

**UNIVERSITATEA TEHNICĂ
"GHEORGHE ASACHI" DIN IAȘI**

ȘCOALA DOCTORALĂ

**FACULTATEA DE INGINERIE CHIMICĂ
ȘI PROTECȚIA MEDIULUI
"Cristofor Simionescu"**



ELIMINAREA UNOR POLUANȚI ORGANICI EMERGENȚI DIN FLUXURI APOASE PRIN PROCESE AVANSATE

REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT

Conducător de doctorat:

Prof.univ.emerit dr.ing. MARIA GAVRILESCU

Doctorand:

Ing. MARIA PAIU

IAȘI 2026

ELIMINAREA UNOR POLUANȚI ORGANICI EMERGENȚI DIN FLUXURI APOASE PRIN PROCESE AVANSATE

Domeniul: INGINERIA MEDIULUI

Ing. MARIA PAIU

Comisia de doctorat:

Prof.univ.dr.habil.ing. **IRINA VOLF**

Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași

Președinte

Prof.univ.emerit dr.ing. **Maria GAVRILESCU**

Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași

Conducător de doctorat

Conf.univ.dr.ing. **Lidia-Gabriela FAVIER**

Univ Rennes, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes

Referent oficial

Conf.univ.dr.chim. **Doina LUTIC**

Universitatea "Alexandru Ioan Cuza", Iași

Referent oficial

Prof.univ.dr.habil.chim. **Laura BULGARIU**

Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași

Referent oficial

Comisia de îndrumare și integritate academică

Prof.univ.dr.ing. **Ioan MĂMĂLIGĂ,**

Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași

Șef lucrări dr.biol. **Camelia BEȚIANU,**

Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași

Șef lucrări dr.ing. **Adela-Marilena BUBURUZAN,**

Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași

Conf.univ.dr.ing. **Raluca-Maria HLIHOR,**

Universitatea pentru Științele Vieții "Ion Ionescu de la Brad", din Iași

Mulțumiri

Finalizarea acestei teze de doctorat reprezintă un moment important în viața mea personală și profesională, marcând un parcurs intens, plin de provocări, învățare și transformare. Această lucrare reflectă nu doar efortul academic, ci și o parte din sufletul meu, conturată prin pasiunea pentru protecția mediului și dorința sinceră de a contribui, chiar și modest, la înțelegerea și remedierea poluării mediului.

Îi sunt profund recunoscătoare doamnei Prof. univ. emerit dr. ing. Maria Gavrilescu, conducătorul meu de doctorat, pentru însoțirea acestui parcurs cu răbdare, exigență echilibrată și o susținere constantă, care au avut un rol esențial în formarea mea profesională și personală. Sub îndrumarea domniei sale, am avut șansa de a mă dezvolta într-un cadru științific riguros, dar totodată uman și deschis. Îi mulțumesc sincer pentru încrederea acordată, pentru claritatea orientărilor oferite și pentru exemplul profesional pe care l-a reprezentat de-a lungul tuturor acestor ani.

Adresez mulțumiri deosebite doamnei Conf. univ. dr. ing. Lidia Favier pentru deschiderea, încrederea și sprijinul constant oferite pe parcursul stagiilor de cercetare desfășurate la Institutul de Științe Chimice, École Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, Franța. Profesionalismul și implicarea sa au facilitat integrarea mea într-un mediu academic de excelență și au contribuit semnificativ la dezvoltarea mea științifică și profesională. Experiența internațională dobândită prin programul Erasmus+ a avut un impact definitoriu asupra maturizării abordării mele de cercetare.

În mod deosebit, mulțumesc doamnei Conf. univ. dr. chim. Doina Lutic pentru sprijinul acordat în cadrul colaborării experimentale, în special în etapa de sinteză a materialului catalitic. Implicarea sa și disponibilitatea de a împărtăși din propria expertiză au avut o contribuție semnificativă la dezvoltarea acestei lucrări.

Le sunt sincer recunoscătoare membrilor comisiei de îndrumare, Conf. univ. dr. Raluca-Maria Hlihor, Șef lucr. dr. biol. Camelia Smaranda, Șef lucr. dr. ing. Adela Buburuzan și Prof. univ. dr. ing. Ioan Mămăligă, pentru sprijinul oferit de-a lungul activității doctorale. Le mulțumesc pentru răbdarea, exigența constructivă și implicarea constantă în procesul de conturare a acestei lucrări. Recomandările, sugestiile și încurajările lor mi-au fost esențiale în definirea unei direcții științifice coerente și în menținerea unei viziuni clare asupra obiectivelor de cercetare.

Transmit aprecierea mea membrilor Comisiei de evaluare și susținere a tezei de doctorat pentru disponibilitatea de a analiza cu atenție această lucrare, precum și pentru rigoarea științifică și spiritul critic aplicat în evaluare. Mulțumesc doamnei Prof. univ. dr. habil. ing. Irina Volf, în calitate de președinte al comisiei, precum și distinșilor referenți oficiali, doamnei Conf. univ. dr. ing. Lidia Favier, doamnei Conf. univ. dr. chim. Doina Lutic și doamnei Prof. univ. dr. chim. Laura Bulgariu, pentru observațiile valoroase și contribuția adusă la consolidarea conținutului științific al tezei.

Mulțumesc doamnei Conf. univ. dr. biol. Mariana Diaconu pentru colaborarea fructuoasă, sprijinul acordat și implicarea în diverse etape ale activității experimentale, inclusiv în cele care nu s-au regăsit în conținutul final al lucrării.

Apreciez sprijinul întregului colectiv al grupului de cercetare Ingineria Proceselor Chimice și Biologice pentru atmosfera de lucru stimulativă și încurajarea constantă oferită de-a lungul acestor ani. În mod deosebit, doresc să adresez mulțumiri speciale colegelor mele din cadrul grupului, Șef lucr. dr. ing. Petronela Cozma, Dr. ing. Ionela Vasilachi-Mitoșeru, Dr. ing. Elena-Diana Ungureanu-Comăniță și Drd. ing. Raluca-Maria Țâbuleac. Dincolo de colaborarea profesională și de colegialitate, mi-au oferit prietenie, susținere sinceră și sprijin necondiționat.

Cele mai profunde mulțumiri le adresez familiei mele, pentru dragostea, sprijinul necondiționat și înțelegerea oferite de-a lungul acestui parcurs. Prezența voastră constantă, încurajările și sacrificiile făcute cu discreție au fost esențiale pentru ca eu să pot atinge această etapă importantă. Credința voastră în mine mi-a oferit motivația și echilibrul de care am avut nevoie pentru a merge mai departe și a rămâne fidelă idealurilor mele.

Mulțumesc din inimă prietenilor mei și tuturor celor care au crezut în mine, care mi-au fost sprijin moral și emoțional și care, astăzi, împărtășesc cu bucurie această reușită alături de mine.

Închei aceste rânduri cu un gând sincer de recunoștință Bunului Dumnezeu, care mi-a călăuzit pașii și mi-a oferit sănătate și putere pentru a duce la bun sfârșit această etapă importantă a vieții mele.

Dedic această teză de doctorat familiei mele și amintirii tatălui meu.

CUPRINS

INTRODUCERE.....	1
 CAPITOLUL 1.	
STADIUL CERCETĂRIILOR PRIVIND POLUANȚII ORGANICI EMERGENȚI ÎN MEDII APOASE ȘI METODELE DE ELIMINARE A ACESTORA.....	17
1.1. Contextul poluării apei.....	17
1.2. Poluarea fluxurilor apoase cu poluanți organici.....	19
1.2.1. Poluanții organici în medii acvatice: clasificare, surse și impact.....	19
1.2.2. Poluanții organici persistenți și poluanții organici emergenți: între poluare istorică și provocări actuale	20
<i>1.2.2.1. Poluanții organici persistenți (POP).....</i>	<i>21</i>
<i>1.2.2.2. Poluanții organici emergenți (EOC) Abordări biotehnologice pentru decontaminarea solului poluat cu metale grele.....</i>	<i>21</i>
<i>1.2.2.3. Implicații pentru cercetare și politici de mediu.....</i>	<i>22</i>
1.2.3. Poluarea fluxurilor apoase cu poluanți organici emergenți.....	23
1.2.3.1. <i>Principalele clase de poluanți emergenți și semnificația lor pentru mediu.....</i>	<i>24</i>
1.2.3.2. <i>Poluarea apei cu compuși farmaceutici.....</i>	<i>27</i>
1.2.3.3. <i>Pentoxifilina ca exemplu de compus farmaceutic emergent.....</i>	<i>29</i>
1.2.3.4. <i>Poluarea apei cu coloranți sintetici.....</i>	<i>31</i>
1.2.3.5. <i>Tartrazina – caracteristici de poluant emergent cu utilizare alimentară.....</i>	<i>33</i>
1.2.4. Contribuția stațiilor de epurare la poluarea apei cu poluanți emergenți....	34
1.3. Metode de tratare și epurare a fluxurilor apoase pentru eliminarea poluanților organici emergenți.....	36
1.3.1. Procese convenționale de tratare a apelor de suprafață și subterane.....	36
1.3.2. Procesele convenționale de epurare a apelor uzate.....	37
1.3.3.1. <i>Epurarea primară și secundară.....</i>	<i>37</i>
1.3.3.2. <i>Epurarea terțiară (avansată).....</i>	<i>39</i>
1.3.3. Strategii avansate pentru atenuarea efectelor poluanților emergenți.....	42
1.4. Procese de oxidare avansată (AOP).....	45
1.4.1. Fundamentele proceselor de oxidare avansată (AOP).....	45
1.4.2. Fotocataliza eterogenă.....	46
1.4.3. Mecanismul interacțiunii lumină-catalizator.....	48
1.4.4. Fotocataliza eterogenă solară.....	50
1.4.5. Factori care influențează eficiența fotocatalizei.....	52
1.4.6. Influența matricelor apoase asupra activității fotocatalitice.....	55

1.5. Fotocatalizatori pentru degradarea poluanților emergenți din fluxuri apoase.....	56
1.5.1. Semiconductori convenționali (sensibili la UV).....	56
1.5.2. Fotocatalizatori sensibili la lumina vizibilă: Compoziție și proprietăți...	57
1.5.3. Catalizatori modificați și dopați.....	59
1.5.4. Oxidul de zinc (ZnO).....	62
1.5.5.1. Proprietăți ale semiconductorului ZnO.....	63
1.5.5.2. Proprietăți structurale.....	63
1.5.5.3. Proprietăți optoelectrice.....	64
1.5.5.4. Proprietăți chimice și catalitice.....	65
1.5.5.5. Aplicații ale nanoparticulelor de ZnO.....	65
1.6. Metode de preparare a fotocatalizatorilor.....	68
1.6.1. Metode fizice.....	69
1.6.2. Metode chimice.....	69
1.6.3. Metoda precipitării.....	70
1.6.3.1. Principiul metodei.....	70
1.6.3.2. Mecanismul de reacție.....	70
1.7. Metode de caracterizare a fotocatalizatorilor.....	71
1.7.1. Evaluarea structurală prin difracția de raze X (DRX).....	71
1.7.2. Evaluarea morfologică prin microscopie electronică de scanare (SEM).....	72
1.7.3. Analiza texturală (BET).....	73
1.7.4. Analiza spectroscopică prin FTIR.....	73
1.7.5. Analiza benzii interzise (BG).....	74
1.7.6. Investigarea pH-ului punctului de încărcare zero (PZC)	74
1.8. Validarea ecologică a proceselor fotocatalitice prin evaluarea toxicității efluenților în urma degradării poluanților emergenți.....	75
1.8.1. Relevanța testelor de toxicitate în validarea tratamentelor fotocatalitice pentru poluanți emergenți.....	76
1.8.2. Rolul testelor de fitotoxicitate în validarea ecologică a tratamentelor fotocatalitice aplicate poluanților emergenți.....	79
1.8.3. Metodele utilizate în evaluarea fitotoxicității.....	81
1.8.4. Importanța monitorizării fitotoxicității în analiza proceselor de tratament.....	82
Concluzii.....	83
 CAPITOLUL 2.	
METODOLOGIA UTILIZATĂ ÎN STUDIILE EXPERIMENTALE.....	87
2.1. Scopul și importanța cercetării.....	87
2.2. Poluanți organici emergenți selectați pentru studiu.....	88
2.2.1. Pentoxifilina.....	88
2.2.2. Tartrazina	90
2.2.3. Acidul clofibric.....	91
2.3. Reactivi.....	92

2.4. Obținerea fotocatalizatorilor.....	93
2.4.1. Sinteza oxidului de zinc (ZnO).....	93
2.4.2. Sinteza materialelor fotocatalitice activate termic.....	95
2.5. Metode de caracterizare fizico-chimică a catalizatorului.....	95
2.6. Fotocataliza și reacția de oxidare la lumină vizibilă	97
2.6.1. Degradarea fotocatalitică a pentoxifilinei	97
2.6.1.1. <i>Determinarea concentrației poluanților farmaceutici prin cromatografie lichidă de înaltă performanță (HPLC).....</i>	<i>99</i>
2.6.2. Degradarea fotocatalitică a tartrazinei.....	101
2.6.2.1. <i>Analiza spectrofotometrică UV-Vis.....</i>	<i>101</i>
2.6.3. Determinarea pH-ului punctului de încărcare zero (pHpzc).....	102
2.7. Teste de fitotoxicitate.....	103
2.7.1. Specii de plante utilizate.....	103
2.7.2. Proceduri și condiții de testare.....	105
2.7.3. Indicatori utilizați pentru evaluarea fitotoxicității speciilor testate.....	106
Concluzii.....	108
 CAPITOLUL 3.	
CARACTERIZAREA FIZICO-CHIMICĂ A FOTOCATALIZATORILOR PE BAZĂ DE OXID DE ZINC	111
3.1. Scopul și importanța cercetării.....	111
3.2. Caracterizarea structurală a oxidului de zinc (ZnO) prin difracția de raze X (XRD).....	112
3.3. Evaluarea morfologică prin microscopie electronică de baleiaj (SEM).....	114
3.4. Analiza texturală (BET).....	116
3.5. Analiza spectroscopică a fotocatalizatorului ZnO prin FTIR.....	117
3.6. Analiza benzii interzise (BG).....	120
3.7. Determinarea pH-ului punctului de sarcină zero (PZC).....	121
Concluzii.....	122
 CAPITOLUL 4.	
STUDIUL DEGRADĂRII FOTOCATALITICE A PENTOXIFILINEI ÎN SISTEM MONOCOMPONENT.....	125
4.1. Scopul și importanța cercetării.....	125
4.2. Analiza influenței condițiilor experimentale asupra degradării fotocatalitice a pentoxifilinei.....	126
4.2.1. Influența temperaturii de calcinare a ZnO asupra eficienței degradării fotocatalitice a PTX.....	126
4.2.2. Rolul intensității adsorbției și a fotolizei directe asupra degradării PTX.....	127
4.2.3. Influența dozei de catalizator asupra eficienței degradării PTX.....	128
4.2.4. Influența concentrației inițiale de PTX asupra eficienței fotocatalizei....	131
4.2.5. Efectul pH-ului soluției asupra procesului fotocatalitic.....	134
4.2.6. Influența prezenței anionilor asupra eficienței degradării.....	138

4.2.7. Influența compoziției matricei apei asupra eficienței degradării fotocatalitice.....	141
4.2.8. Contribuția speciilor reactive în mecanismul degradării.....	146
4.3. Evaluarea stabilității și capacității de regenerare a catalizatorului.....	148
4.4. Analiza catalizatorului ZnO după tratamentul fotocatalitic.....	150
4.5. Efectul volumului de soluție asupra degradării fotocatalitice a pentoxifilinei....	152
Concluzii.....	154

CAPITOLUL 5.

STUDII PRIVIND DEGRADAREA FOTOCATALITICĂ A TARTRAZINEI ÎN SISTEM MONOCOMPONENT.....	157
5.1. Scopul și importanța cercetării.....	157
5.2. Analiza influenței condițiilor experimentale asupra degradării fotocatalitice a tartrazinei.....	158
5.2.1. Influența temperaturii de calcinare asupra eficienței degradării.....	158
5.2.2. Rolul intensității adsorbției și a fotolizei directe asupra degradării TZ.....	160
5.2.3. Rolul dozei de catalizator asupra eficienței degradării TZ.....	161
5.2.4. Influența concentrației inițiale de poluant asupra degradării.....	164
5.2.5. Efectul pH-ului soluției asupra procesului fotocatalitic.....	168
5.2.6. Influența anionilor asupra eficienței degradării.....	170
5.2.7. Influența compoziției matricei apoase asupra eficienței procesului de degradare fotocatalitică.....	173
5.2.8. Contribuția speciilor reactive în mecanismul degradării.....	176
5.3. Analiza stabilității operaționale și a capacității de regenerare a catalizatorului.....	179
5.4. Efectul volumului de soluție asupra degradării fotocatalitice a tartrazinei.....	180
Concluzii.....	182

CAPITOLUL 6.

ANALIZA COMPARATIVĂ A DEGRADĂRII FOTOCATALITICE A PENTOXIFILINEI ȘI TARTRAZINEI.....	185
6.1. Scopul și importanța cercetării.....	185
6.2. Compararea eficienței de degradare.....	186
6.2.1. Considerații preliminare privind adsorbția și fotoliza directă a PTX și TZ.....	186
6.2.2. Eficiența degradării în funcție de condițiile experimentale.....	187
6.2.3. Eficiența de degradare în funcție de mecanismul fotocatalitic.....	192
6.2.4. Stabilitatea și regenerarea ZnO.....	193
6.2.5. Analiza comparativă a cineticii reacției.....	194
Concluzii	198

CAPITOLUL 7.

DEGRADAREA FOTOCATALITICĂ A AMESTECURILOR DE POLUANȚI EMERGENȚI.....	201
---	------------

7.1. Scopul și importanța cercetării.....	201
7.2. Eficiența degradării fotocatalitice în sistem individual.....	202
7.3. Eficiența de degradare fotocatalitică în sistem binar.....	204
7.3.1. Fotodegradarea sistemului PTX + TZ.....	205
7.3.2. Sistemul PTX + ACL.....	208
7.3.3. Sistemul TZ+ ACL.....	210
7.4. Eficiența de degradare fotocatalitică în sistem ternar.....	213
7.4.1. Eficiența degradării în sistemul ternar.....	213
7.4.2. Analiza constantelor de viteză aparentă	215
Concluzii.....	217

CAPITOLUL 8.

EVALUAREA FITOTOTOXICITĂȚII SOLUȚIILOR DE PENTOXIFILINĂ ȘI TARTRAZINĂ NETRATATE ȘI TRATATE FOTOCATALITIC.....	219
8.1. Scopul și importanța cercetării.....	219
8.2. Evaluarea toxicității pentoxifilinei înainte și după aplicarea tratamentului fotocatalitic.....	220
8.2.1. Influența PTX asupra gradului de germinare al semințelor de <i>Lepidium sativum</i> L.....	220
8.2.2. Influența PTX asupra dezvoltării plantulelor de <i>Lepidium sativum</i> L.....	222
8.2.3. Indicele de inhibiție al componentelor plantulelor de <i>Lepidium sativum</i> L. expuse la soluțiile inițiale și tratate fotocatalitic cu pentoxifilină (PTX).....	225
8.2.4. Influența PTX asupra gradului de germinare al semințelor de <i>Sinapis alba</i>	227
8.2.5. Influența PTX asupra dezvoltării plantulelor de <i>Sinapis alba</i>	228
8.2.6. Indicele de inhibiție al componentelor plantulelor de <i>Sinapis alba</i> expuse la soluțiile inițiale și tratate fotocatalitic cu pentoxifilină (PTX).....	230
8.2.7. Compararea efectului pentoxifilinei asupra <i>Lepidium sativum</i> L. și <i>Sinapis alba</i>	233
8.3. Evaluarea toxicității tartrazinei înainte și după aplicarea tratamentului fotocatalitic.....	234
8.3.1. Influența TZ asupra gradului de germinare al semințelor de <i>Lepidium sativum</i> L.....	235
8.3.2. Influența TZ asupra dezvoltării plantulelor de <i>Lepidium sativum</i> L.....	236
8.3.3. Indicele de inhibiție al componentelor plantulelor de <i>Lepidium sativum</i> expuse la soluțiile inițiale și tratate fotocatalitic cu tartrazină (TZ).....	239
8.3.4. Influența TZ asupra gradului de germinare al semințelor de <i>Sinapis alba</i>	241
8.3.5. Influența TZ asupra dezvoltării plantulelor de <i>Sinapis alba</i>	242
8.3.6. Indicele de inhibiție al componentelor plantulelor de <i>Sinapis alba</i> expuse la soluțiile inițiale și tratate fotocatalitic cu tartrazină (TZ).....	244
8.3.7. Compararea efectului tartrazinei asupra <i>Lepidium sativum</i> și <i>Sinapis alba</i>	247
Concluzii.....	248

Rezumatul tezei de doctorat
ELIMINAREA UNOR POLUANȚI ORGANICI EMERGENȚI DIN FLUXURI APOASE
PRIN PROCESE AVANSATE

CONCLUZII GENERALE.....	249
BIBLIOGRAFIE.....	263
ANEXA 1. ACTIVITATEA ȘTIINȚIFICĂ.....	291

Notă: Rezumatul tezei de doctorat cuprinde, într-o formă sintetică, introducerea, materialele și metodele de cercetare, o selecție a rezultatelor experimentale obținute, concluziile generale, precum și o bibliografie selectivă. În redactarea rezumatului au fost respectate aceleași notații și aceeași numerotare a capitolelor, paragrafelor, figurilor, tabelelor și ecuațiilor utilizate în cadrul tezei de doctorat.

INTRODUCERE

Apa, element esențial pentru viață, este tot mai expusă unei game variate de poluanți, punând în pericol atât sănătatea umană, cât și echilibrul ecosistemelor. Creșterea accelerată a descărcărilor de efluenți industriali netratați în corpurile de apă agravează această problemă, necesitând dezvoltarea unor tehnologii inovatoare și sustenabile pentru tratarea apei (Ibhadon și Fitzpatrick, 2013).

Printre cei mai preocupați poluanți ai mediului acvatic se numără poluanții organici emergenți, o categorie ce include produse farmaceutice, coloranți, produse de îngrijire personală și diverse substanțe chimice industriale, care nu sunt eficient îndepărtate prin procesele convenționale de tratare a apei uzate. Aceste substanțe, prezente adesea în concentrații foarte mici, pot avea efecte toxice asupra organismelor acvatice și pot perturba sistemele endocrine umane, chiar și la niveluri reduse, generând riscuri pe termen lung care sunt încă în curs de investigare.

Literatura de specialitate privind utilizarea catalizatorului ZnO în procesele de fotodegradare a poluanților organici emergenți, cum ar fi pentoxifilina și tartrazina, este considerabilă, cu un număr tot mai mare de studii ce analizează eficiența acestui material în degradarea diferitelor tipuri de poluanți. Deși cercetările legate de mecanismele fotodegradării au fost foarte bine reprezentate și continuă să progreseze, studiile care abordează evaluarea fitotoxicității produselor de degradare sunt relativ limitate. Aceasta reprezintă o lacună importantă, având în vedere că evaluarea impactului ecologic al soluțiilor tratate este esențială pentru a asigura siguranța apei tratate și protecția ecosistemelor.

Figura 1(a) prezintă numărul de articole științifice publicate anual pe tema utilizării ZnO ca fotocatalizator activat sub lumina vizibilă, incluzând atât ZnO pur, cât și diferite forme dopate sau amestecuri utilizate în procesele fotocatalitice. Baza de date ScienceDirect® a fost aleasă pentru selectarea publicațiilor relevante, iar tendințele din perioada 2018-2024 sunt evidențiate în grafic. În această perioadă se observă o creștere constantă a numărului de articole, cu un salt semnificativ în perioada 2020-2024, reflectând un interes tot mai mare față de acest tip de fotocatalizator și aplicațiile sale, cum ar fi tratarea apei poluate și îmbunătățirea calității aerului. De exemplu, în 2024, numărul articolelor a ajuns la 3.501, aproape dublu față de 2018, ceea ce subliniază evoluția rapidă și aplicabilitatea extinsă a fotocatalizei cu ZnO.

În contrast, studiile care includ evaluarea fitotoxicității produselor de degradare rezultate din procesele fotocatalitice cu ZnO sunt mai puțin frecvente. Figura 1(b) arată numărul de articole ce includ evaluarea fitotoxicității produselor de degradare rezultate din procesele fotocatalitice utilizând ZnO activat sub lumina vizibilă. Deși numărul acestor articole a crescut constant între 2018 și 2024, cu o creștere semnificativă în ultimii ani, acesta rămâne considerabil mai mic decât numărul articolelor care abordează exclusiv fotocataliza. Aceasta sugerează că, deși există un interes crescut pentru fotocataliza cu ZnO, evaluările ecotoxice și studiile de fitotoxicitate sunt încă subreprezentate, subliniind necesitatea integrarea evaluărilor de siguranță ecologică în cercetările viitoare.

Rezumatul tezei de doctorat
ELIMINAREA UNOR POLUANȚI ORGANICI EMERGENȚI DIN FLUXURI APOASE
PRIN PROCESE AVANSATE

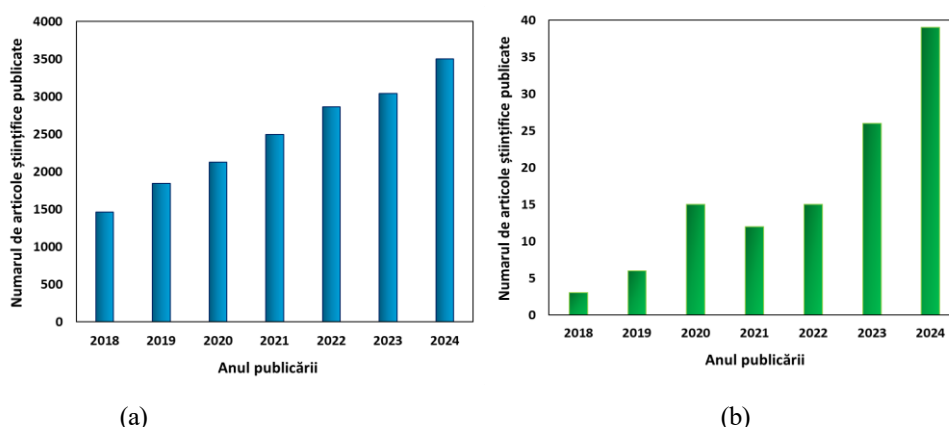


Fig. 1. Evoluția numărului de articole publicate în literatura de specialitate privind utilizarea ZnO ca fotocatalizator activat de lumină vizibilă (a) și evaluarea fitotoxicității produșilor de degradare (b).

Pe baza acestor considerente, a fost formulat obiectivul principal al prezentei teze de doctorat, alături de obiectivele specifice necesare pentru atingerea acestuia.

Obiectivul fundamental al tezei de doctorat intitulată „**ELIMINAREA UNOR POLUANȚI ORGANICI EMERGENȚI DIN FLUXURI APOASE PRIN PROCESE AVANSATE**” constă în **evidențierea potențialului ZnO sintetizat prin precipitare și activ sub lumină vizibilă, de a acționa ca fotocatalizator eficient în procesele de oxidare avansată aplicate pentru îndepărtarea poluanților organici emergenți, pentoxifilina (PTX) și tartrazina (TZ) din fluxuri apoase, precum și în evaluarea ecotoxicologică a soluțiilor tratate.**

Obiectivele specifice ale tezei de doctorat sunt structurate în conformitate cu direcțiile principale ale cercetării și se axează pe obținerea unor rezultate relevante pentru dezvoltarea și aplicarea tratamentului fotocatalitic în domeniul poluării cu compuși emergenți. Aceste obiective sunt:

- **analiza critică a stadiului cercetărilor** privind degradarea fotocatalitică a poluanților emergenți, în special PTX și TZ și identificarea lacunelor în cunoașterea actuală;
- **stabilirea metodologiilor și metodelor de investigare**, incluzând tehnicile experimentale, analizele fizico-chimice și statisticile utilizate pentru interpretarea și prelucrarea datelor obținute;
- **sinteza unui fotocatalizator ZnO activ sub lumină vizibilă** prin utilizarea tehnicilor de chimie umedă, urmată de caracterizarea sa fizico-chimică completă pentru a evidenția structura cristalină, morfologia, compoziția și proprietățile optice;
- **studiu parametric pentru identificarea condițiilor optime de fotodegradare**, incluzând analiza influenței temperaturii de calcinare, a adsorbției, a fotolizei directe, a dozajului catalizatorului, a concentrației inițiale de poluant, a pH-ului soluției, a prezenței anionilor și a compoziției matricei apei asupra eficienței degradării;
- **investigarea mecanismului de fotodegradare** prin identificarea speciilor reactive implicate în proces, evaluarea stabilității și regenerării catalizatorului și analiza modificărilor structurale ale ZnO după tratamentul fotocatalitic;

- **compararea eficienței degradării pentoxifilinei și tartrazinei** în sisteme monocomponente, incluzând analiza cineticii de degradare și a influenței factorilor experimentali asupra ratei de reacție;
- **evaluarea fotodegradării în sisteme complexe**, prin investigarea eficienței procesului în amestecuri binare și ternare de poluanți pentru a determina posibile interacțiuni între compuși și impactul acestora asupra procesului fotocatalitic;
- **determinarea toxicității soluțiilor înainte și după tratamentul fotocatalitic**, prin efectuarea unor teste de fitotoxicitate utilizând specii vegetale (*Lepidium sativum* și *Sinapis alba*) pentru a analiza efectele asupra germinației, dezvoltării plantulelor și indicelui de inhibiție;
- **formularea de concluzii relevante și recomandări** pentru aplicarea procesului de fotocataliză în eliminarea poluanților organici persistenti, utilizând oxidul de zinc activat cu lumină vizibilă, investigarea soluțiilor rezultate în urma tratamentului, cu scopul evaluării posibilității de aplicare la scară reală.

Pentru atingerea obiectivelor propuse, teza de doctorat este organizată în două părți principale, cuprinzând un total de opt capitole, urmate de concluziile generale. Prima parte include o analiză detaliată a literaturii de specialitate, evidențiind stadiul cunoașterii în domeniul abordat, iar a doua parte prezintă contribuțiile originale ale cercetării desfășurate.

Rezultatele obținute în prezenta teză de doctorat contribuie semnificativ la extinderea și aprofundarea cunoștințelor privind aplicarea proceselor de fotocataliză în eliminarea poluanților organici emergenți din medii apoase, cu un accent deosebit pe utilizarea ZnO activat în lumină vizibilă. În mod remarcabil, cercetările derulate în cadrul acestei teze reprezintă primul studiu cunoscut în literatura de specialitate care examinează degradarea fotocatalitică, separat și simultan, a pentoxifilinei, un compus farmaceutic persistent și, respectiv a tartrazinei, un colorant azoic de larg consum, în prezența unui catalizator pe bază de ZnO sub radiație solară simulată (lumină vizibilă).

Activitatea de cercetare pentru elaborarea tezei de doctorat a început la data de 1 octombrie 2021 în cadrul Universității Tehnice "Gheorghe Asachi" din Iași, Facultatea de Inginerie Chimică și Protecția Mediului „Cristofor Simionescu”, Departamentul Ingineria și Managementul Mediului. Cercetările prevăzute în cadrul programului experimental s-au realizat în cadrul Laboratorului Ingineria Proceselor Chimice și Biologice din Departamentul Ingineria și Managementul Mediului - Facultatea de Inginerie Chimică și Protecția Mediului „Cristofor Simionescu” și, de asemenea în cadrul Facultății de Chimie, Departamentul de Chimie, Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” din Iași precum și în cadrul Institutului de Științe Chimice, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, CNRS, ISCR – UMR6226, Franța, pe parcursul a două stagii de plasament susținute de Programul ERASMUS+.

Teza aduce o contribuție originală, solid fundamentată științific, la domeniul tratării/epurării avansate a apelor, prin dezvoltarea unui proces inovator, sustenabil și validat atât chimic, cât și biologic. Prin caracterul său interdisciplinar și aplicabilitatea directă, lucrarea deschide noi perspective pentru cercetările viitoare și susține integrarea tehnologiilor ecologice în sistemele de tratare a apelor afectate de micropoluanti organici.

CAPITOLUL 1.

STADIUL CERCETĂRIILOR PRIVIND POLUANȚII ORGANICI EMERGENȚI ÎN MEDII APOASE ȘI METODELE DE ELIMINARE A ACESTORA

1.1. Contextul poluării apei

Poluarea apei reprezintă o provocare majoră pentru mediu, cu implicații directe și indirecte asupra sănătății umane, siguranței alimentare, biodiversității și dezvoltării economice durabile. În ultimele decenii, presiunea exercitată asupra resurselor de apă dulce a crescut considerabil ca urmare a intensificării activităților antropice, extinderii zonelor urbane, industrializării accelerate și utilizării excesive a substanțelor chimice în agricultură. Această presiune a condus la alterarea calității apelor de suprafață și subterane, afectând echilibrul natural al ecosistemelor acvatice și funcțiile esențiale ale apei în mediul înconjurător.

1.2. Poluarea fluxurilor apoase cu poluanți organici

1.2.3. Poluarea fluxurilor apoase cu poluanți organici emergenți

Accesul la apă potabilă și curată este din ce în ce mai mult amenințat de diverse presiuni asupra mediului și de activitatea umană intensă. Deversările industriale, scurgerile agricole și cantitățile în continuă creștere de ape uzate municipale introduc un spectru larg de poluanți chimici în apele naturale, mulți dintre aceștia fiind rezistenți la degradare și neeliminați eficient de sistemele convenționale de tratare (Almeida-Naranjo și colab., 2023; Gavrilescu și colab., 2015). Printre aceștia, poluanții emergenți (EOCs) reprezintă o categorie tot mai mare care generează îngrijorare din cauza persistenței, bioactivității și potențialului lor de a provoca efecte ecologice și asupra sănătății umane pe termen lung (Das și colab., 2024; Vasilachi și colab., 2021).

Detectate în concentrații cuprinse între nanograme și micrograme pe litru, aceste substanțe scapă adesea cadrelor de monitorizare de reglementare și sunt introduse continuu în mediile acvatice. Rezistența lor la tratamentele biologice și fizico-chimice convenționale a fost documentată pe scară largă, împreună cu riscul de a genera produse secundare de transformare care pot fi la fel de toxice sau mai toxice decât compușii inițiali (Enault și colab., 2023; Wołowicz și colab., 2025). Studiile au confirmat prezența lor în apele de suprafață, apele subterane și chiar în aprovizionarea cu apă potabilă, ridicând îngrijorări cu privire la expunerea cronică, perturbarea endocrină și propagarea rezistenței antimicrobiene (Kumar și colab., 2022; Li și colab., 2024).

1.2.3.3. Pentoxifilina - exemplu de compus farmaceutic emergent

Pentoxifilina (PTX) este un compus farmaceutic de sinteză, derivat din familia

metilxantinelor, utilizat în practica medicală datorită proprietăților sale hemorheologice, antiinflamatoare și imunomodulatoare. Eficiența sa terapeutică se bazează pe capacitatea de a reduce vâscozitatea sângelui, de a îmbunătăți fluxul sanguin periferic și de a inhiba producția de citokine proinflamatorii. PTX este prescris în principal pentru tratamentul **afecțiunilor vasculare periferice**, precum claudicația intermitentă, boala arterială periferică sau boala Buerger (Lai și colab., 2017; Nisi și colab., 2013). În plus, a demonstrat beneficii și în **afecțiuni cronice inflamatorii și insuficiență hepatică**, fiind propus ca adjuvant și în **tratamentul fazei inflamatorii a COVID-19** (Hendry și colab., 2020). Această gamă largă de aplicații clinice a condus la o **utilizare constantă și extinsă** a pentoxifilinei, care, ca urmare a metabolismului incomplet și a excreției urinare, ajunge în cantități semnificative în rețelele de canalizare. Studiile arată că PTX este **frecvent detectată în efluenții proveniți din spitale și unități de producție farmaceutică**, în concentrații ce variază de la nanograme la miligrame pe litru (Dianey și colab., 2021).

1.2.3.5. Tartrazina – caracteristici de poluant emergent cu utilizare alimentară

Tartrazina (E102) este un colorant sintetic anionic, solubil în apă, utilizat pe scară largă în industria alimentară, farmaceutică și cosmetică, datorită eficienței sale ca agent de colorare (Khayyat și colab., 2017). Din punct de vedere chimic, tartrazina este trisodiu-5-hidroxi-1-(4-sulfonatofenil)-4-(4-sulfonatofenilazo)-H-pirazol-3-carboxilat, aparținând clasei coloranților azoici, caracterizată prin prezența grupării azo ($-N=N-$) (Leulescu și colab., 2018; Rehman și colab., 2019). Este frecvent regăsită în alimente procesate (precum produse lactate, conserve de fructe și legume, produse din pește și băuturi alcoolice), dar și în produse de igienă personală și în formulări medicamentoase, reflectând gradul său ridicat de utilizare și, implicit, riscul său ecologic (Akbarzadeh și colab., 2022; Food and Feed Information Portal Database, n.d.).

1.3. Metode de tratare și epurare a fluxurilor apoase pentru eliminarea poluanților organici emergenți

1.3.3. Procese convenționale de tratare a apelor de suprafață și subterane

Procesele convenționale de tratare a apelor de suprafață poluate sunt proiectate pentru a reduce concentrațiile de poluanți tradiționali, cum ar fi materia organică biodegradabilă, particulele în suspensie, nutrienții (azot și fosfor), microorganismele patogene și unele metale grele. Acestea includ etape secvențiale bine stabilite precum coagularea-flocularea, sedimentarea gravitațională, filtrarea și dezinfecția (fig. 1.3) (Osman, 2014). Deși aceste metode s-au dovedit eficiente în controlul poluanților clasici, ele sunt în mod evident inadecvate pentru eliminarea completă a poluanților organici emergenți (EOPs), datorită caracterului lor persistent, bioactiv și adesea recalcitrant din punct de vedere chimic și biologic.

1.3.3. Strategii avansate pentru atenuarea efectelor poluanților emergenți

Eliminarea poluanților emergenți prezintă provocări semnificative, necesitând metode avansate de tratare, dincolo de abordările convenționale. Cele mai importante tehnologii sunt prezentate în fig. 1.5.

1.4. Procese de oxidare avansată (AOP)

1.4.2. Fotocataliza eterogenă

Fotocataliza eterogenă reprezintă un proces avansat de oxidare utilizat pe scară largă în epurarea apelor poluate cu compuși organici emergenți, care implică utilizarea unui material semiconductor solid (fotocatalizator) capabil să absoarbă energia luminoasă pentru a iniția reacții fotochimice la suprafața sa (Skinner și colab., 2020). Spre deosebire de procesele omogene, fotocataliza eterogenă presupune separarea fazei catalitice (solid) de faza reacțională (lichid/gaz), facilitând recuperarea catalizatorului după reacție și promovând un proces mai sustenabil.

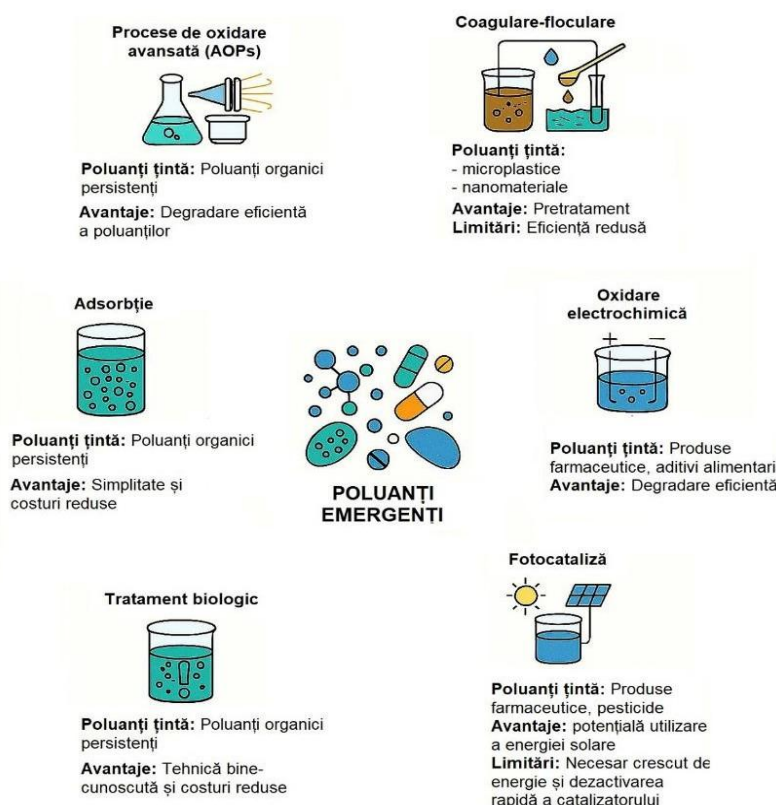


Fig. 1.5. Prezentare generală a tehnologiilor utilizate pentru eliminarea poluanților emergenți, inclusiv clasele de poluanți vizați, metodele specifice de tratare (de exemplu, adsorbție, procese avansate de oxidare, filtrare cu membrană) și un rezumat al avantajelor și limitărilor acestora. Figura evidențiază necesitatea unor abordări integrate pentru a aborda complexitatea electrocutanților electrici (EC) în sistemele de tratare a apei (Paiu și colab., 2025)

Fotocataliza eterogenă s-a dovedit eficientă în eliminarea unui spectru larg de poluanți, incluzând pesticide, coloranți sintetici, produse farmaceutice, materiale plastice sau alți compuși periculoși (Regulska și colab., 2020). Integrarea semiconductorilor cu surse de lumină UV sau vizibilă contribuie la valorificarea eficientă a procesului fotocatalitic în aplicații de remediere a mediului (Ahmed și Haider, 2018; De Melo Santos Moura și colab., 2021). Un factor esențial în fotocataliză îl reprezintă **tipul de sursă de lumină**, în funcție de care fotocatalizatorul poate fi activat mai eficient.

1.4.3. Mecanismul interacțiunii lumină-catalizator

Procesele fotocatalitice au atras o atenție tot mai mare datorită capacității lor de a degrada o gamă largă de poluanți emergenți persistenți prin reacții oxidative induse de lumină. Aceste metode implică de obicei semiconductori precum TiO_2 sau ZnO , care, prin iradiere cu lumină, generează specii reactive de oxigen (ROS) capabile să descompună poluanții complecși în substanțe mai puțin nocive (Puri și Gupta, 2025; Sobana și colab., 2008). Mecanismul fundamental care stă la baza acestui proces este ilustrat în fig. 1.6, unde se prezintă dinamica purtătorilor de sarcină și interacțiunile poluanților (Chakravorty și Roy, 2024; Greco și colab., 2025).

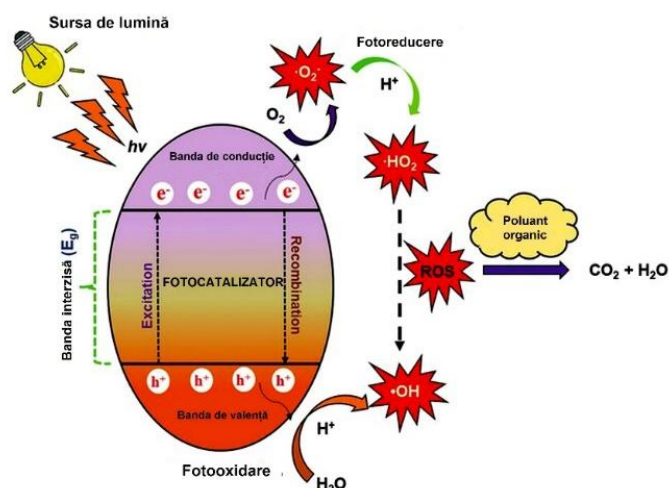


Fig. 1.6. Mecanismul fundamental al degradării fotocatalitice a poluanților din apă sub iradiere cu lumină în spectrul vizibil (adaptat după Parida și colab., 2023).

CAPITOLUL 2. METODOLOGIA UTILIZATĂ ÎN STUDIILE EXPERIMENTALE

2.1. Scopul și importanța cercetării

În contextul creșterii preocupărilor legate de poluarea apei cu substanțe organice persistente, cum ar fi coloranții industriali și compușii farmaceutici, această cercetare abordează o metodă sustenabilă pentru degradarea acestor contaminanți prin fotocataliză heterogenă. Impactul negativ al acestor poluanți asupra ecosistemelor acvatice și sănătății umane impune dezvoltarea unor tehnologii eficiente și ecologice de remediere.

Acest capitol descrie materialele și metodele utilizate în investigarea eficienței fotocatalitice a ZnO pentru degradarea tartrazinei și pentoxifilinei în soluții apoase. Sunt detaliate etapele de sinteză și caracterizare a ZnO , precum și tehnicile analitice utilizate pentru monitorizarea procesului de degradare chimică. În plus, sunt prezentate testele ecotoxice realizate pe plante model (*Lepidium sativum* și *Sinapis alba*), care evaluează impactul soluțiilor netratate și tratate asupra mediului.

2.2. Poluanți organici emergenți selectați pentru studiu

În această lucrare, au fost selectați doi poluanți organici emergenți reprezentativi – pentoxifilina și tartrazina, datorită frecvenței raportate în diverse fluxuri apoase și a impactului lor ecotoxicologic potențial. Alegerea acestor compuși s-a bazat pe factori precum stabilitatea chimică, dificultatea degradării prin metode convenționale și capacitatea de a influența negativ echilibrul ecosistemelor acvatice.

Deși nu sunt incluși în mod curent în reglementările de monitorizare standardizată, acești poluanți sunt relevanți pentru evaluarea eficienței proceselor avansate de tratare, fiind adesea considerați modele utile în testarea capacității de eliminare a compușilor organici emergenți.

2.4. Obținerea fotocatalizatorilor

2.4.1. Sinteza oxidului de zinc (ZnO)

Pentru obținerea catalizatorului oxid de zinc (ZnO) s-a folosit metoda coprecipitării la suprasaturație joasă, utilizând $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99,00%) și NaOH ca agent de precipitare, urmat de tratament hidrotermic. Etapele procesului de obținere a catalizatorului ZnO, utilizat pentru realizarea proceselor de fotocataliză, sunt prezentate schematic în fig. 2.1.

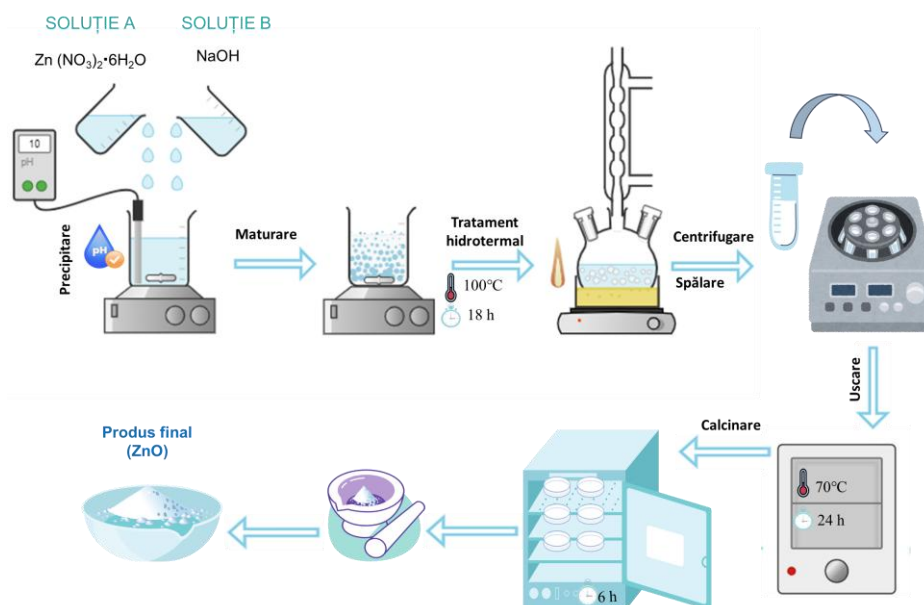


Fig. 2.1. Reprezentare schematică a procesului de obținere a oxidului de zinc (ZnO) prin metoda coprecipitării

2.4.2. Sinteza materialelor fotocatalitice activate termic

Obținerea solidelor cu potențial fotocatalitic s-a realizat prin compararea activității probelor în formă uscată cu cea a versiunilor supuse activării termice. Materialul fotocatalitic investigat în acest studiu este ZnO, obținut atât în formă uscată, cât și printr-un proces de tratament termic. Acest tratament a fost aplicat cu scopul de a îmbunătăți proprietățile structurale și fotocatalitice ale

materialului, prin influențarea gradului de cristalinitate, a dimensiunii particulelor și a morfologiei. Prepararea probelor activate termic a fost realizată prin calcinarea oxidului de zinc (ZnO) într-un cuptor tip muflă Naberthem, la temperaturi de 350 °C, 450 °C și 550 °C. Încălzirea s-a efectuat cu o rampă de temperatură de 1 °C/min, temperatura finală fiind menținută timp de 6 ore pentru a permite transformările structurale dorite. În acest proces s-au utilizat creuzete ceramice, rezistente la temperaturi înalte, care au asigurat o distribuție uniformă a căldurii asupra materialului.

2.5. Metode de caracterizare fizico-chimică a catalizatorului

După sintetizarea catalizatorului ZnO și a variantelor sale activate termic prin calcinare la temperaturi de 350°C, 450°C și 550°C, a fost efectuată o caracterizare detaliată a materialului, cu scopul de a evalua influența tratamentului termic asupra proprietăților sale fizico-chimice și, implicit, asupra eficienței și potențialului său catalitic.

Pentru această analiză, s-a recurs la o serie de tehnici instrumentale avansate, fiecare furnizând informații esențiale cu privire la structura cristalină, compoziția chimică, morfologia, porozitatea și stabilitatea termică a materialului. Difrakția de raze X (XRD) a fost utilizată pentru a identifica fazele cristaline și gradul de cristalinitate, în timp ce spectroscopia UV- Vis cu reflectanță difuză (UV-Vis DRS) a permis determinarea caracteristicilor optoelectronice și a energiei de bandă interzisă. Spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier (FT-IR) a oferit detalii despre grupările funcționale prezente la suprafață, iar analiza BET a permis determinarea suprafeței specifice și a distribuției porilor. De asemenea, microscopul electronic de baleiaj (SEM) a fost utilizat pentru investigarea morfologiei și dimensiunii particulelor, aspecte esențiale pentru activitatea fotocatalitică a ZnO.

2.6. Fotocataliza și reacția de oxidare la lumină vizibilă

2.6.1. Degradarea fotocatalitică a pentroxifilinei

Experimentele au fost realizate într-un reactor de cuarț cu o capacitate totală de 500 mL, echipat cu o sursă de lumină vizibilă (lampă fluorescentă Philips, 24 W, Polonia), amplasată într-un tub de cuarț introdus în interiorul reactorului pentru a iradia uniform suspensia. Vasul a fost umplut cu 300 mL de soluție de lucru conținând PTX, iar fotocatalizatorul (ZnO) a fost adăugat pentru a obține concentrația dorită. Înainte de fiecare experiment, suspensia a fost agitată intens (450 rpm) cu un agitator magnetic (IKA 5000, Germania) timp de o oră în întuneric, pentru a permite atingerea echilibrului de adsorbție/desorbție între molecula țintă și suprafața catalizatorului. Experimentele au fost efectuate la pH-ul natural al soluției (7,3). Pentru asigurarea unei intensități luminoase stabile, lampa a fost preîncălzită timp de 30 de minute înaintea iradierii efective.

Eficiența procesului de degradare a PTX a fost calculată utilizând ecuația 2.1, pe baza concentrației sale la timpul zero (C_0) și la timpul t (C_t).

$$\text{Eficiența de degradare(\%)} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (2.1)$$

Pentru analiza cineticii procesului de fotocataliză, s-a aplicat modelul Langmuir-Hinshelwood, care corelează concentrația poluantului cu timpul de iradiere în lumină vizibilă, conform ecuației 2.2.

$$r = \frac{dC}{dt} = k \cdot \left(\frac{KC}{1+KC} \right) \quad (2.2)$$

Presupunând că degradarea fotocatalitică a moleculei țintă devine o reacție de ordin pseudo-întâi, constanta vitezei reacției poate fi determinată din panta folosind un model de regresie liniară (ecuația 2.3):

$$-\ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right) = k_{app} \cdot t \quad (2.3)$$

unde: k_{app} este constanta ratei de ordin pseudo-întâi al degradării poluantului (min^{-1}), C_0 este concentrația poluantului în soluția apoasă înainte de începerea procesului de iradiere ($t = 0$), C_t este concentrația poluantului după timpul de iradiere t (min), iar k este constanta de echilibru a adsorbției PTX pe suprafața fotocatalizatorului.

2.6.2. Degradarea fotocatalitică a tartrazinei

Pentru realizarea experimentelor fotocatalitice pentru degradarea tartrazinei (TZ), procedura experimentală a fost identică celei descrise în Secțiunea 2.6.1. Diferența constă în metoda de monitorizare a procesului, cinetica reacției fiind urmărită prin spectrofotometrie de absorbție. Pentru a asigura acuratețea și reproductibilitatea măsurătorilor, fiecare probă destinată analizei spectrofotometrice a fost pregătită în mod uniform.

2.7. Metode de analiză

2.7.1. Cromatografia lichidă de înaltă performanță (HPLC)

Produșii de reacție au fost monitorizați utilizând cromatografie lichidă de înaltă performanță (HPLC), sistem WATERS®, echipat cu o coloană BEH C18 (250 mm × 4,6 mm, 5 μm) și cuplată la un detector cu diode fotoelectrice (PDA; Waters™ 996). Faza mobilă a fost constituită dintr-un amestec de 70% apă ultra-pură conținând 0,1% acid formic (v/v) și 30% acetonitril (grad HPLC). Separarea analitului a fost realizată în mod izocratic, la un debit de 1 mL/min, cu un volum de injecție de 50 μL și o temperatură a coloanei menținută la 24 °C. Detecția a fost efectuată prin spectroscopie UV la 227 nm, corespunzătoare absorbției maxime a pentoxifilinei în condițiile experimentale.

2.7.2. Analiza spectrofotometrică

Cinetica proceselor fotocatalitice asociate degradării tartrazinei a fost monitorizată prin spectrofotometrie de absorbție UV-Vis, utilizând un spectrofotometru Shimadzu UV-1280. Analizele spectrofotometrice au fost realizate în celule de cuarț cu dimensiunile de 12,5 × 12,5 × 45 mm, asigurând acuratețea măsurătorilor. Determinarea lungimii de undă la care tartrazina

prezintă absorbția maximă a fost realizată prin scanarea spectrului UV-Vis al unei soluții standard, stabilindu-se o valoare de 440,5 nm. Această lungime de undă a fost utilizată ca referință pentru monitorizarea variației concentrației tartrazinei în timpul experimentelor fotocatalitice, oferind astfel date esențiale privind eficiența procesului de degradare.

2.8. Teste de fitotoxicitate

Degradarea fotocatalitică, prin generarea speciilor reactive de oxigen (ROS), precum radicalii hidroxil ($\bullet\text{OH}$) și superoxid ($\text{O}_2^{\bullet-}$), poate contribui la descompunerea poluanților organici în compuși mai simpli. Totuși, produșii intermediari și finali ai reacțiilor de degradare pot păstra un grad de toxicitate reziduală, ceea ce impune necesitatea evaluării efectelor acestora asupra mediului. Testele de fitotoxicitate permit, astfel, nu doar analiza eficienței procesului de degradare, dar și identificarea eventualelor riscuri ecologice asociate cu compușii reziduali.

2.8.1. Specii de plante utilizate

Pentru a evalua potențialul fitotoxic al soluțiilor analizate, atât înainte, cât și după tratamentul fotocatalitic, au fost selectate două specii standard de plante: cressonul (*Lepidium sativum* L.) și muștarul alb (*Sinapis alba*). Aceste specii au fost alese datorită sensibilității lor ridicate la contaminanți, ratei rapide de germinare și utilizării pe scară largă în evaluările ecotoxicologice standardizate. Aceste atribute permit o evaluare fiabilă și reproductibilă a efectelor substanțelor potențial toxice asupra proceselor fiziologice esențiale ale plantelor, cum ar fi germinarea semințelor și dezvoltarea rădăcinilor.

2.8.2. Proceduri și condiții de testare

Experimentele au fost realizate în plăci Petri sterile (Duran, diametru 90 mm), fiecare conținând un strat de hârtie de filtru Whatman, pregătită pentru a asigura condiții optime de absorbție a soluțiilor testate. Înainte de utilizare, plăcile Petri au fost supuse unui proces de sterilizare în autoclavă la 121°C, timp de 20 de minute, pentru a preveni contaminările exogene. Pe fiecare filtru au fost plasate zece semințe, iar apoi s-au adăugat 3 mL din soluțiile de pentoxifilină (PTX) sau tartrazină (TZ), alături de soluțiile rezultate în urma tratamentului fotocatalitic cu sistemul ZnO/lumină vizibilă.

Toate etapele experimentale au fost desfășurate în condiții sterile, utilizând o nișă Biobase Fume Hood (Model: FH1000(A)), care a fost decontaminată cu radiații UV înainte de fiecare utilizare. După pregătirea probelor, plăcile Petri au fost incubate într-o cameră climatică Biobase (Model: BJPX-A350II), menținându-se condiții controlate de temperatură ($24 \pm 2^\circ\text{C}$), fotoperioadă (16 ore lumină/8 ore întuneric), umiditate relativă de 80% și intensitate luminoasă de 40% (fig. 2.4).

2.8.3. Indicatori utilizați pentru evaluarea fitotoxicității speciilor testate

a) Gradul de germinare

Pentru a putea calcula gradul de germinare al semințelor de cresson datorat influenței soluțiilor inițiale de poluant (timpul 0) și a soluțiilor tratate fotocatalitic (timpul 330 min) de diferite

concentrații s-a utilizat ecuația 2.5:

$$G (\%) = \frac{S_{germ}}{M_{germ}} \times 100 \quad (2.4)$$

unde: G este gradul de germinare (%);

S_{germ} este numărul de semințe germinate în proba de analizat;

M_{germ} este numărul de semințe germinate în proba martor.

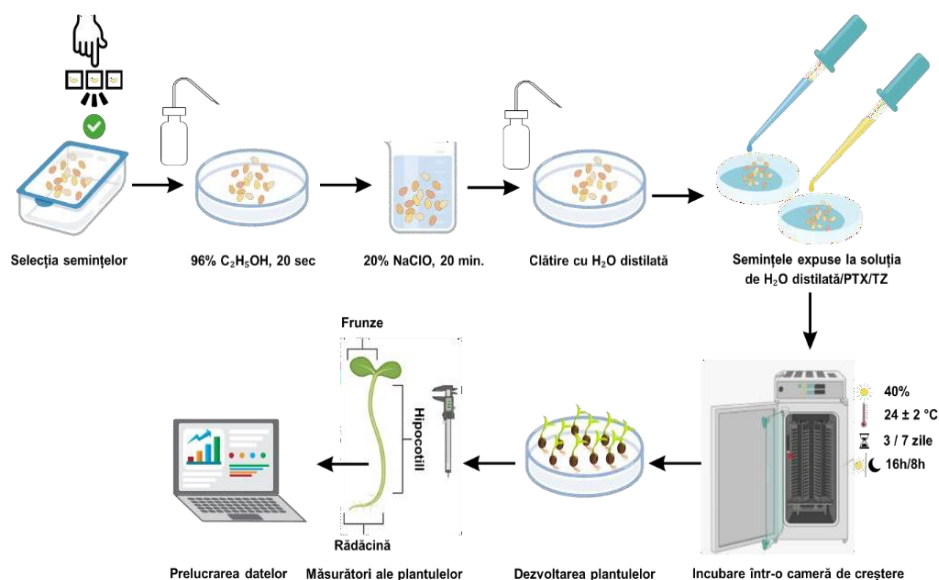


Fig. 2.5. Procedura experimentală pentru efectuarea testelor de fitotoxicitate

b) Creșterea relativă în lungime

Se măsoară lungimea rădăcinilor, a tulpinilor și a frunzelor și se calculează media lungimii pentru fiecare componentă a plantei în parte.

Apoi se calculează creșterea relativă în lungime (notată E_r) a componentelor plantei (rădăcină, hipocotil, frunză), prin comparație cu proba martor, utilizând următoarea relație (ecuația 2.5):

$$E_r = \frac{L_{medie}}{L_{martor}} \times 100 \quad (2.6)$$

CAPITOLUL 3.

CARACTERIZAREA FIZICO-CHIMICĂ

A FOTOCATALIZATORILOR PE BAZĂ DE OXID DE ZINC

3.1. Scopul și importanța cercetării

Scopul principal al cercetărilor descrise în acest capitol constă în elaborarea, caracterizarea și evaluarea performanței fotocatalitice a nanoparticulelor de ZnO obținute prin metoda coprecipitării, urmată de activare termică la temperaturi diferite. Prin corelarea proprietăților fizico-

chimice ale materialului cu eficiența sa în degradarea poluanților organici emergenți (precum pentoxifilina și tartrazina), se urmărește optimizarea condițiilor de preparare pentru obținerea unui fotocatalizator cu eficiență ridicată și stabilitate bună.

Pentru o evaluare completă a proprietăților fizico-chimice ale catalizatorului, s-a recurs la o serie de tehnici complementare de caracterizare, descris în capitolul 2, printre care:

- **difracția de raze X (XRD)**, utilizată pentru identificarea fazelor cristaline și determinarea gradului de cristalinitate;
- **microscopia electronică de baleiaj (SEM)**, care a furnizat informații privind morfologia și dimensiunile particulelor;
- **analiza texturală prin adsorbția fizică a azotului (metoda BET)**, pentru determinarea suprafeței specifice și a distribuției porilor;
- **spectroscopia în infraroșu cu transformare Fourier (FTIR)**, pentru identificarea grupărilor funcționale de pe suprafața materialului;
- **spectroscopia UV-Vis în reflectanță difuză (DRS)**, care a permis evaluarea proprietăților optice și determinarea energiei benzii interzise (band gap) prin metoda Tauc.

3.2. Caracterizarea structurală a oxidului de zinc (ZnO) prin difracția de raze X (XRD)

Difracția de raze X (XRD) reprezintă o tehnică esențială în caracterizarea materialelor cristaline, oferind informații relevante despre structura internă a acestora. În cazul oxidului de zinc (ZnO), această analiză permite identificarea fazelor cristaline prezente, determinarea gradului de cristalinitate, a dimensiunii cristalitelor și a posibilelor deformări structurale.

Analiza prin difracție de raze X (XRD) a fost realizată pentru a evalua gradul de cristalinitate și puritatea fazelor probelor de ZnO. Așa cum este prezentat în fig. 3.1, difractogramele obținute evidențiază prezența vârfurilor caracteristice fazei cristaline hexagonale de tip wurtzite a ZnO (parametri rețea: $a = 3,25 \text{ Å}$, $c = 5,20 \text{ Å}$).

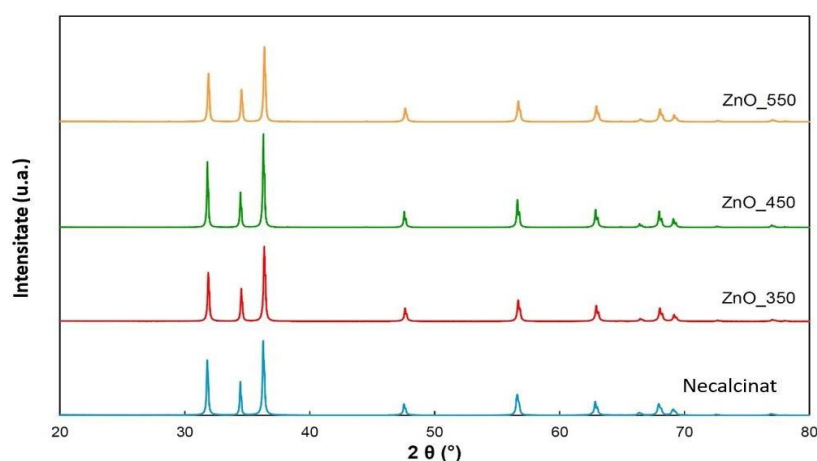


Fig. 3.1. Modelele XRD pentru probele de ZnO sintetizate prin co-precipitare: necalcinate și calcinate la 350°C, 450°C și 550°C

Reflexiile semnificative apar la unghiurile 2θ de **31,8°, 34,4°, 36,3°, 47,5°, 56,6°, 62,9°, 66,4°, 67,9° și 69,1°**, corespunzătoare planurilor cristaline (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112) și (201), respectiv. Absența altor vârfuri suplimentare în difractograme indică o puritate ridicată a fazei sintetizate, fără contaminanți cristalini detectabili, confirmând astfel eficiența metodei de sinteză aplicate și stabilitatea structurală a materialelor obținute.

3.3. Evaluarea morfologică prin microscopie electronică de baleiaj (SEM)

Analiza prin microscopie electronică de baleiaj (SEM) a fost utilizată pentru a examina morfologia și dimensiunea particulelor de ZnO, parametri esențiali în evaluarea performanței fotocatalitice. Imaginile SEM (fig. 3.3) arată că proba inițială este constituită predominant din particule sub formă de bare netede, cu secțiuni transversale hexagonale, având lungimi cuprinse între 1 și 4 μm și un diametru de aproximativ 0,2 μm . Aceste structuri coexistă cu particule poliedrice de dimensiuni mai mici, care sugerează de asemenea o structură hexagonală, în concordanță cu datele XRD. Prezența barelor alungite confirmă anisotropia cristalitelor și direcția preferențială de creștere de-a lungul axei c.

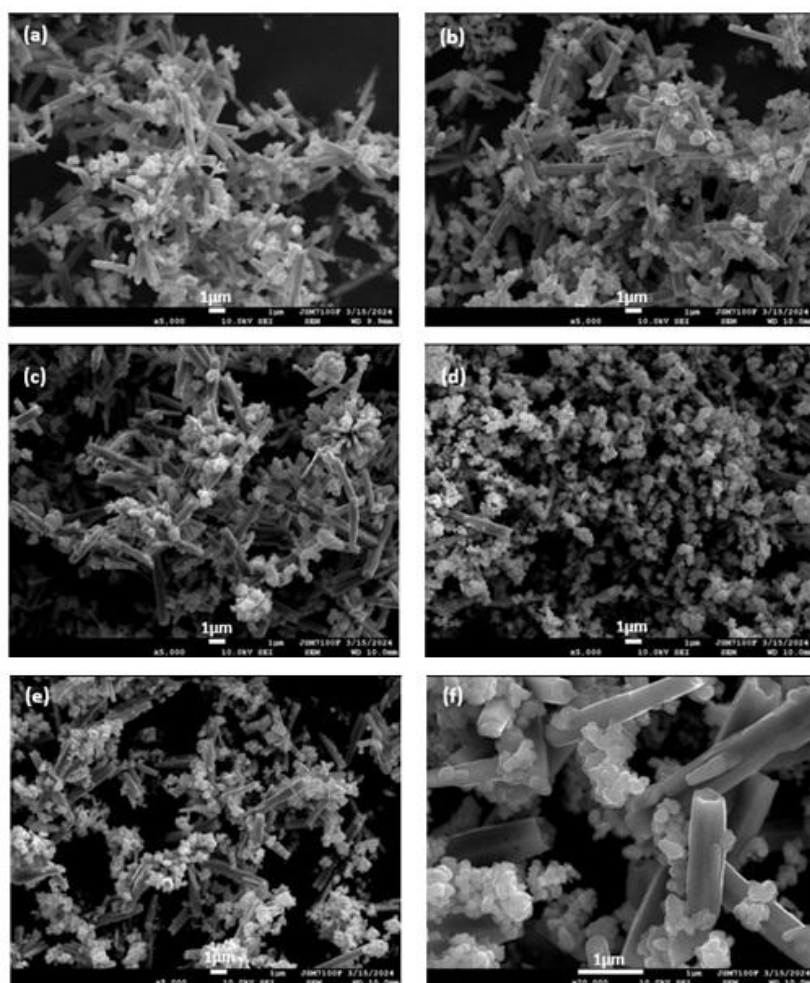


Fig. 3.3. Imagini SEM ale probelor: (a) înainte de calcinare; (b) calcinate la 350 °C; (c) calcinate la 450 °C; (d) calcinate la 550 °C; (e), (f) calcinate la 450 °C, după reacție

Temperaturile de calcinare de până la 450°C nu au produs modificări morfologice evidente, păstrându-se aspectul general al solidului. Totuși, tratamentul termic aplicat la 550°C determină o transformare semnificativă: structurile sub formă de tije dispar în mare parte, fiind înlocuite de particule poliedrice mai compacte, ceea ce indică un proces de fragmentare și reorganizare a morfologiei. Această modificare este corelată cu datele XRD, care arată o reducere a dimensiunii cristalitelor, în special pe direcția axei c, și o diminuare a anizotropiei. Observațiile SEM sugerează că la temperaturi ridicate stabilitatea morfologică a particulelor de ZnO este afectată, ceea ce contrazice comportamentul obișnuit în care creșterea temperaturii favorizează creșterea dimensiunii particulelor. Această constatare evidențiază importanța controlului atent al condițiilor de tratament termic în procesul de sinteză, deoarece morfologia materialului are un impact direct asupra suprafeței active și, implicit, asupra eficienței în aplicațiile fotocatalitice.

3.4. Analiza texturală (BET)

Izotermele de adsorbție-desorbție și valorile suprafeței specifice determinate pentru fiecare probă sunt prezentate în fig. 3.4, evidențiind modul în care temperatura de calcinare influențează caracteristicile texturale ale materialului sintetizat.

Toate izotermele sunt de tip II, conform clasificării IUPAC și prezintă bucle de histerezis înguste. Acest model indică prezența unor solide cu porozitate relativ scăzută, unde adsorbția are loc în mai multe straturi, în principal pe suprafața exterioară a particulelor. Reducerea scăderea valorilor suprafeței specifice odată cu creșterea temperaturii de calcinare este comună pentru majoritatea materialelor și se datorează reorganizării porilor în timpul tratamentului termic.

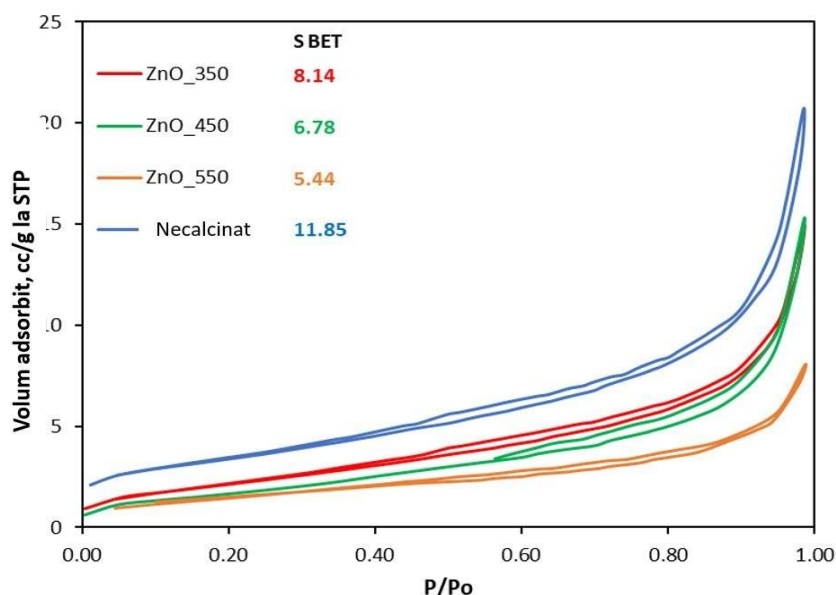


Fig. 3.4. Izotermele de adsorbție BET pentru probele de ZnO elaborate

CAPITOLUL 4.

STUDIUL DEGRADĂRII FOTOCATALITICE A PENTOXIFILINEI ÎN SISTEM MONOCOMPONENT

4.1. Scopul și importanța cercetării

Cercetarea prezentată în acest capitol se concentrează pe evaluarea capacității fotocatalitice a oxidului de zinc (ZnO), material semiconductor obținut în condiții controlate de sinteză, pentru degradarea pentoxifilinei (PTX) în mediu apos sub iradiere cu lumină vizibilă. Obiectivul central constă în investigarea influenței parametrilor experimentali, precum doza de catalizator, concentrația inițială a poluantului și timpul de reacție, asupra eficienței procesului de degradare. De asemenea, se urmărește stabilirea modelului cinetic care descrie cel mai fidel evoluția procesului fotocatalitic în condițiile testate.

4.2. Analiza influenței condițiilor experimentale asupra degradării fotocatalitice a pentoxifilinei

4.2.1. Influența temperaturii de calcinare a ZnO asupra eficienței degradării fotocatalitice a PTX

Temperatura de calcinare a fotocatalizatorului ZnO este un factor important în definirea eficienței fotocatalitice a catalizatorilor, în special datorită influenței sale asupra raportului dintre diferitele specii de oxigen.

Experimentele de degradare fotocatalitică a PTX au fost efectuate folosind ZnO necalcat și calcat la 350°C, 450°C și 550°C pentru a evidenția efectul temperaturii de calcinare asupra eficienței degradării fotocatalitice. Impactul acestui parametru asupra activității catalizatorului a dat rezultate semnificative, așa cum se prezintă în fig. 4.1 (a).

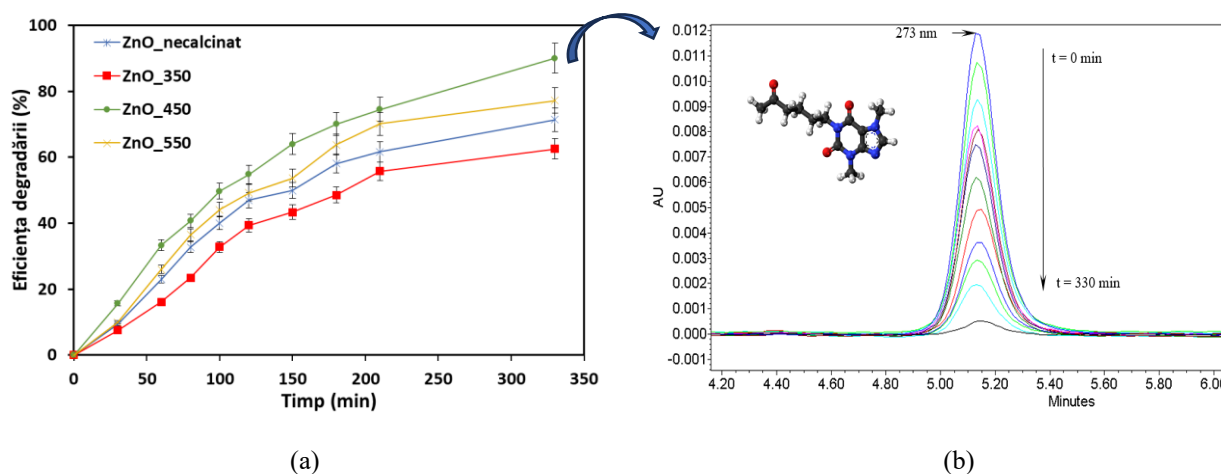


Fig. 4.1. (a) Influența temperaturii de calcinare asupra activității fotocatalitice a sistemelor de ZnO elaborate (PTX = 5 mg/L, doză de catalizator = 0,8 g/L, pH natural, temperatură ambiantă) și (b) Cromatograme HPLC obținute pentru probele tratate colectate în timpul experimentului fotocatalitic realizat în prezența sistemului ZnO_450

Performanța fotocatalitică a ZnO a fost puternic dependentă de temperatura de calcinare, proba tratată la 450°C prezentând cea mai ridicată activitate, atribuibilă unui echilibru optim între dimensiunea cristalitelor, suprafața specifică și gradul de cristalinitate.

4.2.2. Influența dozei de catalizator asupra eficienței degradării PTX

Doza de catalizator constituie un parametru critic în procesele fotocatalitice, influențând în mod direct eficiența reacției prin controlul interacțiunii dintre speciile reactante și suprafața activă a materialului. Creșterea cantității de ZnO determină o extindere a suprafeței disponibile pentru adsorbția poluantului și, implicit, o accelerare a reacției de degradare. Totuși, la doze excesive, densitatea crescută a particulelor în suspensie conduce la intensificarea turbidității, fenomen care limitează pătrunderea radiației vizibile în masa reactivă. Pentru a evalua influența dozei de fotocatalizator asupra eficienței procesului de degradare a PTX, s-au efectuat experimente utilizând o concentrație constantă de 20 mg/L PTX și doze variabile de ZnO₄₅₀, cuprinse între 0,1 și 0,8 g/L (fig. 4.3).

Testele au fost realizate la pH neutru, în condiții de iluminare constantă și intensă, favorabile activării fotocatalitice. După 330 de minute de iradiere, s-a observat o creștere semnificativă a eficienței de degradare, corelată direct cu doza de catalizator utilizată, până la atingerea unei valori prag, dincolo de care eficiența a stagnat sau a scăzut ușor. În plus, rata de degradare a PTX a crescut constant cu doza de fotocatalizator, de la 23,87% la o doză de 0,1 g/L la 51,15% la 0,8 g/L după 330 de minute de iradiere.

Creșterea eficienței reacției în întreaga gamă de doze testate indică faptul că doza maximă utilizată este încă suficientă pentru ca amestecul de reacție să rămână transparent la iradiere. În plus, cantitatea mare de solid oferă un număr substanțial de situri de adsorbție pentru PTX și conduce la producerea unei cantități semnificative de radicali hidroxil (HO[•]), care sunt responsabili pentru promovarea reacției fotocatalitice (Saravanakumar și colab., 2021).

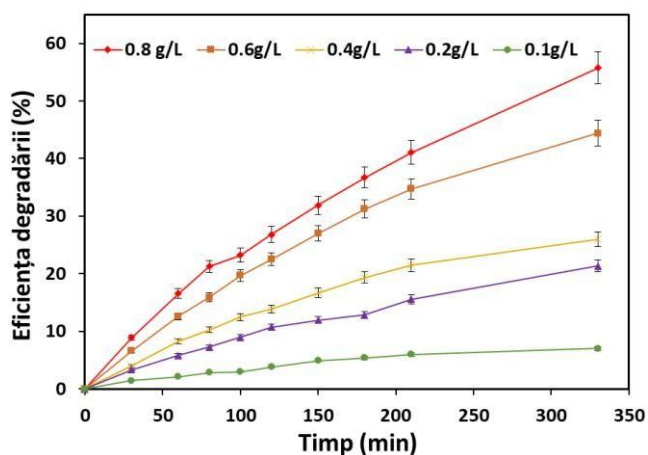


Fig. 4.3. Influența dozei de ZnO₄₅₀ asupra procesului de degradare fotocatalitică a pentoxifilinei (concentrație inițială de PTX: 20 mg/L; iradiere maximă, temperatură ambientă, pH-ul natural)

4.2.3. Influența concentrației inițiale de PTX asupra eficienței fotocatalizei

Analiza eficienței procesului de fotodegradare necesită luarea în considerare a concentrației

inițiale a poluantului, deoarece acest parametru influențează atât mecanismul de reacție, cât și dinamica globală a procesului fotocatalitic. După cum este ilustrat în figura 4.6, influența concentrației inițiale de PTX în soluție apoasă a fost investigată în intervalul 1–40 mg/L, utilizând o doză constantă de catalizator de 0,8 g/L. În decursul celor 330 de minute de expunere la lumină, randamentul de degradare a variat între 91,17% (pentru concentrația de 5 mg/L) și 36,12% (pentru 40 mg/L), în timp ce pentru concentrația minimă de 1 mg/L s-a obținut eliminarea completă a poluantului.

Conform literaturii de specialitate, atât concentrația contaminantului, cât și surplusul de fotocatalizator pot influența propagarea radiației luminoase în suspensie, generând efecte de umbră care limitează formarea speciilor reactive, precum radicalii hidroxil (Xiang și colab., 2019). La concentrații ridicate de poluant, suprafața catalizatorului poate deveni saturată cu molecule adsorbite, blocând accesul luminii la siturile active și diminuând astfel eficiența generării speciilor reactive (Liang și colab., 2023). Acest fenomen explică scăderea randamentului de degradare observată pentru concentrațiile mai mari de PTX.

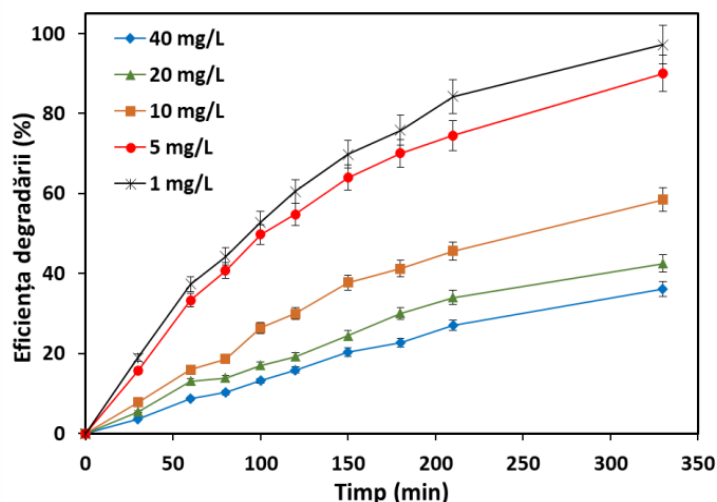


Fig. 4.6. Efectul concentrației inițiale de pentoxifilină asupra degradării fotocatalitice (0,8 g/L ZnO₄₅₀, iradiere maximă, temperatură ambientală, pH natural)

4.2.8. Contribuția speciilor reactive în mecanismul degradării

Utilizarea agenților de captare (scavengers) în fotocataliză este o tehnică puternică pentru înțelegerea mecanismelor de bază și identificarea principalelor specii reactive implicate în reacțiile de oxidare. Pentru a evidenția contribuția principalelor specii reactive generate în sistemul fotocatalitic lumină vizibilă/ZnO la degradarea PTX, au fost utilizați diverși agenți de captare selectivi. Astfel, alcoolul izopropilic (IPA), benzochinona (BQ), persulfatul de potasiu (PPS) și oxalatul de amoniu (AO) au fost folosiți pentru a capta selectiv radicalii hidroxil ($\bullet\text{OH}$), superoxidul anionic ($\text{O}_2^{\bullet-}$), electronii (e^-) și golurile pozitive (h^+), respectiv.

Experimentele au fost efectuate cu o concentrație inițială de poluant de 5 mg/L și o concentrație de catalizator de 0,6 g/L, sub iradiere cu lumină vizibilă. De asemenea, se observă că adăugarea de BQ și IPA în mediul de reacție (10 mM fiecare) a suprimat semnificativ degradarea moleculei țintă, rezultând o eficiență de degradare de doar 9,51% și, respectiv, 3,70%, după 330

min de iradiere (fig. 4.18). Pe de altă parte, s-a constatat o eficiență de degradare de 90,1% în testele în care nu a fost utilizat niciun scavenger. Eficiența degradării fotocatalitice a PTX a scăzut la 76,82% și 34,36% în prezența **oxalatului de amoniu (AO)** și, respectiv, a **persulfatului de potasiu (PPS)** adăugați ca agenți de captare în mediul de reacție. Aceste rezultate indică faptul că **golurile pozitive (h^+)** și **electronii (e^-)** sunt implicați în mecanismul reacției, dar nu reprezintă speciile reactive dominante. Pe baza scăderii moderate și severe a eficienței în prezența acestor scavengers, se poate concluziona că **radicalii hidroxil ($\bullet OH$)** și **anioni superoxid ($O_2^{\bullet -}$)** sunt **speciile reactive predominante** implicate în degradarea PTX în sistemul ZnO activat cu lumină vizibilă.

4.3. Evaluarea stabilității și capacității de regenerare a catalizatorului

Reutilizarea unui fotocatalizator joacă un rol esențial în creșterea eficienței generale și a rentabilității proceselor fotocatalitice, în special în aplicații industriale la scară largă. Prin urmare, evaluarea capacității de reutilizare a materialului catalitic este esențială pentru a determina fezabilitatea utilizării sale pe termen lung în condiții reale de tratare a apei.

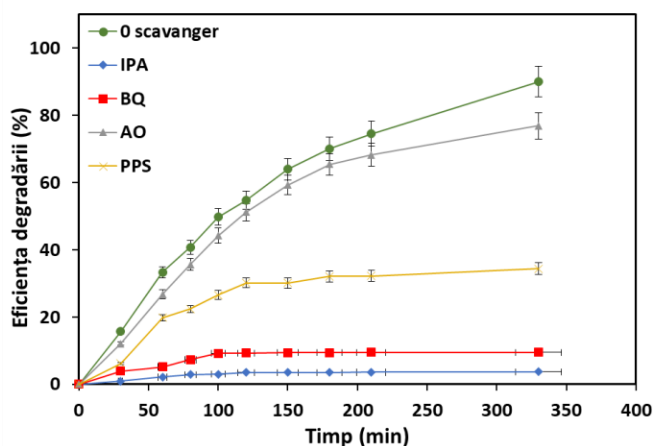


Fig. 4.18. Efectul adăugării unor diferiți agenți de captare asupra degradării fotocatalitice a PTX (concentrație inițială 5 mg/L, 0,6 g/L dozaj de ZnO₄₅₀, iradiere maximă, temperatură ambientală, pH natural)

Experimentele de reutilizare a fotocatalizatorului au fost realizate sub iradiere cu lumină vizibilă, folosind o concentrație de **5 mg/L PTX** și **0,8 g/L ZnO₄₅₀**, pe o durată de **330 de minute** per ciclu. Stabilitatea fotochimică a materialului a fost evaluată pe parcursul a **cinci cicluri succesive**, iar rezultatele sunt prezentate în fig. 4.20.

După fiecare ciclu, fotocatalizatorul a fost recuperat prin filtrare, spălat de mai multe ori cu apă ultrapură și uscat corespunzător înainte de reutilizare. Procentele de degradare a PTX înregistrate la finalul fiecărui ciclu au fost: **90%, 89,3%, 87,2%, 85,1% și 83,2%**. Această evoluție evidențiază o **scădere ușoară și progresivă a eficienței** fotocatalitice, confirmând **stabilitatea structurală și funcțională** a materialului ZnO₄₅₀ în condiții repetate de operare. Prin urmare, catalizatorul poate

fi reutilizat eficient pe termen scurt și mediu, fără pierderi semnificative de performanță.

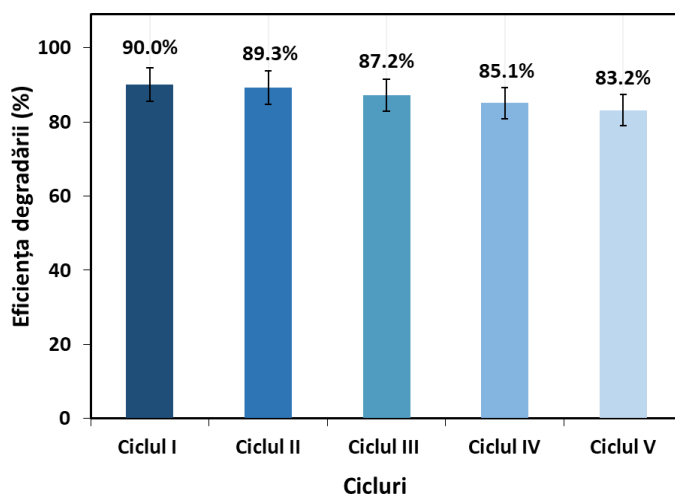


Fig. 4.20. Degradarea fotocatalitică a PTX de către ZnO_{450} pe parcursul a cinci cicluri consecutive (concentrație inițială PTX = 5 mg/L, ZnO_{450} = 0,8 g/L, iradiere maximă, pH natural)

CAPITOLUL 5.

STUDII PRIVIND DEGRADAREA FOTOCATALITICĂ A TARTRAZINEI ÎN SISTEM MONOCOMPONENT

5.1. Scopul și importanța cercetării

Scopul acestei cercetări a fost dezvoltarea și evaluarea unui material fotocatalitic eficient pe bază de oxid de zinc (ZnO), activ sub lumină vizibilă, pentru aplicarea în procesele de tratare avansată a apelor poluate cu compuși organici emergenți. Studiul s-a concentrat pe sinteza ZnO și pe influența temperaturii de calcinare asupra proprietăților fizico-chimice, optice și catalitice ale materialului obținut. Activitatea fotocatalitică a fost evaluată folosind tartrazina (TZ) ca model de poluant, ales datorită persistenței sale în mediile acvatice și a dificultății degradării prin metode convenționale.

5.2. Analiza influenței condițiilor experimentale asupra degradării fotocatalitice a tartrazinei

5.2.1. Influența temperaturii de calcinare asupra eficienței degradării

După cum s-a evidențiat în Capitolul 5, **temperatura de calcinare** are un impact esențial asupra **proprietăților structurale și fotocatalitice** ale oxidului de zinc (ZnO). În acest context, performanța fotocatalitică a probelor de ZnO obținute la temperaturi diferite de calcinare a fost evaluată comparativ pentru degradarea colorantului alimentar **tartrazină (TZ)**, un compus recalcitrant frecvent întâlnit în efluenți industriali.

Rezultatele experimentale (fig. 5.1 (a)) au arătat că ZnO necalcinat a prezentat o eficiență

de degradare considerabil mai scăzută decât probele supuse tratamentului termic, ceea ce evidențiază rolul esențial al calcinării în activarea proprietăților catalitice. Eficiența de eliminare a tartrazinei a crescut progresiv odată cu creșterea temperaturii de calcinare, atingând **cele mai ridicate valori pentru proba tratată la 450°C**. La temperaturi mai mari, a fost observată o reducere a performanței fotocatalitice, indicând că modificările structurale sau morfologice produse prin calcinare intensă pot afecta negativ activitatea catalizatorului. În mod particular, ZnO calcinat la 450°C a condus la **eliminarea completă a colorantului** după 330 de minute de iradiere, înregistrând cele mai bune rezultate dintre toate probele testate.

Procesul de fotodegradare a colorantului TZ a fost monitorizat prin analiza spectrofotometrică, măsurând absorbția la lungimea de undă maximă de 444,5 nm. Evoluția spectrelor UV-Vis, prezentată în fig. 5.1 (b), arată o scădere progresivă a vârfurilor de absorbție, confirmând descompunerea eficientă a moleculelor de TZ sub iradiere cu lumină vizibilă în prezența ZnO₄₅₀.

5.2.3. Rolul dozei de catalizator asupra eficienței degradării TZ

În acest studiu, influența dozei de catalizator ZnO₄₅₀ a fost examinată prin variația cantității de la 0,1 la 0,8 g/L și 20 mg/L TZ, menținând în același timp constanți ceilalți parametri. După cum se prezintă în fig. 5.3, rezultatele au arătat că eficiența degradării a crescut odată cu creșterea dozei de catalizator până la 0,8 g/L, dincolo de care a rămas relativ constantă. La cea mai mică doză de catalizator de 0,1 g/L, eficiența degradării după 330 min de iradiere a fost de 7%. În schimb, la 0,8 g/L, eficiența degradării a crescut la 56% în aceleași condiții. Cea mai mare rată de eliminare a TZ în prezentul studiu a fost observată la concentrația de 0,8 g/L. Prin urmare, pentru a maximiza eficiența procesului fără a genera efecte adverse semnificative, concentrația de **0,8 g/L** a fost selectată pentru utilizare în experimentele ulterioare, pe baza echilibrului favorabil între activitatea fotocatalitică și stabilitatea sistemului.

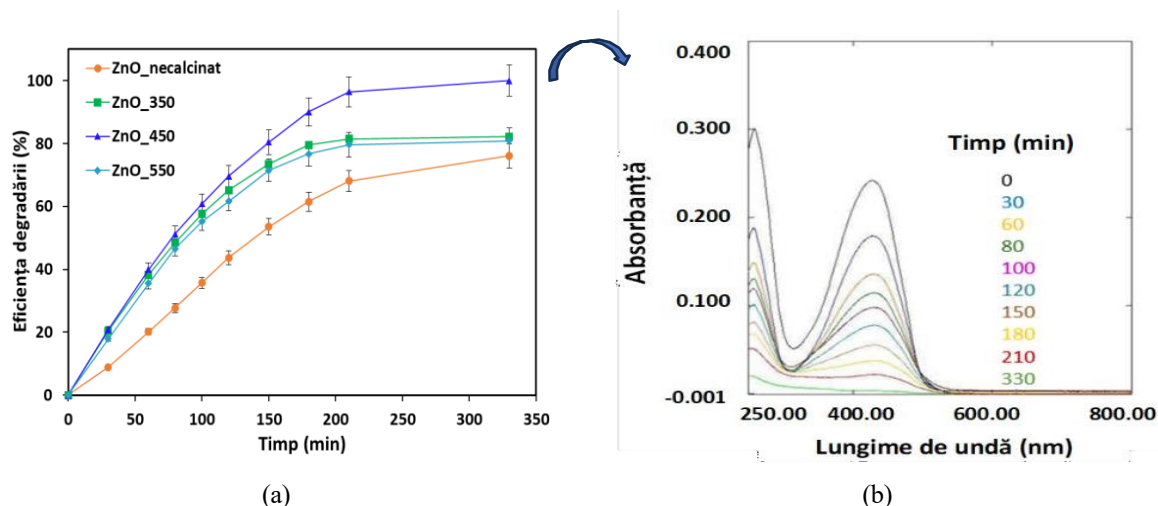


Fig. 5.1. (a) Efectul temperaturii de calcinare asupra activității fotocatalitice a sistemelor pe bază de ZnO în degradarea tartrazinei (TZ = 5 mg/L; doză de catalizator = 0,8 g/L; pH natural; temperatură ambientală); (b) Evoluția în timp a scăderii absorbției pentru soluția de TZ în prezența catalizatorului ZnO₄₅₀, pe baza probelor colectate în timpul experimentului fotocatalitic

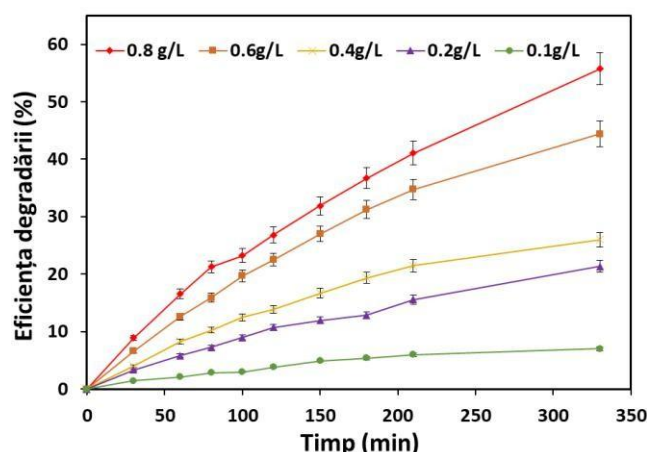


Fig. 5.3. Influența variației dozajului de ZnO₄₅₀ asupra degradării fotocatalitice a tartrazinei (concentrație inițială de PTX: 20 mg/L; iradiere maximă, temperatură ambientă, pH-ul natural al soluției)

5.2.3. Influența concentrației inițiale de poluant asupra degradării

Eficiența degradării fotocatalitice a tartrazinei (TZ) a fost investigată la diferite concentrații inițiale de 1, 5, 10, 20 și 40 mg/L și la o concentrație a catalizatorului de 0,8 g/L. Rezultatele au arătat că eficiența degradării a scăzut odată cu creșterea concentrației inițiale de TZ, după cum se arată în fig. 5.6. La cea mai mică concentrație, de 1 mg/L, eliminarea completă a TZ a fost realizată în 60 de minute de iradiere. În schimb, la cea mai mare concentrație de 40 mg/L, după 330 min de iradiere s-a observat o eliminare de numai 25%.

Scăderea eficienței de degradare la concentrații mai mari poate fi atribuită numărului crescut de molecule de colorant care concurează pentru locurile active de pe suprafața catalizatorului, precum și absorbției și dispersiei crescute a luminii de către concentrația mai mare de molecule de colorant, ceea ce reduce penetrarea luminii prin soluție și limitează activitatea fotocatalitică a catalizatorului ZnO₄₅₀. Această observație sugerează că concentrația inițială a poluantului țintă este un parametru critic care poate influența semnificativ eficiența degradării fotocatalitice. Optimizarea concentrației inițiale a poluantului este esențială pentru a realiza un tratament eficient și rentabil.

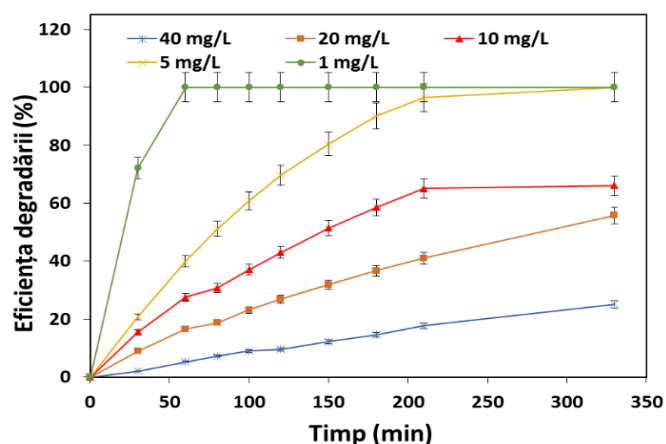


Fig. 5.6. Efectul concentrației inițiale de tartrazină asupra degradării fotocatalitice (0,8 g/L ZnO₄₅₀, iradiere maximă, temperatură ambientală, pH natural)

5.2.8. Contribuția speciilor reactive în mecanismul degradării

Speciile reactive de oxigen (ROS), inclusiv radicalul hidroxil ($\bullet\text{OH}$), radicalul superoxid ($\bullet\text{O}_2^-$), electronii (e^-) și golurile (h^+), joacă un rol esențial în procesul de degradare fotocatalitică a tartrazinei în prezența catalizatorului ZnO. Impactul scavengerilor în inhibarea activității acestor specii reactive și, implicit, în reducerea eficienței fotocatalitice nu trebuie neglijat. Pentru a investiga contribuția particulară a fiecărei specii ROS la mecanismul de degradare a tartrazinei, s-au efectuat experimente de utilizând scavengeri selectivi.

După cum este ilustrat în fig. 5.18, au fost utilizați diferiți agenți de captare: persulfat de potasiu ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, PPS) pentru electroni (e^-), oxalat de amoniu (AO) pentru goluri (h^+), acrilamidă (AM) pentru radicalii superoxid ($\bullet\text{O}_2^-$) și alcool izopropilic (IPA) pentru radicalii hidroxil ($\bullet\text{OH}$) (Balu și colab., 2019; Cao și colab., 2022).

Rezultatele experimentale au evidențiat o reducere semnificativă a eficienței degradării tartrazinei (5 mg/L) în prezența AO, IPA și AM, ceea ce sugerează implicarea majoră a speciilor h^+ , $\bullet\text{OH}$ și $\bullet\text{O}_2^-$ în procesul de fotodegradare. Ionul oxalat de amoniu (AO), utilizat ca scavenger pentru golurile din banda de valență, a demonstrat un efect inhibitor semnificativ, indicând faptul că h^+ joacă un rol crucial în inițierea reacțiilor oxidative (Wu și colab., 2019). În mod similar, alcoolul izopropilic (IPA) și acrilamida (AM) au inhibat degradarea fotocatalitică, confirmând că atât radicalii hidroxil ($\bullet\text{OH}$), cât și radicalii superoxid ($\bullet\text{O}_2^-$) contribuie în mod semnificativ la procesul de degradare a tartrazinei (Balu și colab., 2019). Pe de altă parte, adăugarea de persulfat de potasiu ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) a avut un efect inhibitor minim, sugerând că electronii (e^-) nu au o contribuție semnificativă la mecanismul de fotodegradare.

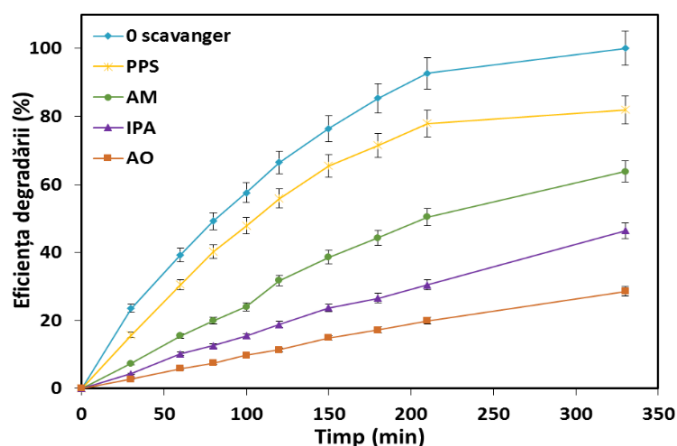


Fig. 5.18. Efectul adăugării unor diferiți agenți de captare asupra degradării fotocatalitice a TZ (concentrație inițială 5 mg/L, 0,6 g/L dozaj de ZnO₄₅₀, iradiere maximă, temperatură ambientală, pH natural)

5.3. Analiza stabilității operaționale și a capacității de regenerare a catalizatorului

Pentru a evalua stabilitatea ZnO utilizat în acest studiu s-au efectuat cinci cicluri consecutive de reutilizare, menținând constante condițiile experimentale: concentrația catalizatorului de 0,8 g/L, concentrația inițială a poluantului de 5 mg/L și durata de iradiere cu lumină vizibilă de 330 min.

Rezultatele obținute, prezentate în fig. 5.20, indică o scădere graduală, dar redusă, a eficienței fotocatalitice pe parcursul ciclurilor de reutilizare. Astfel, eficiența fotocatalitică a ZnO a scăzut cu 2,4% după al doilea ciclu, 3% după al treilea, 5,5% după al patrulea și 8,3% după al cincilea ciclu. Per ansamblu, pierderea totală a eficienței s-a menținut sub 10% după cinci cicluri, ceea ce demonstrează stabilitatea ridicată a ZnO și potențialul său pentru utilizare pe termen lung.

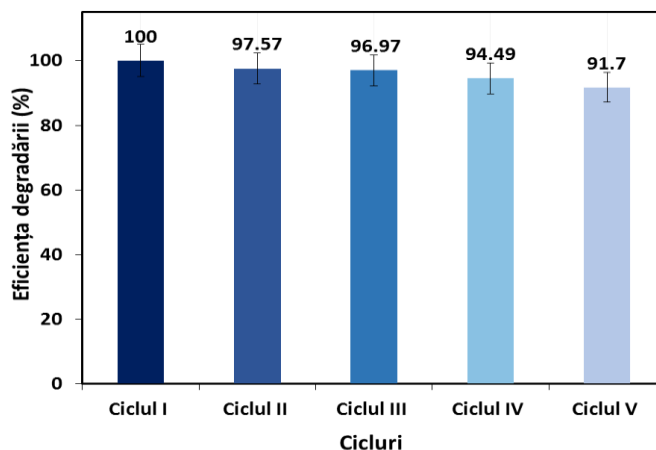


Fig. 5.20. Degradarea fotocatalitică a TZ de către ZnO₄₅₀ pe parcursul a cinci cicluri consecutive (concentrație inițială PTX = 5 mg/L, ZnO₄₅₀ = 0,8 g/L, iradiere maximă, pH natural)

CAPITOLUL 6.

ANALIZA COMPARATIVĂ A DEGRADĂRII FOTOCATALITICE A PENTOXIFILINEI ȘI TARTRAZINEI

6.1. Scopul și importanța cercetării

În capitolele anterioare, respectiv, capitolul 4 și 5, au fost investigate în detaliu procesele de degradare fotocatalitică ale pentoxifilinei (PTX) și tartrazinei (TZ) folosind ZnO și lumină vizibilă. Aceste studii au analizat parametri precum influența temperaturii de calcinare, dozajul catalizatorului, adsorbția, fotoliza directă, concentrația inițială a poluantului, pH-ul, efectul ionilor, compoziția matricei apei și contribuția speciilor reactive, evidențiind particularitățile fiecărui sistem.

Pornind de la aceste rezultate, acest capitol își propune să realizeze o analiză comparativă detaliată între cele două sisteme studiate anterior, punând accent pe diferențele și similitudinile mecanismelor de degradare, eficiența procesului și influența parametrilor experimentali. Compararea directă a performanței sistemului ZnO₄₅₀/PTX cu cea a sistemului ZnO₄₅₀/TZ oferă o perspectivă clară asupra modului în care structura chimică a poluanților influențează procesele fotocatalitice.

6.2. Compararea eficienței de degradare

6.2.1. Eficiența degradării în funcție de condițiile experimentale

Concentrația inițială a poluantului influențează semnificativ competiția pentru centrele active de adsorbție de pe suprafața ZnO și absorbția luminii în sistem. În fig. 6.2 este redată influența concentrației inițiale a poluanților asupra eficienței de degradare în cadrul procesului fotocatalitic.

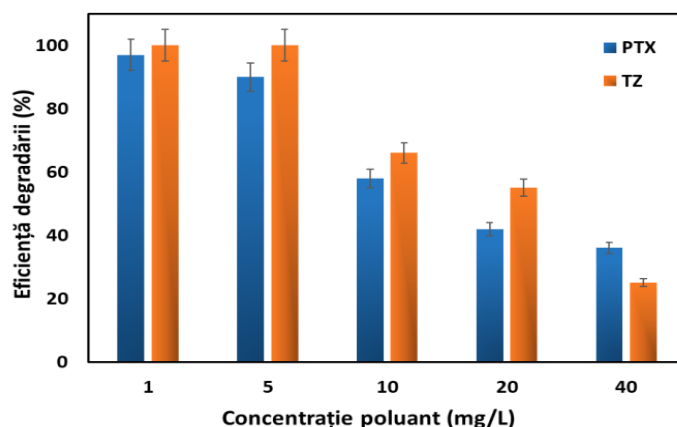


Fig. 6.2. Eficiența de degradare (%) a pentoxifilinei și tartrazinei în funcție de concentrația inițială a poluantului, la 330 min de reacție (0,8 g/L ZnO₄₅₀, iradiere maximă, temperatură ambiantă, pH natural)

Se observă că randamentul de degradare al PTX și TZ este invers proporțional cu concentrația inițială. La concentrații mici (1 mg/L), ambele substanțe sunt degradate eficient (cu eficiență de 100% pentru TZ și aproape completă pentru PTX), însă pe măsură ce concentrația crește (până la 40 mg/L), eficiența scade brusc. Acest comportament este asociat cu saturația suprafeței catalitice, competiția între moleculele de poluant pentru adsorbție și cu ecranarea radiației, care reduce cantitatea de lumină activă disponibilă pentru generarea speciilor reactive.

Valoarea pH-ului soluției influențează mecanismul reacției prin modificarea încărcării catalizatorului și a interacțiunii acestuia cu poluantul. Pentru PTX, eficiența maximă de degradare (94%) s-a obținut la pH 11, comparativ cu 70% la pH neutru și 82% la pH acid, ceea ce sugerează că reacția de generare a radicalilor hidroxil ($\cdot\text{OH}$) este mai eficientă într-un mediu bazic. În cazul TZ, degradarea completă a fost atinsă la pH 7,7, în timp ce la pH 11 și 4,5 eficiența a scăzut ușor, indicând o stabilitate mai mare a speciilor reactive într-un mediu neutru. Aceste diferențe subliniază particularitățile fiecărui poluant în interacțiunea cu catalizatorul ZnO₄₅₀.

Figura 6.3 evidențiază variația eficienței de degradare a PTX și TZ în funcție de pH-ul soluției. Rezultatele arată că eficiența degradării PTX este maximă la pH 11, confirmând faptul că un mediu bazic favorizează formarea radicalilor hidroxil și, implicit, oxidarea compusului. În schimb, pentru TZ, eficiența maximă se obține în condiții neutre, la pH 7,7, sugerând o stabilitate crescută a ROS în aceste condiții. Aceste observații confirmă că pH-ul soluției influențează atât interacțiunea dintre poluant și catalizator, cât și mecanismul de generare și acțiune al speciilor reactive.

Prezența anionilor în soluție poate afecta procesul fotocatalitic prin competiția pentru

speciile reactive sau prin formarea unor complexe stabile cu poluanții sau catalizatorul. Studiul a evidențiat o scădere a randamentului de degradare a PTX de la 97% în absența anionilor la 91% în prezența HCO_3^- , 89% pentru Cl^- și 85% pentru NO_3^- , cel din urmă având cel mai pronunțat efect inhibitor. În cazul TZ, HCO_3^- a avut cel mai mare impact negativ, reducând eficiența de la 97,9% la 91,1%, în timp ce NO_3^- și Cl^- au avut influențe mai reduse. Aceste rezultate sugerează diferențe în mecanismele de interacțiune dintre poluanți și speciile reactive generate în proces.

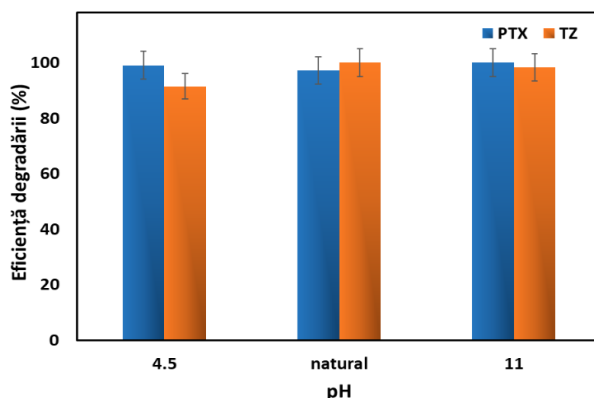


Fig. 6.3. Efectul pH-ului asupra degradării fotocatalitice a pentoxifilinei și tartrazinei, la 330 min de reacție (concentrația inițială de 20 mg/L, 0,8 g/L ZnO_{450} , iradiere maximă, temperatură ambientală)

În fig. 6.4 este ilustrat impactul prezenței anionilor anorganici (HCO_3^- , NO_3^- și Cl^-) asupra randamentului fotocatalitic. Se observă că acești anioni influențează în mod diferit degradarea PTX și TZ. Pentru PTX, cel mai pronunțat efect inhibitor este generat de NO_3^- , care poate acționa ca un agent concurent în consumul speciilor reactive. Pentru TZ, HCO_3^- are cel mai mare impact negativ, probabil prin captarea radicalilor hidroxil. Aceste rezultate evidențiază faptul că anionii pot interfera cu mecanismul fotocatalitic prin reacții secundare sau blocarea siturilor active.

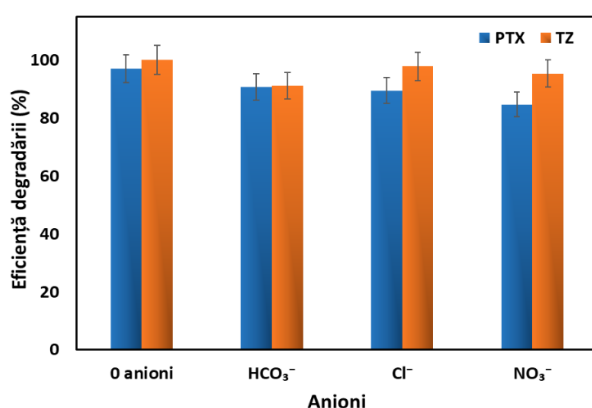


Fig. 6.4. Efectul diferiților anioni anorganici asupra eficienței degradării pentoxifilinei și tartrazinei, la 330 min de reacție (1 mg/L poluant, 0,8 g/L dozaj de ZnO_{450} , iradiere maximă, temperatură ambientală, pH natural)

Compoziția matricei apei joacă, de asemenea, un rol important în performanța procesului fotocatalitic. Studiul a fost realizat în diferite medii apoase, incluzând apă ultrapurificată (UP), apă

tratată (TW), apă uzată (WW) și amestecuri de ape. În cazul PTX, randamentul maxim a fost de 45% în UP, scăzând progresiv la 43% în TW, 40% în WW și 34% în TWW, ceea ce evidențiază un efect inhibitor al poluanților prezenți în apele reale. În cazul TZ, eficiența a fost de 45% în UP, dar a scăzut la 28% în TWW, indicând o sensibilitate mai mare la poluanții organici și anorganici din apele uzate. Aceste rezultate sugerează că, pentru aplicarea procesului în condiții reale este necesară o pretratare a apei pentru maximizarea eficienței.

Figura 6.5 compară eficiențele de degradare ale PTX și TZ în cele patru tipuri de apă. Se observă că, în cazul ambilor poluanți, eficiența scade progresiv odată cu creșterea complexității matricei apoase. Acest comportament este atribuit interferenței particulelor solide, substanțelor organice și anionilor prezenți în apele reale, care pot bloca situsurile catalitice sau consuma ROS. Sensibilitatea mai mare a TZ indică o dependență crescută de puritatea mediului pentru o degradare eficientă.

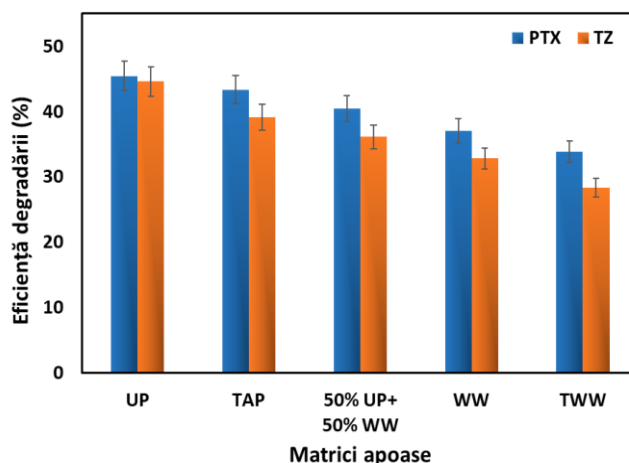


Fig. 6.5. Efectul diferitelor matrice apoase asupra eficienței degradării pentoxifilinei și tartrazinei, (concentrația inițială de 20 mg/L TZ, dozaj de catalizator 0,8 g/L, iradiere maximă, temperatură ambientală, pH natural)

6.2.4. Analiza comparativă a cineticii reacției

Pentru a evalua adecvarea modelului cinetic de ordin pseudo-întâi la datele experimentale obținute, a fost utilizat coeficientul de determinare R^2 . Acesta reprezintă un indicator esențial al gradului de adecvare al modelului la datele experimentale și, în acest context, a fost obținut un R^2 consistent, semnificativ apropiat de 1, în majoritatea condițiilor testate (tabelul 6.1).

În ceea ce privește sistemul ZnO/PTX, valorile R^2 au variat între 0,9859 și 0,9998, indicând o corelare foarte bună între datele experimentale și modelul cinetic de ordin pseudo-întâi. Acest rezultat subliniază faptul că procesul de degradare a PTX poate fi descris adecvat de acest model, chiar și în condiții variate, cum ar fi modificarea concentrației catalizatorului, concentrației poluantului, pH-ului sau a anionilor. Similar, pentru sistemul ZnO/TZ, valorile R^2 au fost cuprinse între 0,985 și 1,000, ceea ce arată o corelație aproape perfectă între modelul teoretic și datele experimentale obținute în urma reacțiilor fotocatalitice.

Rezumatul tezei de doctorat
ELIMINAREA UNOR POLUANȚI ORGANICI EMERGENȚI DIN FLUXURI APOASE
PRIN PROCESE AVANSATE

Tabelul 6.1. Efectul variabililor experimentali asupra valorilor k_{app} , în procesele fotocatalitice de degradare a pentoxifilinei (PTX) și tartrazinei (TZ) utilizând ZnO₄₅₀

<i>Parametru</i>	<i>Pentoxifilină</i>		<i>Tartrazină</i>	
	<i>k_{app}</i> (min ⁻¹)	<i>R</i> ²	<i>k_{app}</i> (min ⁻¹)	<i>R</i> ²
Concentrația catalizatorului (g/L)				
0,1	0.0009	0.9927	0.0003	0.985
0,2	0.0014	0.9962	0.001	0.9983
0,4	0.0019	0.9985	0.0014	0.9992
0,6	0.0025	0.9998	0.0022	0.9998
0,8	0.0048	0.9968	0.003	0.9999
Concentrația poluantului (mg/L)				
1	0.0081	0.9961	0.0425	1
5	0.0066	0.9995	0.009	0.0094
10	0.0030	0.9982	0.0049	0.0049
20	0.0019	0.9975	0.0026	0.0026
40	0.0015	0.9988	0.0009	0.0009
pH				
pH = 4.5	0.011	0.9978	0.0081	0.9993
pH = 7.3/ 7.7	0.0078	0.9993	0.0090	0.9979
pH = 11	0.0142	0.9996	0.0087	0.9997
Anioni				
0 anioni	0.0081	0.9993	0.0094	0.9967
HCO ₃ ⁻	0.0069	0.9992	0.0069	0.9999
Cl ⁻	0.0060	0.9996	0.0089	0.9998
NO ₃ ⁻	0.0052	0.9992	0.0074	0.9999
Matrice apoasă				
UP	0.0025	0.9998	0.0022	0.9996
TAP	0.0021	0.9994	0.0017	0.9991
50% UP+ 50% WW	0.0016	0.9977	0.0015	0.9985
WW	0.0012	0.9933	0.001	0.9973
TWW	0.0009	0.9859	0.006	0.9897
Agenți de captare				
0 agenți de captare	0.0067	0.9985	0.009	0.9998
PPS	0.0032	0.9909	0.006	0.9989
BQ/AM	0.0010	0.9929	0.0028	0.9997
IPA	0.0003	0.9931	0.0017	0.9988
AO	0.0056	0.996	0.0010	0.999

CAPITOLUL 7.

DEGRADAREA FOTOCATALITICĂ A AMESTECURILOR DE POLUANȚI EMERGENȚI

7.1. Scopul și importanța cercetării

Cercetarea prezentată în acest capitol urmărește să examineze comportamentul fotocatalitic al unui sistem bazat pe ZnO activ sub lumină vizibilă în condiții complexe, mai apropiate de cele

reale, caracterizate prin prezența simultană a mai multor contaminanți organici emergenți. Studiul vizează degradarea fotocatalitică a trei poluanți model – tartrazină (TZ), acid clofibric (ACL) și pentoxifilină (PTX), atât în sisteme individuale, cât și în amestecuri binare și ternare, oferind o perspectivă detaliată asupra influenței reciproce a acestora în timpul tratamentului avansat al apei.

7.2. Eficiența degradării fotocatalitice în sistem individual

Fiecare poluant, pentoxifilina, tartrazina și acidul clofibric (ACL) a fost testat individual pentru a evalua eficiența degradării fotocatalitice. Eficiențele de degradare au variat în funcție de caracteristicile chimice ale fiecărui poluant și de interacțiunea acestuia cu catalizatorul ZnO. Rezultatele au demonstrat rate ridicate de fotodegradare. După 330 de minute de iradiere, a rezultat o degradare completă a tartrazinei (100%), urmată de degradarea acidului clofibric (97%) și, în final, a pentoxifilinei (90%), într-o ordine descrescătoare a eficienței fotocatalitice (fig. 7.1).

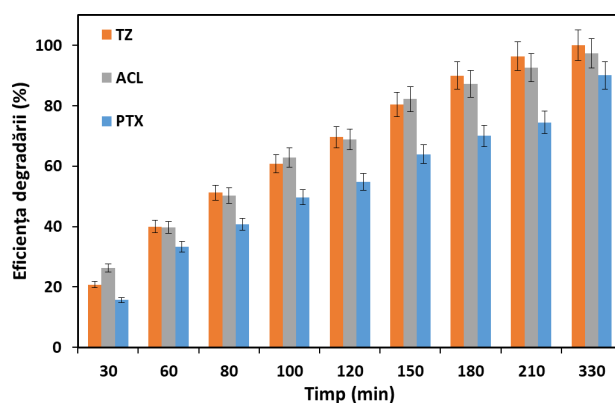


Fig. 7.1. Degradarea fotocatalitică a PTX, TZ, și ACL în sistem individual cu o concentrație inițială de 5 mg/L pentru fiecare compus și o doză de catalizator de 0,8 g/L

7.3. Eficiența de degradare fotocatalitică în sistem binar

Această secțiune se concentrează asupra evaluării eficienței degradării fotocatalitice în sisteme binare, care includ combinații de poluanți: PTX și TZ, PTX și ACL, precum și TZ și ACL. Se va analiza influența interacțiunii dintre acești poluanți asupra performanței degradării fotocatalitice și eventualele efecte sinergice sau antagoniste care pot apărea în cadrul fiecărui sistem binar.

7.3.1. Fotodegradarea sistemului PTX + TZ

Din analiza comportamentului sistemului binar PTX + TZ se evidențiază o **interacțiune negativă între poluanți**, manifestată prin scăderea eficienței procesului fotocatalitic. Această interacțiune este explicabilă prin competiția pentru adsorbție, consumul concurențial al speciilor reactive și interferențele cauzate de produșii intermediari formați. Figura 7.3 susține aceste observații,

prin evoluția paralelă a eficiențelor de degradare înregistrate, care rămân sub cele din sistemele monocomponente. Aceste constatări sunt esențiale pentru înțelegerea limitărilor proceselor fotocatalitice în condiții reale și subliniază necesitatea optimizării strategiilor de tratare a apelor uzate cu compoziție complexă.

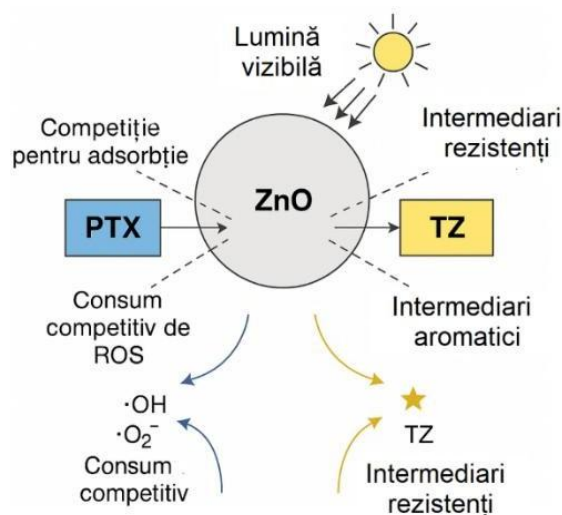


Fig. 7.3. Mecanism ilustrativ al interacțiunilor antagoniste dintre pentoxifilină (PTX) și tartrazină (TZ) în sistemul binar fotocatalitic sub lumină vizibilă, în prezența ZnO (competiția pentru adsorbție și distribuția concurențială a speciilor reactive de oxigen (ROS) conduc la scăderea eficienței globale a procesului de degradare pentru ambii poluanți)

7.3.2. Sistemul PTX + ACL

Pentru a susține și ilustra mai clar interacțiunile observate în sistemul binar PTX + ACL, a fost realizată o reprezentare schematică a principalelor mecanisme implicate în procesul fotocatalitic (fig. 7.5). Rezultatele arată clar că interacțiunea dintre PTX și ACL în sistemul binar are un caracter antagonist, deși mai moderat decât în cazul sistemului PTX + TZ.

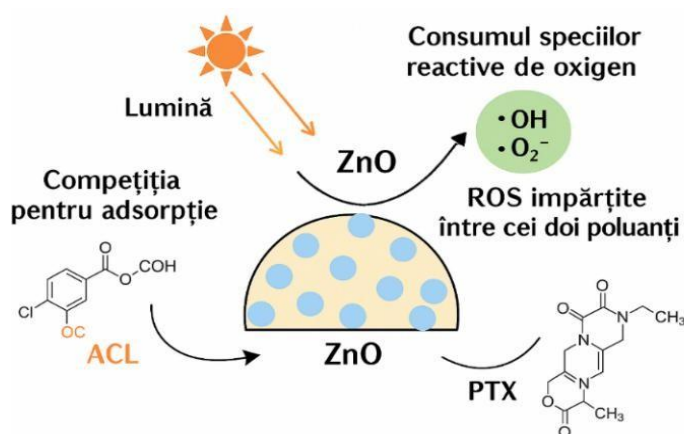


Fig. 7.5. Reprezentare schematică a efectului antagonist moderat în degradarea fotocatalitică în sistemul binar PTX + ACL

Scăderea eficienței de degradare a ambilor compuși în prezența celuilalt este rezultatul unei combinații de factori: competiția pentru suprafața catalitică, reactivitatea diferită față de ROS și prezența potențial perturbatoare a intermediarilor. Aceste constatări sunt esențiale în perspectiva tratării apelor contaminate cu amestecuri complexe de poluanți organici, întrucât sugerează că performanța catalizatorului ZnO poate fi semnificativ influențată de configurația chimică a amestecului și de interacțiunile dintre componente.

7.3.3. Sistemul TZ+ ACL

Deși și TZ a înregistrat o scădere a eficienței degradării în sistemul binar, aceasta a fost **mai puțin severă** comparativ cu cea a ACL (de la 100% la 80%). Acest comportament poate fi explicat prin faptul că ACL, deși nu are grupări cromofore care să concureze cu TZ pentru absorbția fonică, poate interfera **indirect** cu procesul de degradare prin **adsorbție competitivă** sau prin **modificarea echilibrului generării speciilor ROS**. ACL poate consuma o parte din radicalii disponibili sau poate forma intermediari care influențează echilibrul reacțiilor oxidative din sistem.

Pentru a vizualiza aceste fenomene și a susține interpretările experimentale, în fig. 7.7 este prezentată o schemă ilustrativă care evidențiază competiția pentru siturile active ale catalizatorului ZnO, consumul competitiv al speciilor reactive de oxigen (ROS), precum și posibilele interferențe cauzate de produșii intermediari ai TZ asupra procesului de degradare a ACL. Această reprezentare grafică oferă o imagine de ansamblu a mecanismelor implicate, subliniind rolul blocajului steric și chimic în reducerea eficienței fotocatalitice în prezența poluanților multipli.

7.4. Eficiența de degradare fotocatalitică în sistem ternar

Acest subcapitol analizează eficiența degradării fotocatalitice în sistemul ternar, în care pentoxifilina (PTX), tartrazina (TZ) și acidul clofibrice (ACL) sunt prezente simultan. Rezultatele obținute sunt comparate cu cele din sistemele individuale și binare pentru a identifica efectele posibile ale interacțiunii dintre acești poluanți asupra performanței globale a procesului fotocatalitic. Comparând rezultatele, s-a observat că prezența mai multor poluanți poate influența semnificativ activitatea fotocatalitică.

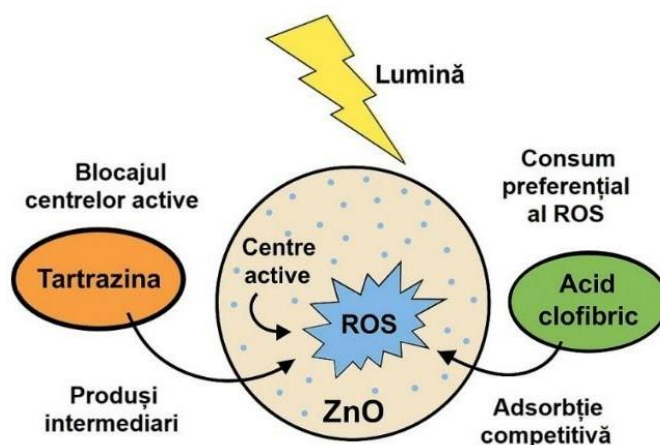


Fig. 7.7. Reprezentarea schematică a efectului antagonist în sistemul binar TZ + ACL sub iradiere cu lumină vizibilă, în prezența catalizatorului ZnO

7.4.1. Eficiența degradării în sistemul ternar

Studiul sistemului ternar format din pentoxifilină (PTX), tartrazină (TZ) și acid clofibric (ACL) evidențiază o diminuare semnificativă a eficienței fotocatalitice comparativ cu sistemele individuale și binare. Prezența simultană a celor trei poluanți generează o interacțiune complexă la nivelul suprafeței catalizatorului și în faza lichidă, influențând negativ degradarea fiecărui compus. În fig. 7.8 se observă clar că, după 330 de minute de iradiere, valorile eficienței de degradare pentru fiecare poluant sunt sub cele obținute în sistemele monocomponente:

- PTX: 67,65% (comparativ cu 90% în sistem individual);
- TZ: 77% (comparativ cu 100%);
- ACL: 73,34% (comparativ cu 97,37%).

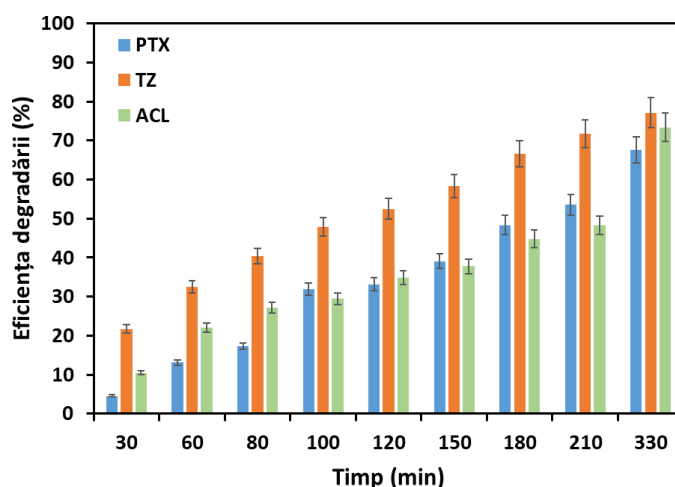


Fig. 7.8. Degradarea fotocatalitică a PTX, TZ și ACL în sistem ternar cu o concentrație inițială de 5 mg/L pentru fiecare compus și o doză de catalizator de 0,8 g/L

Scăderea eficienței este rezultatul direct al competiției între cele trei molecule pentru adsorbția pe suprafața ZnO. În sistemele simple, fiecare poluant are acces complet la situsurile active și la speciile reactive generate (în principal $\cdot\text{OH}$ și $\cdot\text{O}_2^-$). În sistemul ternar, însă, această accesibilitate este compromisă, deoarece situsurile sunt ocupate sau blocate de către ceilalți compuși, ceea ce limitează semnificativ interacțiunile directe poluant–catalizator necesare inițierii reacției de oxidare. În plus, competiția pentru speciile reactive de oxigen (ROS) este mult mai intensă în sistemul ternar. Radicalii hidroxil și superoxid, formați la suprafața ZnO sub iradiere cu lumină vizibilă, trebuie să fie împărțiți între toate cele trei molecule. Această distribuție diluează eficiența de atac asupra fiecărui compus în parte, reducând astfel rata globală de degradare.

Tartrazina, fiind un compus cu structură azoică și grupări sulfonat este mai susceptibilă la atacul radicalilor liberi, ceea ce explică de ce, chiar și în condiții de competiție, menține o eficiență relativ mai mare. În schimb, PTX și ACL, cu structuri mai stabile și mai puțin reactive, necesită mai mult timp și un aport mai mare de ROS pentru degradare eficientă, fapt ce justifică valorile mai reduse ale eficienței în prezența tartrazinei.

CAPITOLUL 8.

EVALUAREA FITOTOTOXICITĂȚII SOLUȚIILOR DE PENTOXIFILINĂ ȘI TARTRAZINĂ NETRATATE ȘI TRATATE FOTOCATALITIC

8.1. Scopul și importanța cercetării

Scopul acestei etape a cercetării a fost evaluarea impactului biologic al soluțiilor model poluate cu poluanți organici emergenți – în acest caz, PTX și TZ – atât în forma lor netratată, cât și după supunerea unui tratament fotocatalitic cu ZnO activat sub lumină vizibilă. Această investigație a fost realizată prin teste de fitotoxicitate, folosind două specii vegetale sensibile, cu valoare bioindicativă demonstrată: *Lepidium sativum* L. și *Sinapis alba* L.. Evaluarea s-a bazat pe monitorizarea unor parametri biologici relevanți – procent de germinație, lungimea radiculelor și indicele de inhibiție – în scopul determinării eventualelor efecte toxice asociate prezenței poluanților și, mai ales, produșilor de reacție formați în urma tratamentului aplicat.

Această etapă a cercetării validează importanța corelării datelor de eficiență fotocatalitică cu evaluările biologice, oferind o perspectivă holistică asupra performanței procesului. Prin rezultatele obținute, contribuie la consolidarea unei abordări sustenabile în tratarea apelor poluate cu poluanți emergenți, în care succesul tehnologic este definit nu doar prin reducerea poluanților, ci și prin protejarea sănătății ecosistemelor.

8.2. Evaluarea toxicității pentoxifilinei înainte și după aplicarea tratamentului fotocatalitic

Înțelegerea impactului potențial al PTX și al produselor sale de degradare fotocatalitică asupra mediului este esențială, deoarece acești compuși pot interacționa cu ecosistemele naturale. Evaluarea fitotoxicității acestora oferă informații valoroase cu privire la modul în care afectează creșterea și dezvoltarea plantelor, contribuind la determinarea impacturilor și riscurilor pe care le prezintă pentru mediu.

8.2.1. Influența PTX asupra gradului de germinare al semințelor de *Lepidium sativum* L.

Rezultatele experimentale obținute în cadrul testului de fitotoxicitate, ilustrate în fig. 8.1, oferă informații relevante privind influența pentoxifilinei (PTX) asupra procentului de germinare al semințelor de *Lepidium sativum* L.. Acestea permit o interpretare clară a modului în care poluarea cu acest compus farmaceutic, respectiv tratamentul său fotocatalitic, afectează procesul fiziologic fundamental al germinării semințelor. Proba martor (blank), reprezentând controlul în care semințele au fost expuse la apă distilată, a înregistrat o rată de germinare de 100%, indicând o viabilitate ridicată a semințelor și confirmând absența factorilor inhibitori în mediu. În mod notabil, valorile obținute pentru probele tratate fotocatalitic au fost foarte apropiate de acest prag maxim,

indiferent de concentrația inițială a PTX (cuprinsă între 1 și 40 mg/L).

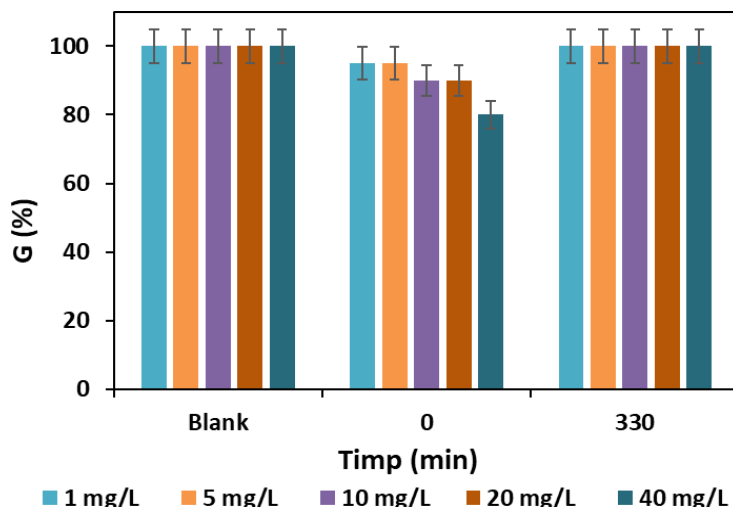


Fig. 8.1. Indicele de germinare (%) al semințelor de *Lepidium sativum*, evaluat pentru soluțiile de control, netratate ($t=0$ min) și tratate fotocatalitic (concentrație inițială de PTX între 1 și 40 mg/L, doză de catalizator 0,8 g/L, iradiere cu lumină vizibilă, temperatură ambientală)

Acest rezultat sugerează în mod clar că procesul fotocatalitic aplicat, folosind catalizator ZnO sub iradiere cu lumină vizibilă, a fost eficient nu doar în degradarea chimică a compusului, ci și în reducerea semnificativă a toxicității sale biologice asupra germinației semințelor. Se poate concluziona astfel că produșii de reacție rezultați în urma tratamentului nu au avut un impact negativ detectabil asupra acestui stadiu critic de dezvoltare vegetală.

8.2.2. Influența PTX asupra dezvoltării plantulelor de *Lepidium sativum* L.

În ceea ce privește dezvoltarea rădăcinii (fig. 8.2 (a)), se remarcă o reducere treptată a lungimii acesteia odată cu creșterea concentrației de PTX. La 1 mg/L, lungimea medie a rădăcinii s-a menținut aproape de valoarea matorului (~40,5 mm). Totuși, la concentrații mai mari, efectul fitotoxic devine evident, cu o scădere la 34,1 mm la 10 mg/L, 31,6 mm la 20 mg/L și o inhibiție accentuată la 40 mg/L, unde rădăcina a avut în medie 17,1 mm.

Această reducere semnificativă sugerează o afectare a absorbției nutrienților și a diviziunii celulare, ceea ce poate compromite dezvoltarea generală a plantulelor. Impactul asupra hypocotilului (fig. 8.2 (b)) urmează o tendință similară, însă efectul fitotoxic este mai puțin pronunțat decât la nivel radicular. La 5 mg/L, lungimea hypocotilului a fost ușor redusă (~8,2 mm), însă la 10 mg/L s-a înregistrat deja o scădere mai accentuată (6,4 mm), iar la 40 mg/L, lungimea hypocotilului a coborât la 5,7 mm. Aceste rezultate indică faptul că PTX influențează dezvoltarea plantulelor într-un mod sistemic, posibil prin perturbarea echilibrului hormonal responsabil de creșterea tulpinii.

În cazul frunzelor (fig. 8.2 (c)), lungimea acestora a fost afectată în mod semnificativ la concentrații ridicate. De la valori inițiale de aproximativ 6,1 mm, s-a observat o reducere treptată, ajungând la 5,1 mm pentru 10 mg/L, 4,5 mm pentru 20 mg/L și 3,8 mm pentru 40 mg/L. Acest declin al dimensiunii frunzelor poate indica o afectare a fotosintezei și a metabolismului general al

plantulelor, ceea ce limitează dezvoltarea ulterioară a acestora.

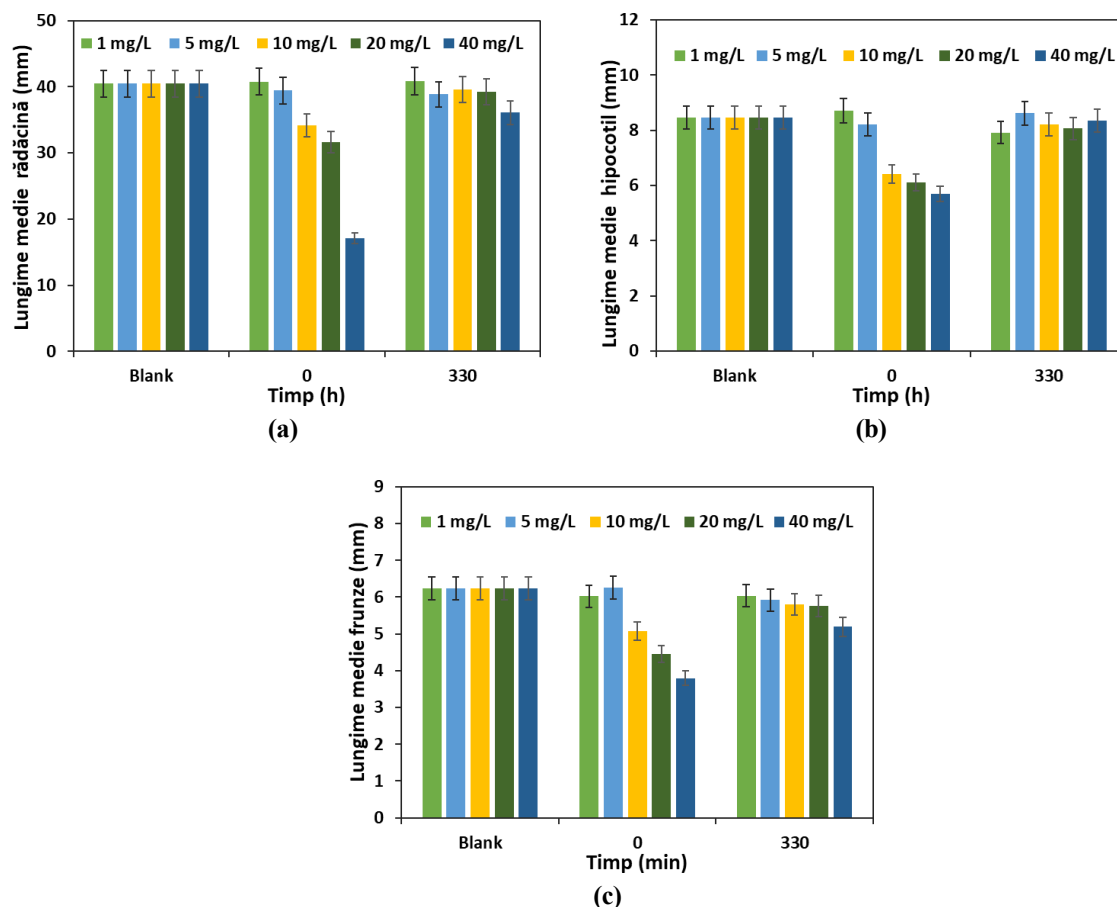


Fig. 8.2. Efectul soluțiilor inițiale de pentoxifilină (PTX) ($t = 0$ min) și al soluțiilor tratate fotocatalitic ($t = 330$ min) asupra dezvoltării plantulelor de *Lepidium sativum*, exprimată prin lungimea: (a) rădăcinii, (b) hipocotilului și (c) frunzelor

O posibilă explicație pentru aceste rezultate este foto-oxidarea intermediarilor mai toxici formați în timpul procesului, ceea ce a condus la transformarea acestora în compuși mai puțin nocivi pentru plante, în comparație cu molecula inițială de PTX. Totuși, este important de subliniat că anumiți produși secundari ai fotodegradării pot persista în mediul de reacție chiar și după eliminarea completă a poluantului inițial, influențând în continuare dezvoltarea plantulelor.

8.2.4. Influența PTX asupra gradului de germinare al semințelor de *Sinapis alba*

Rezultatele prezentate în fig. 8.6 indică răspunsul germinativ al semințelor de *Sinapis alba* la soluțiile de control, netratate și tratate fotocatalitic. Probele martor și cele tratate fotocatalitic, cu excepția tratamentului cu 40 mg/L PTX, au prezentat o germinare completă (100%) a semințelor, ceea ce sugerează că, în absența tratamentului sau cu tratament fotocatalitic la concentrații mai mici de PTX, semințele de *Sinapis alba* și-au menținut o capacitate de germinare ridicată, comparabilă cu cea a martorului.

Soluțiile tratate fotocatalitic au prezentat o tendință de scădere a procentului de germinare odată cu creșterea concentrației de PTX. La 1 și 5 mg/L PTX, germinația a fost ușor redusă la 90%, indicând o influență moderată a PTX asupra procesului de germinare, fără un impact major. La 10 mg/L PTX, germinația a scăzut la 80%, indicând o sensibilitate crescută a semințelor la concentrațiile intermediare de PTX. Cu toate acestea, la 20 și 40 mg/L PTX, germinația a fost redusă semnificativ la 75% și, respectiv, 70%, subliniind efectul negativ mai pronunțat al concentrațiilor mai mari de PTX asupra germinației semințelor de *Sinapis alba*.

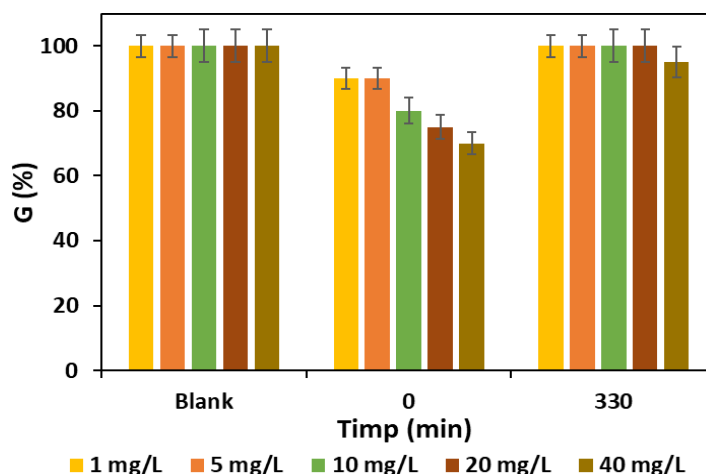


Fig. 8.6. Indicele de germinare (%) al semințelor de *Sinapis alba*, evaluat pentru soluțiile de control, netratate ($t=0$ min) și tratate fotocatalitic (concentrație inițială de PTX între 1 și 40 mg/L, doză de catalizator 0,8 g/L, iradiere cu lumină vizibilă, temperatură ambientală)

8.2.5. Influența PTX asupra dezvoltării plantulelor de *Sinapis alba*

În fig. 8.7 (a), (b) și (c), se observă o scădere semnificativă a lungimii rădăcinii, hipocotilului și frunzelor în soluțiile inițiale de PTX ($t = 0$ min), comparativ cu soluția de control. La concentrațiile de 1 mg/L și 5 mg/L, lungimea medie a rădăcinii este redusă semnificativ (19.61 mm și 23.73 mm), iar la concentrațiile mai mari (20 mg/L și 40 mg/L), dimensiunile rădăcinii continuă să scadă, atingând valori de aproximativ 15.48 mm și 14.01 mm. În ceea ce privește hipocotilul și frunzele, efectele sunt similare, dar mai puțin pronunțate decât la rădăcini. La concentrațiile mai mari de PTX, lungimea hipocotilului scade la valori de 7.44 mm și 7.14 mm, iar lungimea frunzelor ajunge la aproximativ 5.19 mm și 4.99 mm.

După tratamentul fotocatalitic ($t = 330$ min), se observă o recuperare parțială a dimensiunilor plantulelor, în special la nivelul rădăcinii și hipocotilului. Lungimea medie a rădăcinii în soluțiile tratate fotocatalitic la 1 mg/L și 5 mg/L este de aproximativ 23.73 mm și 25.76 mm, iar la concentrațiile de 20 mg/L și 40 mg/L, dimensiunile se îmbunătățesc semnificativ, atingând valori de 23.73 mm și 25.92 mm. De asemenea, hipocotilul și frunzele recuperează o parte din lungimea pierdută, valorile fiind mai apropiate de cele de control în comparație cu soluțiile inițiale.

8.3. Evaluarea toxicității tartrazinei înainte și după aplicarea tratamentului fotocatalitic

Evaluarea fitotoxicității tartrazinei înainte și după degradarea fotocatalitică poate determina impactul asupra mediului al apei tratate, indicând faptul că apele reziduale tratate care conțin coloranți pot fi reutilizate în siguranță în agricultură (Leelavathi și colab., 2021).

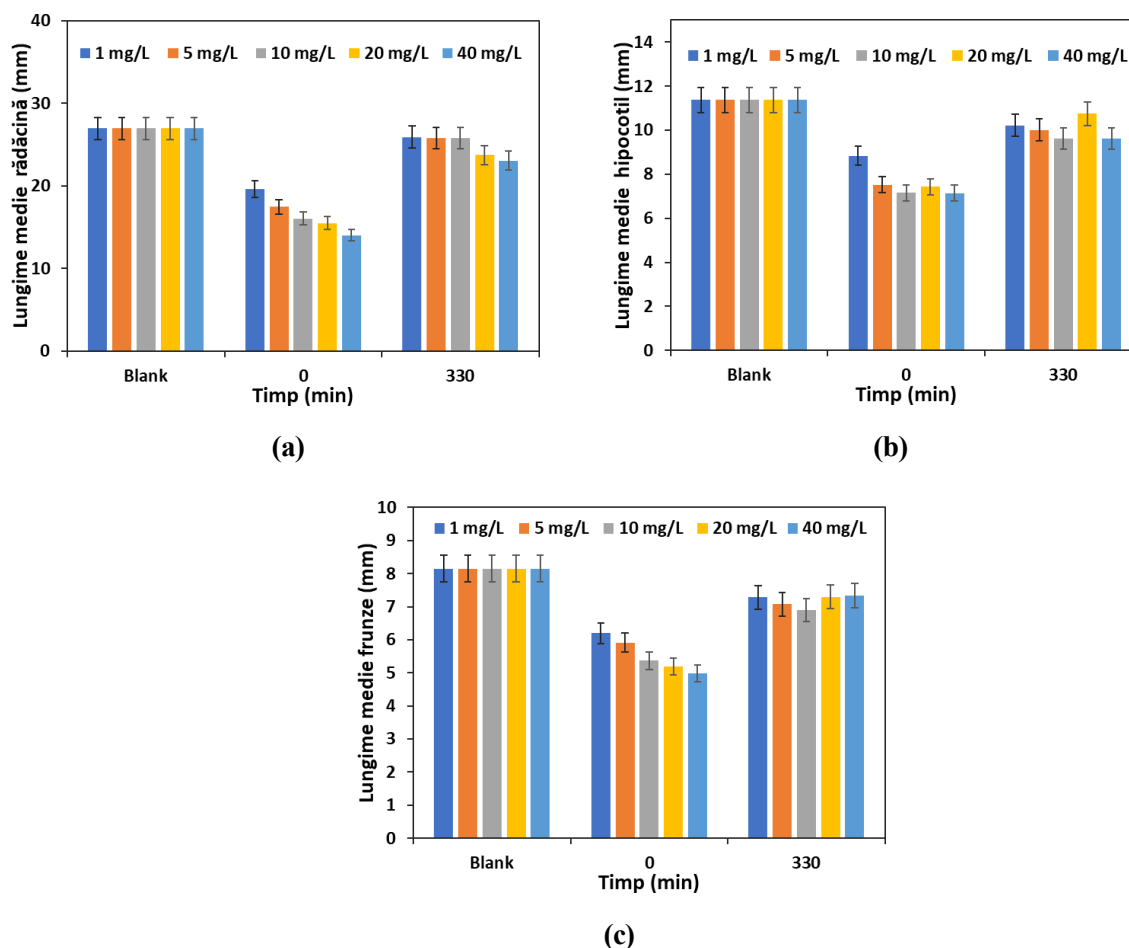


Fig. 8.7. Efectul soluțiilor inițiale de pentoxifilină (PTX) ($t = 0$ min) și al soluțiilor tratate fotocatalitic ($t = 330$ min) asupra dezvoltării plantulelor de *Sinapis alba*, exprimată prin lungimea: (a) rădăcinii, (b) hipocotilului și (c) frunzelor

8.3.1. Influența TZ asupra gradului de germinare al semințelor de *Lepidium sativum* L.

Au fost efectuate teste de fitotoxicitate pe diferite probe tratate colectate înainte și după tratamentul fotocatalitic. Aceste evaluări au fost componente ale experimentelor de investigare a concentrațiilor de 1-40 mg/L de TZ, utilizând un catalizator ZnO de 0,8 g/L sub iradiere cu lumină vizibilă. În figura 8.11 este ilustrat procentul de germinare al plantelor de creson.

Rezultatele obținute au arătat că, în comparație cu semințele germinate în apă distilată, soluțiile reziduale netratate care conțin coloranți au redus procentul de germinare a plantelor de creson la concentrații de 20 și 40 mg/L. În schimb, rata de germinare în apele reziduale tratate care conțin coloranți a fost de 100%, ceea ce sugerează că toxicitatea soluțiilor care conțin coloranți a fost redusă

după ce au fost tratate cu 0,8 g/L. ZnO în prezența unei surse de lumină vizibilă.

8.3.2. Influența TZ asupra dezvoltării plantulelor de *Lepidium sativum* L.

Comparând soluțiile inițiale ($t = 0$ min) și soluțiile tratate fotocatalitic ($t = 330$ min), am observat o serie de efecte semnificative asupra componentelor plantulelor, incluzând rădăcinile, hipocotilul și frunzele (fig. 8.12. (a), (b) și (c)).

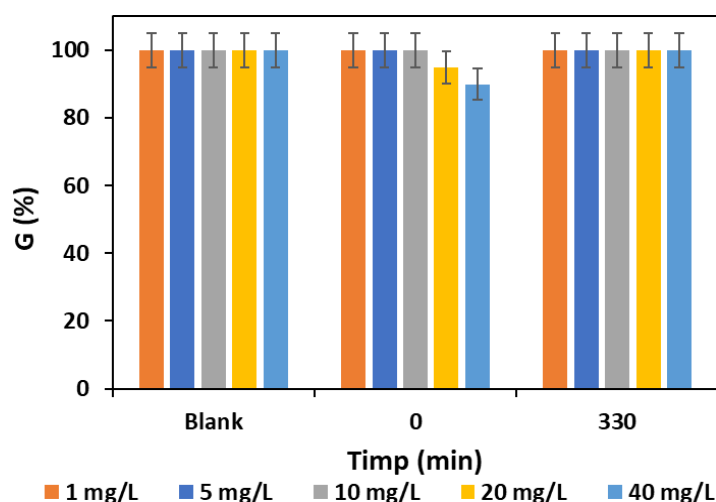


Fig. 8.11. Indicele de germinare (%) al semințelor de *Lepidium sativum*, evaluat pentru soluțiile de control, netratate ($t=0$ min) și tratate fotocatalitic (concentrație inițială de TZ între 1 și 40 mg/L, doză de catalizator 0,8 g/L, iradiere cu lumină vizibilă, temperatură ambientală)

Pentru concentrațiile de 1 mg/L, 5 mg/L, 10 mg/L și 20 mg/L de tartrazină, se observă un efect hormetic evident, caracterizat printr-o stimulare a creșterii plantulelor în comparație cu soluția de control (blank). Soluția netratată a prezentat o creștere importantă a componentelor vegetale ale *L. sativum*, în special la concentrațiile de 10 și 20 mg/L. Acest fenomen poate fi probabil atribuit unui răspuns hormetic. Hormeza se referă la un fenomen bifazic doză-răspuns, în care expunerea la doze mici dintr-o substanță poate provoca un efect benefic sau stimulat, în timp ce dozele mari determină inhibarea sau răspunsuri adverse (Agathokleous și colab., 2018; Małkowski și colab., 2020).

Prin urmare, tartrazina, la concentrații mai mici, induce un efect benefic asupra creșterii plantulelor, ceea ce este tipic unui efect hormetic, în care dozele mici de substanță determină un răspuns pozitiv, stimulând dezvoltarea plantelor. În schimb, la 40 mg/L TZ, observăm un efect negativ pronunțat asupra creșterii plantulelor, ceea ce sugerează un efect toxic la concentrații mari de tartrazină. După tratamentul fotocatalitic ($t = 330$ min), datele arată o reducere semnificativă a efectelor negative ale tartrazinei, iar lungimea componentelor plantulelor se apropie de valorile obținute în cazul soluției de control. Acesta sugerează eficiența tratamentului fotocatalitic în degradarea tartrazinei și reducerea toxicității soluțiilor tratate. La 40 mg/L TZ, soluția tratată fotocatalitic prezintă o lungime a rădăcinii de 49.0 mm, hipocotilul măsoară 10.2 mm, iar frunzele au o lungime de 6.3 mm. Comparativ cu soluția inițială ($t = 0$ min), această reducere semnificativă a inhibiției sugerează că tratamentul fotocatalitic a dus la o degradare eficientă a tartrazinei și o

restabilire parțială a creșterii plantulelor.

8.3.4. Influența TZ asupra gradului de germinare al semințelor de *Sinapis alba*

Rezultatele prezentate în fig. 8.16 demonstrează răspunsul germinativ al semințelor de *Sinapis alba* pentru soluțiile de control, netratate și tratate fotocatalitic.

În cazul probelor de control, atât soluțiile inițiale, cât și cele tratate fotocatalitic au prezentat o germinație a semințelor de 100%. Cu toate acestea, pentru soluțiile inițiale de tartrazină, s-a observat o ușoară scădere a germinației odată cu creșterea concentrației de TZ. Mai exact, ratele de germinare au fost de 85%, 85%, 85%, 80% și 80% pentru concentrațiile de 1 mg/L, 5 mg/L, 10 mg/L, 20 mg/L și, respectiv, 40 mg/L.

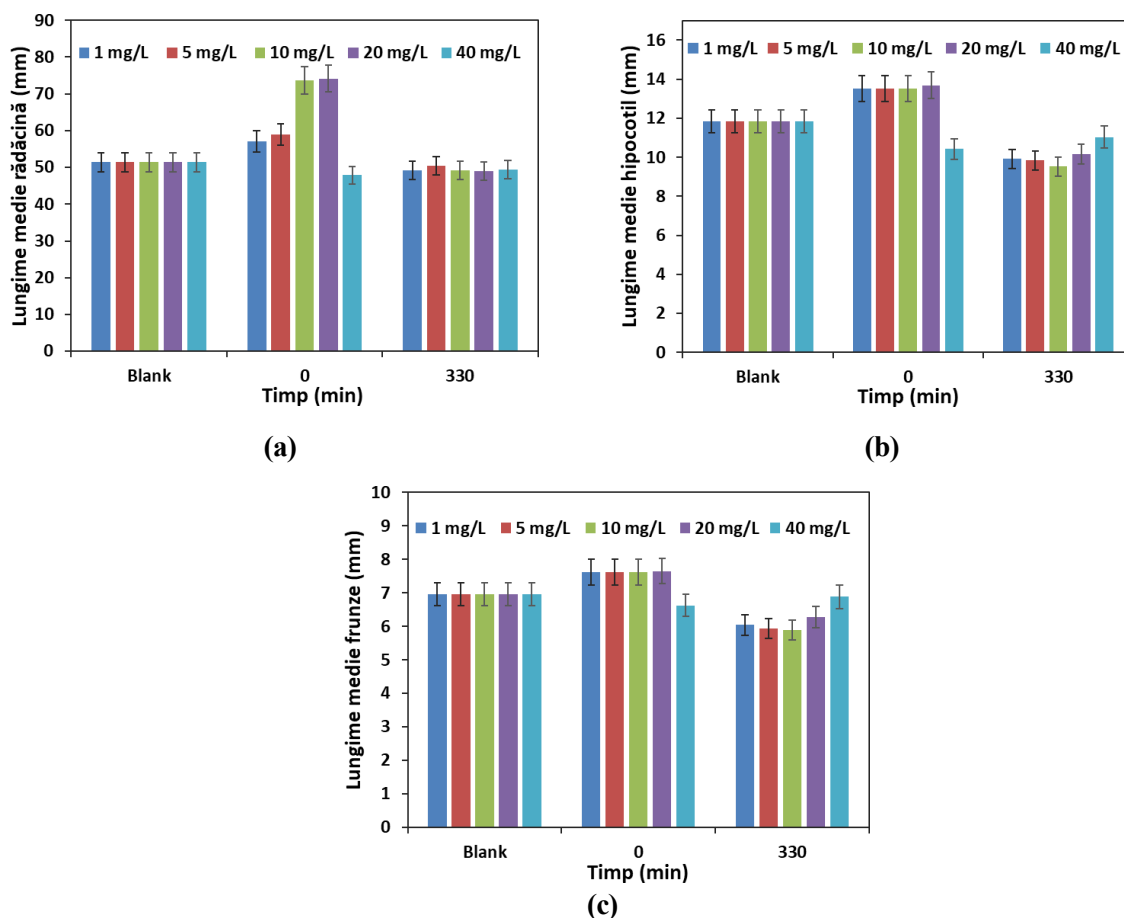


Fig. 8.12. Efectul soluțiilor inițiale de tartrazină (TZ) ($t = 0$ min) și al soluțiilor tratate fotocatalitic ($= 330$ min) asupra dezvoltării plantulelor de *Lepidium sativum*, exprimată prin lungimea: (a) rădăcinii, (b) hipocotilului și (c) frunzelor

Aceste rezultate sugerează că, deși tartrazina are un impact asupra germinării semințelor, efectul nu este suficient de sever pentru a inhiba complet procesul la concentrațiile testate. În special, tratamentul fotocatalitic nu a influențat negativ germinarea, care a rămas la 100%, la fel ca proba de control. Analizele efectuate indică faptul că tratamentul fotocatalitic a fost eficient în atenuarea efectelor fitotoxice ale tartrazinei, deoarece ratele de germinare pentru probele tratate au fost comparabile cu cele ale grupului de control.

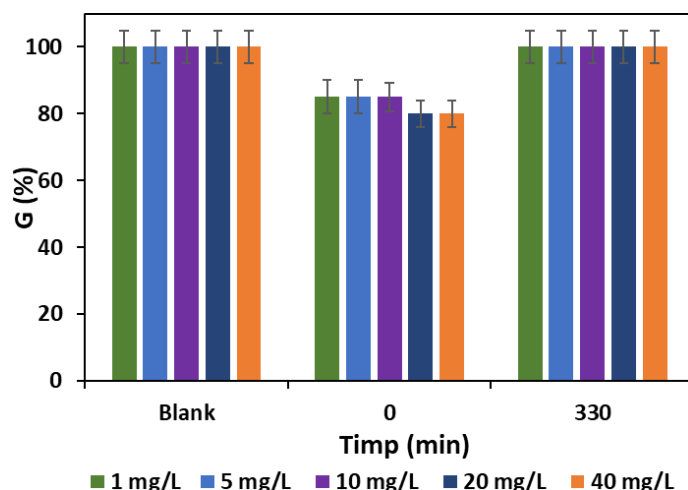


Fig. 8.16. Indicele de germinare (%) al semințelor de *Sinapis alba*, evaluat pentru soluțiile de control, netratate ($t=0$ min) și tratate fotocatalitic (concentrație inițială de TZ între 1 și 40 mg/L, doză de catalizator 0,8 g/L, iradiere cu lumină vizibilă, temperatură ambientală)

8.3.5. Influența TZ asupra dezvoltării plantulelor de *Sinapis alba*

Analiza datelor prezentate în fig. 8.17 evidențiază faptul că soluțiile inițiale de tartrazină ($t = 0$ min) determină o reducere progresivă a lungimii rădăcinii, hipocotilului și frunzelor pe măsură ce crește concentrația poluantului. Lungimea rădăcinii variază între 23.26 mm și 26.95 mm pentru concentrațiile de 1 mg/L – 20 mg/L, însă la 40 mg/L se înregistrează o valoare minimă de 19.68 mm, indicând un efect inhibitor pronunțat. În cazul hipocotilului, tendința descrescătoare este evidentă, lungimea medie scăzând de la 11.37 mm la 1 mg/L la 8.44 mm la 40 mg/L, ceea ce sugerează o inhibiție progresivă a creșterii.

De asemenea, lungimea frunzelor urmează un model similar, valorile apropiindu-se de cele ale probei martor la concentrațiile scăzute, dar scăzând semnificativ la concentrațiile mai ridicate, atingând un minim de 5.21 mm la 40 mg/L.

Aplicarea tratamentului fotocatalitic ($t = 330$ min) determină o recuperare a lungimii rădăcinii, hipocotilului și frunzelor, în special la concentrațiile mai mici de tartrazină. La 1 mg/L și 5 mg/L, valorile lungimilor se apropie de cele ale probei martor, ceea ce sugerează o reducere aproape completă a toxicității. La concentrațiile de 10 mg/L și 20 mg/L, tratamentul fotocatalitic atenuează efectele negative, dar reducerea impactului toxic este doar parțială. În cazul concentrației de 40 mg/L, deși se observă o creștere a lungimilor comparativ cu soluția inițială, efectul toxic persistă, ceea ce indică faptul că tratamentul nu elimină complet impactul tartrazinei asupra dezvoltării plantulelor.

Rezumatul tezei de doctorat
ELIMINAREA UNOR POLUANȚI ORGANICI EMERGENȚI DIN FLUXURI APOASE
PRIN PROCESE AVANSATE

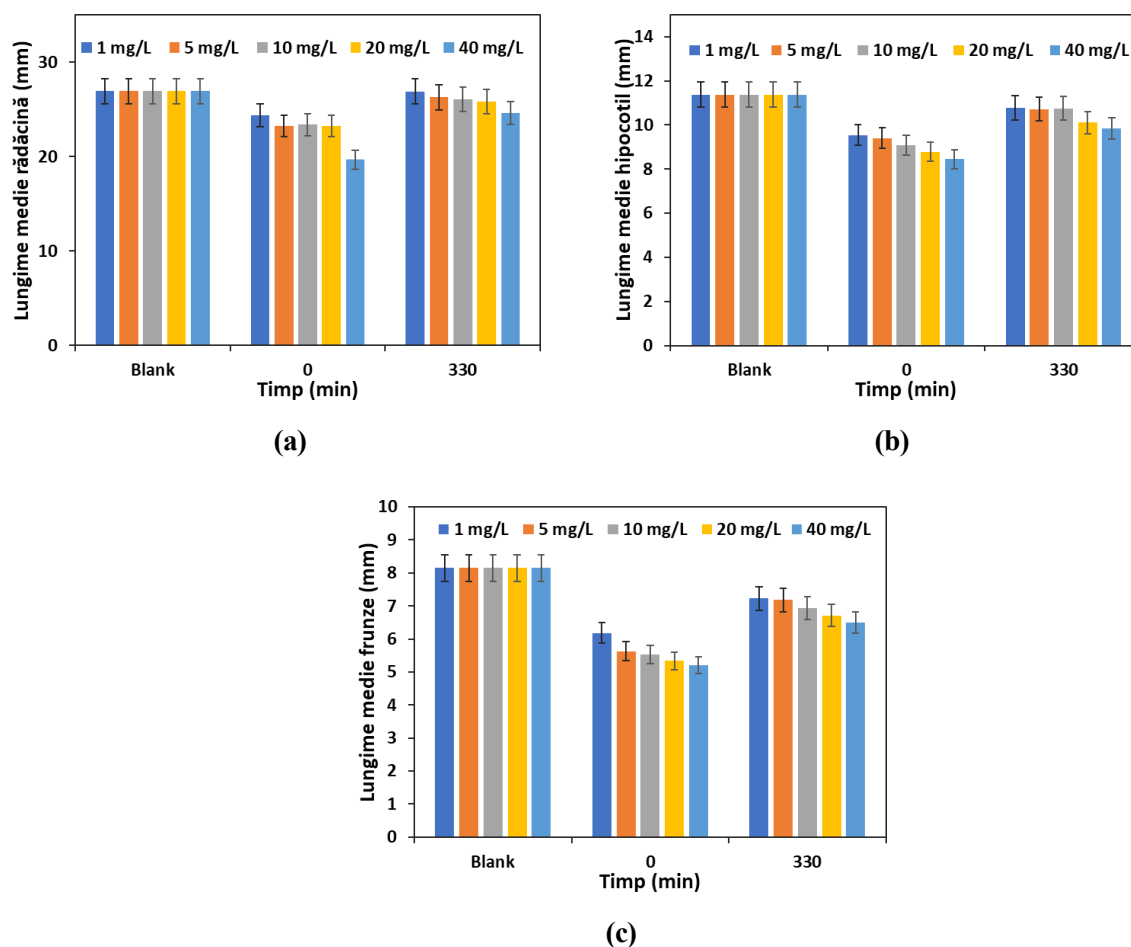


Fig. 8.17 Efectul soluțiilor inițiale de tartrazină (TZ) ($t = 0$ min) și al soluțiilor tratate fotocatalitic ($t = 330$ min) asupra dezvoltării plantulelor de *Sinapis alba*, exprimată prin lungimea: (a) rădăcinii, (b) hipocotilului și (c) frunzelor

CONCLUZII GENERALE

Teza de doctorat intitulată „Eliminarea unor poluanți organici emergenți din fluxuri apoase prin procese avansate” abordează cu rigoare științifică o temă de maximă actualitate în domeniul ingineriei mediului, concentrându-se pe sinteza și valorificarea fotocatalitică a oxidului de zinc (ZnO) activat sub lumină vizibilă, pentru eliminarea eficientă a unor poluanți organici persistenți precum pentoxifilina și tartrazina. Originalitatea demersului constă în integrarea unei abordări interdisciplinare, care cuprinde atât evaluarea performanțelor fotocatalitice, cât și analiza impactului ecotoxicologic al substanțelor reziduale asupra ecosistemelor, utilizând specii vegetale model precum *Lepidium sativum* și *Sinapis alba*.

În prima parte a tezei s-a realizat o analiză critică amplă și documentată a stadiului cercetărilor privind aplicarea proceselor de oxidare avansată (AOPs), cu accent deosebit pe fotocataliza eterogenă asistată de ZnO activ sub lumină vizibilă, în degradarea poluanților organici emergenți – în special

compuși farmaceutici și coloranți azoici. Sunt abordate cu profunzime sursele, comportamentul și efectele acestor poluanți asupra mediului acvatic și terestru, precum și asupra sănătății umane, evidențiindu-se limitele tehnologiilor convenționale de epurare și necesitatea dezvoltării unor soluții inovatoare, sustenabile și eficiente.

Analiza realizată evidențiază în mod convingător o serie de lacune critice în cunoașterea actuală, care fundamentează direcțiile de cercetare ale tezei, după cum urmează:

- **Lacune privind degradarea fotocatalitică a pentoxifilinei și tartrazinei:** Deși literatura consemnează numeroase studii privind degradarea fotocatalitică a poluanților emergenți, cercetările dedicate degradării simultane sau comparative a pentoxifilinei și tartrazinei în prezența ZnO activat cu lumină vizibilă rămân extrem de limitate. În plus, accentul pus până în prezent pe utilizarea radiației UV este înlocuit în această lucrare de o abordare sustenabilă bazată pe utilizarea luminii vizibile – opțiune ecologică și economică deosebit de promițătoare.

- **Scalabilitatea și reciclabilitatea catalizatorului ZnO:** Persistă un deficit de studii privind stabilitatea, reutilizarea și regenerabilitatea ZnO în procesele de oxidare avansată. Lucrarea propune o investigare sistematică a acestor aspecte, esențiale pentru validarea practică a tehnologiei la scară extinsă și pentru estimarea costurilor operaționale pe termen lung.

- **Optimizarea parametrilor de reacție:** Lipsa unor date consolidate privind influența parametrilor de mediu (pH, compoziția matricei apoase, prezența anionilor, efectul speciilor scavenger etc.) asupra performanței fotocatalitice este abordată metodic în această cercetare, oferind premise solide pentru optimizarea tratamentului în condiții cât mai apropiate de realitate.

- **Evaluarea eficienței în condiții de poluare mixtă:** Studiile existente sunt axate preponderent pe sisteme monocomponente, ignorând realitatea complexă a apelor uzate poluate simultan cu mai mulți poluanți. Lucrarea investighează în premieră comportamentul sistemului ZnO în amestecuri binare și ternare, relevând interferențele posibile între poluanți și influența acestora asupra eficienței procesului.

- **Validarea ecotoxicologică a tratamentului:** Evaluarea impactului biologic al soluțiilor tratate reprezintă un aspect adesea neglijat în literatura de specialitate. Prin aplicarea unor teste de fitotoxicitate riguroase și relevante, teza aduce o contribuție majoră la validarea ecologică a tehnologiei propuse, evidențiind reducerea substanțială a toxicității asupra speciilor vegetale model.

În acest context, a fost formulat un punct de vedere propriu care a permis stabilirea obiectivului principal al tezei de doctorat care vizează **evidențierea potențialului oxidului de zinc (ZnO) sintetizat prin precipitare și activ sub lumină vizibilă (solară), de a acționa drept fotocatalizator eficient în procesele de oxidare avansată aplicate pentru îndepărtarea poluanților organici emergenți, pentoxifilina și tartrazina, din fluxuri apoase, precum și în evaluarea ecotoxicologică a soluțiilor tratate.**

Pentru îndeplinirea obiectivului principal al tezei de doctorat au fost formulate și realizate următoarele obiective specifice:

- analiza critică a stadiului cercetărilor privind degradarea fotocatalitică a poluanților emergenți, în special pentoxifilina și tartrazina, și identificarea lacunelor în cunoașterea actuală;
- stabilirea metodologiilor și metodelor de investigare, incluzând tehnicile experimentale,

analizele fizico-chimice și statisticile utilizate pentru interpretarea și prelucrarea datelor obținute;

- sinteza unui fotocatalizator ZnO activ sub lumină vizibilă prin utilizarea tehnicilor de chimie umedă, urmată de caracterizarea sa fizico-chimică completă pentru a evidenția structura cristalină, morfologia, compoziția și proprietățile optice;
- studiu parametric pentru identificarea condițiilor optime de fotodegradare, incluzând analiza influenței temperaturii de calcinare, a adsorbției, a fotolizei directe, a dozajului catalizatorului, a concentrației inițiale de poluant, a pH-ului soluției, a prezenței anionilor și a compoziției matricei apei asupra eficienței degradării;
- investigarea mecanismului de fotodegradare prin identificarea speciilor reactive implicate în proces, evaluarea stabilității și regenerării catalizatorului și analiza modificărilor structurale ale ZnO după tratamentul fotocatalitic;
- compararea eficienței degradării pentoxifilinei și tartrazinei în sisteme monocomponente, incluzând analiza cineticii de degradare și a influenței factorilor experimentali asupra ratei de reacție;
- evaluarea fotodegradării în sisteme complexe, prin investigarea eficienței procesului în amestecuri binare și ternare de poluanți pentru a determina posibile interacțiuni între compuși și impactul acestora asupra procesului fotocatalitic;
- determinarea toxicității soluțiilor înainte și după tratamentul fotocatalitic, prin efectuarea unor teste de fitotoxicitate utilizând specii vegetale (*Lepidium sativum* și *Sinapis alba*) pentru a analiza efectele asupra germinației, dezvoltării plantulelor și indicelui de inhibiție.

Elemente de originalitate și inovare științifică:

1. Studiul combinat al două tipuri distincte de poluanți organici emergenți (POEs)

Teza aduce o contribuție științifică remarcabilă prin abordarea fotocatalitică integrată a două clase de poluanți organici emergenți – pentoxifilina, un compus farmaceutic persistent, și tartrazina, un colorant azoic alimentar cu largă utilizare. Originalitatea demersului constă în:

- *Selectarea complementară a poluanților*, reprezentativi pentru două categorii majore de POEs:
 - *Pentoxifilina*, recunoscută pentru stabilitatea sa chimică și prezența frecventă în apele uzate spitalicești.
 - *Tartrazina*, un aditiv alimentar cu structură azoică, relevant pentru poluarea provenită din industriile alimentară și textilă.
- *Abordarea comparativă în sisteme monocomponente*, care permite evaluarea specifică a eficienței degradării fiecărui poluant în condiții controlate și identificarea parametrilor optimi (pH, dozaj catalizator, timp de reacție, influența ionilor etc.).
- *Investigarea simultană în sisteme multicomponente (binare și ternare)*, reflectând condițiile reale din apele uzate contaminate cu amestecuri de poluanți. Această abordare este rar tratată în literatura de specialitate și oferă informații esențiale privind:
 - Interacțiunile competitive dintre poluanți asupra suprafeței catalizatorului;

- Efectul sinergic sau inhibitor asupra eficienței procesului fotocatalitic;
- Modificări în mecanismele de degradare și în cinetica reacției.

- *Identificarea diferențiată a comportamentului molecular* în funcție de structura chimică, solubilitate, polaritate și caracterul ionic al fiecărui poluant, cu implicații directe asupra:

- Selectivității catalitice;
- Tipului și eficienței speciilor reactive implicate ($\bullet\text{OH}$, $\text{O}_2^{\bullet-}$, h^+);
- Stabilității produselor de degradare.

- *Contribuția la dezvoltarea unor strategii de tratare diferențiate*, adaptate caracteristicilor fiecărui tip de poluant, cu valoare practică în proiectarea de soluții eficiente pentru epurarea apelor uzate complexe.

Această investigație duală și contextualizată oferă o imagine completă și realistă asupra provocărilor legate de eliminarea POEs, contribuind la avansarea cunoștințelor în domeniul tratării avansate a apelor și la conturarea unor direcții aplicative solide pentru tehnologiile fotocatalitice sustenabile.

2. Utilizarea oxidului de zinc (ZnO) simplu, nemodificat, activ sub lumină vizibilă

Unul dintre cele mai inovatoare aspecte ale tezei este alegerea și validarea științifică a **oxidului de zinc (ZnO)** ca **fotocatalizator nemodificat**, activabil sub lumină vizibilă. Acest demers aduce o contribuție valoroasă prin:

- *Sinteza catalizatorului printr-o metodă simplă și eficientă* – precipitarea chimică urmată de calcinare, fără necesitatea dopajului cu metale sau a modificărilor morfologice complicate.

- Procesul este ușor de reprodus în laborator și scalabil industrial.
- Calcinarea controlată la temperaturi moderate (350–550°C) permite ajustarea proprietăților optice și structurale ale materialului.

- *Activarea catalizatorului sub lumină vizibilă*, ceea ce îl diferențiază de majoritatea materialelor semiconductoare care necesită radiație UV, adesea generată artificial.

- Utilizarea radiației solare simulate crește eficiența energetică a procesului și reduce consumul de resurse.
- Este eliminată dependența de surse UV costisitoare și cu durată de viață limitată.

- *Renunțarea la dopaj sau aditivi chimici*, care deși pot îmbunătăți performanțele fotocatalitice, implică:

- Costuri suplimentare de sinteză;
- Posibile riscuri ecotoxice;
- Probleme de stabilitate și regenerare a catalizatorului.

- *Caracter non-toxic și ecologic al ZnO*, care:

- Asigură siguranța în manipulare și în aplicații de mediu;
- Este disponibil pe scară largă și la prețuri reduse, ceea ce îl recomandă pentru aplicații sustenabile în tratarea apelor.

- *Performanțe demonstrabile în condiții blânde de operare:*

- Degradare eficientă a poluanților emergenți în timp scurt;
- Fără generare de subproduse periculoase;

- Cu posibilitate de reutilizare a catalizatorului în mai multe cicluri de reacție, fără pierderi semnificative de activitate.

3. Corelarea completă între caracterizarea fizico-chimică și performanța catalitică

Un aspect esențial și inovator al tezei constă în abordarea integrată a caracterizării fotocatalizatorului și în corelarea riguroasă a proprietăților sale fizico-chimice cu eficiența procesului de fotodegradare, în funcție de parametrii experimentali. Originalitatea și valoarea științifică a acestei abordări derivă din:

- *Aplicarea sistematică a unor tehnici analitice avansate*, care oferă o imagine completă asupra structurii, morfologiei, texturii și comportamentului optic al ZnO:

- XRD (difracție de raze X) – pentru identificarea structurii cristaline și determinarea dimensiunii cristalitelor;
- SEM (microscopie electronică de scanare) – pentru analiza morfologiei particulelor și a gradului de aglomerare;
- BET (adsorbția azotului) – pentru evaluarea suprafeței specifice și a porozității, factori esențiali pentru adsorbția precursorilor reacției;
- FTIR (spectroscopie în infraroșu) – pentru identificarea grupărilor funcționale de la suprafața catalizatorului și posibilele interacțiuni cu poluanții;
- UV-Vis (spectroscopie de absorbție) – pentru estimarea benzii interzise (band gap) și evaluarea sensibilității la lumină vizibilă;
- pH_{pzc} (pH-ul punctului de încărcare zero) – pentru determinarea sarcinii electrice a suprafeței catalizatorului, relevantă pentru interacțiunea cu poluanții în funcție de pH.

- *Analiza detaliată a influenței temperaturii de calcinare* asupra structurii și proprietăților ZnO, evidențiind efectele directe asupra activității fotocatalitice:

- La 450°C s-a obținut un echilibru optim între cristalinitate, suprafață specifică și band gap adecvat activării sub lumină vizibilă.

- *Stabilirea unor corelații explicite între parametrii catalitici și performanța procesului de degradare:*

- Eficiența fotocatalitică a fost pusă în relație directă cu proprietăți precum dimensiunea particulelor, structura de suprafață, capacitatea de adsorbție și sensibilitatea la lumină.

- *Integrarea rezultatelor de caracterizare în optimizarea procesului*, ceea ce permite:

- Alegerea condițiilor optime de reacție (pH, concentrație, dozaj catalizator);
- Identificarea cauzelor posibile pentru diferențele de reactivitate între poluanți;
- Fundamentarea științifică a performanțelor observate în condiții reale și complexe.

Această corelare riguroasă între caracterizarea materialului și eficiența procesului asigură o înțelegere profundă a relației structură–activitate, esențială pentru dezvoltarea de noi fotocatalizatori și pentru aplicarea lor eficientă în tratarea apelor contaminate. Prin această abordare, teza nu doar descrie performanța unui material, ci o explică și o fundamentează, oferind un model metodologic solid în domeniul tratamentelor avansate de mediu.

4. Investigarea ecotoxicologică a soluțiilor tratate – o dimensiune rar abordată

Un element de noutate cu valoare aplicativă ridicată introdus de această cercetare constă în

integrarea testelor de fitotoxicitate pentru evaluarea ecologică a eficienței procesului fotocatalitic. Spre deosebire de majoritatea studiilor axate exclusiv pe parametri fizico-chimici, această teză adoptă o abordare holistică, care include și validarea biologică a soluțiilor tratate, prin:

- *Aplicarea testelor standardizate de fitotoxicitate* utilizând două specii vegetale de referință:

- *Lepidium sativum* (creson) și *Sinapis alba* (muștar alb), recunoscute pentru sensibilitatea lor la contaminanți și utilizarea frecventă în bioanalize ecotoxice.

- *Evaluarea comparativă a efectelor soluțiilor netratate și tratate*, oferind o imagine clară asupra reducerii toxicității:

- Soluțiile netratate cu *pentoxifilină* și *tartrazină* au generat inhibiții marcante ale germinației și dezvoltării plantulelor;
- După fotodegradare, s-a observat o recuperare semnificativă a parametrilor biologici, apropiindu-se de valorile matorului.

- *Analiza parametrilor biologici esențiali*, care includ:

- Rata de germinare;
- Lungimea rădăcinii și a hipocotilului;
- Indicele de inhibiție comparativ cu matorul.

- *Confirmarea transformării poluanților în compuși mai puțin toxici sau inofensivi*, prin:

- Eliminarea efectelor nocive asupra dezvoltării plantulelor;
- Validarea indirectă a eficienței procesului de mineralizare a poluanților și a siguranței ecologice a soluțiilor rezultate.

- *Identificarea diferențelor de sensibilitate între specii*, cu *Sinapis alba* demonstrând o reactivitate ecotoxicologică mai pronunțată, ceea ce o recomandă drept bioindicator valoros în analizele de mediu.

Prin includerea acestei dimensiuni biologice, teza îmbogățește semnificativ metodologia de evaluare a tratamentelor avansate și aduce un plus de robustețe și relevanță ecologică reală procesului studiat. Rezultatele obținute oferă garanția că procesul de fotocataliză nu doar elimină poluanții la nivel molecular, ci contribuie și la restabilirea funcțională a ecosistemelor vegetale afectate, un aspect esențial pentru aplicarea în condiții reale.

5. Studiul sistemelor complexe multicomponente

Un aport științific semnificativ al tezei îl constituie abordarea experimentală a sistemelor multicomponente, reflectând fidel realitatea apelor uzate contaminate simultan cu mai mulți poluanți organici emergenți. Prin includerea *acidului clofibric* alături de *pentoxifilină* și *tartrazină*, cercetarea oferă o perspectivă aprofundată asupra comportamentului interactiv al POEs în condiții realiste, prin:

- *Investigarea sistemelor binare și ternare*:

- Sisteme binare: PTX–TZ, PTX–AC, TZ–AC;
- Sistem ternar: PTX–TZ–AC;
- Aceste combinații permit identificarea influenței fiecărui compus asupra procesului de degradare a celorlalți.

- *Evidențierea competiției pentru speciile reactive generate ($\bullet OH$, $O_2^{\bullet -}$, h^+)*:

- Competiția afectează eficiența generală a procesului, în special pentru moleculele mai puțin reactive sau cu acces limitat la suprafața catalizatorului;

- *Pentoxifilina* a înregistrat cea mai mare scădere de eficiență în prezența celorlalți poluanți, sugerând o reactivitate mai redusă și o competiție mai intensă.

- *Analiza cineticii procesului în sisteme complexe:*

- S-a constatat o descreștere a constantei de reacție față de sistemele monocomponente;
- A fost observată o influență negativă progresivă asupra randamentului de degradare, în ordinea: sistem simplu < binar < ternar.

- *Corelarea compoziției amestecului cu parametrii operaționali:*

- Eficiența a fost afectată de pH, concentrații relative ale poluanților și dozajul de catalizator;
- Interacțiunile fizico-chimice dintre poluanți (adsorbție competitivă, speciație pH-dependentă) au fost luate în considerare.

- *Validarea stabilității și reutilizabilității ZnO în condiții de amestecuri:*

- Catalizatorul și-a menținut structura și activitatea în cicluri multiple, confirmând robustețea în aplicații reale.

Această componentă experimentală oferă o contribuție originală la înțelegerea tratamentului combinat al poluanților emergenți, ceea ce este esențial pentru dezvoltarea unor strategii diferențiate și eficiente în epurarea apelor uzate reale. Prin evidențierea limitărilor și provocărilor asociate sistemelor multicomponente, teza fundamentează științific nevoia unor tehnologii de tratare adaptate la complexitatea contaminanților din mediu.

6. Abordare cinetică și mecanistică aprofundată

O componentă fundamentală a tezei este analiza detaliată a cineticii și a mecanismelor de reacție implicate în procesele fotocatalitice, care oferă o bază științifică solidă pentru interpretarea și optimizarea performanței catalitice. Această abordare depășește simpla măsurare a eficienței de degradare și contribuie esențial la înțelegerea procesului la nivel molecular, prin:

- *Aplicarea modelelor cinetice de ordin pseudo-unu (Langmuir–Hinschelwood):*

- Permite descrierea corectă a procesului de degradare ca fiind controlat de o etapă de adsorbție urmată de reacția la suprafața catalizatorului;
- Parametrii cinetici obținuți (constante de reacție, timp de înjumătățire) oferă informații valoroase despre viteza și eficiența reacției în funcție de condițiile experimentale.

- *Studiul diferențiat al cineticii pentru poluanți cu structuri distincte:*

- S-au observat variații semnificative ale vitezei de reacție între pentoxifilină și tartrazină, în funcție de pH, concentrație și dozaj catalizator, corelate cu structura chimică și interacțiunea cu ZnO;
- Modelele cinetice validează reactivitatea specifică a fiecărui compus în sistemele mono- și multicomponente.

- *Identificarea speciilor reactive implicate în fotodegradare:*

- Prin utilizarea de capcane chimice selective s-a demonstrat implicarea radicalilor hidroxil ($\bullet\text{OH}$), anionilor superoxid ($\text{O}_2^{\bullet-}$), golurilor (h^+) și electronilor (e^-);
- A fost determinată contribuția relativă a fiecărei specii la procesul de oxidare, evidențiind diferențele între poluanți și condiții de reacție.

- *Propunerea unor scheme mecanistice detaliate, adaptate fiecărui poluant:*

- Pentru fiecare caz au fost identificate etapele posibile de atac asupra moleculei și intermediarilor formați;
- Mecanismele propuse explică modul în care sunt rupte legăturile chimice și cum se produce mineralizarea poluanților.

- *Corelarea aspectelor mecanistice cu performanța practică:*

- Înțelegerea proceselor fundamentale permite optimizarea strategiilor de tratare, anticiparea posibilelor produse intermediare și prevenirea formării unor compuși toxici secundari.

Prin această abordare riguroasă, teza combină cercetarea fundamentală cu aplicațiile practice, contribuind nu doar la demonstrarea eficienței procesului, ci și la explicarea științifică a fenomenelor implicate în degradarea poluanților emergenți. Această dimensiune conferă profunzime teoretică lucrării și susține dezvoltarea viitoare a materialelor și tehnologiilor fotocatalitice.

7. Validarea stabilității și reutilizabilității catalizatorului ZnO

Demonstrând eficiența catalizatorului în cicluri multiple de utilizare și în condiții de scalare (până la 1000 mL), cercetarea susține fezabilitatea transpunerii tehnologice la scară pilot sau industrială.

- *Evaluarea rezistenței în prezența poluanților competitivi*

- În cadrul studiilor cu amestecuri binare și ternare, catalizatorul ZnO și-a păstrat funcționalitatea și în prezența unor contaminanți suplimentari, care pot interfera cu speciile reactive sau cu suprafața catalitică;
- Această rezistență la contaminare sau pasivare a suprafeței este un indicator important al robusteții operaționale a materialului în aplicații reale.

- *Justificarea selecției ZnO ca material catalitic preferabil pentru aplicații pe termen lung*

- Performanța constantă în mai multe cicluri de reacție și în sisteme de volum extins susține selecția ZnO nu doar ca alternativă eficientă, ci și ca soluție economic viabilă în scenarii de epurare continuă sau semi-continuu;
- În comparație cu alți catalizatori mai scumpi sau instabili, ZnO oferă un raport excelent între cost, eficiență și durabilitate.

- *Contribuția la validarea tehnologiei pentru implementare la scară pilot*

- Scalabilitatea testată în sistem de 1 litru demonstrează potențialul extinderii procesului la unități modulare pentru tratarea apelor uzate industriale sau municipale;
- Acest rezultat adresează direct cerințele de sustenabilitate, eficiență energetică și impact ecologic redus pentru viitoarele aplicații tehnologice.

Prin toate aceste demonstrații experimentale, teza fundamentează științific și tehnologic potențialul real de aplicare a ZnO în procese fotocatalitice avansate, contribuind astfel la tranziția de la laborator la medii operaționale, într-un context în care stabilitatea și reutilizabilitatea sunt criterii esențiale de selecție a materialelor pentru epurarea apei. Această abordare consolidează caracterul inovator și orientarea aplicativă a cercetării.

Teza reprezintă o contribuție științifică riguroasă și profund interdisciplinară, care pornește de la o problemă specifică de actualitate, prezența poluanților organici emergenți (POEs) în medii apoase și ajunge să propună un model de tratament sustenabil, cu aplicabilitate largă și relevanță ecologică majoră. Lucrarea se concentrează pe două substanțe model, pentoxifilina și tartrazina,

selectate pe criterii de relevanță toxicologică și frecvență în apele uzate, abordând eliminarea acestora printr-un proces avansat de oxidare fotocatalitică cu ZnO activ sub lumină vizibilă. Originalitatea derivă nu doar din alegerea catalizatorului – un material economic, netoxic și ușor de sintetizat – ci și din metodologia integrată adoptată: caracterizarea fizico- chimică detaliată a materialului, studiul parametrilor operaționali, analiza mecanismelor de degradare și evaluarea toxicității post-tratament asupra plantelor.

Această abordare combină armonios aspecte de inginerie a proceselor chimice, știința materialelor, analize cinetice și biologie ecotoxicologică, depășind simpla demonstrare a eficienței degradative. Prin includerea testelor de fitotoxicitate și analiza soluțiilor în sisteme multicomponente, cercetarea capătă o valoare aplicativă reală, apropiindu-se de condițiile complexe ale apelor uzate reale. Mai mult, testele de stabilitate și regenerare a catalizatorului, completate de evaluări la scară extinsă, indică o posibilă transpunere a metodei la nivel pilot sau industrial, fără a compromite siguranța ecologică.

Importanța tezei rezidă tocmai în această capacitate de a oferi o soluție fezabilă, cu impact atât asupra protecției ecosistemelor, cât și în perspectiva integrării într-un sistem de economie circulară a apei. Într-un context global marcat de presiuni crescânde asupra resurselor de apă și de apariția continuă a contaminanților greu de controlat, contribuția adusă de această lucrare devine relevantă nu doar la nivel local sau național, ci și în raport cu politicile europene și internaționale privind protecția mediului și tranziția către tehnologii verzi. Astfel, de la o investigație aplicată și bine ancorată în practica de laborator, teza se conturează ca un model de referință pentru cercetări ulterioare și pentru dezvoltarea unor procese inovatoare în tratamentele avansate ale apelor.

BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

- Agathokleous E., Kitao M., Calabrese E. J., (2018), Human and veterinary antibiotics induce hormesis in plants: Scientific and regulatory issues and an environmental perspective, *Environment International*, **120**, 489–495.
- Ahmed S.N., Haider W., (2018), Heterogeneous photocatalysis and its potential applications in water and wastewater treatment: a review, *Nanotechnology*, **29**, 342001, <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aac6ea>
- Akbarzadeh A., Khazani Y., Khaloo S., (2022), Highly effectual photocatalytic degradation of tartrazine by using Ag nanoparticles decorated on Zn-Cu-Cr layered double hydroxide@ 2D graphitic carbon nitride (C₃N₅), *Environmental Science and Pollution Research*, **30**, <http://dx.doi.org/10.1007/s11356-022-23001-z>
- Almeida-Naranjo C.E., Guerrero V.H., Villamar-Ayala C.A., (2023), Emerging contaminants and their removal from aqueous media using conventional/non-conventional adsorbents: a glance at the relationship between materials, processes, and technologies, *Water*, **15**, 1626, <https://doi.org/10.3390/w15081626>
- Balu S., Velmurugan S., Palanisamy S., Chen S. W., Velusamy V., Yang T.C.K., El-Shafey E.S.I., (2019), Synthesis of α -Fe₂O₃ decorated g-C₃N₄/ZnO ternary Z-scheme photocatalyst for degradation of tartrazine dye in aqueous media, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **99**, 258–267.
- Cao Y., Yuan G., Guo Y., Hu X., Fang G., Wang S., (2022), Facile synthesis of TiO₂/g-C₃N₄ nanosheet heterojunctions for efficient photocatalytic degradation of tartrazine under simulated sunlight. *Applied Surface Science*, **600**, 154169, <http://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2022.154169>
- Chakravorty A., Roy S., (2024), A review of photocatalysis, basic principles, processes, and materials, *Sustainable Chemistry and Environment*, **8**, 100155, <https://doi.org/10.1016/j.scenv.2024.100155>
- Das S., Ghosh S., Misra A. J., Tamhankar A. J., Mishra A., Lundborg C. S., Tripathy S. K., (2018), Sunlight assisted photocatalytic degradation of ciprofloxacin in water using Fe-doped ZnO nanoparticles for potential public health applications, *International Journal of Environmental Research and Public Health*, **15**, 10.3390/ijerph15112440
- De Melo Santos Moura M. M., de Lucena A. L. A., Napoleão D. C., Duarte M. M. M. B., Lima V. E., de Melo Neto A.

- A., (2021), Degradation of the mixture of the ketoprofen, meloxicam and tenoxicam drugs using TiO₂/metal photocatalysers supported in polystyrene packaging waste, *Water Science and Technology*, **83**, 863–876.
- Dianey G. C. S., Kaur H., Dosanjh H. S., Narayanan J., Singh J., Yadav A., Kumar D., Luu S. D. N., Sharma A., Singh P. P., Alberto H. A. C., (2021), Sunlight powered degradation of pentoxifylline C₂₀H₁₉FeO₂ as a green reusable photocatalyst: Mechanism, kinetics and toxicity studies, *Journal of Hazardous Materials*, **416**, <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125762>
- Enault J., Loret J.F., Neale P.A., (2023), How effective are water treatment processes in removing toxic effects of micropollutants? A literature review of effect-based monitoring data, *Journal of Water and Health*, **21**, 235–250.
- Food and Feed Information Portal Database, (n.d.), Disponibil la: <https://ec.europa.eu/food/food-feed-portal/screen/food-additives/search/details/POL-FAD-IMPORT-2987>. Accesat la: 23 martie 2024
- Gavrilescu M., Demnerová K., Aamand J., Agathos S., Fava F., (2015), Emerging pollutants in the environment: present and future challenges in biomonitoring, ecological risks and bioremediation, *New Biotechnology*, **32**, 147–156.
- Greco E., De Spirt A., Miani A., Piscitelli P., Trombin R., Barbieri P., Marin E., (2025), Nanomaterials in photocatalysis: an in-depth analysis of their role in enhancing indoor air quality, *Applied Sciences*, **15**, 1629, <https://doi.org/10.3390/app15031629>
- Hendry B. M., Stafford N., Arnold A. D., Sangwaiya A., Manglam V., Rosen S. D., Arnold J., (2020), Hypothesis: pentoxifylline is a potential cytokine modulator therapeutic in COVID-19 patients, *Pharmacology Research and Perspectives*, **8**, <http://doi.org/10.1002/prp2.631>
- Ibhadon A.O., Fitzpatrick P., (2013), Heterogeneous photocatalysis: recent advances and applications, *Catalysts*, **3**, 189–218.
- Khayyat L., Essawy A., Sorour J., Soffar A., (2017), Tartrazine induces structural and functional aberrations and genotoxic effects in vivo, *PeerJ*, 2017, **2**, 1–14, <http://doi.org/10.7717/peerj.3041>
- Kumar R., Qureshi M., Vishwakarma D.K., (2022), A review on emerging water contaminants and the application of sustainable removal technologies, *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, **6**, 100219, <https://doi.org/10.1016/j.csee.2022.100219>
- Lai W. W. P., Kang C. S., Lin A. Y. C., (2017), Photochemical fate of the vasodilator drug pentoxifylline in surface waters, *Journal of Water Supply: Research and Technology - AQUA*, **66**, 257–265.
- Leelavathi H., Abirami N., Muralidharan R., Kavitha H. P., Tamizharasan S., Sankeetha S., Arulmozhi R., (2021), Sunlight-assisted degradation of textile pollutants and phytotoxicity evaluation using mesoporous ZnO/g-C₃N₄ catalyst, *RSC Advances*, **11**, 26800–26812.
- Leulescu M., Rotaru A., Pălărie I., Moanță A., Cioateră N., Popescu M., Morintale E., Bubulică M. V., Florian G., Hărăbor A., Rotaru P., (2018), Tartrazine: physical, thermal and biophysical properties of the most widely employed synthetic yellow food-colouring azo dye, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **134**, 209–231.
- Li X., Shen X., Jiang W., Xi Y., Li S., (2024), Comprehensive review of emerging contaminants: detection technologies, environmental impact, and management strategies, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **278**, 116420, <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2024.116420>
- Liang H., Zhu C., Wang A., Palanisamy K., Chen F., (2023), Facile synthesis of NiAl₂O₄/g-C₃N₄ composite for efficient photocatalytic degradation of tetracycline, *Journal of Environmental Sciences*, **127**, 700–713.
- Małkowski E., Sitko K., Szopiński M., Gieroń Ż., Pogrzeba M., Kalaji H. M., Zieleźnik-Rusinowska P., (2020), Hormesis in plants: The role of oxidative stress, auxins and photosynthesis in corn treated with CD or PB, *International Journal of Molecular Sciences*, **21**, <http://doi.org/10.3390/ijms21062099>
- Nisi A., Panfili M., De Rosa G., Boffa G., Groppa F., Gusella M., Padriani R., (2013), Pharmacokinetics of pentoxifylline and its main metabolites in patients with different degrees of heart failure following a single dose of a modified-release formulation, *Journal of Clinical Pharmacology*, **53**, 51–57.
- Osman M., (2014), Waste water treatment in chemical industries: The concept and current technologies, *Journal of Waste Water Treatment Analysis*, **05**, <http://doi.org/10.4172/2157-7587.1000164>
- Paiu M., Lutic D., Favier L., Gavrilescu M., (2025), Heterogeneous photocatalysis for advanced water treatment: Materials, mechanisms, reactor configurations, and emerging applications, *Applied Sciences*, **15**, 5681, <http://doi.org/10.3390/app15105681>
- Parida V.K., Srivastava S.K., Gupta A.K., Rawat A., (2023), A review on nanomaterial-based heterogeneous photocatalysts for removal of contaminants from water, *Materials Express*, **13**, 1–28, <http://doi.org/10.1166/mex.2023.2319>
- Puri N., Gupta A., (2023), Water remediation using titanium and zinc oxide nanomaterials through disinfection and photocatalysis process: a review, *Environmental Research*, **227**, 115786, <https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.115786>
- Regulska E., Breczko J., Basa A., Dubis A.T., (2020), Rare-earth metals-doped nickel aluminate spinels for photocatalytic degradation of organic pollutants, *Catalysts*, **10**, 1003, <https://doi.org/10.3390/catal10091003>
- Rehman K., Ashraf A., Azam F., Hamid Akash M. S., (2019), Effect of food azo-dye tartrazine on physiological functions

- of pancreas and glucose homeostasis, *Turkish Journal of Biochemistry*, **44**, 197–206.
- Saravanakumar K., Park C. M., (2021), Rational design of a novel LaFeO₃/g-C₃N₄/BiFeO₃ double Z-scheme structure: Photocatalytic performance for antibiotic degradation and mechanistic insight, *Chemical Engineering Journal*, **423**, <http://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130076>
- Skinner A.W., DiBernardo A.M., Masud A.M., Aich N., Pinto A.H., (2020), Factorial design of experiments for optimization of photocatalytic degradation of tartrazine by zinc oxide (ZnO) nanorods with different aspect ratios, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **8**, 104235, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104235>.
- Sobana N., Muruganandam M., Swaminathan M., (2008), Characterization of AC–ZnO catalyst and its photocatalytic activity on 4-acetylphenol degradation, *Catalysis Communications*, **9**, 262–268.
- Vasilachi I.C., Asimincesei D.M., Fertu D.I., Gavrilescu M., (2021), Occurrence and fate of emerging pollutants in water environment and options for their removal, *Water*, **13**, 181, <https://doi.org/10.3390/w13020181>
- Wołowicz A., Shahzad Munir H.M., (2025), Emerging organic micropollutants as serious environmental problem: a comprehensive review, *Science of the Total Environment*, **958**, 177948, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.177948>
- Wu M.-C., Hsiao K.-C., Chang Y.-H., Kordás K., (2019), Core–shell heterostructures of rutile and anatase TiO₂ nanofibers for photocatalytic solar energy conversion, *ACS Applied Nano Materials*, **2**, 1970–1979.
- Xiang Y., Xu Z., Wei Y., Zhou Y., Yang X., Yang Y., Yang J., Zhang J., Luo L., Zhou Z., (2019), Carbon-based materials as adsorbent for antibiotics removal: Mechanisms and influencing factors, *Journal of Environmental Management*, **237**, 128–138.

ACTIVITATEA ȘTIINȚIFICĂ

Lucrări publicate în reviste incluse în Web of Science cu factor de impact

2025

First insight on the effective removal of pentoxifylline drug under visible-light-driven irradiation with zno catalyst obtained via precipitation, **Maria Paiu**, Lidia Favier, Doina Lutic, Raluca-Maria Hlihor, Dumitru-Claudiu Sergentu, Veronique Alonzo, Maria Gavrilescu, *Journal of Environmental Management*, **386**, 125420, doi: 10.1016/j.jenvman.2025.125420. **(IF 8.4)**

Assessing the Ecotoxicological Effects of Emerging Drug and Dye Pollutants on Plant–Soil Systems Pre- and Post-Photocatalytic Wastewater Treatment, **Maria Paiu**, Lidia Favier, Maria Gavrilescu, *Plants*, **14**, 3835. **(IF 4.1)**

Heterogeneous photocatalysis for advanced water treatment: materials, mechanisms, reactor configurations, and emerging applications, **Maria Paiu**, Doina Lutic, Lidia Favier, Maria Gavrilescu, *Applied Sciences*, **15**, 5681. **(IF 2.5)**

Photocatalytic approaches to treating mixtures of emerging organic pollutants in aquatic environments, **Maria Paiu**, Lidia Favier, Maria Gavrilescu, *Environmental Engineering and Management Journal*, **24**, 669–679. **(IF 0.9)**

Lucrări publicate în reviste incluse în baze de date

2024

Visible-light photocatalytic degradation of tartrazine using ZnO nanoparticles: preliminary phytotoxicity investigations on treated solutions, **Maria Paiu**, Lidia Favier, Doina Lutic, Raluca-Maria Hlihor, Maria Gavrilescu, *Buletinul Institutului Politehnic din Iași, Secția Chimie și Inginerie Chimică*, **70 (74)**, 35–46.

*Emerging pollutants in the environment. I. Sources, accumulation, and ecological implications, **Maria Paiu**, Lidia Favier, Maria Gavrilescu, *Annals of the Academy of Romanian Scientists Series on Physics and Chemistry*, **9**, 41-73.*

*Emerging pollutants in the environment. II. Risks and mitigation technologies for sustainable environmental management, **Maria Paiu**, Lidia Favier, Maria Gavrilescu, *Annals of the Academy of Romanian Scientists Series on Physics and Chemistry*, **9**, 74-138.*

Lucrări publicate în volume ale conferințelor și simpozioanelor

ISI Proceedings

2022 *Investigation of the photocatalytic degradation efficiency of a refractory organic pollutant using a phytotoxicological approach, **Paiu Maria**, Favier Lidia, Hlihor Raluca Maria, Gavrilescu Maria, 2022 IEEE International Conference on E-Health and Bioengineering (EHB) – 10th Edition, 17-18 November 2022, Iași – Web Conference, România, doi: 10.1109/EHB55594.2022.9991404*

*Effects of Ni (II), Co (II), Cu(II), Zn(II) metal ions on the growth and development of alfalfa (*Medicago sativa* L.) in agricultural soil, Ionela-Cătălina Vasilachi, Razvan Andrei Hutuliac, **Paiu Maria**, Mariana Minut, Petronela Cozma, Elena-Diana Comanita-Ungureanu, Maria Gavrilescu, 2022 IEEE International Conference on E-Health and Bioengineering (EHB) – 10th Edition, 17-18 November 2022, Iași – Web Conference, România, doi: 10.1109/EHB55594.2022.9991494*

Comunicări orale și postere

Conferințe, simpozioane și congrese internaționale

2025 *Efficient visible light-driven photocatalytic degradation of a synthetic dye: assessment of process efficiency and phytotoxicity of degradation products, **Maria Paiu**, Lidia Favier, Doina Lutic, Raluca-Maria Hlihor, Veronique Alonzo, Maria Gavrilescu, **13th International Conference on Environmental Engineering and Management**, Iași, România, 17–20 September 2025. (On-site, poster)*

*Phytoremediation of heavy metal-contaminated soils by rapeseed (*Brassica napus* L.), Petronela Cozma, Raluca-Maria Hlihor, **Maria Paiu**, Maria Gavrilescu, **13th International Conference on Environmental Engineering and Management**, Iași, România, 17–20 September 2025. (On-site, poster)*

*Impact of pentoxifylline degradation by a ZnO/visible light system on plant growth and physiological responses, **Maria Paiu**, Paula Sânziana Oprea, Lidia Favier, Doina Lutic, Raluca Hlihor, Veronique Alonzo, Maria Gavrilescu, **9th European Bioremediation Conference**, Chania, Creta, Grecia, 15–19 June 2025. (Prezentare orală flash + poster, on-site)*

2024 *Assessment of Rapeseed (*Brassica napus* L.) efficiency for phytoremediation of heavy metal-contaminated soils, Petronela Cozma, Mariana Minut, Mihaela Roșca, Raluca-Maria Hlihor, **Maria Paiu**, Ionela-Cătălina Vasilachi-Mitoșeru, Maria Gavrilescu, **Proceedings of the 3rd International Electronic Conference on Processes**, 29–31 May 2024. (Comunicare orală)*

Efficient visible-light photocatalytic removal of tartrazine by ZnO nanoparticles: evaluating phytotoxicity of treated solutions, **Maria Paiu**, Lidia Favier, Doina Lutic, Raluca-Maria Hlihor, Maria Gavrilescu, **7th International Conference of the Doctoral School**, Virtual Conference, May 15-17, 2024, Iași, România. **(Comunicare orală)**

Visible-light photodegradation of an emergent pharmaceutical pollutant: assessing process efficiency and phytotoxicological impact, Maria Paiu, Lidia Favier, Doina Lutic, Raluca-Maria Hlihor, Yassine Jari, Maria Gavrilescu, **The 19th International Conference of Constructive and Technological Design Optimization in the Machines Building Field (OPROTEH-2024)**, 22-24 May 2024, Bacău, România. **(On-site, poster)**

Exploring the photocatalytic potential of Cu-doped titanium dioxide nanomaterials for the remediation of an endocrine disruptor compound, Yassine Jari, Lidia Favier, **Maria Paiu**, Mohamed Chaker Necibi, Bouchaib Gourich, Christophe Vial, Azzeddine EL Midaoui, Nicolas Roche, **The 19th International Conference of Constructive and Technological Design Optimization in the Machines Building Field (OPROTEH- 2024)**, 22-24 May 2024, Bacău, România. **(On-site, poster)**

Enhanced visible light-driven photocatalytic degradation of an azo dye using ZnO nanoparticles: phytotoxicity evaluation on a common plant species, **Maria Paiu**, Lidia Favier, Doina Lutic, Raluca-Maria Hlihor, Véronique Alonzo, Maria Gavrilescu, **Applications of Chemistry in Nanosciences and Biomaterials Engineering**, (NanoBioMat 2024 – Winter Edition), Bucharest, Romania, 27–29 November 2024. **(Comunicare orală)**

2023 *Tolerance of white mustard (*Sinapis alba* L.) to soil polluted with Co(II), Cu(II), Ni(II) and Zn(II)*, Petronela Cozma, Mariana Minuț, Mihaela Roșca, Raluca-Maria Hlihor, Maria Paiu, Ionela-Cătălina Vasilachi, Diana-Elena Ungureanu-Comăniță, Maria Gavrilescu, Virtual International Scientific Conference on “**Applications of Chemistry in Nanosciences and Biomaterials Engineering**” (NanoBioMat 2023 Summer Edition), 28–30 June 2023.

ZnO assisted photocatalytic removal of a pharmaceutical pollutant: preliminary evaluation of the toxicity of treated solutions, **Maria Paiu**, Lidia Favier, Doina Lutic, Raluca-Maria Hlihor, Maria Gavrilescu, **International Conference of “Applications of Chemistry in Nanosciences and Biomaterials Engineering”**, Virtual Conference, 28-30 June 2023, Bucharest, România. **(Poster)**

Photodegradation of an emerging water pollutant under UV-A irradiation: insights on phytotoxicological evaluation of process efficiency, **Maria Paiu**, Lidia Favier, Raluca-Maria Hlihor, Doina Lutic, Maria Gavrilescu, **3rd International Meeting on New Strategies in Bioremediation/Restoration Processes - Bioremid 2023**, 29-30th June 2023, Muttenz, Switzerland. **(Poster)**

Visible light driven photocatalytic degradation of a pharmaceutical water contaminant: assessment of process efficiency and products phytotoxicity, **Maria Paiu**, Lidia Favier, Raluca-Maria Hlihor, Doina Lutic, Maria Gavrilescu, **12th International Conference on Environmental Engineering and Management**, 13 – 16 September 2023, Iași, România. **(Poster)**

Evidence of Sinapis alba L. tolerance and accumulation of Cu(II), Co(II), Ni(II) and Zn(II) from polluted soils, Raluca-Maria Țăbuleac, Petronela Cozma, Mariana Minuț, Mihaela Roșca, Raluca-Maria Hlihor, **Maria Paiu**, Ionela-Cătălina Vasilachi, Diana- Elena Ungureanu-Comăniță, Maria Gavrilăscu, **12th International Conference on Environmental Engineering And Management**, 13 – 16 September 2023, Iași, România (Poster)

Ensuring secure and sustainable supply chain of critical raw materials in industrial systems, Petronela Cozma, **Maria Paiu**, Ionela-Cătălina Vasilachi, Dana-Mihaela Asiminicesei, Mariana Minuț, Elena-Diana Comăniță-Ungureanu, Mariana Diaconu, Maria Gavrilăscu, **12th International Conference on Environmental Engineering and Management**, 13 – 16 September 2023, Iași, România. (Poster)

2022 *Ecotoxicological evaluation of aqueous solutions resulting from photocatalytic degradation of an emerging pharmaceutical contaminant*, **Maria Paiu**, Raluca-Maria Hlihor, Mădălina Sîrbu, Lidia Favier, Maria Gavrilăscu, **International Congress Life Sciences Today for Tomorrow**, October 20-21, 2022. (On-site, Comunicare orală)

Evaluating the photo-oxidation efficiency of an organic water contaminant through a cost-effective ecotoxicity method, **Maria Paiu**, Lidia Favier, Raluca-Maria Hlihor, Mădălina Sîrbu, Maria Gavrilăscu, **International Scientific Conference on Applications of Chemistry in Nanosciences and Biomaterials Engineering**, Virtual Conference - Teams platform, 24 – 26 November 2022, Bucharest, România. (Poster)

Investigation of the photocatalytic degradation efficiency of a refractory organic pollutant using a phytotoxicological approach, **Maria Paiu**, Lidia Favier, Raluca- Maria Hlihor, Maria Gavrilăscu, **IEEE International Conference on E-Health and Bioengineering - EHB 2022 - 10th Edition**, 17-18 November, 2022, Iași, România. (Comunicare orală)

Effects of Ni(II), Co(II), Cu(II), Zn(II) metal ions on the growth and development of alfalfa (Medicago sativa L.) in agricultural soil, Ionela-Cătălina Vasilachi, Razvan Andrei Hutuliac, **Maria Paiu**, Mariana Minuț, Petronela Cozma, Elena-Diana Comăniță-Ungureanu, Maria Gavrilăscu, **IEEE International Conference on E- Health and Bioengineering - EHB 2022 - 10th Edition**, 17-18 November, 2022, Iași, România. (Comunicare orală)

Preliminary study on the effect of cobalt and nickel ions on the growth and development of Brassica napus (rapeseed), **Maria Paiu**, Petronela Cozma, Ionela-Cătălina Vasilachi, Mariana Minuț, Mariana Diaconu, Maria Gavrilăscu, **6th International Conference on Chemical Engineering (ICCE)**, 5-7 October 2022, Iași, România. (Poster)

A study of the use of alfalfa (Medicago sativa L.) for the phytoremediation of soil polluted with copper Ionela-Cătălina Vasilachi, **Maria Paiu**, Camelia Betianu, Mariana Diaconu, Maria Gavrilăscu, **6th International Conference on Chemical Engineering (ICCE)**, 5-7 October 2022, Iași, România. (Poster)

Heavy metals toxicity on the development of Sinapis alba (white mustard): preliminary studies for establishing its phytoremediation potential, G.-M. Fînaru Chelaru, P. Cozma, M. Minuț, I.-C. Vasilachi, **M. Paiu**, M. Roșca, R.-M. Hlihor, M. Gavrilăscu, **6th International Conference on Chemical Engineering (ICCE)**, 5-7 October 2022, Iași, România. (Poster)

Integrating environmental bioremediation with biomass valorization and critical raw materials recovery by phytomining (Phytomin), Project Director: Prof.univ.dr.ing. Maria Gavrilescu; Members of the Research Team: Laura Bulgariu, Dan Alexandru Gavrilescu, Mariana Diaconu, Petronela Cozma, Raluca-Maria Hlihor, Isabela-Maria Simion, Elena-Diana Ungureanu-Comăniță, Maria Apostol, Mariana Minuț, Ionela- Cătălina Vasilachi, **Maria Paiu**, European Exhibition of Creativity and Innovation, 14th Edition of EUROINVENT, 26-28 May 2022, Palace of Culture, Iași, România. **(Poster)**

Effects of heavy metals stress on the growth and development of Brassica napus (rapeseed) at laboratory scale, **Maria Paiu**, Petronela Cozma, Ionela-Cătălina Vasilachi, Mariana Minuț, Mariana Diaconu, Maria Gavrilescu, **International Scientific Conference on Applications of Chemistry in Nanosciences and Biomaterials Engineering, NanoBioMat 2022**, 22-24 June 2022, Online Conference. **(Poster)**

Studies on the biodegradation of some emerging pharmaceutical pollutants from aqueous fluxes, **Maria Paiu**, Raluca-Maria Hlihor, Lidia Favier, Maria Gavrilescu, 5th International Conference of the Doctoral School, 18-20 May 2022, Iași, România. **(Comunicare orală)**

A study of mustard seed germination and growth under the influence of zinc stress, Maria Paiu, Ionela-Cătălina Vasilachi, Mariana Minuț, Maria Gavrilescu, **The 17th International Conference on Constructive and Technological Design Optimization in the Machines Building Field (OPROTEH-2022)**, 25-27 May 2022, Iași, România. **(Poster)**

- 2021** *Germination and growth of Sinapis alba L. in the presence of cobalt ions*, Mariana Minuț, Petronela Cozma, Mihaela Roșca, **Maria Paiu**, Mariana Diaconu, Maria Gavrilescu, **International Scientific Conference on Applications of Chemistry in Nanosciences and Biomaterials Engineering, NanoBioMat 2021**, 25-27 November 2021, Online Conference. **(Poster)**

Conferințe și simpozioane naționale

- 2024** *Degradarea Fotocatalitică a Colorantului Tartrazină cu Sistemul ZnO/Lumină Vizibilă: Evaluarea Fitotoxicității folosind Lepidium sativum L.*, **Maria Paiu**, Lidia Favier, Doina Lutic, Raluca-Maria Hlihor, Maria Gavrilescu, Academia Oamenilor de Știință din România (AOSR), 2024, 23-24 septembrie, Iași, România. **(Comunicare orală)**

Premii

- 2024** **GOLD MEDAL**
Proiect: *Integrating environmental bioremediation with biomass valorization and critical raw materials recovery by phytomining (Phytomin)*
Director proiect: Prof.univ.dr.eng. Maria Gavrilescu
Membrii echipei de cercetare: Laura Bulgariu, Dan Alexandru Gavrilescu, Mariana Diaconu, Petronela Cozma, Raluca-Maria Hlihor, Isabela-Maria Simion, Elena-Diana Ungureanu-Comăniță, Maria Apostol, Mariana Minuț, Ionela-Cătălina Vasilachi, **Maria Paiu**
Participare: European Exhibition of Creativity and Innovation, 14th Edition of EUROINVENT, 26-28 Mai 2022, Palace of Culture, Iasi, Romania

SPECIAL AWARD

Proiect: *Integrating environmental bioremediation with biomass valorization and critical raw materials recovery by phytomining (Phytomin)*, PN-III-P2-2.1-PED-2019-5239

Director proiect: Prof.univ.dr.ing. Maria Gavrilescu

Membrii echipei de cercetare: Laura Bulgariu, Dan Alexandru Gavrilescu, Mariana Diaconu, Petronela Cozma, Raluca-Maria Hlihor, Isabela-Maria Simion, Elena-Diana Ungureanu-Comăniță, Maria Apostol, Mariana Minuț, Ionela-Cătălina Vasilachi,

Maria Paiu

Participare: European Exhibition of Creativity and Innovation, 14th Edition of EUROINVENT, 26-28 Mai 2022, Palace of Culture, Iasi, Romania

MENTIUNI

Autori: **Maria Paiu**, Lidia Favier, Raluca-Maria Hlihor, Maria Gavrilescu

Lucrare: “ *Investigation of the Photocatalytic Degradation Efficiency of a Refractory Organic Pollutant using a Phytotoxicological Approach* ”

Participare: **IEEE International Conference on E-Health and Bioengineering - EHB 2022 - 10th Edition**, 17-18 November 2022, Iasi - WEB CONFERENCE – Romania.

BEST PAPER AWARD

Autori: **Maria Paiu**, Lidia Favier, Raluca-Maria Hlihor, Mădălina Sîrbu, Maria Gavrilescu

Lucrare: “Evaluating The Photo-Oxidation Efficiency of an Organic Water Contaminant Through a Cost-Effective Ecotoxicity Method”

Participare: “*International Scientific Conference „Applications of Chemistry in Nanosciences and Biomaterials Engineering”*” oferit de Academica Oamenilor de Știință din România, 24 - 26 Noiembrie 2022.

Membru în echipele unor granturi naționale

01.01-31.07 2022 “Integrarea bioremedierii mediului cu valorificarea biomasei și recuperarea unor materii prime critice prin phytomining (PHYTOMIN)”PN-III-P2-2.1-PED-2019-5239, Contract no. 269PED/2020

Director Proiect: Prof.univ.dr.ing. Maria Gavrilescu

Asistent de cercetare

Cerere de brevet de invenție

2022 Gavrilescu Maria, Cozma Petronela, Mariana Diaconu, Ungureanu-Comăniță Elena-Diana, Minuț Mariana, Vasilachi Ionela-Cătălina, **Paiu Maria**, Hlihor Raluca-Maria, Bulgariu Laura, Apostol Maria, Simion Isabela-Maria, *Procedeu integrat de recuperare prin phytomining a unor metale critice din soluri poluate*, Cerere de brevet de invenție A/2022/00399/11.07.2022.

Stagii Erasmus⁺

08/01/2024 – 31.07.2024

Universitatea din Rennes, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, CNRS, ISCR – UMR6226, Franța, coordonator științific *Conf. univ. dr. ing.* Lidia Favier.

01/03/2023 - 31/07/2023

Universitatea din Rennes, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, CNRS, ISCR – UMR6226, Franța, coordonator științific *Conf. univ. dr. ing.* Lidia Favier.