

Rezumat

Activitățile umane exercită presiuni multiple asupra sistemelor acvatice, afectând capacitatea acestora de a furniza servicii ecosistemice. Un impact semnificativ este generat de utilizarea pe scară largă a substanțelor chimice periculoase / potențial periculoase, care ajung în sistemele acvatice din cauza epurării insuficiente a apelor uzate. Din această perspectivă, apare evidentă necesitatea inovării în scopul dezvoltării de metode de tratare/epurare a apei eficiente, capabile să elimine acești poluanți care sunt recalcitranti la metodele convenționale. Noile metode dezvoltate trebuie să asigure atingerea nu doar a obiectivelor impuse de parametrii chimici de calitate ai apei (în special eliminarea poluanților țintă), ci și a obiectivelor conexe parametrilor microbiologici ai apei, în vederea reducerii și/sau eliminării toxicității și impactului asupra mediului al efluenților stațiilor de epurare. În plus, o epurare avansată a apelor uzate industriale ar putea permite reciclarea apei și astfel să contribuie la o utilizare durabilă a acestei resurse.

Teza de abilitare „*Procedee neconvenționale de tratare a apei pentru o utilizare durabilă a resurselor de apă*” prezintă principalele rezultate ale activității de cercetare postdoctorală (2006 - prezent) care au ca punct de plecare cercetările efectuate în cadrul studiilor de doctorat. Lucrarea de față este organizată în trei părți care includ: principalele realizări din perioada postdoctorală (Partea I), perspectivele în cariera academică (Partea a II-a) și o listă de referințe bibliografice aferentă activității de cercetare prezentată în prima parte (Partea III).

Prima parte a tezei de abilitare prezintă, după o scurtă trecere în revistă a rezultatelor academice și științifice ale candidatei, principalele realizări în activitatea sa de cercetare și este structurată pe trei secțiuni dedicate celor trei direcții principale de cercetare abordate. În fiecare dintre secțiuni sunt enunțate obiectivele specifice și este descris designul experimental. Acestea mai includ, pe lângă o scurtă descriere a cunoștințelor în domeniu, rezultatele originale și discuții și se încheie cu o sinteză a observațiilor și concluzii.

- **Prima secțiune** prezintă realizările într-una dintre principalele direcții de cercetare abordate de candidată și cea mai veche dintre acestea: **dezvoltarea Proceselor Avansate de Oxidare (AOP)** pentru tratarea apelor naturale și a celor uzate, contaminate cu compuși organici toxici și persistenți. Rezultatele prezentate aici sunt organizate în două subsecțiuni. Prima tratează oxidarea catalitică cu ozon și peroxid de hidrogen, iar cea de-a doua prezintă utilizarea plasmă netermice ca sursă de specii reactive de oxigen (ROS) pentru tratarea apei.

Prima subsecțiune „*Oxidarea catalitică cu ozon și peroxid de hidrogen a poluanților organici persistenți din apă*” continuă tematica abordată în teza de doctorat intitulată „*Oxidarea catalitică a unor compuși organici în soluții apoase*” (conducător științific Prof. dr. Ion Udrea, Universitatea din București) și se concentrează pe sinteza catalizatorilor pe bază de metale tranzitionale (de ex. CuO, NiO și Co₂O₃ depuși pe Al₂O₃) și evaluarea performanțelor acestora în degradarea oxidativă (cu O₃ și H₂O₂) a poluanților organici persistenți din apă. Investigarea aspectelor legate de cinetica și mecanismul reacției, precum și evaluarea stabilității catalizatorului și reutilizarea acestuia au făcut, de asemenea, obiectul acestui studiu. În cea de a doua subsecțiune „*Tratarea cu plasmă netermică a apei contaminate cu compuși organici nocivi: produse farmaceutice, pesticide și coloranți*” a

fost evaluată eficiența plasmei netermice în contact cu apa în degradarea a diferiți poluanți prioritari sau emergenți ai apei. Pentru a putea caracteriza cât mai bine procesul de degradare al poluanților prin tratare cu plasmă netermică, elucidând aspecte privind mecanismul și cinetica acestuia, au fost abordate următoarele aspecte: (i) identificarea și cuantificarea speciilor active de oxigen în mediul apos; (ii) identificarea și cuantificarea sub-produșilor de degradare oxidativă; (iii) evaluarea gradului de mineralizare a poluantului. Pe lângă aspectele menționate mai sus, au mai fost evaluate: toxicitatea apei tratate și potențiala reutilizare a acesteia. Această direcție de cercetare a fost dezvoltată la *Institutul Național pentru Fizica Laserilor, Plasmei și Radiației (INFLPR)* Măgurele de către Dr. Monica Măgureanu, contribuția mea fiind legată în principal de chimia procesului.

Cea mai mare parte a activității de cercetare prezentate în această secțiune a fost susținută prin finanțarea obținută în cadrul a 4 proiecte de cercetare naționale (unul în calitate de coordonator de proiect) și 2 proiecte internaționale.

- **A doua secțiune** „*Procese adsorbitive cuplate cu procese de oxidare avansată pentru tratarea apelor uzate industriale cu contaminare complexă*” prezintă realizările în aplicarea unor procese de biosorbție și procese combinate biosorbție – AOP în tratarea apelor uzate cu contaminare complexă. Această direcție de cercetare a fost inițiată și dezvoltată în grupul de cercetare al HDr. Grégorio Crini, Universitatea Franche-Comté, Besançon, Franța. Rezultatele prezentate în această secțiune au fost obținute în urma activităților desfășurate în cadrul a trei stagii ale unor programe de doctorat și a unei vizite de profesor/cercetător invitat, având la bază o colaborare pe termen lung cu grupul condus de Dr. Crini. Au fost investigați comparativ diferiți biopolimeri pe bază de ciclodextrine în eliminarea poluanților organici țintă ce se găsesc în ape uzate (de ex. alchilfenoli). Scopul principal l-a constituit eliminarea eficientă a unui spectru larg de poluanți din efluenții industriali (cum ar fi cei rezultați din industria de finisare a suprafețelor metalice) și care poate fi atins prin combinarea unui proces de biosorbție optimizat cu un AOP (O₃/UV).
- **A treia secțiune** „*Proces integrat pentru eliminarea azotaților și a reziduurilor de pesticide din apa contaminată ca urmare a practicilor agricole*” se concentrează pe cercetările efectuate pentru dezvoltarea unei tehnologii integrate și eficiente de îndepărtare a două clase de poluanți din apă naturală contaminată (îngrășăminte pe bază de azot și pesticide). Tehnologia propusă presupune aplicarea a două tipuri de procese (în etape succesive): reducerea catalitică selectivă și oxidarea avansată. Principalele provocări au fost: (i) obținerea unui catalizator cu selectivitate înaltă în reducerea azotaților la azot, care să fie în același timp activ în hidrodeclorurarea poluanților organoclorurați; (ii) scăderea concentrației ionului NH₄⁺ (generat ca produs secundar în etapa de reducere) sub concentrația maximă admisibilă (CMA) pentru apa potabilă. Astfel, pentru etapa de reducere au fost sintetizate, caracterizate și testate la nivel de laborator mai multe sisteme catalitice bimetalice (de ex. catalizatori pe bază de Pd-Cu suportați pe rășină schimbătoare de anioni), iar metoda de preparare a fost optimizată în vederea creșterii activității și selectivității catalizatorului selectat în procesul de reducere. Pentru cea de a doua etapă a fost aleasă o tehnică de ozonizare catalitică (CuO/Al₂O₃ – O₃) iar parametrii operaționali au fost optimizați pentru a obține o eficiență ridicată în oxidarea ionilor de amoniu și a poluanților organici. Procesul integrat de tratare a apei, a fost testat la scară micro-pilot, dovedindu-și eficiența în tratarea apelor subterane poluate. Acesta a fost brevetat, iar în acest moment face obiectul unui proiect de transfer de tehnologie (PNIII-P2-2.1-PTE-26/2020), testele continuând la nivel de pilot industrial. Dezvoltarea acestei teme a fost

posibilă prin participarea la două proiecte naționale de cercetare, pentru unul dintre acestea fiind manager de proiect, iar pentru celălalt coordonator pentru Universitatea din București.

Dezvoltarea și aplicarea unor procese performante de tratare/epurare a apei poate duce la reducerea presiunilor antropice exercitate asupra ecosistemelor acvatice și la o utilizare durabilă a resurselor de apă.

În acest context, principalele realizări ale candidatei, în sfera academică și de cercetare, sunt legate de aspecte fundamentale și aplicative din domeniul tratării/epurării apelor.

Diseminarea rezultatelor cercetării postdoctorale s-a realizat prin comunicări orale și sub formă de poster în cadrul conferințelor naționale și internaționale (peste 60 de participări), prin publicarea în reviste indexate JCR (44 articole ISI cu factor de impact cumulativ de 132 - calculat pentru anul publicării) și în cărți (7 capitole, dintre care 6 în edituri internaționale). Rezultatele au făcut obiectul a 3 brevete românești. Pentru 9 dintre lucrările publicate sunt autor principal (prim autor și/sau autor corespondent).

Partea a II-a prezintă un plan de dezvoltare al carierei care implică atât componentele didactice și de cercetare, cât și aspecte ce decurg din corelarea acestora.

Principalele direcții de cercetare pe care le-am abordat până acum își vor găsi continuitate în activitatea mea viitoare. Activitatea viitoare se va concentra pe tematici prioritare din domeniul științei mediului, cum ar fi: (i) **Procesele de epurare a apelor uzate** - deoarece aplicarea acestora reprezintă o modalitate importantă în prevenirea impactului negativ pe care poluanții chimici îl pot avea asupra ecosistemelor. Se va avea în vedere dezvoltarea unor tehnologii eficiente pentru tratarea apelor uzate cu contaminare complexă. Acestea vor fi concepute ținând cont de *principiile economiei circulare* și, prin urmare, vor viza limitarea impactului asupra mediului a multiple activități antropice. Această direcție poate fi dezvoltată printr-o colaborare cu colegii de la Universitatea din Bourgogne Franche-Comté (expertiză în procese de biosorbție) și cu cei de la INFLPR (expertiză în sinteza/modificarea materialelor și în tratarea apei prin procese cu plasmă netermică). Un exemplu în acest sens îl poate constitui utilizarea a diferite deșeuri de fibre vegetale, a căror proprietăți structurale și texturale vor fi modificate utilizând plasmă netermică, ca biofiltru pentru recuperarea metalelor din industria de finisare a suprafețelor metalice sau din cea minieră. La sfârșitul ciclului de viață, biofiltru pe care au fost reținute metale poate fi folosit drept materie primă pentru sinteza catalizatori cu aplicație în tratarea apei; (ii) **Tratarea apelor naturale** în vederea asigurării calității surselor de apă va fi, de asemenea, o direcție prioritară. Intenționez să dezvolt această direcție de cercetare către aplicarea *in situ* a unor procese de tratare a apei, în vederea remedierii acviferelor contaminate. Este vizată aplicarea unor tehnici precum: procese de oxidare avansată sau bariere reactive. Extinderea cercetării în această direcție ar fi posibilă prin coroborarea expertizei în studiul structurii și funcțiilor ecosistemelor a unor colegi din cadrul departamentului din care fac parte cu cea pe care eu o dețin în procesele de tratare a apei.

Voi continua să acord o atenție deosebită **asigurării finanțării necesare prin participarea la proiecte de cercetare naționale și internaționale**. Aceasta va permite completarea bazei materiale și asigurarea întreținerii echipamentelor de laborator, utile atât în activitatea contractuală de cercetare cât și în cea didactică.

Participarea la granturile de cercetare, în special la cele internaționale, va avea scopul de a **crește mobilitatea și vizibilitatea cadrelor didactice, cercetătorilor și studenților**.

Creșterea vizibilității va fi asigurată și prin continuarea publicării rezultatelor cercetării în reviste, în special în reviste indexate JCR și în capitole de carte.

Activitatea didactică va fi susținută de integrarea cunoștințelor dobândite în activitatea de cercetare. Conținutul cursurilor și lucrărilor practice de laborator va fi permanent actualizat și menținut la nivelul celor mai noi cunoștințe în domeniu.

Voi încuraja în continuare **participarea studenților la activitatea de cercetare**, inclusiv la cea contractuală, ca o necesitate în pregătirea lor profesională. De asemenea, voi sprijini **participarea studenților la diverse evenimente științifice**.

Îmbunătățirea calității activității mele didactice și de cercetare va fi susținută și de **schimburi profesionale cu colegi din alte universități**. Există deja un cadru definit pentru aceste activități cu universități din Franța și din Senegal.

După cum a fost subliniat anterior, rezultatele prezentate în această teză de abilitare sunt rezultatul unei munci de echipă. Prin urmare, aș dori să-mi exprim recunoștința și considerația față de colegii mei cu care am colaborat și cu care împart aceste rezultate și să adresez mulțumiri speciale Dr. Grégorio Crini și Dr. Monica Măgureanu. De asemenea, considerația mea se îndreaptă către Prof. Ion Udrea care a pus bazele Centrului de cercetări PROTMED.

Abstract

Human activities exert multiple pressures on the aquatic systems affecting their capacity to provide ecosystem services. One of the strongest impacts is generated by the extensively use of dangerous / potentially dangerous chemicals, which eventually reach aquatic systems due to the ineffective treatment of wastewaters. In this aim, the innovation and development of efficient treatment methods capable of eliminating these pollutants which are recalcitrant to the more conventional methods is a requirement nowadays. The new or improved methods must also meet not only water chemistry objectives (particularly in terms of chemical abatement of the target pollutants) but also water microbiology objectives, in order to reduce and/or eliminate the toxicity and environmental impact of the treated wastewater. In addition, an advanced treatment of industrial wastewater could allow the water to be recycled and thus contributing to a more sustainable use of this resource.

The habilitation thesis “*Non-conventional water treatment processes for sustainable use of water resources*” presents the main results of the postdoctoral research activity (2006 - present) which have as starting point the research carried out within the PhD studies. The present work is organised in three parts that include: the main achievements in the postdoctoral period (Part I), the perspectives in the academic career (Part II) and a list of bibliographic references related to the research presented in the first part (Part III).

After a short overview of the personal academic and scientific outcomes, the **first part** of the habilitation thesis presents the main achievements of the candidate in her research activity. The research activity is structured in three sections, belonging to three research directions approached by the candidate in the field of water and wastewater treatment. Each section contains beside the brief state of the art in the field relevant to the original contribution of the candidate, the specific objectives of the topic covered in the research activity, the experimental design, the original results and discussions, ending with a synthesis of findings and conclusions.

- **The first section** presents the achievements in one of the main and oldest research directions addressed by the candidate: **the development of Advanced Oxidation Processes (AOPs)** for treatment of water and wastewater contaminated with persistent and harmful organic compounds. The results presented in this section are organised in two subsections one dealing with the ***catalytic oxidation with ozone and hydrogen peroxide***, and the second one with the use of ***non-thermal plasma*** as source of reactive oxygen species (ROS) for water treatment.

The first subsection “*Catalytic oxidation by ozone and hydrogen peroxide of persistent organic pollutants from water*” continues the thematic of the doctoral thesis entitled “*Catalytic oxidation of some organic compounds in aqueous solutions*” (having as Scientific Supervisor Professor Ion Udrea, University of Bucharest) and focuses on the synthesis of transitional metal-based catalysts (e.g. CuO, NiO and Co₂O₃ supported on Al₂O₃) and the evaluation of their performances in the oxidative degradation (with O₃ and H₂O₂) of persistent organic pollutants from water. The investigation of mechanism and kinetic aspects as well as the assessment of catalyst stability and reuse were part of this study. In the second subsection “*Non-thermal plasma treatment of water contaminated with harmful organic compounds: pharmaceutical products, pesticides and dyes*” the effectiveness of non-thermal plasma in contact with water in the degradation of various priority and emerging water pollutants was assessed. To gain more insight into the

degradation process under non-thermal plasma treatment, elucidating aspects on the mechanism and kinetic, the following issues have been addressed: (i) identifying and quantifying the oxygen active species in the aqueous medium; (ii) identifying and quantifying oxidation by-products; (iii) evaluation of pollutant mineralisation degree. In addition to the aspects mentioned above, the toxicity of the treated water and its potential reuse were assessed. This research direction was developed at the *National Institute for Laser, Plasma & Radiation Physics (INFLPR) Măgurele* by Dr. Monica Măgureanu, my contribution being mainly related to the chemistry of the process. Most of the research activity and results presented in this section was done with the help of the funding received in 4 national research projects (one as project coordinator) and 2 international projects.

- **The second section** “*Adsorptive processes coupled with advanced oxidation processes for treatment of complex contaminated industrial wastewater*” presents the achievements obtained in the application of biosorption-oriented processes and coupled biosorption – AOP processes in the treatment of wastewaters with complex contamination, which was initiated and developed in the research group of HDr. Grégoire Crini, University of Franche-Comté, Besançon, France. The work presented in this section is the result of three doctoral internships and one invited professor/researcher visit within a fruitful collaboration with Dr. Crini’s group. Different cyclodextrin bio-polymers were comparatively investigated in the removal of target organic pollutants found in industrial wastewater (e.g. alkylphenols). The main goal of this collaborative research was to effectively eliminate a large spectrum of pollutants from industrial effluents (e.g. from surface finishing industry) and tending towards zero pollution which can be reached by combining an optimised bio-sorption process with an AOP (O₃/UV).
- **The third section** “*Integrated process for the removal of nitrates and pesticides residues from water contaminated as result of agricultural practices*” focuses on the research carried on for the development of an efficient and cost-effective integrated technology for the removal of two classes of pollutants from contaminated natural water. The proposed technology involves the application of two types of processes (in successive stages): selective catalytic reduction and advanced oxidation. The main challenges were: (i) to obtain a highly selective catalyst for the reduction of nitrate to nitrogen, also active in the hydrodechlorination of organochlorinated pollutants; (ii) to lower the concentration of the NH₄⁺, generated as by-product in the reduction step, under maximal admissible concentration (MAC) for drinking water. Thus, for the reduction step, several bimetallic catalytic systems (e.g. Pd-Cu catalysts supported on anion-exchange resin) were prepared, characterised and tested at laboratory level, and the preparation method was tailored to maximise the activity and selectivity in the reduction process. For the second step, a catalytic ozonation technic (CuO/Al₂O₃ – O₃) was selected and the operational parameters were optimised to obtain high efficiency in the oxidation of ammonium ions and organic molecules. The integrated water treatment process has proved its effectiveness in the treatment of polluted groundwater at micro-pilot scale and have been patented. At the moment, the proposed process is the subject of a technology transfer project (PNIII-P2-2.1-PTE-26/2020), and the tests continue at the industrial pilot level. The development of this topic was possible through the participation in two national research projects, one as manager and one as project coordinator.

Developing and applying a highly performant water treatment processes can lead to the reduction of the anthropogenic pressures exerted on aquatic ecosystems and to a sustainable use of water resources.

In this context, the main academic and research achievements of the candidate are correlated to the fundamental and applied aspects in the field of water and wastewater treatment.

The dissemination of the postdoctoral research results was made by oral and poster communications in national and international conferences (over 60 participation), and publication in JCR indexed journals (44 ISI articles with a cumulative impact factor, calculated for the year of publication, of 132) and in books/book series (7 chapter). The results were also subject of 3 Romanian patents. For 9 of the published work I am a main author (first and/or corresponding author).

Part II presents the overview of further perspectives on the career development. The development of the professional career will involve both the didactic and the research components, as well as aspects arising from their correlation.

The main research directions that I have approached so far will find continuity in my future activity. Further research activity will be focused on some hot thematic in the field of the environmental science such as: (i) **Wastewater treatment processes** - because it is an important way to prevent the negative impact that chemical pollutants can have on ecosystems. This will involve the **design of effective technologies** for the treatment of complex contaminated wastewater **guided by the principles of circular economy** and therefore limiting the impact of multiple anthropic activities on the environment. The research on this thematic will be done through collaboration with colleagues from University of Bourgogne Franche-Comté (expertise in biosorption orientated processes) and INFLPR (expertise in non-thermal plasma modified material and in water treatment by non-thermal plasma). One of the possible research direction on this thematic is related to the use of different vegetal fibre waste, modified by non-thermal plasma, as biofilter for metal recovery from metal finishing or mining industries, which will be then used as starting material for catalyst synthesis with application in water treatment; (ii) **Treatment of natural waters** in order to ensure the quality of water sources will be also a priority direction. The further research that I intend to develop is related to the application of *in situ* treatment processes for the remediation of contaminated aquifers, including techniques such as: advanced oxidation processes or reactive barriers. Extending the research in this direction would be possible by corroborating the expertise in the study of the structure and functions of ecosystems of some of my colleagues from the department with the one I have in water treatment processes.

I will continue to pay special attention to **ensuring the necessary funding by participating in national and international research projects**. That will allow to complete and ensure the maintenance of the laboratory equipment, useful both in the contractual research activity and in the didactic one.

Participation in research grants, especially international ones, is intended **to increase the mobility and visibility of teachers, researchers and students**.

Increasing visibility will also be ensured by continuing to **publish research results in journals, especially in ISI listed journals** and in **book chapters**.

The didactic activity will be supported by the integration of the knowledge acquired in the research activity. The content of the courses and laboratory practical works will be permanently updated and maintained at the level of the latest knowledge in the field.

I will continue to encourage the **participation of students in the research activity**, including the contractual one, as a necessity in their professional training; and to support **student participation in scientific events**.

The improvement of my teaching and research activity will be also supported by **professional exchanges with colleagues from other universities**. There is already a defined framework for these activities with universities from France and Sénégal.

As previously emphasised, the outcomes presented in this habilitation thesis are the result of a teamwork. Therefore, I would like to express my gratitude and consideration to all my colleagues with whom I have worked and share these results. Special thanks to Dr. Grégorio Crini and Dr. Monica Măgureanu. Finally, my deep gratitude goes to Prof. Ion Udrea who founded the Research Centre PROTMED.