpii de radiație UV.

Materialele funcționalizate compozite cu oxid de grafenă și TiO<sub>2</sub> înglobat au fost preparate având la bază metode sonochimice și de inversie de fază.

Soluția de polimer a fost preparată prin dizolvarea CA în N,N'-dimetilformamidă (DMF) de concentrație 12%, sub agitare magnetică timp de 24 de ore la temperatura camerei. Pentru prepararea membranelor compozite s-au folosit trei concentrații diferite de oxid de grafenă (GO) – 0,5%, 1%, 2%, raportate la masa polimerului în soluție. De asemenea, a fost adăugată aceeași cantitate de TiO<sub>2</sub> în fiecare soluție. Înglobarea dioxidului de titan în oxidul de grafenă și dispersarea nanoumpluturii de GO în soluția de polimer au fost efectuate prin procesul de sonicare timp de 30 de minute și răcite pe o baie de gheață pentru a menține temperatura sub 5°C. După 30 de minute de sonicare, a fost obținut un amestec omogen, ușor vâscos și negru. Formarea membranei a fost realizată prin depunerea soluției de polimer într-o sticlă spectrală având o lamă fixată la o grosime standard de 250 μm. Filmele de soluție polimerică care s-au format au fost apoi scufundate în baia de coagulare care conținea 200 mL apă distilată, iar după sinteză membranele obținute au fost spălate cu apă deionizată și etanol.

Pentru realizarea membranelor compozite CA-GO-TiO<sub>2</sub> s-a folosit tehnica de depunere în plasmă, în mai multe etape. Depunerea filmelor de PTFE a fost efectuată într-o cameră de vid, sferică din oțel inoxidabil, echipată cu o sursă de pulverizare cu magnetron de 1 inch. Depunerea PTFE prin pulverizare a fost realizată prin operarea descărcării folosind un generator de putere RF (13,56 MHz) cu 80 W în argon (purtate 99,9999%), la un debit de 100 sccm (centimetri cubi standard pe minut), care a stabilit o presiune de lucru de 1,4×10<sup>-3</sup> mbar. Pentru prevenirea contaminării țintelor, sursa de magnetron a fost ajustată tehnic prin montarea unui coș în fața inelului de magnetron.

Pentru realizarea membranelor compozite CA-GO-TiO<sub>2</sub> s-a folosit tehnica de depunere în plasmă, în mai multe etape Pentru obținerea membranelor compozite cu



proprietăți mecanice și chimice îmbunătățite, timpul de pulverizare a fost setat la 50 de minute pentru o grosime de 200 nm a straturilor de PTFE pe fața orientată spre radiația UV și 5 minute (20 nm) pe fața opusă, tocmai pentru a-i asigura hidrofobizarea.

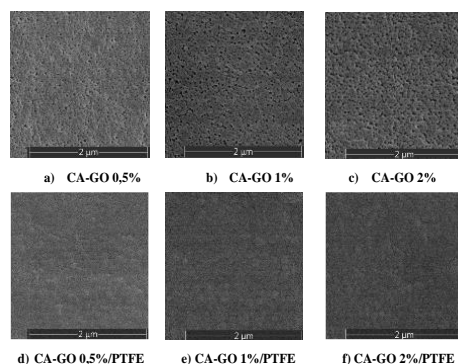
Structura chimică a membranelor suport CA/GO și a membranelor compozite PTFE/CA-GO a fost investigată prin analiza spectroscopiei în infraroșu cu transformată Fourier (FTIR) folosind un echipament Bruker Vertex 70 (Bruker, Billerica, MA, SUA) cu un dispozitiv ATR cu diamant în gamă de 600 - 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Spectrele au fost înregistrate ca o medie de 32 de măsurători succesive, eliminând benzile de zgomot,  $\text{CO}_2$  atmosferic și vaporii de apă atmosferici.

Caracterizarea morfologică a membranelor suport inițiale și modificarea aspectului porilor după procesul de depunere au fost relevate prin microscopie electronică cu scanare cu emisie de câmp de înaltă rezoluție (HR-FE-SEM). Măsurătorile au fost efectuate pe un aparat Apreo S LoVac, de la Thermo Fisher Scientific, care funcționează la o tensiune de accelerație de 10 kV. Înainte de analize, pe suprafața membranelor compozite a fost aplicat un strat de aur cu grosimea de 10 nm, pentru a preveni acumularea de sarcină în timpul procesului de examinare.

Compoziția chimică a membranelor suport inițiale CA-GO- $\text{TiO}_2$  și a membranelor compozite PTFE/CA-GO- $\text{TiO}_2$  a fost determinată utilizând tehnica X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). Analizele XPS au fost efectuate utilizând un spectrometru K-Alpha Thermo Scientific (ESCALAB™ XI+, East Grinstead, Marea Britanie) echipat cu un analizor emiseric cu focalizare dublă de 180°. Calibrarea pozițiilor picurilor a fost făcută în raport cu vârful standard C1s (284,8 eV). Spectrele survey au fost înregistrate la o energie de trecere de 50 eV pentru a determina compoziția elementului de suprafață. Spectrele de înaltă rezoluție pentru regiunile de energie de legare C1s, O1s și F1s au fost măsurate la o energie de trecere de 20 eV pentru a evalua stările de legare ale membranelor compozite PTFE/CA-GO- $\text{TiO}_2$  obținute. Obținerea și procesarea spectrelor au fost efectuate utilizând software-ul avansat de date Avantage (Thermo Avantage v5 9921, East Grinstead, Marea Britanie).

### IX.3. Caracterizarea structurală și morfologică a materialelor funcționalizate de tip nanocompozit cu film de PTFE pe bază de CA și GO cu $\text{TiO}_2$ înglobat

În Figura 96 sunt redate rezultatele analizei SEM pentru membranele compozite CA-GO- $\text{TiO}_2$ -PTFE obținute pentru diferite concentrații de GO (0,5%, 1%, 2%). Imaginile SEM pentru suprafața inițială a membranelor CA-GO- $\text{TiO}_2$  arată o morfologie similară pentru toate probele investigate, cu pori de dimensiuni nanometrice prezenți la suprafață, indiferent de cantitatea de GO cu  $\text{TiO}_2$  înglobat din probe (Figura 96, a-c). Totuși, odată cu creșterea concentrației de oxid de grafenă în structura chimică a membranelor, se observă o ușoară creștere a diametrului porilor de suprafață aparentă. Mai mult, morfologia suprafeței membranei se modifică de la una cu aspect mai compact la una cu caracter mai poros și mai aerat.

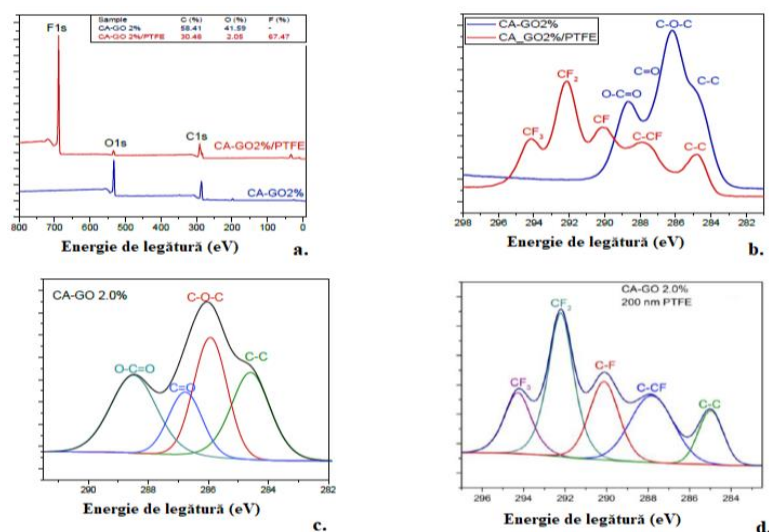


**Figura 95.** Imagini SEM (magnitudinea 50000x) ale membranelor CA-GO inițiale (a-c) cu diferite concentrații de GO cu  $\text{TiO}_2$  încorporat pe partea cu pori mici și, respectiv, ale membranelor compozite acoperite cu strat de PTFE de 200 nm (imaginele d-f)

După depunerea stratului de PTFE, suprafața prezintă o morfologie granulară (Figura 96, d-f) pentru toate probele de membrane investigate sugerând procesul uniform și controlat de depunere a magnetronului. Porii de la suprafața aparentă sunt aproape complet acoperiți, pe suprafața activă fiind prezente doar canale de curgere foarte subțiri, ceea ce ar putea

asigura transportul apei reziduale de-a lungul porilor pe de o parte, iar pe de altă parte creșterea integrității membranelor.

Spectrele XPS, prezentate în Figura 99, arată că C și O sunt elementele principale pentru membranele suport inițiale CA-GO, în timp ce pentru membranele compozite CA-GO/PTFE suprafața este caracterizată de carbon și fluor ca elemente principale, doar cu mici procente de oxigen ca element contaminant, care poate proveni fie din procesul de depunere cu plasmă, fie ca urmare a contaminării suprafeței după expunerea la aer.



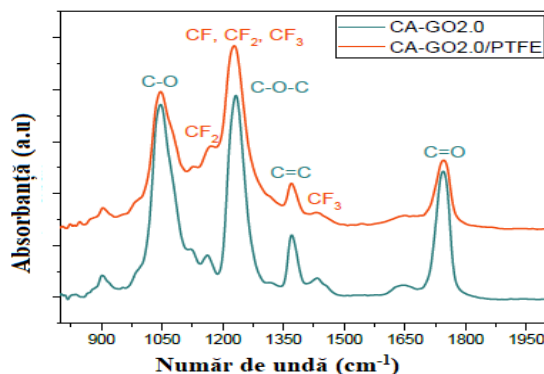
**Figura 99.** Spectre XPS comparative pentru membranele CA-GO inițiale și membranele acoperite cu PTFE:

a. spectre survey și concentrație elementală care evidențiază modificarea suprafeței chimice; b. domeniul energiei de legare C1s și identificarea legăturii; c. deconvoluția membranei inițiale CA-GO ilustrând peak-urile specifice; d. deconvoluția membranei CA-GO/PTFE ilustrând formarea acoperirii cu PTFE pe suprafața membranei

Spectrele comparative de înaltă rezoluție pentru membrana suport inițială și membrana acoperită cu PTFE, prezentate în Figura 99b., confirmă trecerea de la o suprafață bazată pe legături C-O la o suprafață bazată pe legături C-F și confirmă astfel obținerea membranelor compozite cu caracteristici de suprafață diferite. Legătura chimică cantitativă de pe suprafața noii membrane compozite a fost evaluată prin procesarea avansată a spectrului de înaltă rezoluție obținut pentru membranele CA-GO inițiale și membranele CA-GO cu acoperire de PTFE. Un spectru tipic de înaltă rezoluție C1s înregistrat pentru membranele compozite CA-GO este redat în Figura 99c., inclusiv deconvoluția sa folosind patru componente, care se numără atât pentru CA, cât și pentru GO, după cum urmează: legături C-C la 284,8 eV, legături C-O-C la 286,3 eV, legături C=O la 287,7 eV și legături O-C=O la 289 eV. Similar, evaluarea legăturii chimice pe suprafața membranelor acoperite cu CA-GO/PTFE a fost efectuată prin deconvoluția cu spectru înalt de spectru C1s în cinci componente corespunzătoare: legături CF<sub>3</sub> la 294 eV cu o contribuție de 17%, legătura CF<sub>2</sub> la 292 eV cu cea mai importantă contribuție de 35%, legătura CF la 290 eV cu o contribuție de 20%, legătura C-CF la 288 eV și C-C la 285 eV cu o contribuție mai mică de 16% și respectiv de 12% [110].

Pentru a compara datele obținute de analiza XPS, pentru aceste membrane a fost realizată și analiza FTIR pentru a analiza compoziția membranelor (figura 101).





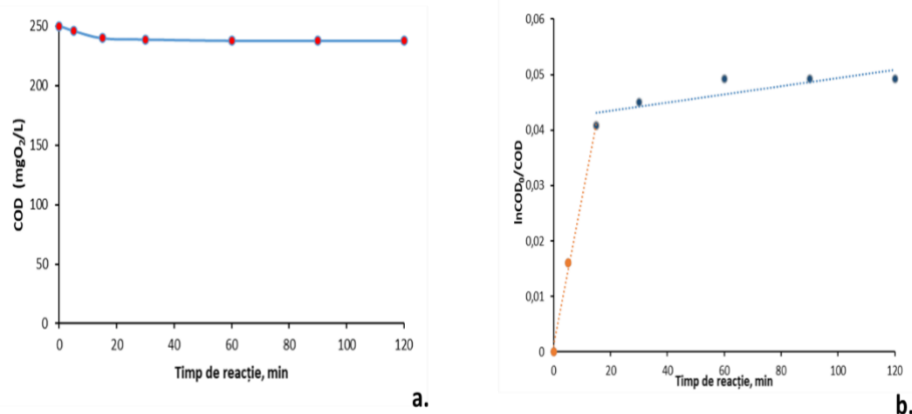
**Figura 101.** Spectrele FTIR ale membranei compozite CA-GO 2,0% (linia verde) și membranei CA-GO 2,0%/PTFE în film subțire (linia roșie)

Spectrul IR pentru polimerul de acetat de celuloză este dominat de patru benzi de absorbție înguste și puternice, tipice pentru compus, evidențiate în culoarea verde, după cum urmează: banda de absorbție de la 1046 cm<sup>-1</sup> este atribuită contribuției legăturilor de tip C-O, peak-ul de la 1230 cm<sup>-1</sup> este asociat vibrației legăturii C-O-C, iar legăturile C=C și C=O sunt relevate de benzile de absorbție de la 1371 cm<sup>-1</sup> și 1745 cm<sup>-1</sup>. Amprenta PTFE, ca și componentă a membranelor compozite cu film subțire, este evidențiată de benzile de absorbție specifice, ilustrate de linia de culoare roșie, astfel, vibrația puternică la 1227 cm<sup>-1</sup> și formațiunea mică de la 1170 cm<sup>-1</sup> sunt atribuite legăturilor de întindere simetrice și asimetrice CF<sub>2</sub> [111, 112]. Legăturile CF și CF<sub>3</sub> sunt suprapuse contribuției legăturilor CF<sub>2</sub>, structură chimică tipică pentru materialul PTFE depus în plasmă [112]. Peak-urile suplimentare ale stratului superior de PTFE indică prezența vibrațiilor CF<sub>3</sub> la 982 cm<sup>-1</sup>, în timp ce vârful mic de absorbție la 1433 cm<sup>-1</sup> [114] este asociat cu deformațiile combinate de întindere și balansare asimetrice ale CF<sub>2</sub>. Analiza FTIR corelată cu rezultatele obținute prin analiza XPS confirmă obținerea cu succes a membranelor compozite cu pelicule subțiri CA-GO/PTFE.

#### IX.4 Testarea materialelor obținute în studiul oxidării fotocatalitice a azitromicinei

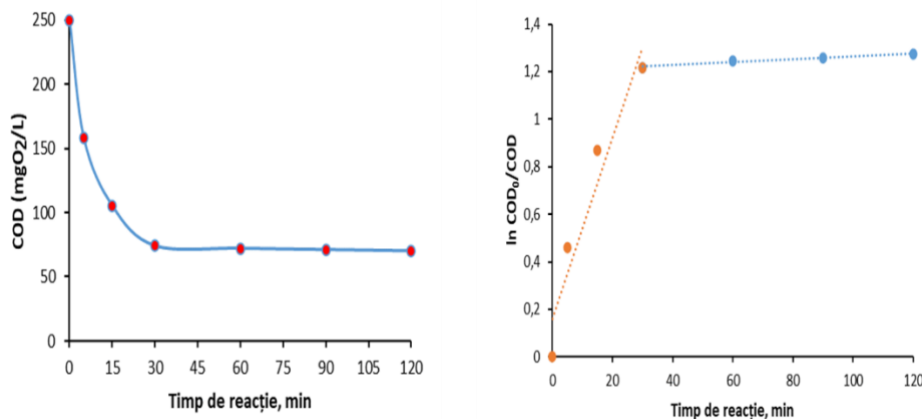
Rezultatele obținute în urma testelor de degradare foto-oxidativă azitromicinei utilizând cele trei materiale funcționalizate de tip membrane fotocatalitice sunt prezentate în figurile 102-104.

În figura 102 sunt prezentate rezultatele degradării foto-oxidative a azitromicinei utilizând membranele fotocatalitice CA-GO 0,5%/PTFE.



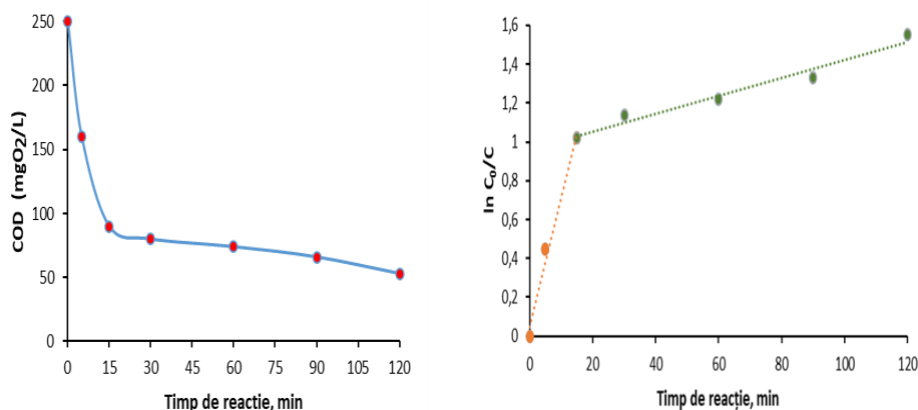
**Figura 102.** Cinetica degradării foto-oxidative a conținutului organic de azitromicină utilizând membrana fotocatalitică CA-GO 0,5%/PTFE

Figura 103 prezintă rezultatele degradării foto-oxidative a azitromicinei utilizând membrana fotocatalitică CA-GO 1%/PTFE.



**Figura 103.** Cinetica degradării foto-oxidative a conținutului organic de azitromicină utilizând membrana fotocatalitică CA-GO 1%/PTFE

În figura 104 sunt prezentate rezultatele studiului degradării foto-oxidative a azitromicinei utilizând membrana fotocatalitică CA-GO 2%/PTFE.



**Figura 104.** Cinetica degradării foto-oxidative a conținutului organic de azitromicină utilizând membrana fotocatalitică CA-GO 2%/PTFE

După cum se poate observa, pentru cele trei membrane, în primele 15 minute de iradiere se constată o scădere a concentrației de substrat organic, după care concentrația acestuia rămâne practic neschimbată.

Studiul cinetic al degradării foto-oxidative a materialului organic (Figura 102 b.; figura 103 b.; figura 104 b.) sugerează degradarea acestuia în două etape cu viteze distincte. În prima etapă (primele 15 minute de iradiere) degradarea conținutului organic are loc rapid, iar în cea de-a doua etapă degradarea are loc mai lent. Se pare că, în prima etapă a degradării foto-oxidative sunt degradați excipienții organici din antibiotic, excipienți precum zahărul, guma Xanthan, hidroxipropil celuloza, etc.

În acest fel, excipienții joacă rolul de agenți de transfer ai radicalilor liberi, protejând componenta activă (în acest caz, azitromicina) din compușii farmaceutici împotriva degradării acesteia. De îndată ce această protecție nu mai este disponibilă, componenta activă începe să se degradeze. Această explicație poate fi plauzibilă în acest caz, în care conținutul organic al produsului Azitrox este degradat în două etape cu viteze de degradare diferite. O cinetică similară poate fi observată pentru celelalte două membrane, diferențele fiind vitezele de degradare a conținutului organic pentru fiecare membrană. În continuare, în tabelul 15 sunt prezentate constantele de viteză ale celor două etape de degradare pentru fiecare membrană fotocatalitică.

**Tabel 15.** Constante de viteză de pseudo-ordin întâi pentru degradarea foto-oxidativă a conținutului organic corespunzător celor trei tipuri de membrane fotocatalitice

Constanta de viteză din cinetica pseudo-ordin unu (k)	Denumire membrane fotocatalitice					
	CA/GO 0,5%		CA/GO 1%		CA/GO 2%	
	Etapă de degradare					
	I	II	I	II	I	II
k, min <sup>-1</sup>	2.7×10 <sup>-3</sup>	7.0×10 <sup>-5</sup>	5.5×10 <sup>-2</sup>	3.9×10 <sup>-3</sup>	6.7×10 <sup>-2</sup>	4.6×10 <sup>-3</sup>

După cum se poate observa în tabelul 15, pe măsură ce proporția de oxid de grafenă în membrana fotocatalitică crește, rata de degradare a conținutului organic crește în ambele etape de degradare. Astfel, constantele de viteză ale procesului de degradare foto-oxidativă a conținutului organic în etapa a doua (azitromicină) cresc cu aproape două ordine de mărime de la membrana CA/GO 0,5% la membrana CA/GO 2%. Mai precis, constantele de viteză ale reacției fotocatalitice a membranelor cu 1% GO și 2% GO sunt de 20 și respectiv 24 de ori mai mari în prima etapă și de 56 și respectiv 66 de ori în a doua etapă comparativ cu membrana cu cea mai mică cantitate de oxid de grafenă (GO 0,5%).

### IX.5 Concluzii parțiale

S-a preparat o membrană compozită cu film subțire de PTFE prin inversie de fază pe bază de CA, cu diferite cantități de GO (0,5%, 1%, 2%), TiO<sub>2</sub> fiind prin pulverizare cu magnetron. Această abordare permite includerea de centri activi fotocatalitici în substratul poros oferind în același timp proprietăți chimice și termice îmbunătățite, fără modificări semnificative ale porozității membranei. Rezultatele obținute din analizele XPS și FTIR au evidențiat că în compoziția chimică, sunt preponderent prezente legăturile C-O provenite din CA și GO, în timp ce legăturile C-F sunt prezente pe suprafața acoperită cu PTFE. Imaginile topografice SEM relevă aspectul uniform al membranelor indiferent de cantitatea de GO și doar o ușoară modificare a porozității.

Studiile cinetice ale procesului de degradare fotocatalitică a azitromicinei au indicat o degradare desfășurată în două etape, cu viteze de degradare diferite, astfel că în cea de-a doua etapă a avut loc degradarea propriu-zisă a compusului organic și anume azitromicina.

Eficiența de degradare a conținutului organic de azitromicină a crescut semnificativ de la 5% la 73% concomitent cu creșterea concentrației de GO de la 0,5% la 2%, în timp ce creșterea până la GO 2% a dus la o creștere a eficienței de degradare fotocatalitică a azitromicinei de aproximativ 80%. Rezultatele obținute au indicat faptul că, o creștere a concentrației de GO nu ar îmbunătăți neapărat eficiența de degradare foto-oxidativă, deoarece formarea de aglomerări care pot apărea în structura membranei pot diminua rezistența termică, dar și performanța membranei în condițiile de lucru din reactorul fotocatalitic.

Acest capitol este în curs de publicare ca: Veronica SATULU, Andreea Madalina PANDELE, Giovanina-Iuliana LUPU, Liliana BOBIRICĂ, Anca BONCIU, Constantin BOBIRICĂ, Cristina ORBECI, Stefan Ioan VOICU, Bogdana MITU, Gheorghe DINESCU. Robust CA-GO-PTFE photocatalytic membranes for degradation of azithromycin from wastewaters. Process Safety and Environmental Protection, 2023 *F.I.* 10,8

## Capitolul X – Concluzii generale

Procesele de oxidare avansată pot fi utilizate pentru a elimina o gamă largă de compuși organici și farmaceutici din apele uzate datorită capacității lor ridicate de oxidare. Prin diferite combinații de oxidanți și catalizatori, potențialul de oxidare poate fi semnificativ intensificat. Fotocataliza reprezintă una dintre tehnologiile avansate și promițătoare pentru procesele de oxidare, având aplicații eficiente în mai multe aplicații și industrii, inclusiv în tratarea și epurarea apelor uzate. Alegerea adecvată a fotocatalizatorului și stabilirea condițiilor optime de operare pot conduce la obținerea unor viteze ridicate de degradare a contaminanților organici refractari la eliminare din apele reziduale.

În studiul experimental, s-au avut în vedere mai multe obiective și anume:

- obținerea unor materiale funcționalizate, cu costuri reduse și consum minim de resurse, cu activitate fotocatalitică ridicată și cu proprietăți îmbunătățite, comparativ cu cele deja existente;

- evaluarea activității fotocatalitice a materialelor funcționalizate obținute, în studiul degradării foto-oxidative a compușilor organici din ape reziduale.

În capitolul IV, a fost evaluată influența parametrilor de operare asupra oxidării fotocatalitice a unui compus fenolic (2,4-diclorfenol) utilizând un material funcționalizat de tip  $\text{TiO}_2$ /oțel inoxidabil rezultând următoarele concluzii:

- + parametrii de operare (pH mediului de lucru, concentrația inițială de compus organic, valoarea optimă a raportului molar peroxid de hidrogen:2,4-diclorfenol) au o importanță ridicată, astfel că acești parametri influențează eficiența procesului de degradare foto-oxidativă a 2,4-diclorfenolului;
- + viteza de degradare foto-oxidativă crește în condiții acide (pH = 3), crescând astfel și eficiența de degradare a 2,4-diclorfenolului;
- + rezultatele obținute au indicat faptul că există o dependență invers proporțională între viteza de degradare foto-oxidativă și concentrația inițială de compus organic, în acest caz 2,4-diclorfenol.

În capitolul V, a fost evaluată activitatea fotocatalitică a două materiale funcționalizate de tip membrane fotocatalitice, respectiv membrană de tip  $\text{TiO}_2/\text{Ti}$  și  $\text{TiO}_2$  dopat cu Co/polimer. Din acest studiu se pot desprinde următoarele concluzii:

- + eficiența de degradare foto-oxidativă a celor doi compuși fenolici (4-clorfenol și 2,4-diclorfenol) a fost mai mare în cazul membranei  $\text{TiO}_2$  dopat cu Co/polimer comparativ cu membrana  $\text{TiO}_2/\text{Ti}$ ;
- + viteza de degradare foto-oxidativă a atins valori mai mari în cazul 4-clorfenolului comparativ cu 2,4-diclorfenolul în funcție de membrana fotocatalitică utilizată;
- + alegerea fotocatalizatorului potrivit și stabilirea unor condiții optime de lucru pot conduce la valori ridicate ale eficiențelor de degradare foto-oxidativă a compușilor organici, în acest caz, 4-clorfenol și 2,4-diclorfenol.

În capitolul VI, au fost sintetizate o serie de materiale funcționalizate de tip  $\text{TiO}_2$ /fibră de sticlă tip rețea stratificată, tip țesătură și tip plasă, prin trei metode diferite, cu sau fără existența unei etape ulterioare de tratare. Toate aceste materiale obținute au fost caracterizate din punct de vedere structural și morfologic, iar acestea au fost testate în studiul oxidării fotocatalitice a conținutului organic de azitromicină. Degradarea foto-oxidativă a azitromicinei a fost eficientă, cu valori de până la 85% în cazul materialului funcționalizat de tip  $\text{TiO}_2$ /fibră de sticlă tip plasă (3C) preparat prin imersarea materialului suport în soluție de  $\text{TiO}_2$ . Se poate afirma că aceste materiale funcționalizate s-au dovedit a fi eficiente în studiul degradării foto-oxidative a azitromicinei.

În capitolul VII, au fost preparate două materiale funcționalizate de tip  $\text{TiO}_2$ /fibră de sticlă tip rețea stratificată și  $\text{TiO}_2$  dopat cu Nb/fibră de sticlă tip rețea stratificată. Aceste materiale au fost caracterizate structural și morfologic pentru confirmarea depunerii relativ neuniforme a  $\text{TiO}_2$  pe suprafața materialului inert din fibră de sticlă. Eficiențele de degradare fotocatalitică au fost de asemenea evaluate, obținând rezultate mai puțin satisfăcătoare (valori scăzute ale eficiențelor de degradare fotocatalitică).

În capitolul VIII, au fost sintetizate și caracterizate trei materiale funcționalizate de tip  $\text{TiO}_2$  dopat cu Nb/fibră de sticlă tip plasă și  $\text{TiO}_2$  dopat cu Nb și Fe/fibră de sticlă tip plasă (două concentrații de Fe). Obținerea acestor materiale s-a desfășurat în două etape, astfel că în prima etapă au fost preparați fotocatalizatorii, iar în cea de-a doua etapă au fost preparate

materialele funcționalizate de tip membrane fotocatalitice, utilizând un liant, denumit polidimetilsiloxan. Evaluarea activității foto-oxidative a fost realizată în studiul degradării foto-oxidative a azitromicinei, obținând eficiențe medii de degradare foto-oxidativă.

Capitolul IX a avut ca obiectiv obținerea unor materiale funcționalizate de tip nanocompozit pe bază de acetat de celuloză și oxid de grafenă (trei cantități diferite) acoperite cu un strat subțire de politetrafluoretilenă cu  $\text{TiO}_2$  înglobat în structură. Aceste noi materiale funcționalizate au fost caracterizate structural și morfologic, iar evaluarea activității foto-oxidative a fost realizată în studiul degradării foto-oxidative a antibioticului azitromicină. Eficiențele de degradare foto-oxidativă a azitromicinei au atins valori de la 5% până la 73%, aceste eficiențe fiind direct proporționale cu cantitatea de oxid de grafenă conținută de fiecare material funcționalizat (0,5%, 1%, 2% oxid de grafenă).

Toate aceste studii experimentale realizate indică faptul că noile materiale sintetizate de tip  $\text{TiO}_2$  (dopat sau nedopat) depus pe diverse materiale suport sunt materiale eficiente din punct de vedere fotocatalitic, cu costuri de obținere și exploatare relativ scăzute.

### **Contribuții originale și perspective de dezvoltare ulterioară**

Cel mai important element de noutate este reprezentat de obținerea unor noi materiale funcționalizate de tip  $\text{TiO}_2$  dopat cu Nb/fibră de sticlă tip plasă și  $\text{TiO}_2$  dopat cu Nb și Fe/fibră de sticlă tip plasă utilizând ca liant un produs comercial de tip polidimetilsiloxan, precum și caracterizarea structurală și morfologică a materialelor obținute, dar și testarea acestor materiale în studiul de degradare foto-oxidativă a azitromicinei. În prima etapă, au fost sintetizați fotocatalizatorii ( $\text{TiO}_2$  dopat cu Nb și  $\text{TiO}_2$  dopat cu Nb și Fe, cu două concentrații diferite de Fe), iar mai apoi acești fotocatalizatori au fost depuși pe material suport fibră de sticlă tip plasă. Ideea utilizării unui produs comercial de tip polidimetilsiloxan este proprie, aceasta rezultând în urma unor încercări de a crea un material funcționalizat cu activitate foto-oxidativă ridicată.

Câteva noi perspective sunt enumerate în continuare și anume:

- dezvoltarea unor noi tipuri de fotocatalizatori și/sau membrane fotocatalitice pentru aplicații în procesele de epurare avansată a apelor reziduale cu conținut ridicat de compuși organici;
- identificarea mai multor sisteme fotocatalitice eficiente pentru degradarea compușilor organici greu biodegradabili sau nebiodegradabili, utilizate individual sau combinate între ele

### **Lista lucrărilor publicate:**

- Giovanina-Iuliana LUPU, Cristina ORBECI, Liliana BOBIRICĂ, Constantin BOBIRICĂ, Luoana Florentina PASCU. Key Principles of Advanced Oxidation Processes: A Systematic Analysis of Current and Future Perspectives of the Removal of Antibiotics from Wastewater. Catalysts 2023, 13(9), 1280, F.I. 3,9
- Giovanina-Iuliana Lupu, Liliana Bobirică, Constantin Bobirică, Cristina Orbeci. Photocatalytic oxidation of azithromycin in aqueous solution by  $\text{TiO}_2$ -coated fiberglass membrane. UPB Scientific Bulletin Series B: Chemistry and Materials Science 2023, 85(2), 35-44, F.I. 0,5
- Bobirică L., Bobirică C., Lupu G.I., Orbeci C., Influence of Operating Parameters on Photocatalytic Oxidation of 2,4-Dichlorofenol in Aqueous Solution by  $\text{TiO}_2$ /Stainless Steel Photocatalytic Membrane. Applied Sciences 2021, 11(24), 11664, F.I. 2,7

### **Participări conferințe științifice internaționale:**

- C. Orbeci, G.I. Lupu, C. Bobirică, L. Bobirică, Ivermectin removal from wastewater by photocatalytic degradation, 4th International Conference on Environmental Design ICED 2023, Atena, Grecia, 20-22 octombrie 2023
- Giovanina-Iuliana Lupu, Cristina Orbeci, Liliana Bobirică, Constantin Bobirică, Azithromycin removal from wastewater by photocatalytic degradation, 26th International Symposium "Environment and Industry", Bucharest, România, 27-29 septembrie 2023
- V. Satulu, A.M. Pandele, A. Bonciu, S.I. Voicu, G.I. Lupu, L. Bobirică, C. Bobirică, C. Orbeci, B. Mitu, G. Dinescu. Robust CA-GO-PTFE membranes for azithromycin photo-degradation in wastewaters, E-MRS 2023 - Spring Meeting - SYMPOSIUM C, Advanced materials for environmental challenges, Strasbourg, Franța, 29 mai-2 iunie 2023



- Giovanina-Iuliana Lupu, Liliana Bobirică, Constantin Bobirică, Cristina Orbeci, Ecaterina Matei, Maria Râpă, Photocatalytic oxidation of azithromycin in aqueous solution by TiO<sub>2</sub>-coated fiberglass membrane, Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering RICCCE 22, Sinaia, România, 7-9 septembrie 2022
- Cristina Orbeci, Liliana Bobirică, Constantin Bobirică, Giovanina-Iuliana Lupu, Evaluation of TiO<sub>2</sub>-Photocatalytic Membrane to Removal of 2,4-DCP from Wastewater, Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering RICCCE 22, Sinaia, România, 7-9 septembrie 2022
- Giovanina-Iuliana Lupu, Liliana Bobirică, Constantin Bobirică, Cristina Orbeci, Removal of chlorophenols from aqueous solutions by photocatalytic oxidation, 5th International Conference of the Doctoral School, Iași, România, 18-20 mai 2022
- Giovanina-Iuliana Lupu Workshop: Summer School Nonlinear Life 4th edition – online edition, Bergamo, Italy – Curs „Advances in materials for medicine” 26-29 iulie 2021

### **Referințe**

1. V. Kumar, M.P. Shah, 1 - Advanced oxidation processes for complex wastewater treatment in Advanced Oxidation Processes for Effluent Treatment Plants, Elsevier, 2021, pp. 1-31, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821011-6.00001-3>
2. S.C. Ameta, R. Ameta, Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment 1st Edition, editura Academic Press, 2018
3. T.S. Rajaraman, V. Gandhi, S.P. Parikh, Advanced Oxidation Processes for Wastewater Remediation: Fundamental Concepts to Recent Advances, Materials Research Foundations, vol. 91, 2021, pp. 37-86,
4. M. Kurian, Advanced oxidation processes and nanomaterials - a review, Clean. Eng. Technol., vol. 2, 2021, 100090, <https://doi.org/10.1016/j.clet.2021.100090>
5. L.L. Jiao, P.C. Zhao, Z.Q. Liu, Q.S. Wu, D.Q. Yan, Y.L. Li, Y.N. Chen, J.S. Li, Preparation of Magnesium Hydroxide Flame Retardant from Hydromagnesite and Enhance the Flame Retardant Performance of EVA, Polymers, vol. 14, 2022, 1567, <https://doi.org/10.3390/polym14081567>
6. A.S. Khaliullina, L.A. Duniyushkina, Preparation of a film electrolyte based on calcium zirconate on a porous electrode by a chemical liquid-phase method, Russ. J. Appl. Chem., vol. 90, 2017, pp. 1674–1679, <https://doi.org/10.1134/S1070427217100172>
7. Q. Meng, J. Wang, Synthesis of Fe-doped ZnO by parallel flow precipitation method and its photocatalytic denitrification performance, CIESC J., vol. 68, no. 1, pp. 437–443, doi: 10.11949/j.issn.0438-1157.20161231
8. M.S. Lassoued, A. Lassoued, S. Ammar, A. Gadri, A.B. Salah, S. García-Granda, Synthesis and characterization of co-doped nano-TiO<sub>2</sub> through co-precipitation method for photocatalytic activity, J. Mater. Sci. Mater. Electron., vol. 29, 2018, pp. 8914–8922, <https://doi.org/10.1007/s10854-018-8910-x>
9. K. Wenderich, G. Mul, Methods, mechanism, and applications of photodeposition in photocatalysis: A review, Chem. Rev., vol. 116, no. 23, 2016, pp. 14587–14619, <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00327>
10. Z. Frontistis, New Trends in Environmental Catalytic Technologies for Water Remediation, Water, vol. 13, no. 4, 2021, 571, <https://doi.org/10.3390/w13040571>
11. C. Orbeci, C. Bobirică, L. Bobirică, Photocatalytic Degradation of Chlorophenols and Antibiotics from Wastewater, in Inamuddin, Ahamed, M.I., Lichtfouse, E. (eds) of Water Pollution and Remediation: Photocatalysis. Environmental Chemistry for a Sustainable World, vol 57. Springer, pp. 411-429, [https://doi.org/10.1007/978-3-030-54723-3\\_13](https://doi.org/10.1007/978-3-030-54723-3_13)
12. M. Zhuang, D. Ren, H. Guo, Z. Wang, S. Zhang, X. Zhang, X. Gong, Degradation of 2,4-dichlorophenol contaminated soil by ultrasound-enhanced laccase, Environmental Technology, vol. 42, no. 9, 2021, pp. 1428-1437, <https://doi.org/10.1080/09593330.2019.1669723>
13. R. K. Langbehn, C. Michels, H. M. Soares, Antibiotics in wastewater: From its occurrence to the biological removal by environmentally conscious technologies, Environmental Pollution, vol. 275, 2021, 116603, <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.116603>
14. D.N. Vangapandu, M. Paul, P. Mishra, R. Sarathi, A. Paramane, M. T. Nazir, Performance Evaluation of Thermally aged RTV Silicone Rubber/TiO<sub>2</sub> Nanocomposites in

- Mineral Oil for Transformer Bushings, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, vol. 30, no.4, 2023, pp. 1493-1501, doi: 10.1109/TDEI.2023.3277803
15. S. Ruzgar, S. A. Pehlivanoglu, The effect of Fe dopant on structural, optical properties of TiO<sub>2</sub> thin films and electrical performance of TiO<sub>2</sub> based photodiode, Superlattices and Microstructures, vol.145, 2020, 106636, <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2020.106636>
16. 114. J. Chen, Y. Xiong, M. Duan, X. Li, J. Li, S. Fang, S. Qin, R. Zhang, Insight into th Synergistic Effect of Adsorption Photocatalysis for the Removal of Organic Dye Pollutants by Cr-Doped ZnO, Langmuir: ACS journal of surfaces and colloids, vol. 36, no. 2, 2019, 520–533. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b02879>
- Wang, X. Zhang, F. Wang, X. Lan, Chemical characterization and research on the silicone rubber material used for outdoor current transformer insulation, Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, vol. 192, no.1,2017, pp. 109-112, <https://doi.org/10.1080/10426507.2016.1231189>
17. A. Zada, M. Khan, M.A. Khan, Q. Khan, A.H. Yangjeh, A. Dang, M. Maqbool, Review on the hazardous applications and photodegradation mechanisms of chlorophenols over different photocatalysts, Environmental Research, vol. 195, 2021, 110742, <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.110742>
18. M. Manna, S. Sen, Advanced oxidation process: a sustainable technology for treating refractory organic compounds present in industrial wastewater, Environ. Sci. Pollut. Res., vol. 30, 2023, pp. 25477–25505. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-19435-0>
19. M. Cai, H. He, X. Zhang, X. Yan, J. Li, F. Chen, D. Yuan, X. Ning, Efficient synthesis of PVDF/PI side-by-side bicomponent nanofiber membrane with enhanced mechanical strength and good thermal stability, Nanomaterials, vol.9, no.1, 2019, 39, <https://doi.org/10.3390/nano9010039>
19. C. Maheu, L. Cardenas, E. Puzenat, P. Afanasiev, C. Geantet, UPS and UV spectroscopies combined to position the energy levels of TiO<sub>2</sub> anatase and rutile nanopowders, Phys. Chem. Chem. Phys., vol. 20, no. 40, pp. 25629–25637, <https://doi.org/10.1039/C8CP04614J>
20. A. Muñoz-Calderón, H. Zúñiga-Benítez, S. H. Valencia, A. R. Clemente, S. A. Upegui, G. A. Peñuela, Use of low frequency ultrasound for water treatment: Data on azithromycin removal, Data in Brief, vol. 31, 2020, 105947, <https://doi.org/10.1016/j.dib.2020.105947>
21. N.C. Zheng, T. Ouyang, Y. Chen, Z. Wang, D.Y. Chen, Z.Q. Liu, Ultrathin CdS shell-sensitized hollow s-doped CeO<sub>2</sub> spheres for efficient visible-light photocatalysis, Catal. Sci. Technol., vol. 9, 2019, pp.1357–1364, <https://doi.org/10.1039/C8CY02206B>
22. L.L. Jiao, P.C. Zhao, Z.Q. Liu, Q.S. Wu, D.Q. Yan, Y.L. Li, Y.N. Chen, J.S. Li, Preparation of Magnesium Hydroxide Flame Retardant from Hydromagnesite and Enhance the Flame Retardant Performance of EVA, Polymers, vol. 14, 2022, 1567, <https://doi.org/10.3390/polym14081567>
23. S. I. Polianciuc, A. E. Gurzău, B. Kiss, M. G. Ștefan, F. Loghin, Antibiotics in the environment: causes and consequences, Medicine and pharmacy reports, vol. 93, no.3, 2020, pp.231–240, <https://doi.org/10.15386/mpr-1742>
24. J. Chen, Y. Xiong, M. Duan, X. Li, J. Li, S. Fang, S. Qin, R. Zhang, Insight into th Synergistic Effect of Adsorption Photocatalysis for the Removal of Organic Dye Pollutants by Cr-Doped ZnO, Langmuir: ACS journal of surfaces and colloids, vol. 36, no. 2, 2019, 520–533. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b02879>
25. J. Fu, Y. Zhao, Q. Yao, O. Addo-Bankas, B. Ji, Y. Yuan, T. Wei, A. Esteve-Núñez, A review on antibiotics removal: Leveraging the combination of grey and green techniques, Science of The Total Environment, vol. 838, no. 3, 2022, 156427, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.156427>