

**PROCESE DE EPURARE A APELOR REZIDUALE  
DE POLUANȚI GREU BIODEGRADABILI**

**Maria GONȚA,**  
**Larisa MOCANU,**  
**Vera MATVEEVICI,**  
**Veronica PORUBIN-SCHIMBĂTOR**  
*Universitatea de Stat din Moldova*

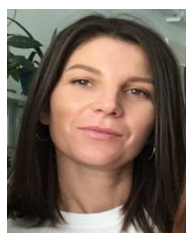
***Date despre autori:***



**Maria GONȚA**, doctor habilitat, profesor universitar, departamentul CIE, FCTC, cercetător științific principal, LCȘ Chimie Ecologică și Tehnologii chimice moderne, Institutul de Cercetare și Inovare, Universitatea de Stat din Moldova. Domeniile de cercetare: studiul proceselor de transformare a nitraților, nitriților și formare a N-nitrozoaminelor în apă, produse alimentare, tutun și produse farmaceutice; utilizarea reductonilor naturali și a polimerilor funcționalizați cu antioxidanți în inhibiția formării N-nitrozoaminelor și proceselor oxidative; tratarea apelor reziduale de poluanți (nitrați, nitriți, coloranți textili, surfactanți, medicamente); studiul proceselor de oxidare lipidică și inhibiția lor în produse alimentare și cosmetice. A publicat circa 275 de lucrări științifice în domeniul chimiei fizice, chimiei ecologice și protecției mediului ambiant, inclusiv ca coautor la 3 monografii, 5 manuale, 70 de articole în reviste recenzate naționale și internaționale, 14 brevete de invenții, 45 de materiale în culegeri și teze la conferințe naționale și internaționale. A participat ca coordonator la realizarea a 6 proiecte internaționale și 6 naționale.

***e-mail:*** [mvgonta@yahoo.com](mailto:mvgonta@yahoo.com)

***ORCID ID:*** 0000-0003-3476-0967



**Larisa MOCANU**, master în Chimie ecologică și protecția mediului, cercetător științific, LCȘ Chimie Ecologică și Tehnologii chimice moderne, Institutul de Cercetare și Inovare, Universitatea de Stat din Moldova. Domeniile de cercetare: epurarea apelor reziduale cu conținut de poluanți greu biodegradabili și elaborarea tehnologiilor de epurare. A publicat cca 70 lucrări științifice în domeniul chimiei ecologice și protecției mediului ambiant, inclusiv coautor la 2 capitole din monografii, un brevet de invenție, 24 de articole, 40 de materiale în culegeri și teze la conferințe naționale/internaționale. Deținătoare a Bursei nominală Anton Ablov oferită de către Guvernul Republicii Moldova (2017) și Bursă de excelență oferită de Federația Mondială a Savanților din Elveția (2016-2017).

***e-mail:*** [lmdordea@gmail.com](mailto:lmdordea@gmail.com)

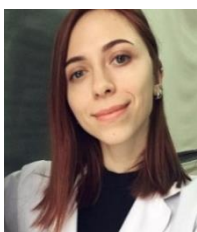
***ORCID ID:*** 0000-0003-33065292



**Vera MATVEEVICI**, doctor în chimie, cercetător științific superior, LCȘ *Chimie Ecologică și Tehnologii chimice moderne*, Institutul de Cercetare și Inovare, Universitatea de Stat din Moldova. *Domeniile de cercetare*: condiționarea, tratarea și epurarea apelor naturale de compuși ai fluorului, acizi humici, nitrați, stronțiu și alți ioni toxici prin aplicarea metodelor fizico-chimice combinate; epurarea apelor reziduale de compuși organici refractari, coloranți textili, surfactanți, acizi humici și alte impurități organice solubile prin aplicarea metodelor fizico-chimice. Autor și coautor a 5 brevete de invenție, 3 monografii și 140 publicații în domeniul Chimiei Ecologice și protecția mediului ambiant.

*e-mail*: [vmatveevici@yahoo.com](mailto:vmatveevici@yahoo.com)

*ORCID ID*: 0000-0002-4669-0081



**Veronica PORUBIN-SCHIMBĂTOR**, master în Chimie ecologică și protecția mediului, cercetător științific, LCȘ *Chimie Ecologică și Tehnologii chimice moderne*, Institutul de Cercetare și Inovare, Universitatea de Stat din Moldova. *Domeniile de cercetare*: epurarea apelor reziduale cu conținut de substanțe greu biodegradabile. A publicat circa 25 lucrări științifice în domeniul chimiei ecologice și protecției mediului ambiant, inclusiv ca coautor la 10 articole științifice și 15 materiale în culegeri și teze la conferințe naționale/internaționale. Deținătoare a Bursei de excelență oferită de către Guvernul Republicii Moldova (2019-2020).

*e-mail*: [varvaraporubi@mail.ru](mailto:varvaraporubi@mail.ru)

*ORCID ID* : 0000-0003-2640-3134

### **Introducere**

Unul din domeniile cercetărilor științifice din cadrul laboratorului *Redox-cataliza și tehnologii mai pure în apă și produse alimentare* este *Studiul formării substanțelor cancerigene în diferiți factori de mediu*. Această direcție științifică a fost inițiată începând cu anul 1992 (în cadrul laboratorului de Chimie Ecologică). Cercetările științifice din acest domeniu s-au dezvoltat în câteva direcții: (i) - monitorizarea surselor de NNC cunoscuți în mediul ambiant și produse alimentare, (ii) - determinarea mecanismelor de formare ale cancerigenilor și (iii) - elaborarea metodelor de prevenire a apariției și răspândirii agenților cancerigeni.

Astfel, una din direcțiile științifice conduse de academicianul Gheorghe DUCA este *Transformarea nitraților, nitriților, formarea N-nitrozoaminelor și utilizarea inhibitorilor în procese redox*. În acest domeniu au activat dr. hab., Maria Gonța, dr. Irina Stepanov, dr. Iurie Subotin și dr. Diana Porubin. Cercetările științifice experimentale au fost realizate în colaborare cu diferite centre științifice internaționale: Centrul de Cancer, Universitatea Nebraska, Omaha, SUA; Laboratorul Științific *Chimie Analitică și Biomonitoring*; Centrul de Cancer al Universității din Minesota, SUA și Laboratorul *Termodinamică Aplicativă* INSA, Lyon, Franța.

Aceste cercetări au fost axate pe elaborarea noilor metode de inhibiție în procesul

de formare al substanțelor cancerigene, ce duce la diminuarea concentrației NNA care se pot forma atât *in vitro*, cât și *in vivo*. O importanță mare au cercetările realizate pe sistemele *in vitro*. În acest scop s-au realizat cercetări cu privire la oxidarea oxihemoglobinei cu ioni nitriți [1-3] și au fost elaborate noi metode de inhibiție în oxidarea oxihemoglobinei cu ioni nitriți la utilizarea reductonilor obținuți din produse secundare vinicole [4-8].

În cercetările realizate în teza de doctor a Irinei Stepanov, ce se referă la formarea substanțelor cancerigene în tutun și fumul de țigară, s-a stabilit că tartratul de potasiu este un inhibitor mai efektiv în procesul de nitrozare al nicotinei, comparativ cu acidul citric și tartric în eliminarea N-nitrozoaminelor (NNA) specifice tutunului la fermentare, iar utilizarea lui îmbunătățește calitatea tutunului, aroma fumului și acționează pozitiv asupra duratei de ardere a tutunului. Aceste cercetări au fost realizate în colaborare cu savanții din Minisota și Nebraska, SUA. Sub conducerea academicianului Gheorghe DUCA în această direcție au fost susținute teze de doctor și doctor habilitat. În 1998 a fost susținută teza de doctor *Studiul proceselor de transformare a N-nitrozaminelor în mediul ambiant* de către Iurie Subotin.

O importanță destul de mare au avut cercetările în domeniul formării substanțelor cancerigene în tutun, iar rezultatele științifice obținute au stat la baza elaborării tezei de doctor *Analiza și transformarea compușilor de azot în fumul de țigări și estimarea riscului asupra sănătății*, susținută în 2002 de către Irina Stepanov.

În continuare, în baza cercetărilor mecanismelor de formare și de inhibiție a NNC (N-nitrozocompuși) cu utilizarea reductonilor naturali a fost elaborată teza de doctor habilitat *Transformarea nitraților, nitriților, formarea N-nitrozoaminelor și utilizarea inhibitorilor în procese redox* de către Maria Gonța, care a fost susținută în anul 2008, iar în 2009 a fost editată o monografie (*Chimia ecologică a nitraților, nitriților și N-nitrozoaminelor*/ Maria Gonța, Gheorghe Duca CEP USM, 2009. – 268 p.). În 2009, tot în acest domeniu, a fost susținută teza de doctor de către Diana Porubin (cond. șt. dr. hab., Maria Gonța).

Paralel cu studiul sintezei și inhibiției procesului de formare a NNA au fost efectuate cercetări cu privire la ***tratarea apelor naturale de ioni nitrați și nitriți*** prin utilizarea metodelor electrochimice (Gheorghe Duca, Maria Gonța, Vera Matveevici și Viorica Iambartev), deoarece una dintre sursele principale a agenților de nitrozare a diferitor substraturi sunt  $\text{NO}_3^-$  din ape. Scopul principal al cercetărilor a fost atingerea nivelului CMA pentru ionii nitrați și nitriți la tratare atât în sisteme model, cât și în apele naturale. Ca rezultat al cercetărilor științifice s-a constatat că la tratarea apelor naturale de ionii nitrați și nitriți, prin metoda electrochimică cu anozii solubili de aluminiu, fier și magneziu efectul de diminuare a concentrației acestor ioni depinde de pH-ul mediului, intensitatea curentului electric și cantitatea de current electric. Astfel au fost optimizate condițiile de tratare a apelor naturale de ioni nitriți și nitrați, pentru atingerea CMA [6].

În perioada 2006-2010 în cadrul laboratorului LCS *Redox-cataliza și tehnologii mai pure în apă și produse alimentare*, se desfășoară cercetări în domeniul epurării

apelor reziduale de coloranți textili (Gheorghe Duca, Maria Gonța, Vera Matveevici, Viorica Iambartev și Larisa Mocanu) [9-14].

În perioada 2011-2014 s-au studiat procesele de oxidare avansată (POA) pentru degradarea compușilor organici greu degradabili. Procesele de oxidare avansată au fost definite ca procese oxidative care au loc în condiții obișnuite de temperatură, implicând generarea unor specii foarte reactive (în special radicalii hidroxil), în cantitate suficientă pentru a avea efect în procesele de purificare a apei. Acești poluanți sunt degradați de către radicalii OH, care se obțin fotocatalitic la descompunerea peroxidului de hidrogen. Dintre POA, un loc important îl ocupă fotocataliza omogenă și eterogenă, metode eficiente care înlocuiesc metodele alternative de îndepărtare a coloranților, surfactanților și polialcoolilor din apele uzate, datorită capacității de a transforma coloranții în produși anorganici, netoxici pentru mediu, ca de exemplu: CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O și acizi minerali. Însă, prin aceste metode pot fi epurate apele uzate cu concentrații nu prea mari de compuși organici (CCO fiind de 250-300 mgO/L) [15-19]. Apele mai concentrate se epurează cu mult mai greu, fiindcă atât coloranții, cât și surfactanții sunt substanțe stabile din punct de vedere chimic, se oxidează foarte greu și nu se supun procesului de tratare biochimică. Astfel, pătrunzând în bazinele acvatice, duc la diferite dereglări în procesul de autopurificare a apelor și sunt toxice pentru viețuitoarele acvatice. Gradul de oxidare/mineralizare depinde în mare măsură de lungimea și structura radicalilor hidrofobi și hidrofilii din compoziția surfactantului și a coloranților [16-20].

Pe măsură ce lungimea radicalului de hidrocarbură se mărește, gradul de oxidare/mineralizare ajunge la 60,0-80,0%, însă, concentrația remanentă a compușilor degradați este cu mult mai mare decât limita admisibilă prevăzută pentru deversarea apelor epurate în bazinele acvatice. Surfactanții, prezenți în apele reziduale textile, sunt stabili de alte substanțe auxiliare textile care se aplică în procesul tehnologic de vopsire a diferitelor țesături și se înlătură cu mult mai greu. De aceea, la prima etapă de tratare a apelor reziduale textile ce conțin poluanți organici se aplică metode de concentrare precum coagularea, flotarea sau filtrarea, care duc la decolorarea apelor reziduale cu 60,0-70,0%, iar concentrația compușilor organici, după valoarea CCO, se micșorează cu 50,0-60,0% [15,16,18].

Următoarele etape se aplică în funcție de concentrația remanentă a compușilor organici după prima etapă de tratare (oxidarea catalitică cu peroxid de hidrogen, sau adsorbția pe cărbune activ). Prin urmare, procesul de tratare și epurare a apelor reziduale textile reprezintă o problemă complexă în R. Molodva, care poate fi rezolvată numai prin combinarea eficientă a metodelor mecanice, chimice, fizico-chimice și biologice. Cu acest scop a fost studiat procesul de diminuare a concentrației compușilor organici din soluțiile model ce conțin coloranți direcți și activi și surfactanți în lipsa și în prezența etilenglicolului, prin combinarea metodelor de electroflotare, oxidare catalitică sau fotocatalitică cu peroxid de hidrogen, urmată de adsorbția pe cărbun activ în funcție de concentrația coloranților direcți și activi, a surfactanților, de timpul electroflotării, oxidării catalitice în prezența ionilor fier(II), oxidului de titan(IV), la

iradierea cu raze UV, precum și de adsorbția lor pe cărbune activ (CA) [15-18].

În perioada anilor 2015-2019 echipa de cercetare a LCȘ *Redox procese și tehnologii avansate în apă, produse cosmetice, farmaceutice și alimentare* a realizat studii științifice în cadrul proiectului cu tema *Elaborarea procedurilor de epurare a apelor reziduale de poluanți greu biodegradabili și compoziția, autopurificarea chimică, posibilități de valorificare a apelor din bazinul Nistrului de jos*. În una dintre direcțiile acestui proiect au participat academicianul Gheorghe Duca, Maria Gonța, Vera Matveevici, Viorica Iambartev și Larisa Mocanu. S-a studiat procesul de înlăturare a agenților de dispersie, fixare, emulsionare din apelor reziduale textile. S-a realizat epurarea prin metode combinate, ce includ la prima etapă coagularea cu sulfatul de aluminiu hidrat și electroflotarea lor cu gazele electrolitice, iar epurarea lor la etapa a doua, s-a realizat prin combinarea metodelor de oxidare fotocatalitică ( $\text{Fe}^{2+}$  și  $\text{TiO}_2$ ) și adsorbția compușilor degradați pe cărbune activ [21-27].

Începând cu anul 2020 echipa laboratorului științific realizează cercetări în cadrul proiectului din Programul de Stat sub conducerea academicianului *Gheorghe DUCA* cu tema *Mecanisme fizico-chimice a proceselor redox cu transfer de electroni implicate în sisteme vitale, tehnologice și de mediu*. Una din direcțiile proiectului a fost realizată în cadrul LCȘ *Chimie ecologică și tehnologii chimice moderne*, Institutul de Cercetare și Inovare, Universitatea de Stat din Moldova. În cadrul etapei realizate de către Maria Gonța, Vera Matveevici, Larisa Mocanu și Veronica Porubin-Schimbător s-a studiat cinetica și mecanismele de transformare a contaminanților emergenți (CE) sub formă de medicamente, și surfactanți în funcție de complexitatea structurii chimice a CE din sistemele omogene și eterogene prin aplicarea POA: Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ), foto-Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$ , fotoliza UV, ( $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ ),  $\text{UV}/\text{TiO}_2$ ,  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$  și metode combinate [28-31].

### ***Metodologia cercetării***

***Reactivi.*** Toate substanțele utilizate în cercetare au fost chimic pure (Sigma-Aldrich, Germania). Oxidul de titan (IV), sub formă de nanoparticule este utilizat în calitate de catalizator precum și sarea Mohr (ioni  $\text{Fe}^{2+}$ ), iar peroxidul de hidrogen (30%) s-a folosit în calitate de oxidant.

***Echipamentul și modelarea sistemelor.*** Procesele fotochimice s-au realizat într-un reactor de tip deschis cu o capacitate totală de 0,5 L și un volum de soluție de lucru de 0,25 L, amplasat într-o cameră UV dotată cu lampă de tip Vilbert Lourmant VL 215 LC (50/60 Hz), iar puterea Philips a fiecărui tub fiind 15 W poziționată orizontal deasupra reactorului. Cercetările experimentale s-au realizat la temperatura camerei – 20-22°C. Ajustarea valorii pH-lui s-a realizat cu ajutorul pH-metrului de tip Consort C3030. Soluțiile au fost agitate cu o viteză de 500 rpm cu ajutorul agitatorului magnetic de tip Wiss Stir MSH-20D dotat cu stabilizator de temperatură.

***Metode de analiză.*** Prin metoda spectrofotometrică s-a determinat principalul indicator al proceselor de epurare – CCO. Concentrația remanentă a poluanților organici a fost calculată după determinarea  $\text{CCO}_{\text{Cr}}$  din curba de calibrare a absorbanței,

măsurată la  $\lambda=600$  nm, în funcție de CCO și a fost determinată, conform ecuației drepte de regresie. În baza valorilor CCO obținute practic, s-a calculat gradul de oxidare/mineralizare, conform relației 1:

$$\text{Gr. oxid. /min., \%} = \frac{(CCO_i - CCO_f)}{CCO_i} \times 100\% \quad (1)$$

Concentrațiile remanente ale poluanților (CE) au fost determinate din curba de calibrare. Pentru determinarea ordinelor parțiale de reacție și a constantei de viteză s-a folosit metoda izolării, prin variația succesivă a concentrațiilor inițiale ale unui reactant și menținerea constantă a concentrațiilor celorlalți reactanți, conform ecuației de mai jos:

$\text{Log}(W) = \text{log}(k) + n \text{Log}([C_0])$ , unde: W - viteza de reacție pentru diferite concentrații inițiale ale reactanților;  $[C_0]$  – concentrațiile inițiale ale reactanților; k - constantele de viteză; n - ordinele parțiale de reacție. Din regresia lineară  $\text{Log}(W) = f(\text{Log}[C_0])$  se calculează k și n:  $\text{Log}(W) = f(\text{Log}[C_0])$ .

## 1. ELABORAREA PROCEDEELOR DE EPURARE A APELOR REZIDUALE TEXTILE DE POLUANȚI GREU BIODEGRADABILI

### 1.1. Înlăturarea amestecului de coloranți direcți, activi și a substanțelor auxiliare prin combinarea metodelor de electroflotare, oxidare și adsorbție pe CA

A fost studiat procesul de diminuare a concentrației componentelor organici (prin variația valorii CCO) din soluțiile model, care conțin amestec de coloranți textili direcți (roșu direct (RD), activi (portocaliu (PA) și roșu (RA)), împreună cu substanțele auxiliare (oxid de propilenă și sarea de sodiu a acidului lignosulfonic (dispersanți), acidul 2,2-dihidroximetil propionic (emolient) și dietilenglicolul (fixator) în lipsa și în prezența etilenglicolului. Concentrația componentelor organici se micșorează ca rezultat al electroflotării lor cu ajutorul gazelor electrolitice, urmată de oxidarea lor catalitică cu peroxid de hidrogen și ioni  $\text{Fe}^{2+}$  și adsorbția compușilor remanenți pe CA) în funcție de concentrația și natura coloranților și substanțelor auxiliare, concentrația peroxidului de hidrogen, timpul de electroflotare și de oxidare fotocatalitică [21, 23-27]. S-a constatat că cel mai eficient se înlătură amestecul de colorant PA și oxidul de propilenă și cel mai mic efect al electroflotării are loc pentru amestecul de colorant PA și dietilenglicol.

Pentru amestecul de colorant direct RD și substanțele auxiliare, efectul de electroflotare este mai mare în prezența acidului 2,2-dihidroximetil propionic (emolient), care duce la micșorarea concentrației compușilor remanenți până la CMA (6-8 mgO/L) numai prin procesul de electroflotare. În cazul amestecului de colorant RD și sarea de Na a acidului ligninsulfonic (dispersant) sau în amestec cu dietilenglicolul (fixator), efectul de electroflotare este mai mic și procesul de epurare se efectuează prin combinarea metodelor de electroflotare și adsorbție pe CA. După gradul de înlăturare se obține următorul șir:  $RD-OP > RD-DEgl > RD-DMPA$ . De aceea, în sistemele model  $RD-OP$  (200-20 până la 80 mg/L),  $RD-DMPA$  (200-20 până la 60 mg/L),  $RD-DEgl$  și  $RD-LSNa$  (200-20 până la 40 mg/L), concentrația compușilor remanenți se încadrează în limitele admisibile prin aplicarea numai a procesului de electroflotare, iar la mărirea

concentrației dispersantului, emolientului sau dietilenglicolului de la 40 la 80 mg/L, soluțiile se epurează prin combinarea metodei de electroflotare și adsorbție pe CA.

Ca rezultat al cercetărilor s-a obținut că eficiența înlăturării poluanților în sistemele model *RD-auxiliari* este mai mare decât a sistemelor model *PA-auxiliari*, și anume: în prezența acidului 2,2-dihidroximetil propionic, efectul de electroflotare variază în intervalul de la 21,37 în 16,41%, în prezența dietilenglicolului efectul variază de la 15,76 până la 21,52%.

Eficiența sporită față de RD se explică prin formarea particulelor asociate de colorant RD cu substanțele auxiliare cu dimensiuni mai mari în comparație cu particulele asociate ale colorantului PA și aceleași substanțe auxiliare, astfel că ele se înlătură mai eficient cu ajutorul gazelor electrolitice. Prin urmare, s-a constatat că efectul de electroflotare al amestecului de colorant direct RD și substanțe auxiliare este mai mare și soluțiile se epurează prin combinarea metodelor de electroflotare și adsorbție pe CA, iar efectul de electroflotare al amestecului de colorant PA și aceleași substanțe auxiliare este mai mic și mai depinde și de natura substanțelor auxiliare, adică de proprietățile lor hidrofobe sau hidrofile.

Din rezultatele cercetărilor se observă că efectul electroflotării amestecului de colorant RD și dietilenglicol este mai mare decât efectul electroflotării amestecului de colorant RD și etilenglicol la concentrația colorantului de 100 și 200 mg/L. Aceasta se explică prin faptul că proprietățile hidrofile ale etilenglicolului sunt mai pronunțate decât ale dietilenglicolului și aceasta duce la o antrenare mai slabă a particulelor asociate de colorant RD și fixator din procesul de electroflotare astfel efectul de înlăturare a lor este mic.

### ***1.2. Înlăturarea amestecului de coloranți direcți, activi și substanțe auxiliare prin combinarea metodelor de coagulare, oxidare și adsorbție pe CA***

Una dintre metodele importante de concentrare este și metoda de coagulare cu ioni de aluminiu care se obțin ca rezultat al hidrolizei sulfatului de aluminiu în soluții apoase. De aceea, în continuare a fost studiat procesul diminuării amestecului de coloranți și dispersanți, coloranți și emolienți și coloranți și fixatori. La prima etapă s-au studiat soluțiile model, care conțin amestec de colorant direct RD, activ RA sau PA cu substanțele auxiliare la tratarea lor cu coagulantul de aluminiu în funcție de valoarea pH-lui, concentrația ionilor de aluminiu, concentrația substanțelor auxiliare și coloranților [23, 26].

Efectul maxim de coagulare a amestecului de colorant RD cu substanțele auxiliare la concentrația maximă a ionilor de aluminiu este de 98,1-99,1% pentru concentrația colorantului RD de 100 mg/L, de 98,5-99,4% pentru concentrația colorantului RD de 200 mg/L și de 91,4-96,8% pentru concentrația RD de 300 mg/L. Concentrația remanentă a compușilor organici se încadrează în limitele normelor admisibile și sistemele indicate se epurează eficient numai prin metoda de coagulare.

Destul de eficient se înlătură compușii organici (98,0-98,7%) din soluțiile care conțin amestec de colorant activ RA și substanțele auxiliare, prin metoda de coagulare

la o concentrație minimă de ioni de aluminiu de 2,16 mg/L.

Pentru sistemele care conțin amestec de colorant activ PA și substanțe auxiliare, eficiența coagulării depinde de natura și concentrația substanțelor auxiliare. Cu mărirea concentrației substanțelor auxiliare de la 20 la până 80 mg/L, efectul de coagulare se mărește neesențial (pentru substanțele hidrofiele), iar pentru cele hidrofobe, efectul de coagulare se micșorează de la 84,17% până la 82,92%. În funcție de natura substanțelor auxiliare, efectul de coagulare este mai mare pentru substanțele cu proprietăți hidrofiele (acid 2,2-dioxidimetil propionic, dietilenglicol) și mai mic, pentru substanțele auxiliare cu proprietăți hidrofobe (oxid de propilenă). Spre deosebire de sistemele, care conțin amestec de colorant direct RD sau activ RA cu substanțele auxiliare și care au mase moleculare și factorul de asociere mai mare (au efectul de coagulare cel mai mare), sistemele care conțin amestec de colorant activ PA cu masă moleculară și factor de asociere mai mic în prezența aceleași substanțe auxiliare se coagulează cu un efect cu mult mai mic și nu se epurează eficient nici prin combinarea metodelor de coagulare și adsorbție pe CA. Aceasta se explică prin formarea unor particule cu dimensiuni mai mari în cazul coloranților RD și RA, care necesită concentrații mai mici de ioni Al(III) și care se coagulează mai eficient, decât în cazul sistemelor care conțin colorantul PA, care are masă moleculară mai mică și factor de asociere mai mic. Astfel, aceasta duce la formarea unor particule mai mici (adică concentrația particulelor asociate crește într-un volum determinat) și ele necesită o concentrație mai mare de ioni Al(III), iar efectul de epurare se micșorează.

S-a stabilit că eficiența coagulării depinde de valoarea pH-lui și de concentrația substanțelor auxiliare. Pentru concentrația sumară a substanțelor auxiliare de 60 mg/L, efectul de coagulare este de 99% pe tot intervalul de pH (5,0-9,0) și concentrația remanentă se încadrează în limitele admisibile (CMA), iar pentru concentrația sumară a substanțelor auxiliare de 180 mg/L, efectul optim de coagulare se obține în intervalul de pH=5,0-5,5. Dar cu mărirea valorii pH-lui, efectul de coagulare se micșorează și concentrația remanentă a compușilor organici se mărește astfel depășind limita admisibilă. Coagularea are loc în intervalul de pH unde se îndeplinește condiția de egalitate a sarcinilor electrice pentru particulele asociate și a particulelor coloidale de hidroxid de aluminiu.

La fel, s-a studiat procesul de coagulare în sisteme model, în compoziția cărora se găsesc formaldehidă și flocluant cationic, *RD-AF* și *RD-LSNa-DMPA-DEgl-AF* în funcție de valoarea pH-lui. Conform rezultatelor experimentale, efectul de coagulare a amestecului de colorant RD cu aldehida formică este cel mai mare la valoarea pH-lui de 5,5, iar al amestecului de colorant RD cu substanțele auxiliare și aldehidă formică este mai mare la valoarea pH-lui de 5,0, la care și adsorbția compușilor remanenți este maximă și se încadrează în limitele admisibile.

Astfel, s-a determinat că eficiența de coagulare se mărește odată cu mărirea masei moleculare și factorul de asociere a coloranților, dar se micșorează cu mărirea concentrației coloranților, substanțelor auxiliare și etilenglicolului. În lipsa etilenglicolului sistemele se epurează numai prin metoda de coagulare, iar în prezența



etilenglicolului se epurează prin combinarea metodei de coagulare și adsorbție. La mărirea concentrației compușilor organici, eficiența de coagulare se micșorează și crește doar la mărirea concentrației ionilor Al(III).

Sistemele model care conțin RD (cu concentrația de 100 și 200 mg/L) și aldehida formică în prezența substanțelor auxiliare, se epurează prin mărirea concentrației ionilor de aluminiu (2-4 ori) sau prin combinarea metodelor de coagulare și adsorbție sau coagulare și oxidare catalitică. La mărirea concentrației colorantului RD (300 și 400 mg/L) în prezența aldehidei formice și a substanțelor auxiliare, sistemul se epurează prin combinarea metodelor de coagulare și oxidare.

Efectul de coagulare al amestecului de colorant RA cu aldehida formică și substanțele auxiliare este mai mare decât a amestecului de colorant RD cu aceleași substanțe, iar soluțiile se epurează prin metoda de coagulare la concentrația colorantului RA de 100 și 200 mg/L, iar la concentrații mai mari ale colorantului (300 și 400 mg/L), efectul de coagulare este mai mic și soluțiile se epurează prin combinarea metodei de coagulare, oxidare catalitică și adsorbție pe CA.

### ***1.3. Înlăturarea amestecului de coloranți direcți, activi și a substanțelor auxiliare prin combinarea metodelor de electroflotocoagulare, oxidare și adsorbție pe CA***

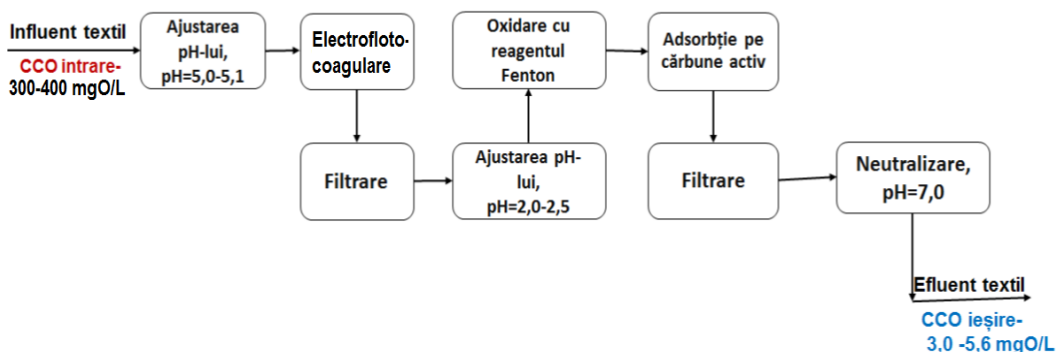
A fost studiat procesul diminuării concentrației amestecului de colorant direct RD, coloranți activi RA, PA și substanțe auxiliare (sarea de natriu a acidului lignosulfonic, acid 2,2-dioxidimetil propionic, dietilenglicol) din soluțiile model, la tratarea lor cu coagulantul de aluminiu și electroflotarea complexilor formați în funcție de timpul electroflotării, concentrația ionilor de aluminiu, concentrația substanțelor auxiliare și a colorantului [22, 27].

Efectul înlăturării amestecului de colorant direct RD și sarea de natriu a acidului lignosulfonic, crește cu mărirea concentrației ionilor de aluminiu, însă acest efect este mai mare (96,4%) la aceeași concentrație a ionilor de aluminiu comparativ cu PA. Aceasta se explică prin faptul, că particulele asociate de colorant direct RD și dispersant au dimensiuni mai mari și sunt coagulate și electroflotate mai eficient, în comparație cu particulele de colorant activ PA și dispersant, oxid de propilenă.

Efectul de înlăturare al coloranților RD, RA și PA în amestec cu substanțele auxiliare prin metoda de electroflotocoagulare depinde și de natura colorantului. Deoarece are loc formarea de particule asociate cu dimensiuni mai mari la mărirea concentrației colorantului RA, care are masa moleculară mai mare față de coloranții RD și PA și mărirea sarcinii acestor particule, care necesită o concentrație mai mare de ioni Al(III) pentru coagulare. Cu creșterea masei moleculare și a factorului de asociere al moleculelor de colorant, efectul de electroflotocoagulare se mărește și soluțiile care conțin în amestec colorantul RD sau RA se epurează numai prin electroflotocoagulare (la concentrația colorantului de 100 mg/L), iar cu micșorarea masei moleculare și a factorului de asociere (colorantul activ PA) efectul de electroflotocoagulare se micșorează și soluțiile pot fi epurate numai prin combinarea metodelor de electroflotocoagulare și adsorbție pe CA.

Pentru micșorarea cantității de coagulant și a deșeurilor formate au fost efectuate cercetări experimentale pentru epurarea amestecului de colorant RD cu substanțele auxiliare în prezența etilenglicolului prin combinarea metodei de electroflotocoagulare și adsorbție pe cărbune activ. Astfel, s-a obținut o micșorare a concentrației ionilor de aluminiu de 5-10 ori.

Odată cu majorarea concentrației colorantului se măresc dimensiunile particulelor asociate de colorant cu substanțele auxiliare, care își modifică atât sarcina electrică a acestor particule, cât și proprietățile hidrofiele și aceasta duce la creșterea concentrației remanente după procesul de electroflotocoagulare și la mărirea, în consecință, a compușilor degradați, care deja nu pot să fie adsorbiți pe CA până la normele admisibile.



*Schema tehnologică de epurare a sistemelor model care conțin coloranți textili, substanțe auxiliare și etilenglicol*

Combinarea procesului de electroflotare cu cel de coagulare – electrofloto-coagulare, este o metodă fizico-chimică aplicată, la fel, la prima etapă de epurare. Sistemele *RD-AF*, *RA-AF*, *RA-LSNa-DMPA-Degl-AF* și *RD-LSNa-DMPA-DEgl-AF* au fost supuse procesului de electroflotocoagulare. Astfel, combinarea metodelor de electroflotocoagulare și oxidare catalitică cu peroxidul de hidrogen cu concentrația de 3,0 mM și în prezența catalizatorului ( $\text{Fe}^{2+}=0,3$  mM) intensifică procesul. În același timp, concentrația ionilor de aluminiu necesară pentru neutralizarea și flocularea particulelor formate de colorant cu substanțele auxiliare și aldehida formică se micșorează de 2-3 ori, iar acesta duce la intensificarea procesului de epurare cu un consum mai mic de coagulant. Ca rezultat al oxidării catalitice al compușilor organici remanenți se formează compuși organici cu mase moleculare mai mici, care pot fi înlăturați prin procesul de adsorbție pe CA până la CMA.

## 2. PROCESE DE OXIDARE AVANSATĂ LA MINERALIZAREA ANTIBIOTICELOR

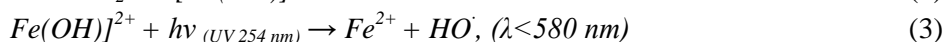
Contaminanții emergenți (CE) nu se supun degradării în stațiile de epurare (decât în proporție de 10-20 %), deoarece sunt toxici pentru microorganism. Ajunși în cursurile de apă, persistă până la mari distanțe de locurile de deversare, prezentând pericol de toxicitate pentru sănătatea populației. Rezistența antibioticelor la bacteriile

patogene reprezintă o mare problemă de sănătate publică în R. Moldova. Mai mult ca atât, medicamentele *in vivo* se pot nitroza și forma substanțe cancerigene (N-nitrozamine), pot dezvolta genotoxicitate și perturbare endocrină. Din cauza lipsei actuale a informațiilor privind comportamentul contaminanților emergenți și a mecanismelor lor de transformare este necesar de studiat cinetica și mecanismele de degradare avansată a acestor contaminanți emergenți pentru a realiza o mineralizare mai rapidă și mai completă în scopul diminuării toxicității [28,29,31,33].

Procesele POA prezintă interes științific deoarece au un potențial mare de transformare a majorității compușilor farmaceutici organici în compuși cu masă moleculară mai mică. În aceste procese se generează specii reactive de oxigen, în principal, radicali hidroxil (OH), care sunt agenți puternici de oxidare ( $E=2,8$  V) și foarte reactivi (timpul de înjumătățire ~1 ns). Acești radicali hidroxil, fiind particule care au deficit de electroni reacționează cu grupele compușilor organici bogate în electroni formând adesea contaminanți mai puțin nocivi decât compusul inițial. Mai mult, mineralizarea completă a compușilor farmaceutici (CF) până la  $CO_2$ ,  $H_2O$  și compuși anorganici poate fi realizată și fără transferul de fază al poluanților.

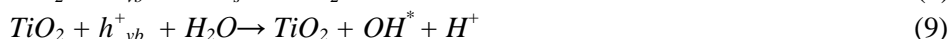
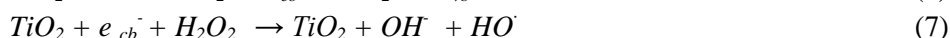
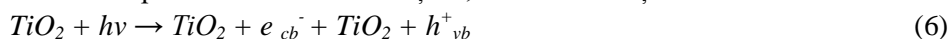
Prezența compușilor farmaceutici în apele uzate prezintă adevărate pericole pentru mediul înconjurător. Astfel, conform studiilor de specialitate se constată apariția unei noi clase de contaminanți emergenți numiți micropoluanți sau compuși farmaceutici. În natură, CF se găsesc în concentrații foarte mici (de la  $\mu g/L$  până la  $ng/L$ ), însă influența lor asupra mediului ambiant și sănătății umane este puțin studiată. Antibioticele, sunt utilizate atât în medicina umană, cât și în cea veterinară, în consecință, CF sunt identificați în apele subterane, cele de suprafață, în sol etc. Acumularea acestor contaminanți în mediul ambiant duce la apariția agenților patogeni mult mai rezistenți, provocând un impact incomensurabil asupra sănătății umane și a ecosistemelor. Prin urmare, studiul proceselor de îndepărtare a CF din apele reziduale este important și a sporit interesul cercetătorilor din acest domeniu.

Conform literaturii [28-33], procesul foto-Fenton (Ec. 1-6) este simplu din punct de vedere tehnic și extrem de eficient pentru oxidarea, în special, a antibioticelor din apele uzate. În plus, iradierea cu raze UV accelerează generarea de radicali OH, reducând astfel consumul de  $H_2O_2$  în comparație cu procesul tradițional Fenton. Sistemul foto-Fenton implică în primul rând reacția dintre ionii  $Fe^{2+}$  cu peroxidul de hidrogen (Ec. 1). Apoi, ionii  $Fe^{3+}$ , produși inițial, formează complecși aqua ferici (de exemplu,  $[Fe(OH)]^{2+}$ ), care absorb lumina între 290 și 410 nm și pot fi reduși în mediul acid prin acțiunea razelor UV, generându-se suplimentar radicali hidroxil (Ec. 3) și ioni  $Fe^{2+}$ , iar prin fotoliza peroxidului de hidrogen (Ec. 4) concentrația lor crește.



Procedeul de oxidare cu reagentul foto-Fenton este o metodă convenabilă de

laborator, însă este foarte importantă optimizarea condițiilor operaționale pentru obținerea unui rezultat cu eficiență înaltă. Fotocataliza eterogenă este, la fel, o metodă eficientă de degradare și mineralizare a antibioticelor. Mecanismele de interacțiune a compușilor organici cu oxidul de titan sunt cunoscute în literatura de specialitate. Procesul de fotocataliză este determinat de iradierea catalizatorului cu raze UV-VIS, iar ca răspuns la absorbția acestor radiații se pot forma diferite particule oxidative. Fotocatalizatorii nu sunt implicați direct în oxidarea și mineralizarea AMX, însă asigură condițiile necesare pentru formarea oxidanților, conform ecuațiilor 6-9:



Conform referințelor bibliografice, s-a ajuns la concluzia că fotocataliza omogenă și eterogenă sunt metode potențiale pentru degradarea CF în condiții optime la concentrații mici de poluant, dar acest proces trebuie adaptat la concentrații reale de substrat. Astfel, prezentul studiu are ca scop principal optimizarea parametrilor de fotooxidare catalitică a amoxicilinei și cefalexinei la concentrații reale cu utilizarea reagentului Fenton, foto-Fenton și dioxidul de titan în lipsa și prezența peroxidului de hidrogen.

### 2.1. Mineralizarea amoxicilinei în sistemul AMX/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>

Valoarea pH-ului influențează generarea radicalilor hidroxil și în consecință, eficiența oxidării. În acest studiu, au fost testate valori ale pH-ului în intervalul de la 2,9 până la 6,5. La pH <2,0 există o inhibiție în formarea radicalilor hidroxil, iar la valori mai mari de 4,0 are loc precipitarea hidroxizilor de fier, inhibând atât regenerarea speciei active de Fe<sup>2+</sup>, cât și formarea radicalilor OH. Prin urmare, substratul din sistemele model studiate se oxidează eficient la valoarea pH-lui cuprinsă între 2,2-2,5 [28,31].

Concentrația peroxidului de hidrogen este un alt parametru care influențează procesul Fenton. S-a demonstrat că în intervalul testat degradarea amoxicilinei a fost ușor îmbunătățită atunci când concentrația de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a crescut de la 1,0 până la 3,0 mM, iar pentru concentrații mai mari de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, viteza de oxidare rămâne practic neschimbată. Creșterea concentrației de peroxide de hidrogen promovează un efect inhibitor prin eliminarea radicalilor hidroxil și formarea unui alt radical (HO<sub>2</sub><sup>·</sup>), care are un potențial de oxidare considerabil mai mic decât radicalul OH.

Performanța de oxidare a AMX s-a evaluat prin valorile CCO și C<sub>AMX</sub> la variația concentrației de catalizator Fe<sup>2+</sup> în intervalul 0,01-0,30 mM. La concentrații mici de catalizator, valorile CCO sunt ridicate și ating CMA doar la 1800 s și 0,05 mM ioni de Fe<sup>2+</sup>. Însă, la mărirea, în continuare, a concentrației ionilor Fe<sup>2+</sup>, valorile CCO se micșorează de 1,5-2,0 și gradul de oxidare și mineralizare se mărește neesențial în timp. S-a constatat că pe măsură ce concentrația inițială de amoxicilină a crescut de la 100 la 300 mg/L, eficiența eliminării a crescut de la 83 până la 94% timp de 100 min.

Rezultatele cercetărilor relevă faptul că mărirea concentrației de amoxicilină necesită doze mai mari de peroxid de hidrogen și ioni de  $\text{Fe}^{2+}$  în vederea obținerii unei eficiențe înalte de oxidare/mineralizare.

## 2.2. Mineralizarea amoxicilinei în sistemul $\text{UV}/\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$

Ca rezultat al cercetărilor de laborator s-a constatat că amoxicilina se oxidează eficient în prezența peroxidului de hidrogen (34 mg/L), dioxidului de titan (100 mg/L) la iradierea cu raze UV ( $\lambda=254$  nm) în intervalul de pH 3,5-4,0. Degradarea AMX ajunge până la 50% timp de 600 s, iar cu mărirea timpului de reacție sau a valorii pH-lui, efectul de degradare se micșorează, ceea ce indică despre faptul că catalizatorul se inactivează în aceste condiții [29].

Influența pH-lui asupra degradării antibioticelor poate fi explicată luându-se în considerare proprietățile atât ale catalizatorului, cât și ale AMX. Pe măsură ce pH-ul crește, sarcina totală de suprafață a  $\text{TiO}_2$  se schimbă de la sarcina pozitivă ( $\text{pKa}_1=2,6$ ) la negativă ( $\text{pKa}_2=9,0$ ), punctul de încărcare zero fiind la pH-ul de 6,4. La fel, și pentru speciile ionice ale antibioticului: în mediul puternic acid predomină sarcinile pozitive, iar în mediul alcalin AMX este încărcată negativ. Când pH-ul soluției este acid ( $\text{pH} < 3,0$ ), atât  $\text{TiO}_2$ , cât și AMX sunt încărcate pozitiv și adsorbția AMX pe suprafața  $\text{TiO}_2$  este redusă.

Pentru a studia efectul concentrației fotocatalizatorului asupra degradării AMX, concentrația  $\text{TiO}_2$  a fost variată în intervalul 0,1, 0,2, 0,3, 0,4 și 0,5 g/L la pH optim de 3,8, iar restul parametrilor s-au păstrat constanți. Creșterea suplimentară a concentrației  $\text{TiO}_2$  peste 0,3 g/L nu a produs o îmbunătățire semnificativă a procesului de degradare și oxidare/mineralizare a antibioticului AMX, deoarece a crescut turbiditatea mediului de reacție. Prezența oxidantului  $\text{H}_2\text{O}_2$  în timpul procesului de oxidare fotocatalitică contribuie la creșterea formării de radicali OH, astfel mărește rata de degradare și de oxidare/mineralizare.



S-au efectuat o serie de cercetări experimentale prin modificarea concentrației inițiale de oxidant în intervalul 27,0-102,0 mg/L. Din curbele cinetice de degradare fotochimică a AMX s-a constatat că la concentrația de 102,0 mg/L constanta de viteză este cea mai mare,  $0,0019 \text{ s}^{-1}$ , însă nu cu mult mai mare decât la concentrația de 68,0 mg/L ( $0,0014 \text{ s}^{-1}$ ). Liniaritatea graficelor  $\ln C/C_0$  în funcție de timp sugerează că degradarea fotocatalitică a antibioticului urmează aproximativ o reacție de ordinul pseudo întâi.

S-a determinat că la o concentrație mai mare de amoxicilină (300 mg/L), viteza de reacție se dublează și este de  $11,68 \cdot 10^{-6} \text{ M/s}$  față de viteza de reacție pentru concentrația AMX de 200 mg/L ( $5,710 \cdot 10^{-6} \text{ M/s}$ ). Deși, epurarea are loc până la 97,0%, concentrația compușilor remanenti este de 11,9-12,5 mgO/L, ceea ce indică despre prezența unor compuși organici stabili care sunt greu oxidabili în condițiile de mai sus.

Prin urmare, degradarea amoxicilinei prin POAs în vederea scindării inelului  $\beta$ -lactamic și transformarea substratului în compuși mai simpli, depinde de concentrația

peroxidului de hidrogen și a catalizatorilor, de temperatură, timpul de reacție și valoarea pH-lui. S-au optimizat condițiile pentru oxidarea AMX cu  $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$  și s-a constatat că valoarea optimă a pH-lui este de 3,8, iar ca rezultat al reacțiilor fotocatalitice are loc mineralizarea compușilor organici până la  $\text{CO}_2$  și  $\text{H}_2\text{O}$ . S-a stabilit că atât viteza de oxidare, cât și performanța de degradare se mărește odată cu creșterea timpului de iradiere, atunci când concentrația oxidului de titan este de 200 mg/L la lungimea de undă de 254 nm. La fel, s-a determinat că dependența vitezei de oxidare în funcție de concentrația peroxidului de hidrogen trece printr-un maximum la raportul dintre oxidant ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) și antibiotic (AMX) de 3:1 și aceasta duce la mărirea vitezei de oxidare de 2,0-2,5 ori atunci când se mărește concentrația antibioticului în sistemele analizate [29].

### ***2.3. Îndepărtarea cefalexinei din soluții apoase utilizând procesul fotocatalitic***

În scopul optimizării procesului de oxidare a CLX cu reagentul foto-Fenton la iradiere cu raze UV, concentrația de lucru a soluției de antibiotic a fost de 50 mg/L. Această concentrație inițială a fost aleasă în baza valorilor reale, determinate în apele uzate industriale farmaceutice [33].

Performanța foto-oxidării sistemului model ce conține CLX depinde semnificativ de parametri fizico-chimici ai mediului de desfășurare a reacției foto-Fenton. Valoarea pH-lui influențează asupra structurii poluantului, vitezei reacției de oxidare, precum și asupra producerii radicalilor OH. În sistem se formează diferite specii de ioni de fier, care sunt principalii componenți responsabili de descompunerea peroxidului de hidrogen și generarea radicalilor OH.

Alegerea intervalului de pH a fost realizată în conformitate cu valorile pKa a cefalexinei. La  $\text{pH} < 2,0$  ( $k=0,0161 \text{ s}^{-1}$ ) scade stabilitatea  $\text{H}_2\text{O}_2$  datorită formării ionilor de hidroxoniu ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ), ceea ce duce la reducerea reactivității sale cu ionii  $\text{Fe}^{2+}$ . La fel, în aceste condiții, cantitatea ionilor de  $\text{Fe}^{3+}$  scade, formându-se ioni  $\text{H}^+$  care inhibă formarea radicalilor OH. Creșterea pH-ului peste 4,0 inhibă atât regenerarea speciei active de ioni  $\text{Fe}^{2+}$ , cât și formarea radicalilor hidroxil OH, astfel constanta de viteză  $k$  este de  $0,0109 \text{ s}^{-1}$ . Creșterea constantei de viteză odată cu micșorarea valorilor pH se explică reieșind din structură moleculară a CLX, care are tendința de a interacționa cu protonii de hidrogen. Prin urmare, la pH puternic acid, crește concentrația protonilor de hidrogen în mediul de reacție, iar prin absorbția lor se modifică structura CLX care are tendința de a interacționa cu ionul pozitiv și, prin urmare, când pH-ul este micșorat sarcina pozitivă a mediului de reacție crește, iar CLX este modificată și se oxidează cu o constantă de viteză  $k$  de  $0,0165 \text{ s}^{-1}$ .

La oxidarea CLX s-a obținut o performanță de 88% în mediul acid (la pH de 2,0-2,5), iar odată cu mărirea valorilor de pH eficiența scade neesențial (83%). Scăderea concentrației CLX se datorează, pe de-o parte, reacției de hidroliză și dimerizare (prin atac nucleofil al grupei amino din lanțul lateral asupra grupei carbonil  $\beta$ -lactamice) cu formarea de produși intermediari, iar pe de altă parte depinde de cantitatea de radicali hidroxil. Concentrațiile peroxidului de hidrogen și a ionilor  $\text{Fe}^{2+}$  sunt parametri importanți pentru performanța de degradare în sistemul ce conține CLX, deoarece acești

factori influențează, în mod direct viteza de reacție.

În acest scop s-a studiat influența diferitor concentrații de  $H_2O_2$  în intervalul de 0-34,0 mg/L asupra degradării CLX. La interacțiunea ionilor  $Fe^{2+}$  cu  $H_2O_2$  și iradiere cu raze UV (sursă suplimentară de radicali  $\cdot OH$ ) are loc producerea radicalilor OH care se caracterizează printr-o constantă de viteză înaltă ( $k=53-76 s^{-1}$ ). Din acest motiv, după etapa inițială, producția de radicali se reduce (Ec. 5), în plus, radicalul hidroperoxil generat ( $HOO\cdot$ ,  $E=1,46 V$ ) este un agent oxidant mai slab decât radicalul OH ( $E=2,8 V$ ). În consecință, degradarea antibioticelor este practic stopată în primele 10 min. Însă, razele UV accelerează regenerarea ionilor  $Fe^{2+}$  și crește cantitatea de radicali OH disponibilă pentru degradarea CLX, astfel rezultând performanțe înalte.

Prin urmare, eficiența îndepărtării CLX după valorile CCO este de 78% în lipsa catalizatorului și crește până la 86% pentru 28 mg/L ioni  $Fe^{2+}$  și 3,4 mg/L peroxid de hidrogen. Eficiența eliminării CLX prin aplicarea procesului foto-Fenton este de 78,0%.

S-a investigat efectul de îndepărtare și gradul de oxidare/mineralizare în intervalul de concentrații de la 50, 100 și 200 mg/L pentru sistemul  $CLX/H_2O_2/Fe^{2+}/UV$ . Astfel, conform rezultatelor experimentale s-a calculat viteza și constanta vitezei de reacție în funcție de concentrația inițială a CLX. S-a stabilit că pe măsură ce concentrația CLX se mărește de la 50 până la 200 mg/L, constantele de viteză a proceselor se micșorează:  $k_1 > k_2 > k_3$  (0,0165, 0,007 și 0,003  $s^{-1}$ ), astfel micșorând performanța de degradare de la 50 la 35%. S-a stabilit că valorile CCO nu se încadrează în concentrația limită admisibilă (CMA=6-8 mgO/L). Astfel, compuşii remanenți necesită un tratament suplimentar, de ex. adsorbția pe cărbune activ [33].

#### **2.4. Oxidarea fotocatalitică eterogenă a cefalexinei în sistemele: $CLX/TiO_2/UV$ , $CLX/TiO_2/UV/H_2O_2$ , $CLX/TiO_2/ZrO_2/UV$ , $CLX/TiO_2/ZrO_2/UV/H_2O_2$**

Degradarea cefalexinei prin oxidare eterogenă s-a realizat la pH de 3,8 unități (care a fost stabilit experimental ca pH optim), concentrațiile CLX de 50 mg/L și a  $H_2O_2$  de 3,4 mg/L și la iradierea cu raze UV, utilizând modelul cinetic de ordin pseudoîntâi. Conform cercetărilor, s-a stabilit că procesele eterogene au eficiență ridicată la iradiere cu raze monocromatice de tip UV-A (365 nm) deoarece semiconductorul dioxidul de titan nu poate fi activat decât de lumină cu lungimea de undă  $\leq 390$  nm.

Pentru a determina efectul concentrației fotocatalizatorului asupra degradării CLX, s-au testat 3 valori: 25, 50 și 100 mg/L pentru sistemul  $CLX/TiO_2/UV$ . S-a determinat că la concentrația de 50 mg/L s-a degradat 65% de CLX, iar mineralizarea a atins 90% în prezența a 25 mg/L  $TiO_2$ . Creșterea suplimentară a concentrației de  $TiO_2$  nu a produs o îmbunătățire semnificativă a procesului de degradare și oxidare/mineralizare. Acest lucru poate fi atribuit reducerii pătrunderii luminii în sistem, creșterii dispersiei razelor UV, aglomerării și sedimentării la o concentrație mai mare de catalizator. Prin urmare, optimizarea dozei de  $TiO_2$  este importantă deoarece reduce costul  $TiO_2$  implicat în degradarea fotocatalitică a CLX. Constantele de viteză ( $k$ ) obținute în funcție de doza de catalizator (25, 50 și 100 mg/L) timp de 30 min au

fost de 0,0166, 0,0111 și 0,0055 s<sup>-1</sup> corespunzător, cu o performanță de mineralizare de 65, 66 și 67%. Prezența H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a condus la scăderea eficienței de degradare/mineralizare de la 66 până la 61% pentru degradare și de la 82 la 76% pentru mineralizare. Procesul s-a realizat cu o viteză de reacție de 1,46·10<sup>-6</sup> molL<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>, o constantă de viteză k=0,0160 s<sup>-1</sup> și timpul de înjumătățire de 43 s.

Ca rezultat al cercetărilor s-a determinat că atât viteza de oxidare, cât și performanța de degradare/mineralizare depind de concentrația inițială a CLX. Astfel, la oxidarea CLX/TiO<sub>2</sub>/UV cu concentrația CLX de 50, 100 și 200 mg/L rezultă o degradare de 66, 63 și 60% cu o viteză de reacție de 1,45, 2,95 și, respectiv 5,28·10<sup>-6</sup> molL<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> și cu constante de viteză k=0,0166, 0,0171 și 0,0249 s<sup>-1</sup>.

Pentru mărirea activității foto-catalitice a TiO<sub>2</sub> se aplică metoda de dopare cu diferite metale de tranziție cum ar fi: Pt<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, Zr<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup> etc. Aceasta favorizează formarea radicalilor OH fie prin modificarea proprietăților la suprafața catalizatorului, fie prin crearea unor site active, prezentate de defectele din structura catalizatorului, favorizând astfel reacțiile la suprafață prin adsorbția lor selectivă.

Astfel, a fost studiată degradarea CLX prin oxidarea cu dioxid de titan în amestec cu dioxid de zirconiu CLX/TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>/UV, CLX/TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Concentrația CLX a fost 50 mg/L, TiO<sub>2</sub>-25 mg/L și s-a testat 2 concentrații de ZrO<sub>2</sub> (25 și 50 mg/L) la pH=3,8. Ca rezultat al cercetărilor, s-a constatat că prezența metalului de tranziție nu schimbă performanța de degradare, rezultând o constantă de viteză de 0,0165 s<sup>-1</sup>. Prezența peroxidului de hidrogen, la fel, nu a schimbat rata de înlăturare. Însă, mineralizarea soluției de CLX se mărește cu 5% comparativ cu sistemele care au doar fotocatalizator CLX/TiO<sub>2</sub>/UV, CLX/TiO<sub>2</sub>/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Rezultatele acestui studiu, precum și datele din literatura de specialitate indică o eficiență ridicată a metodelor fotocatalitice în degradarea oxidativă a poluanților organici în mediile acvatice. Rezultatele experimentale relevă că procesul de îndepărtare a CLX ar putea fi descris prin reacție pseudocinetică de ordinul 1. Conform literaturii de specialitate, ca rezultat al degradării se reduce activitatea antibacteriană prin acțiunea radicalilor hidroxil la nucleul penicilinei, scade toxicitatea și se formează doi stereozomeri ai acidului penicilinoic [28,29,31-33].

### 3. PROCESE DE OXIDARE AVANSATĂ LA MINERALIZAREA SURFACTANȚILOR

Riscul de poluare a mediului cu surfactanți este destul de semnificativ, iar pentru a preveni contaminarea apei și a solului, a fost studiat procesul de oxidare a agentului tensioactiv cationic Bromură de Cetiltrimetil Amoniu (CTAB) prin foto-degradarea în sisteme model UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> și UV/Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (foto-Fenton) și s-au evaluat parametrii care influențează eficacitatea foto-degradării.

Concentrația remanentă a surfactantului cationic a fost determinată prin spectrofotometria UV/VIS, utilizând albastru de metilen și cloroform pentru extragerea complexului format [30,32].



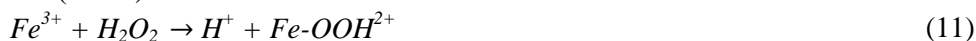
### 3.1. Legitățile cinetice de transformare a CTAB (surfactant cationic) în procesele de oxidare/mineralizare catalitică și fotocatalitică

Rezultatele cercetărilor experimentale au arătat că concentrația CTAB poate fi micșorată prin foto-degradare și mineralizare în sistemul CTAB/Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV. Parametrii operaționali care afectează în mod direct eficiența procesului sunt: timpul de oxidare, pH-ul, concentrațiile Fe<sup>2+</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> și lungimea de undă [30].

Inițial, 20 mg/L CTAB a fost supus foto-oxidării la diferite concentrații de Fe<sup>2+</sup> timp de 30 min. Din curbele cinetice de consum a CTAB s-a constatat că timpul optim a procesului de fotodegradare și mineralizării este de 20 min la valoarea pH-ului de 2,5, iar concentrația remanentă a CTAB este de 9 mg/L și se mărește până la 14 mg/L la pH-ul 4,0. Aceasta se explică prin modificarea mecanismelor de reacție care au loc la diferite valori ale pH-lui. Astfel, la pH-ul 2,5 sunt favorizate reacțiile de formare a radicalilor hidroxil, ce posedă putere mare de oxidare, în timp ce la pH-ul 4 sunt favorizate reacțiile de formare ale altor specii, cu activitate redusă în degradarea surfactantului cationic sau există posibilitatea apariției unor specii ce întrerup procesul de foto-oxidare.

Influența concentrației Fe<sup>2+</sup> a fost studiată în intervalul 0,3-1,0 mM. Studiile experimentale au fost efectuate la pH 2,5 pentru evitarea formării suspensiilor de hidroxid feric insolubil, care este o barieră în absorbția fotonilor de către agentul oxidant, ceea ce determină scăderea randamentelor de generare a radicalilor activi hidroxil, dar și influențează asupra determinării concentrației remanente de surfactant cationic CTAB. S-a determinat că în prezența unei concentrații optime de 1,0 mM de catalizator (Fe<sup>2+</sup>) și 1,0 mM peroxid de hidrogen, procesul de foto-oxidare se realizează cu cea mai mare viteză de reacție (de ordinul 4,06·10<sup>-4</sup> M/s), iar concentrația remanentă a surfactantului este de 9,9 mg/L. La fel, concentrația lui scade până la 45,5% și respectiv, 68% odată cu micșorarea concentrației CTAB de la 30 până la 15 mg/L.

La o micșorare a concentrației ionilor Fe<sup>2+</sup> sub 1,0 mM, procesul, de degradare și mineralizare încetinește și, respectiv, scade și viteza de reacție. La fel, procesul încetinește și la mărirea ionilor Fe<sup>2+</sup> peste 1,0 mM, În acest caz procesul de descompunere a apei oxigenate (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + hv → 2HO·) poate fi inhibat de creșterea concentrației ionilor Fe<sup>3+</sup> care, la rândul său, poate reacționa cu apa oxigenată, conform ecuațiilor (11-15):



Pe parcursul investigațiilor experimentale s-au efectuat studii ale procesului de oxidare a CTAB în funcție de lungimea de undă (λ=254 nm, 365 nm) și concentrația inițială a CTAB. S-a stabilit că viteza de reacție nu se schimbă esențial în procesul de foto-oxidare a surfactantului CTAB la variația intensității razelor UV, dar depinde esențial de concentrația CTAB. S-a constatat că cu cât este mai mică concentrația

inițială a poluantului CTAB în sistemul model, cu atât efectul de mineralizare este mai mare și atinge 68%.

### 3.2. Oxidarea CTAB în sistemul UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

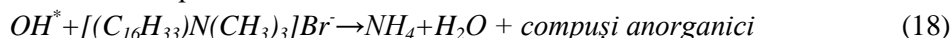
Ca rezultat al cercetărilor s-a constatat că concentrația inițială a CTAB (20 mg/L) poate fi micșorată prin aplicarea procesului de foto-oxidare eterogenă UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Astfel, a fost studiată dependența eficacității fotodegradării CTAB în funcție de diferiți parametri fizico-chimici. Timpul optim de oxidare foto-catalitică s-a dovedit a fi de 20 min, deoarece cu creșterea timpului concentrația remanentă a CTAB nu se schimbă esențial. S-a constatat că creșterea pH-ului de la 2,5 până la 4,0 a dus la scăderea concentrației de la 13,5 la 12 mg/L de CTAB cu o viteză de reacție de  $3,15 \cdot 10^{-4}$  M/s, iar la pH < 2,5 procesul a decurs mai lent (CTAB=14,0 mg/L și  $W=3,25 \cdot 10^{-4}$  M/s). Acest fapt se poate explica prin disponibilitatea unui număr mare de ioni de hidrogen, care reacționează cu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pentru a forma ionul de peroxon (H<sub>3</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>) (Ec. 16) care este mai puțin activ pentru a forma radicali OH și astfel s-ar putea obține concentrații mai mici de radicali OH.



În plus, la un pH scăzut, TiO<sub>2</sub> se poate transforma în TiOH, care ar putea fi deasemenea protonat de ionii de hidrogen (Ec. 17), astfel ar putea reduce formarea radicalilor OH. Din aceste considerente se realizează o foto-degradare mai puțin eficientă la valori de pH sub 2,0.



Foto-oxidarea surfactantului CTAB este indusă de atacul radicalilor OH proveniți din fotoliza H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> și TiO<sub>2</sub> în timpul expunerii la lumina UV. Interacțiunea CTAB cu radicalii OH este reprezentată de Ec. 18.



Viteza de degradare și mineralizare este determinată de concentrația radicalilor OH formați pe suprafața catalizatorului și de probabilitatea ca radicalii OH să interacționeze cu moleculele de surfactant. S-a stabilit că în sistemul UV/Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (foto-Fenton) viteza de oxidare a CTAB este mai înaltă comparativ cu sistemul UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, respectiv și gradul de mineralizare este mai înalt.

### 3.3. Legitățile cinetice de transformare a 2-EHS (surfactant anionic) în procesele de oxidare/mineralizare catalitică și fotocatalitică

Rezultatele obținute în urma cercetărilor experimentale au arătat că concentrația surfactantului anionic 2-EHS poate fi micșorată prin oxidarea catalitică și foto-catalitică în sistemele: Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> și UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [32].

Inițial a fost cercetat efectul pH-lui în intervalul 2,0-5,0 și s-a constatat că oxidarea catalitică a 2-EHS cu reagentul Fenton decurge cu cea mai înaltă viteză inițială de reacție ( $W=28,25 \cdot 10^{-7}$  M/s) la pH-ul 2,5, datorită faptului că anume la acest pH în sistemele Fenton se generează cea mai înaltă concentrație de radicali OH pentru degradarea poluantului.

Influența concentrației peroxidului de hidrogen s-a studiat în intervalul cuprins între (0,1-3,0 mM). Conform rezultatelor experimentale s-a stabilit că odată cu mărirea concentrație de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> până la anumit nivel (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=0,3 mM) procesul de oxidare în sistemul Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> decurge cu o viteză inițială de reacție W=28,11·10<sup>-7</sup> M/s și cu o eficiență de aproximativ 80%. Dar cu crește concentrația peroxidului de hidrogen în continuare, procesul de oxidare încetinește, respectiv, la concentrația de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=3,0 mM viteza de reacție este mai joasă (W=27,5·10<sup>-7</sup> M/s).

Gradul de oxidare/mineralizare a surfactanților anionici depinde, la fel, de concentrația ionilor Fe<sup>2+</sup>. În consecință, a fost evaluată influența concentrației de Fe<sup>2+</sup> în intervalul (0,1-1,0 mM). Ca urmare a investigațiilor experimentale s-a constatat că creșterea concentrației ionilor Fe<sup>2+</sup> până la 1,0 mM, duce la creșterea vitezei inițiale de reacție a procesului de oxidare a 2-EHS (W=30,5·10<sup>-7</sup> M/s) și are un grad de oxidare/mineralizare aproximativ de 85%.

Influența concentrației inițiale de 2-EHS asupra eficienței eliminării acestui surfactant a fost studiată prin variația concentrațiilor acestuia de la 20 până la 50 mg/L. S-a stabilit că concentrația inițială a surfactantului are un efect considerabil asupra vitezei de reacție în procesul de oxidare: cu cât concentrația 2-EHS este mai mare (2-EHS=50 mg/L) cu atât viteza de reacție este mai mare (W=22,76·10<sup>-7</sup> M/s), comparativ cu viteza de reacție (W=12,20·10<sup>-7</sup> M/s) în sistemul model ce conține 20 mg/L de surfactant 2-EHS.

#### 3.4. Oxidarea/mineralizarea foto-catalitică a 2-EHS în sistemul UV/Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Influența Fe<sup>2+</sup> a fost studiată în intervalul 0,3-1,3 mM la o concentrație a 2-EHS=50 mg/L. Rezultatele obținute evidențiază că în intervalul concentrațiilor 0,8-1,0 mM Fe<sup>2+</sup>, procesul de foto-oxidare se produce cu cea mai înaltă viteză de reacție (W=(28,12-30,37)·10<sup>-7</sup> M/s), respectiv, cu o eficiență de 80-88% [32].

La variația concentrației H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> în intervalul concentrațiilor (0,1-3,0 mM), eficiența procesului foto-Fenton în degradarea surfactantului anionic 2-EHS crește odată cu creșterea cantității de radicali HO, generată prin descompunerea fotocatalitică a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Concentrația de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> poate fi considerată ca un parametru important, de rând cu concentrația de Fe<sup>2+</sup>, care induce producerea de radicali hidroxil în timpul degradării prin UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>.

Creșterea concentrației inițiale de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> până la 0,3 mM îmbunătățește procesul de oxidare, rezultând o creștere a vitezei de reacție, respectiv, și scăderea concentrației remanente de 2-EHS, până la atingerea unui grad de mineralizare maxim de 80%. Pentru concentrații de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> peste 0,3 mM, nu există o creștere semnificativă a gradului de mineralizare. În concluzie se poate de menționat că creșterea concentrației de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> până la un anumit nivel ar putea spori concentrația de radicali OH, care au promovat o degradare mai eficientă. Eficacitatea oxidării agentului tensioactiv odată cu creșterea în continuare a concentrației de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> începe să scadă, deoarece H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> în exces ar putea reacționa cu radicalii OH care au fost prezenți pentru a forma apă și oxigen (Ec. 19-20).



Ca rezultat s-au stabilit condițiile optime de degradare ale surfactantului anionic 2-EHS prin aplicarea metodei de oxidare foto-catalitică cu reagentul Fenton, obținând o eficiență de până la 95%. În baza rezultatelor experimentale s-a stabilit că cea mai optimă concentrație, respectiv și cea mai înaltă viteză de reacție ( $W=28,16 \cdot 10^{-7}$  M/s) s-a obținut la concentrația de  $H_2O_2$  de 0,3 mM. S-a determinat că concentrația surfactantului are un efect vizibil asupra vitezei de reacție în procesul de oxidare: cu cât concentrația 2-EHS este mai mare în sistemul model (2-EHS=50 mg/L) cu atât viteza de reacție este mai mare ( $W=22,64 \cdot 10^{-7}$  M/s), comparativ cu viteza de reacție ( $W=12,63 \cdot 10^{-7}$  M/s) în sistemul model ce conține [2-EHS] =20 mg/L.

### 3.5. Oxidarea/mineralizarea foto-catalitică a 2-EHS în sistemul UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Studiul efectului pH-lui asupra eficienței oxidării foto-catalitice a 2-EHS cu concentrația de 20 mg/L au fost realizate la valori ale pH-lui în intervalul 2,5-5,5. Eficiența maximă de fotodegradare și mineralizare a 2-EHS în prezența pulberii de TiO<sub>2</sub> a fost la pH-ul 5,2 și s-a obținut o viteză de reacție  $W=1,30 \cdot 10^{-7}$  M/s. La micșorarea pH-lui în sistemul model se generează o concentrație mai mică de radicali OH, respectiv procesul are loc cu o viteză de reacție mai scăzută  $W=0,88 \cdot 10^{-7}$  M/s.

Fotodegradarea și mineralizarea surfactantului 2-EHS în funcție de concentrațiile de TiO<sub>2</sub> s-a efectuat în intervalul  $(0,5-4,0) \cdot 10^{-4}$  g/mL și s-a constatat că cea mai optimală doză de dioxid de titan este de  $1,0 \cdot 10^{-4}$  g/mL. Studiile experimentale realizate în sistemul UV/TiO<sub>2</sub> fără prezența peroxidului de hidrogen s-au dovedit a fi ineficiente. Astfel, prezența H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> în sistemul în 2-EHS/UV/TiO<sub>2</sub> determină formarea radicalilor OH. S-a constatat că concentrația de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> este cel mai important parametru în oxidarea 2-EHS, deoarece acesta ar putea spori concentrația de radicali OH, care induce o fotodegradare mai eficientă. Fotodegradarea și mineralizarea surfactantului 2-EHS în funcție de concentrațiile de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> s-a efectuat în intervalul 0,5-10 mM. S-a stabilit că cea mai optimă concentrație este în intervalul 8-10 mM pentru sistemele model [2-EHS] = 20 mg/L și [2-EHS] = 50 mg/L, eficiența cărora constituie 50% în timp de 60 minute. La fel, s-a constatat că la o concentrație mai mare de surfactant (2-EHS=50 mg/L) viteza de reacție este mai mare ( $W=1,8 \cdot 10^{-8}$  M/s) comparativ cu concentrația de 20 mg/L ( $W=0,71 \cdot 10^{-8}$  M/s) în timp de 180 min.

În cazul proceselor de iradiere cu raze UV în sistemul 2-EHS/UV/TiO<sub>2</sub>, timpul de reacție s-a dovedit a fi cu mult mai mare (180 min) comparativ cu oxidarea în sistemele omogene Fenton și Foto-Fenton (20 min). În urma oxidării foto-catalitice (UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) timp de 180 min a 2-EHS cu concentrațiile de 20 și 50 mg/L la condițiile optime determinate s-a obținut o degradare de 75%.

În concluzie, procesul de oxidare catalitică și foto-catalitică a 50 mg/L 2-EHS se realizează eficient timp de 120 min. Din rezultatele experimentale s-a constatat că procesul de oxidare Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a decurs cu o viteză de reacție mai mică  $W=2,45 \cdot 10^{-8}$  M/s comparativ cu procesul de foto-oxidarea UV/Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ( $W=2,68 \cdot 10^{-8}$  M/s) în aceleași condiții experimentale. În procesul foto-catalitic cu reagentul Fenton, are loc formarea unei concentrații mai înalte a radicalilor OH, ca urmare procesul decurge cu o viteză de

reacție și cu un efect de mineralizare mai înalt – 90% comparativ cu procesul Fenton – 80% și fotocatalitic eterogen –75%.

### Concluzii

- S-a studiat procesul de înlăturare a coloranților în prezența agenților de dispersie, fixare și emulsionare din apelor reziduale textile. S-a realizat epurarea prin metode combinate, ce includ la prima etapă coagularea poluanților și electroflotarea lor cu gazele electrolitice, iar epurarea lor la etapa a doua s-a realizat prin combinarea metodelor de oxidare fotocatalitică (Fe(II), TiO<sub>2</sub>) și adsorbția compușilor degradați pe cărbune activ.
- S-au optimizat condițiile de înlăturare a poluanților textili din soluții apoase în funcție de diferiți parametri fizico-chimici.
- S-a stabilit influența parametrilor fizico-chimici asupra procesele de oxidare/mineralizare a poluanților: pH-ul mediului, concentrația și natura oxidanților și a catalizatorilor, intervalul de iradiere ș.a. S-au determinat constantele de viteză ale reacțiilor bimoleculare pentru radicalii OH cu diferiți poluanți emergenți prin aplicarea catalizei omogene și eterogene. S-a determinat eficiența și viteza proceselor de transformare ale poluanților.
- S-au optimizat condițiile de degradare/mineralizare a antibioticilor și surfactanților din soluțiile apoase prin aplicarea metodelor POAs după variația concentrației de poluanți și variația CCO și s-a stabilit că procesul de degradare/mineralizare a depinde de pH: pentru procesele de oxidare omogene (foto-Fenton) pH 2,5 și 3,8-4,0 pentru procesele eterogene (TiO<sub>2</sub>)
- Natura catalizatorului influențează direct performanța de înlăturare a poluanților emergenți: aplicarea fotolizei induse în sistemul CLX/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>/UV a condus la degradarea lor, în medie, cu 80%, iar mineralizarea a atins 85-90%, ceea ce este mai înaltă comparativ cu sistemele CLX/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/UV degradarea CLX a alcătuit, în medie, 70%.

*Notă: Lucrarea a fost efectuată în cadrul proiectului 20.80009.5007.27” Mecanisme fizico-chimice a proceselor redox cu transfer de electroni implicate în sistemele vitale, tehnologice și de mediu”, finanțat de ANCD.*

### Referințe bibliografice

1. PORUBIN, D., HECHT STEPHEN, S., Zhong-Ze, Li, GONȚA, M., STEPANOVA, I. Endogenous Formation of N-Nitrosomorpholine in F344 rats in the presence of some antioxidants and grape seed extract. In: *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2007, nr.17(55), pp.7199-7204. Disponibil: <https://doi.org/10.1021/jf0712191>
2. GONȚA, M. Nitrozarea aminelor ciclice (în baza morfolinei) cu nitriți. Inhibiția procesului de formare a N-nitrozomorfolinei. În: *STUDIA UNIVERSITATIS, seria*

- Științe ale naturii*, 2008, nr.2 (12), pp.172-185. ISSN 1857-1735.
3. GONȚA, M. Influența inhibitorilor în formarea N-nitrozoaminelor în sistemele sucului gastric. În: *STUDIA UNIVERSITATIS, seria „Științe ale naturii”*, 2009, nr.1(21), pp.111-123. ISSN 1857-1735.
  4. GONȚA, M., PORUBIN, D. Activitatea antioxidantă a unor compuși din produse secundare viticole la reducerea nitritului. În: *STUDIA UNIVERSITATIS, seria „Științe ale naturii”*, 2007, nr.1, pp.261-267. ISSN 1857-1735.
  5. DUCA, Gh., GONȚA, M., COVALIOV, V., LUPAȘCU, T., IORGA, E., MEREUȚĂ, A. Prelucrarea și utilizarea deșeurilor din industria viticolă, precum și obținerea produselor noi. În: *Pomicultura, Viticultura și Vinificația în Moldova*, 2007, nr.4,5, pp.14-17. ISSN 1857-3142.
  6. DUCA GH., MARCHITAN, N., MERIUȚĂ, A., HERBERT, B. Study of the separation process of tartaric acid by ion-exchange with solid anionites Amberlite Ira -67 and Amberlite Ira-410. In: *Environmental engineering and management journal*, 2008, no.7(4), pp.413-416. Disponibil: <http://omicron.ch.tuiasi.ro/EEMJ/>
  7. GONȚA, M., DUCA GH., PORUBIN D. Antioxidant (antiradicalic activity of the inhibitors using the DPPH-radical). In: *Chemistry Journal of Moldova*, 2008, nr.1(3), pp.118-126. ISSN 1857-1727.
  8. DUCA, Gh., GONTA, M., MEREUTA, A. Processing and valoritzaion of secundarw winery products. In: *Role of Ecological Chemistrez in Polution Recherc and sustainable Development, NATO. Science for pace and security*, 2009, pp.197-207. Dsiponibil: DOI:10.1007/978-90-481-2903-4\_21
  9. DUCA, Gh., GONȚA, M., MATVEEVICI, V., COPTU, O. Înlăturarea coloranților direcți din apele reziduale textile prin metode electrochimice. În: *Studia Universitatis, seria „Științe ale naturii”*, 2007, nr.1, pp.256-260. ISSN 1857-1735.
  10. MATVEEVICI, V., ZAMȘA, V. Înlăturarea coloranților activi din apele reziduale textile prin metode electrochimice. În: *Studia Universitatis, seria „Științe ale naturii”*, 2007, nr.7, pp.205-212. ISSN 1857-1735.
  11. DUCA, Gh., GONȚA, M., MATVEEVICI, V., IAMBARȚEV, V. Oxidarea catalitică cu apă oxigenată a coloranților activi textili din soluțiile model. În: *Studia Universitatis, seria „Științe ale naturii”*, 2008, nr.2(12), pp.164-173. ISSN 1857-1735.
  12. MATVEEVICI, V., DUCA, Gh., GONȚA, M., IAMBARȚEV, V., ISAC, T., MOCANU, L. Removal of colorants from textile reziduel waters throush combuned methods. B: *Электронная обработка материалов*, 2009, nr.4(258), pp.69-75. ISSN 0013-5739.
  13. GONȚA, M., DUCA, GH. *Chimia ecologică a nitraților, nitriților și N-nitrozoaminelor*. Chișinău, CEP USM, 2009, 268 p.
  14. MATVEEVICI, V., DUCA, Gh., GONȚA, M., IAMBARȚEV, V., ISAC, T., MOCANU, L. Studiarea procesului de diminuare a concentrației coloranților activi din soluțiile model prin aplicarea metodelor fizico-chimice. În: *Studia Universitatis, seria „Științe ale naturii”*, 2010, nr.1(31), pp.162-172. ISSN 1857-1735.

15. MATVEEVICI, V., DUCA, Gh., GONȚA, M., IAMBARȚEV, V., MOCANU, L. Studierea procesului de diminuare a concentrației coloranților direcți din soluțiile model prin aplicarea metodelor fizico–chimice. În: *STUDIA UNIVERSITATIS, seria „Științe reale ale naturii”*, 2011, nr.1(41), pp.147-160. ISSN 1857-1735.
16. MATVEEVICI, V., GONȚA, M., DUCA, Gh., MOCANU, L. Studiul influenței substanțelor surfactante anionice asupra procesului de înlăturare a coloranților din soluțiile model la tratarea lor prin metode fizico-chimice. În: *Studia Universitatis, seria „Științe reale ale naturii”*, 2012, nr.1(51), pp.169-178. ISSN 1814-3237.
17. MATVEEVICI, V., GONȚA, M., DUCA, Gh., MOCANU, L. Diminuarea concentrației amestecului de coloranți și surfactanți în soluțiile model la oxidarea lor catalitică și fotocatalitică cu peroxidul de hidrogen. În: *Studia Universitatis, seria „Științe reale ale naturii”*, 2013, nr.1(61), pp.143-153. ISSN 1814-3237.
18. GONȚA, M., DUCA, Gh., MATVEEVICI, V., MOCANU, L., IAMBARTEV, V. Textile wastewater treatment of dyes by combining the coagulation and catalytic oxidation with hydrogen peroxide methods. In: *Management of Water Quality in Moldova. Springer, Part IV, Chapter 10*, 2014, pp.197-2008. ISSN 0921-092x.
19. GONȚA, M., DUCA, Gh., MATVEEVICI, V., MOCANU, L. The diminishing of the content of textile direct dyes and auxiliary compounds during their catalytic oxidation. In: *Chemistry Journal of Moldova*, 2014, nr.9(1), pp.85-92. ISSN 1857-1727.
20. GONȚA, M., LIS, A., MOCANU, L. Apeducte, sisteme de canalizare și stații de epurare în Republica Moldova. În: *Studia Universitatis, seria „Științe reale ale naturii”*, 2014, nr.6(76), pp.137-144. ISSN 1814-3237.
21. MATVEEVICI, V., GONȚA, M., MOCANU, L., IAMBARTEV, V. Studierea diminuării concentrației coloranților textili și a surfactanților din soluțiile model, prin utilizarea metodelor fizico-chimice. În: *Studia Universitatis Moldaviae, seria „Științe reale ale naturii”*, 2015, nr.1(81), pp.164-172. ISSN 1814-3237.
22. MATVEEVICI, V., GONȚA, M., MOCANU, L., IAMBARTEV, V. Înlăturarea amestecului de coloranți și dispersanți din soluții prin aplicarea metodelor de electroflotocoagulare și adsorbție. În: *Studia Universitatis Moldaviae, seria „Științe reale ale naturii”*, 2016, nr.6(96), pp.142-152. ISSN 1814-3237.
23. GONȚA, M., MATVEEVICI, V., IAMBARTEV, V., MOCANU, L., DUCA, Gh. Studiul de înlăturare a colorantului portocaliu activ și a acidului 2,2-dihidroximetil propionic prin metode de concentrare, la prima etapă, urmate de oxidare și adsorbție. În: *Studia Universitatis Moldaviae, seria „Științe reale ale naturii”*, 2017, nr.6(106), pp.68-77. ISSN 1814-3237.
24. MOCANU, L., GONȚA, M., DUCA, Gh. Parametrii fizico-chimici care influențează rata de oxidare/mineralizare a sării de natriu a acidului lignosulfonic cu reagentul Fenton. În: *Studia Universitatis Moldaviae, seria „Științe reale ale naturii”*, 2017, nr.6(106), pp.78-85. ISSN 1814-3237.
25. MATVEEVICI, V., GONȚA, M., MOCANU, L., PORUBIN, V. Înlăturarea coloranților textili și a substanțelor auxiliare prin electroflotare la prima etapă. În:

- Studia Universitatis (Seria Științe Reale și ale Naturii)*, 2018, nr.1(111), pp.170-178. ISSN 1814-3237 ISSNe 1857-498X.
26. MATVEEVICI, V., GONȚA, M., MOCANU, L., IAMBARȚEV, V., DUCA, Gh. *Înlăturarea coloranților și surfactanților din apele reziduale textile*. Chișinău: CEP-USM 2018. 162 p. ISBN 978-9975-71-980-3.
27. DUCA, Gh., MATVEEVICI, V., GONȚA, M., MOCANU, L. Epurarea efluentului textil prin aplicarea metodelor de electroflotare, oxidare catalitică și de adsorbție pe cărbune activ. În: *Studia Universitatis (Seria Științe Reale și ale Naturii)*, 2019, nr.6 (126), pp.48-58. ISSN 1814-3237. ISSNe 1857-498X.
28. MOCANU, L., GONȚA, M., MATVEEVICI, V. Optimizarea procesului de oxidare catalitică a amoxicilinei în soluții apoase. În: *Studia Universitatis (Seria Științe Reale și ale Naturii)*. 2020, nr 1(131), pp.38-47. ISSN 1814-3237 ISSNe 1857-498X.
29. MOCANU, L., GONȚA, M., MATVEEVICI, V., PORUBIN-SCHIMBATOR, V. Oxidarea fotocatalitică a amoxicilinei cu oxid de titan (IV) și peroxid de hidrogen. În: *Studia Universitatis (Seria Științe Reale și ale Naturii)*. 2020, nr 6(133), pp.157-166. ISSN 1814-3237 ISSNe 1857-498X.
30. PORUBIN-SCHIMBATOR, V., GONȚA, M., MOCANU, L. Oxidarea fotocatalitică omogenă și eterogenă cu  $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$  și  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  (reagentul Fenton) a surfactantului cationic bromură de cetiltrimetilamoniu. În: *Studia Universitatis (Seria Științe Reale și ale Naturii)*. 2020, nr 6(133), pp.167-176. ISSN 1814-3237 ISSNe 1857-498X.
31. MOCANU, L., DUCA, GH., GONȚA, M., MATVEEVICI, V., PORUBIN-SCHIMBATOR, V. Optimizarea procesului de oxidare catalitică a contaminanților emergenți farmaceutici (amoxicilina) în soluție apoasă. În: *Prospects and problems of research and education integration into the European area*. Volumul VII, Partea I, Cahul 2020. pp.325-331.
32. PORUBIN V., GONȚA M. Procesele avansate de oxidare (reagent Fenton) pentru mineralizarea surfactantului cationic cetil-trimetil-amoniu bromid. În: *Perspectivele și problemele integrării în Spațiul European al Cercetării și Educației*, 05 iunie 2020, Cahul, R. Moldova– National/ international reports.
33. MOCANU, Larisa, GONȚA, Maria, MATVEEVICI, Vera, DUCA, Gheorghe, PORUBIN-SCHIMBĂTOR, Veronica. Îndepărtarea cefalexinei din soluții apoase utilizând procesul fotocatalitic Fenton. In: *Revista de Știință, Inovare, Cultură și Artă „Akademos”*. 2021, nr. 2(61), pp.53-60. ISSN 1857-0461, DOI: 10.52673/18570461.21.2-61.03