

PROCESE DE OXIDARE HIBRIDE PENTRU ELIMINAREA POLUANȚILOR ORGANICI REFRACTARI DIN APELE REZIDUALE

Teză destinată obținerii
titlului științific de doctor inginer
la
Universitatea *Politehnica* Timișoara
în domeniul INGINERIE CHIMICĂ
de către

Ing. Ágnes Jakab

Conducător științific:
Referenți științifici:

prof.univ.dr.ing. Rodica Pode
prof.univ.dr. Joop Schoonman
prof.univ.dr.ing. Ciprian Radovan
conf.univ.dr.ing. Florica Manea

Ziua susținerii tezei: 19.12.2013

Seriile Teze de doctorat ale UPT sunt:

- | | |
|---------------------------------------------|--------------------------------------------|
| 1. Automatică | 9. Inginerie Mecanică |
| 2. Chimie | 10. Știința Calculatoarelor |
| 3. Energetică | 11. Știința și Ingineria Materialelor |
| 4. Ingineria Chimică | 12. Ingineria sistemelor |
| 5. Inginerie Civilă | 13. Inginerie energetică |
| 6. Inginerie Electrică | 14. Calculatoare și tehnologia informației |
| 7. Inginerie Electronică și Telecomunicații | 15. Ingineria materialelor |
| 8. Inginerie Industrială | 16. Inginerie și Management |

Universitatea *Politehnica* Timișoara a inițiat seriile de mai sus în scopul diseminării expertizei, cunoștințelor și rezultatelor cercetărilor întreprinse în cadrul Școlii doctorale a universității. Seriile conțin, potrivit H.B.Ex.S Nr. 14 / 14.07.2006, tezele de doctorat susținute în universitate începând cu 1 octombrie 2006.

Copyright © Editura Politehnica – Timișoara, 2013

Această publicație este supusă prevederilor legii dreptului de autor. Multiplicarea acestei publicații, în mod integral sau în parte, traducerea, tipărirea, reutilizarea ilustrațiilor, expunerea, radiodifuzarea, reproducerea pe microfilme sau în orice altă formă este permisă numai cu respectarea prevederilor Legii române a dreptului de autor în vigoare și permisiunea pentru utilizare obținută în scris din partea Universității *Politehnica* Timișoara. Toate încălcările acestor drepturi vor fi penalizate potrivit Legii române a drepturilor de autor.

România, 300159 Timișoara, Bd. Republicii 9,
Tel./fax 0256 403823
e-mail: editura@edipol.upt.ro

Cuvânt înainte

Teza de doctorat a fost elaborată pe parcursul activității mele în cadrul Facultății de Chimie Industrială și Ingineria Mediului, Universitatea Politehnica Timișoara.

Mulțumiri deosebite se cuvin conducătorului de doctorat, doamnei **prof.dr.ing. PODE Rodica**, pentru încrederea acordată, îndrumarea, răbdarea și amabilitatea, precum și pentru sugestiile ce mi-au fost de un real folos în elaborarea variantei finale a tezei de doctorat.

Transmit cele mai calde mulțumiri doamnei **conf.dr.ing. MANEA Florica**, pentru suportul permanent și necondiționat; îi sunt recunoscătoare pentru tot ajutorul și pentru toată răbdarea de care a dat dovadă pe tot parcursul stagiului doctoral.

Very special thanks go to my thesis committee, **prof.dr.ing. Nicolae VASZILCSIN**, **prof.dr. Joop SCHOONMAN**, **prof.dr.ing. Ciprian RADOVAN** and **ass.prof.dr.ing. Florica MANEA** for accepting to read and evaluate my work and for providing valuable suggestions and comments.

În mod deosebit aș dori să mulțumesc colegilor și prietenilor pentru sprijinul acordat de-a lungul timpului și mai ales pentru sfaturi și încurajări.

În mod categoric, finalizarea tezei de doctorat nu ar fi fost posibilă fără ajutorul și sprijinul familiei, căreia îi mulțumesc pentru înțelegerea și sprijinul moral.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was partially supported by the strategic grant POSDRU 107/1.5/S/77265, co-financed by the European Social Fund – Investing in People, within the Sectoral Operational Programme Human Resources Development 2007-2013 and partially by the PNII-165/2011.

Timișoara, Decembrie 2013

Jakab Ágnes

JAKAB, Ágnes

Procese de oxidare hibride pentru eliminarea poluanților refractari din apele reziduale

Hybrid oxidation processes for removal of refractory organic pollutants from wastewater

Teze de doctorat ale UPT, Seria 4, Nr. 74, Editura Politehnica, 2013, 210 pagini, 98 figuri, 53 tabele.

ISSN: 1842-8223

ISBN: 978-606-554-755-1

Cuvinte cheie: pentaclorfenol, electrozi compoziți pe bază de carbon modificați cu TiO_2 , procese de fotoelectrooxidare, detecție voltametrică

Rezumat,

În ceea ce privește posibilitatea de tratare a apei în vederea eliminării sau degradării/mineralizării poluanților organici refractari, o atenție deosebită s-a acordat în ultimii ani proceselor de oxidare avansată (POA) a căror caracteristică comună o constituie capacitatea de a exploata reactivitatea deosebită a radicalilor hidroxil, specii puternic oxidante (al doilea potențial de oxidare după fluor), neselective, capabile să atace moleculele poluanților biorefractari cu scopul mineralizării complete a acestora sau a degradării lor în compuși cu toxicitate mai redusă sau în specii biocompatibile.

Combinarea a cel puțin două dintre procesele de oxidare avansată, numite procese hibride de oxidare, este o modalitate eficientă de a crește randamentul de eliminare a poluanților organici și de reducere a costurilor de funcționare. Similitudinea între mecanismele de degradare ale diferitelor procese de oxidare avansată și faptul că unele condiții de operare sunt comune, indică un posibil sinergism între aceste procese, și acreditează ideea potrivit căreia printr-o combinație a proceselor de oxidare se pot obține rezultate mai bune față de procesul individual.

Dezvoltarea metodelor și tehnicilor electrochimice coroborată cu evoluția materialelor nanostructurate a permis obținerea unor electrozi cu caracteristici electrocatalitice îmbunătățite, care prezintă potențial de utilizare în domeniul senzorilor electrochimici sau a proceselor electrochimice avansate.

Principalul scop al acestui studiu îl reprezintă exploatarea caracterului dual al materialelor de electrod, care prezintă cheia performanței proceselor electrochimice prin aplicarea atât în procese de degradare/mineralizare oxidativă a unor compuși organici considerați ca și poluanți organici prioritari, cât și în cele de detecție electrochimică a acestora permițând astfel un control integrat al procesului de degradare.

Dezvoltarea unor materiale de electrod caracterizate prin proprietăți de electrooxidare și fotocatalitice ar trebui să permită îmbunătățirea procesului de degradare/mineralizare din punct de vedere tehnico-economic, cât și a parametrilor electroanalitici de detecție prin aplicarea unui proces de fotoelectrooxidare.

CUPRINS

ABREVIERI.....	1
LISTĂ DE FIGURI.....	2
LISTĂ DE TABELE.....	12
EXTENDED ABSTARCT.....	15
CAPITOLUL 1. APELE REZIDUALE INDUSTRIALE – SURSĂ DE POLUARE A APELOR NATURALE.....	45
1.1. Introducere. Prezența substanțelor organice naturale în ape.....	45
1.2. Prezența substanțelor organice antropogene. Compușii organici clorurați...	46
1.2.1. Originea și utilizarea pentaclorfenolului (PCP).....	47
1.2.2. Considerații cu privire la prezența PCP în mediu.....	48
1.2.3. Toxicitate la animale și plante.....	48
1.2.4. Efecte asupra sănătății umane.....	49
1.3. Procese de oxidare avansată pentru tratarea apei.....	49
1.3.1. Strategii de aplicare a proceselor de oxidare avansată.....	51
1.3.2. Principalele procese de oxidare avansată.....	53
1.3.2.1. Fotoliza directă.....	54
1.3.2.2. UV/H ₂ O ₂	55
1.3.2.3. Fotocataliza eterogenă.....	56
1.3.2.4. Procese electro-Fenton.....	57
1.3.2.5. Procese electro-Fenton foto-asistate.....	57
1.4. Bibliografie.....	58
CAPITOLUL 2. PROCEDEE DE OXIDARE ELECTROCHIMICĂ	63
2.1. Oxidarea electrochimică.....	63
2.2. Materiale de anod utilizate în oxidarea electrochimică.....	64
2.2.1. Electrozi activi și ne-activi.....	64
2.2.2. Materiale de electrod pe bază de carbon.....	66
2.2.2.1. Nanotuburi de carbon.....	67
2.2.2.2. Nanofibre de carbon.....	68
2.3. Rolul zeolitului în comportarea electrochimică a electrozilor modificali cu zeolit.....	70
2.4. Tehnici electrochimice de caracterizare.....	70
2.4.1. Voltametria ciclică.....	70
2.4.1.1. Sisteme reversibile.....	72
2.4.1.2. Sisteme ireversibile și cvasi-reversibile.....	73
2.4.2. Cronoamperometria.....	74
2.4.3. Amperometrie de tip multi-puls.....	75
2.5. Bibliografie.....	76
CAPITOLUL 3. PROCESUL FOTOELECTROCATALITIC ÎN TRATAREA APEI.....	81
3.1. Mecanismul procesului fotoelectrocatalitic.....	81
3.2. Parametri operaționali în procesul fotoelectrocatalitic.....	83
3.2.1. Intensitatea curentului.....	83
3.2.2. Intensitatea luminii.....	83
3.2.3. pH-ul.....	84
3.2.4. Oxigenul dizolvat.....	84
3.2.5. Electrolii support.....	85
3.3. Electrozi modificali cu TiO ₂	86
3.3.1. Caracteristicile electrozilor de TiO ₂	86
3.3.2. Doparea TiO ₂	88
3.4. Materiale de electrod compozite pe bază de TiO ₂ și carbon nanostructurat	89

VI

3.5. Procesele fotoelectrocatalitice aplicate în degradarea poluanților organici refractari din apele reziduale.....	91
3.6. Bibliografie.....	94
CAPITOLUL 4. MOTIVAȚIA, SCOPUL ȘI PRINCIPALELE OBIECTIVE ALE TEZEI.....	100
CAPITOLUL 5. MATERIALE ȘI METODE.....	102
5.1. Obținerea electrozilor de tip compozit.....	102
5.1.1. Materiale utilizate în obținerea electrozilor de tip compozit.....	102
5.1.2. Metode de sinteză a materialelor utilizate în obținerea electrozilor de tip compozit.....	102
5.1.2.1. Sinteza nanocristalelor de TiO_2 nedopate/dopate cu ioni metalici (Ag) prin metoda sol-gel.....	102
5.1.2.2. Obținerea materialelor zeolitice funcționalizate cu TiO_2 nedopat/dopat prin metoda solid-solid în condiții hidrotermale în câmp de microunde.....	103
5.1.2.3. Prepararea electrozilor de tip compozit.....	104
5.1.3. Compoziție și abrevieri ale materialelor de electrod.....	105
5.2. Caracterizarea materialelor de electrod.....	105
5.2.1. Caracterizarea morfostructurală a electrozilor de tip compozit.....	105
5.2.2. Caracterizarea electrică.....	105
5.2.3. Caracterizarea electrochimică în vederea determinării ariei suprafeței electroactive.....	106
5.2.3.1. Materiale.....	106
5.2.3.2. Metoda.....	106
5.3. Aplicarea materialelor de electrod în procesul de electro-fotoelectrodegradare.....	106
5.3.1. Materiale.....	106
5.3.2. Metoda.....	107
5.4. Aplicarea materialelor de electrod în procesul de detecție.....	110
5.4.1. Materiale.....	110
5.4.2. Metoda.....	110
5.5. Bibliografie.....	110
CAPITOLUL 6. CARACTERIZAREA MATERIALELOR DE ELECTROD PE BAZĂ DE CARBON.....	111
6.1. Caracterizarea morfostructurală a materialelor de electrod pe bază de carbon.....	111
6.2. Caracterizarea electrică a materialelor de electrod pe bază de carbon.....	113
6.3. Caracterizarea electrochimică în vederea determinării ariei suprafeței electroactive a materialelor de electrod.....	114
6.4. Concluzii parțiale.....	120
6.5. Bibliografie.....	121
CAPITOLUL 7. STUDII PRIVIND DEGRADAREA ȘI MINERALIZAREA PENTAFLORFENOLULUI PRIN FOTOLIZĂ, FOTOCATALIZĂ, ELECTROOXIDARE ȘI FOTOELECTROOXIDARE.....	122
7.1. Aplicarea proceselor de fotoliză și fotocataliză pentru degradarea PCP.....	122
7.1.1. Evaluarea performanțelor proceselor de fotoliză și fotocataliză.....	122
7.1.2. Aspecte cinetice ale proceselor de degradare și mineralizare.....	123
7.2. Aplicarea proceselor de electrooxidare.....	125
7.2.1. Caracterizarea procesului de electrod prin voltametrie ciclică.....	125
7.2.1.1. Comportarea electrochimică a materialelor de electrod compozit pe bază de nanotuburi de carbon.....	126

7.2.1.2. Comportarea electrochimică a materialelor de electrod compozit pe bază de nanofibre de carbon.....	128
7.2.2. Influența vitezei de scanare	129
7.2.3. Oxidarea electrochimică a pentaclorfenolului	135
7.3. Aplicarea procesului de fotoelectrooxidare.....	140
7.3.1. Caracterizarea procesului de electrod prin voltametrie ciclică în prezența radițiilor UV.....	140
7.3.1.1. Comportarea electrochimică a materialelor de electrod compozit pe bază de nanotuburi de carbon în condițiile iradierii UV.....	140
7.3.1.2. Efectul iradierii UV asupra comportării electrochimice a materialelor de electrod compozit pe bază de nanofibre de carbon.....	142
7.3.1.3. Influența vitezei de scanare.....	144
7.3.2. Oxidarea fotoelectrochimică a pentaclorfenolului.....	150
7.3.2.1. Influența concentrației inițiale.....	150
7.3.2.2. Evaluarea comparativă a performanței materialelor de electrod compozite în fotoelectrodegradarea PCP.....	153
7.3.2.3. Influența potențialului.....	158
7.4. Concluzii parțiale.....	160
7.5. Bibliografie.....	162
CAPITOLUL 8. DETECȚIA VOLTAMETRICĂ A PCP UTILIZÂND ELECTROZI COMPOZIȚI PE BAZĂ DE CARBON.....	163
8.1. Comportarea electrochimică a materialelor de electrod în electrolitul suport de Na ₂ SO ₄ 0,1 M.....	163
8.2. Comportarea electrochimică a materialelor de electrod compozit pe bază de carbon în prezența PCP.....	166
8.2.1. Studii de voltametrie ciclică privind comportarea electrochimică a materialelor de electrod pe bază de nanotuburi de carbon.....	166
8.2.2. Studii de voltametrie ciclică privind comportarea electrochimică a materialelor de electrod pe bază de nanofibre de carbon.....	171
8.2.2.1. Experimente de detecție pentru domeniul de concentrație 1-10 μM PCP utilizând electrozi compoziți pe bază de nanofibre de carbon	174
8.3. Comportarea fotoelectrochimică a materialelor de electrod compozit pe baza de carbon în electrolitul suport de Na ₂ SO ₄ 0,1 M.....	176
8.4. Comportarea fotoelectrocatalitică a materialelor de electrod compozit pe bază de carbon în prezența PCP.....	178
8.4.1. Studii de voltametrie ciclică privind comportarea electrochimică a materialelor de electrod pe bază de nanotuburi de carbon sub iradiere UV.....	178
8.4.2. Studii de voltametrie ciclică privind comportarea electrochimică a materialelor de electrod pe baza de nanofibre de carbon în condiții de iradiere UV.....	183
8.5. Concluzii parțiale.....	185
8.6. Bibliografie.....	186
CAPITOLUL 9. EXPLOATAREA CARACTERULUI DUAL AL MATERIALELOR DE ELECTROD PE BAZĂ DE CARBON ÎN APLICAȚII DE FOTOELECTRODEGRADARE A PCP ȘI CONTROLUL PROCESULUI PRIN DETECȚIE VOLTAMETRICĂ.....	187
9.1. Introducere.....	187
9.2. Controlul procesului de degradare a PCP prin detecție voltametrică.....	188
9.3. Concluzii parțiale.....	198
9.4. Bibliografie.....	199
CAPITOLUL 10. CONCLUZII FINALE.....	200
LISTA LUCRĂRILOR PUBLICATE.....	207

TABLE OF CONTENTS

LIST OF ABBREVIATION.....	1
LIST OF FIGURES.....	2
LIST OF TABLES.....	12
EXTENDED ABSTRACT.....	15
CHAPTER 1. INDUSTRIAL WASTEWATER – SOURCE OF NATURAL WATER POLLUTION.....	45
1.1. Introduction. Presence of natural organic matter in water.....	45
1.2. Presence of anthropogenic organic contaminants. Chlorinated organic compounds.....	46
1.2.1. Origin and uses of pentachlorophenol (PCP).....	47
1.2.2. Environmental considerations.....	48
1.2.3. Toxicity to animals and plants.....	48
1.2.4. Health effects.....	49
1.3. Advanced oxidation processes for wastewater treatment.....	49
1.3.1. Strategies to implement advanced oxidation processes.....	51
1.3.2. Principal advanced oxidation processes.....	53
1.3.2.1. Direct photolysis.....	54
1.3.2.2. UV/H ₂ O ₂	55
1.3.2.3. Heterogeneous photocatalysis.....	56
1.3.2.4. Electro-Fenton processes.....	57
1.3.2.5. Photoelectro-Fenton processes.....	57
1.4. References.....	58
CHAPTER 2. ELECTROCHEMICAL OXIDATION PROCESSES	63
2.1. Electrochemical oxidation.....	63
2.2. Anode materials used in electrochemical oxidation.....	64
2.2.1. Active and non-active electrodes.....	64
2.2.2. Carbon-based electrodes.....	66
2.2.2.1. Carbon nanotubes.....	67
2.2.2.2. Carbon nanofibers.....	68
2.3. Electrochemical behaviour of zeolite-modified electrodes.....	70
2.4. Electrochemical techniques for electrode characterization.....	70
2.4.1. Cyclic voltammetry.....	70
2.4.1.1. Reversible system.....	72
2.4.1.2. Irreversible and quasi-reversible systems.....	73
2.4.2. Chronoamperometry.....	74
2.4.3. Multiple-pulsed amperometry.....	75
2.5. References.....	76
CHAPTER 3. PHOTOELECTROCATALYTIC TECHNOLOGIES FOR WATER TREATMENT.....	81
3.1. Mechanism of the photoelectrocatalytic process.....	81
3.2. Parameters affecting the photoelectrocatalytic process.....	83
3.2.1. Effect of current intensity.....	83
3.2.2. Effect of light intensity.....	83
3.2.3. Effect of pH.....	84
3.2.4. Effect of dissolved oxygen.....	84
3.2.5. Effect of electrolytes.....	85
3.3. TiO ₂ -modified electrodes.....	86
3.3.1. Characteristics of TiO ₂ -modified electrodes.....	86
3.3.2. TiO ₂ doping.....	88

3.4. TiO ₂ and nanostructured carbon-based composite electrodes.....	89
3.5. Photoelectrocatalytic degradation of refractory organic pollutants from wastewater.....	91
3.6. References.....	94
CHAPTER 4. MOTIVATION, THESIS AIM AND MAIN OBJECTIVES.....	100
CHAPTER 5. MATERIALS AND METHODS.....	102
5.1. Obtaining of the carbon-based composite electrodes.....	102
5.1.1. Materials used in preparation of composite electrodes.....	102
5.1.2. Synthesis methods for materials used in preparation of the composite electrode.....	102
5.1.2.1. Synthesis of undoped/Ag-doped TiO ₂ nanocrystals with sol-gel method	102
5.1.2.2. Obtaining of the natural zeolite functionalized materials with undoped/Ag-doped TiO ₂ by sol-gel method in microwave-assisted hydrothermal conditions.....	103
5.1.2.3. Preparation of carbon-based composite electrodes.....	104
5.1.3. Composition and abbreviations of electrode materials.....	105
5.2. Characterization of electrode materials.....	105
5.2.1. Morpho-structural characterization.....	105
5.2.2. Electrical characterization.....	105
5.2.3. Electrochemical characterization.....	106
5.2.3.1. Materials.....	106
5.2.3.2. Method.....	106
5.3. Application of electrode materials in photoelectrooxidation processes.....	106
5.3.1. Materials.....	106
5.3.2. Method.....	107
5.4. Application of electrode materials in detection experiments.....	110
5.4.1. Materials.....	110
5.4.2. Methods.....	110
5.5. References.....	110
CHAPTER 6. CHARACTERIZATION OF CARBON-BASED COMPOSITE ELECTRODES.....	111
6.1. Morpho-structural characterization of carbon-based composite electrodes.....	111
6.2. Electrical characterization of carbon-based composite electrodes.....	113
6.3. Electrochemical characterization of carbon-based composite electrodes.....	114
6.4. Partial conclusions.....	120
6.5. References.....	121
CHAPTER 7. DEGRADATION AND MINERALIZATION OF PCP BY PHOTOLYSIS, PHOTOCATALYSIS, ELECTROOXIDATION, AND PHOTOELECTROOXIDATION.....	122
7.1. Application of photolysis and photocatalysis for PCP degradation.....	122
7.1.1. Evaluation of the process performances: photolysis and photocatalysis...	122
7.1.2. Kinetic aspects of the degradation and mineralization processes.....	123
7.2. Application of electrochemical oxidation.....	125
7.2.1. Characterization of the electrode process by cyclic voltammetry.....	125
7.2.1.1. The electrochemical behaviour of the carbon nanotubes-based composite electrodes.....	126
7.2.1.2. The electrochemical behaviour of the carbon nanofibers-based composite electrodes.....	128
7.2.2. Influence of scan rate.....	129
7.2.3. Electrochemical oxidation of PCP.....	135
7.3. Application of photoelectrochemical oxidation.....	140

7.3.1. Characterization of the electrode process by cyclic voltammetry under UV irradiation.....	140
7.3.1.1. The electrochemical behaviour of the carbon nanotubes-based composite electrodes under UV irradiation.....	140
7.3.1.2. The electrochemical behaviour of the carbon nanofibers-based composite electrodes under UV irradiation.....	142
7.3.1.3. Influence of scan rate.....	144
7.3.2. Photoelectrochemical oxidation of PCP.....	150
7.3.2.1. Influence of initial concentration.....	150
7.3.2.2. Comparative evaluation of carbon-based composite electrode performance in the PCP photoelectrodegradation process.....	153
7.3.2.3. Influence of applied potential.....	158
7.4. Partial conclusions.....	160
7.5. References.....	162
CHAPTER 8. CARBON-BASED COMPOSITE ELECTRODES FOR PCP DETECTION..	163
8.1. The electrochemical behaviour of carbon composite electrodes in 0.1 M Na ₂ SO ₄ supporting electrolyte.....	163
8.2. The electrochemical behaviour of carbon composite electrodes in the presence of PCP.....	166
8.2.1. Cyclic voltammetry studies regarding electrochemical behaviour of carbon nanotubes-based composite electrodes.....	166
8.2.2. Cyclic voltammetry studies regarding electrochemical behaviour of carbon nanofibers-based composite electrodes.....	171
8.2.2.1. Detection experiments for 1-10 µM PCP concentration range using carbon nanofibres-based composite electrodes.....	174
8.3. The photoelectrochemical behaviour of carbon composite electrodes in 0.1 M Na ₂ SO ₄ supporting electrolyte.....	176
8.4. The photoelectrochemical behaviour of carbon composite electrodes in the presence of PCP.....	178
8.4.1. Cyclic voltammetry studies regarding electrochemical behaviour of carbon nanotubes-based composite electrodes under UV irradiation.....	178
8.4.2. Cyclic voltammetry studies regarding electrochemical behaviour of carbon nanofibers-based composite electrodes under UV irradiation.....	183
8.5. Partial conclusions.....	185
8.6. References.....	186
CHAPTER 9. EXPLOITATION OF DUAL CHARACTER OF CARBON-BASED COMPOSITE ELECTRODES IN PHOTOELECTRODEGRADATION OF PCP.....	187
9.1. Introduction.....	187
9.2. PCP degradation process control by voltammetric detection.....	188
9.3. Partial conclusions.....	198
9.4. References.....	199
CHAPTER 10. FINAL CONCLUSIONS.....	200
LIST OF PUBLICATIONS.....	207

ABREVIERI

a	activitatea de electrooxidare directă
BC	banda de conducție
BV	banda de valență
BDD	electrod de diamant dopat cu bor
CA	cronoamperometria
CCVD	depunere catalitică în stare de vapori
CNF	nonofibre de carbon
CNT	nanotuburi de carbon
CTC	clortetraciclină hidroclorurat
CV	voltametria ciclică
DCP	diclorfenol
DMF	N,N-dimetilformamidă
E_a	valoarea potențialului de oxidare directă
E_{PCP}	eficiență electrochimică
ENH	electrodul normal de hidrogen
EPA	United State Environmental Protection Agency
FPP	metoda măsurării rezistenței în patru puncte
HA	acidul humic
LC	limita de cuantificare
LD	limita de detecție
MB	Methylene Blue
MCP	monoclorfenol
MPA	amperometrie de tip multi-puls
MWCNT	nanotuburi de carbon cu pereți multipli
PCP	pentaclorfenol
PEO	procese de oxidare fotoelectrocatalitice
POA	procesele de oxidare avansată
RSD	deviația standard relativă
SCE	electrod saturat de calomel
SCM	standarde de calitate a mediului
SEM	microscopia de scanare electronică
SWCNT	nanotuburi de carbon cu un singur perete
TCP	triclorfenol
THF	tertrahidrofuran
TOC	carbonul organic total
TRM	metoda cu două mori rulante
TTCP	tetraclorfenol
ZME	electrozi modificali cu zeolit
Z-Na	zeolit natural activat în forma sodiu
η_{PCP}	eficiență de degradare a PCP

LISTĂ DE FIGURI

- Figura 1.1.** Clasificarea substanțelor organice prezente în apă
- Figura 1.2.** Structura PCP
- Figura 1.3.** Structura compușilor din PCP de puritate tehnică
- Figura 1.4.** Etapele principale implicate în procesele de oxidare avansată pentru tratarea apelor reziduale industriale care conțin compuși organici toxici
- Figura 1.5.** Variante de integrare a proceselor de oxidare avansată în tratarea apelor reziduale industriale și a apei potabile
- Figura 2.2.** Structura SWCNT și MWCNT
- Figura 2.3.** Structura CNF
- Figura 2.4.** Variațiile tensiunii aplicate într-un experiment de voltametrie ciclică
- Figura 2.5.** Forma unei voltamograme ciclice
- Figura 2.6.** Voltamograme ciclice pentru reacția (a) reversibilă, (b) cvasi-reversibilă și (c) ireversibilă în procesul de reducere
- Figura 2.7.** Reprezentarea schematică a unei cronoamperograme
- Figura 2.8.** Forma potențialului în cadrul tehnicii de amperometrie pulsată
- Figura 3.1.** Mecanismul procesului fotoelectrocatalitic utilizând fotoanod de TiO_2 și reacțiile care au loc pe suprafața fotoanodului
- Figura 3.2.** Ilustrarea unei configurație utilizând doi semiconductori diferiți
- Figura 3.3.** Mecanismul propus pentru amplificarea sinergică a materialului compozit CNT- TiO_2
- Figura 3.4.** Ilustrarea schematică a procesului fotocatalitic utilizând materialul hibrid CCNF- TiO_2
- Figura 5.1.** Schema protocolului de lucru pentru obținerea materialelor de electrozi de tip compozit
- Figura 5.2.** Celula din cuarț: a - contraelectrod de Pt; b - electrodul de lucru; c - electrodul de referință SCE
- Figura 6.1.** Imaginile SEM ale suprafețelor materialelor de electrod (a) CNT, (b) CNT- TiO_2 , (c) CNT- TiO_2/Ag , (d) CNT-ZN, (e) CNT-Z- TiO_2 și (f) CNT-Z- TiO_2/Ag
- Figura 6.2.** Imaginile SEM ale suprafețelor materialelor de electrod (a) CNF, (b) CNF- TiO_2 , (c) CNF-Z- TiO_2 , (d) CNF-Z- TiO_2/Ag
- Figura 6.3.** Voltamogramele ciclice ale electrozilor (a) CNT, (b) CNT- TiO_2 , (c) CNT- TiO_2/Ag , (d) CNT-ZN, (e) CNT-Z- TiO_2 și (f) CNT-Z- TiO_2/Ag în electrolitul suport de KNO_3 0,1 M, în prezența a 4 mM $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, la diferite viteze de scanare 1 - 0,025; 2 - 0,05; 3 - 0,1; 4 - 0,2; 5 - 0,3 Vs^{-1} ; domeniul de potențial: -1 → +1,5 V vs. SCE.
- Figura 6.4.** Voltamogramele ciclice ale electrozilor (a) BDD, (b) CNF, (c) CNF- TiO_2 și (c) CNF-Z- TiO_2/Ag în electrolitul suport de KNO_3 0,1 M, în prezența a 4 mM $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, la diferite viteze de scanare 1- 0,025; 2- 0,05; 3- 0,1; 4- 0,2; 5- 0,3 Vs^{-1} ; domeniul de potențial: -1 → +1,5 V vs. SCE.
- Figura 6.5.** Evoluția potențialului de pic anodic și catodic în funcție de logaritmul vitezei de scanare: 0,025; 0,05; 0,1; 0,2; 0,3 Vs^{-1} obținut prin voltametrie ciclică pentru electrozii: (a) CNT, (b) CNT-

- TiO₂, (c) CNT-TiO₂(Ag), (d) CNT-ZN, (e) CNT-Z-TiO₂ și (f) CNT-Z-TiO₂/Ag
- Figura 6.6.** Evoluția potențialului de pic anodic și catodic în funcție de logaritmul vitezei de scanare: 0,025; 0,05; 0,1; 0,2; 0,3 Vs⁻¹ obținut prin voltametrie ciclică pentru electrozii: (a) BDD, (b) CNF, (c) CNF-TiO₂ și (c) CNF-Z-TiO₂/Ag
- Figura 6.7.** Variația curenților picurilor anodice și catodice cu rădăcina pătrată a vitezei de scanare: 0,025; 0,05; 0,1; 0,2; 0,3 Vs⁻¹ obținută prin voltametrie ciclică pentru electrozii: (a) CNT, (b) CNT-TiO₂, (c) CNT-TiO₂/Ag, (d) CNT-ZN, (e) CNT-Z-TiO₂ și (f) CNT-Z-TiO₂/Ag
- Figura 6.8.** Variația curenților picurilor anodice și catodice cu rădăcina pătrată a vitezei de scanare: 0,025; 0,05; 0,1; 0,2; 0,3 Vs⁻¹ obținută prin voltametrie ciclică pentru electrozii: (a) BDD, (b) CNF, (c) CNF-TiO₂ și (c) CNF-Z-TiO₂/Ag
- Figura 7.1.** Evoluția în timp a eficiențelor de degradare a PCP prin fotoliză: ○ - 10 mg•L⁻¹; □ - 20 mg•L⁻¹; Δ - 50 mg•L⁻¹ respectiv fotocataliză: ● - 10 mg•L⁻¹; ■ - 20 mg•L⁻¹; ▲ - 50 mg•L⁻¹
- Figura 7.2.** Dependența liniară a ln(C₀/C_t) în funcție de timp la diferite concentrații inițiale ale PCP în timpul (a) fotolizei și (b) fotocatalizei:
■ - 10 mg•L⁻¹; ● - 20 mg•L⁻¹; ▲ - 50 mg•L⁻¹
- Figura 7.3.** Dependența liniară a ln(TOC₀/TOC) în funcție de timp la degradarea soluției de 50 mg•L⁻¹ PCP prin : ■ - fotoliză ; ● - fotocataliză
- Figura 7.4.** Voltamogramele ciclice ale electrozilor de: (a) CNT, (b) CNT-TiO₂(sg); (c) CNT-TiO₂; (d) CNT-TiO₂/Ag, (e) CNT-ZN, (f) CNT-Z-TiO₂(sg), (g) CNT-Z-TiO₂, (h) CNT-Z-TiO₂/Ag și (i) BDD; electrolit suport de Na₂SO₄ 0,1 M (1) concentrație PCP- 60 μM (2); domeniul de potențial -0,5 → +1,25 V vs. SCE; viteza de scanare: 0,05 V•s⁻¹
- Figura 7.5.** Voltamogramele ciclice ale electrozilor de (a) CNF; (b) CNF-TiO₂; (c) CNF-Z-TiO₂; (d) CNF-Z-TiO₂/Ag; electrolit suport Na₂SO₄ 0,1 M (1) și concentrație PCP de 60 μM (2); domeniul de potențial -0,5 → +1,25 V vs. SCE; viteza de scanare: 0,05 V•s⁻¹
- Figura 7.6.** (a) Voltamogramele ciclice ale electrodului CNT în electrolit suport de Na₂SO₄ 0,1 M și în prezența a 80 μM PCP la diferite viteze de scanare (curbele 1-9): 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05; 0,07; 0,09; 0,1; 0,2 V•s⁻¹; domeniul de potențial: -0,5 V → +1,25 V vs. SCE; (b) Reprezentarea curentului de pic anodic înregistrat la un potențial de E = +0,94 V vs. SCE funcție de rădăcină pătrată a vitezei de scanare; (c) Reprezentarea potențialului de pic anodic față de logaritmul vitezei de scanare.
- Figura 7.7.** (a) Voltamogramele ciclice ale electrodului CNT-TiO₂ în electrolit suport de Na₂SO₄ 0,1 M și în prezența a 80 μM PCP la diferite viteze de scanare (curbele 1-9): 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05; 0,07; 0,09; 0,1; 0,2 V•s⁻¹; domeniul de potențial: -0,5 V → +1,25 V vs. SCE; (b) Reprezentarea curentului de pic anodic înregistrat la un potențial de E = +0,90 V vs. SCE funcție de rădăcină pătrată a vitezei de scanare; (c) Reprezentarea potențialului de pic anodic față de logaritmul vitezei de scanare.
- Figura 7.8.** (a) Voltamogramele ciclice ale electrodului CNT-Z-TiO₂ în electrolit suport de Na₂SO₄ 0,1 M și în prezența a 50 μM PCP la diferite

- viteze de scanare (curbele 1-9): 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05; 0,07; 0,09; 0,1; 0,2 $V \cdot s^{-1}$; domeniul de potențial: -0,5 V \rightarrow +1,25 V vs. SCE; (b) Reprezentarea curentului de pic anodic înregistrat la un potențial de $E = +0,90$ V vs. SCE funcție de rădăcină pătrată a vitezei de scanare; (c) Reprezentarea potențialului de pic anodic față de logaritmul vitezei de scanare.
- Figura 7.9.** (a) Voltamogramele ciclice ale electrodului CNT-Z-TiO₂/Ag în electrolit suport de Na₂SO₄ 0,1 M și în prezența a 50 μ M PCP la diferite viteze de scanare (curbele 1-9): 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05; 0,07; 0,09; 0,1; 0,2 $V \cdot s^{-1}$; domeniul de potențial: -0,5 V \rightarrow +1,25 V vs. SCE; (b) Reprezentarea curentului de pic anodic înregistrat la un potențial de $E = +0,90$ V vs. SCE funcție de rădăcină pătrată a vitezei de scanare; (c) Reprezentarea potențialului de pic anodic față de logaritmul vitezei de scanare.
- Figura 7.10.** (a) Voltamogramele ciclice ale electrodului CNF-Z-TiO₂ în electrolit suport de Na₂SO₄ 0,1 M și în prezența a 50 μ M PCP la diferite viteze de scanare (curbele 1-9): 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05; 0,07; 0,09; 0,1; 0,2 $V \cdot s^{-1}$; domeniul de potențial: -0,5 V \rightarrow +1,25 V vs. SCE; (b) Reprezentarea curentului de pic anodic înregistrat la un potențial de $E = +0,85$ V vs. SCE funcție de rădăcină pătrată a vitezei de scanare; (c) Reprezentarea potențialului de pic anodic față de logaritmul vitezei de scanare.
- Figura 7.11.** (a) Voltamogramele ciclice ale electrodului CNF-Z-TiO₂/Ag în electrolit suport de Na₂SO₄ 0,1 M și în prezența a 50 μ M PCP la diferite viteze de scanare (curbele 1-9): 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05; 0,07; 0,09; 0,1; 0,2 $V \cdot s^{-1}$; domeniul de potențial: -0,5 V \rightarrow +1,25 V vs. SCE; (b) Reprezentarea curentului de pic anodic înregistrat la un potențial de $E = +0,80$ V vs. SCE funcție de rădăcină pătrată a vitezei de scanare; (c) Reprezentarea potențialului de pic anodic față de logaritmul vitezei de scanare.
- Figura 7.12.** Profilul spectrelor UV-VIS înregistrate în urma aplicării tehnicii CA₁ pentru procesul de electrooxidare, utilizând electrozodul de CNT-TiO₂: curba 1 – spectrul PCP la 50 $mg \cdot L^{-1}$; curba 2 – după 30 minute; curba 3 – după 60 minute; curba 4 – după 90 minute; curba 5 – după 120 minute timp de reacție
- Figura 7.13.** Cronoamperograme înregistrate funcție de timpul de oxidare în electrolit suport de Na₂SO₄ 0,1 M, utilizând electrozii: a – CNT-Z-TiO₂/Ag; b – CNT; c – CNF; d – CNF-Z-TiO₂/Ag
- Figura 7.14.** Voltamogramele ciclice ale electrozilor de (a) CNT, (b) CNT-TiO₂(sg); (c) CNT-TiO₂; (d) CNT-TiO₂/Ag, (e) CNT-Z-TiO₂(sg), (f) CNT-Z-TiO₂, (g) CNT-Z-TiO₂/Ag; în electrolit suport de Na₂SO₄ 0,1 M (1) și în prezența a 60 μ M PCP (2); domeniul de potențial -0,5 \rightarrow +1,25 V vs. SCE; viteza de scanare: 0,05 $V \cdot s^{-1}$; iradiere UV.
- Figura 7.15.** Voltamogramele ciclice ale electrozilor de (a) CNF; (b) CNF-TiO₂; (c) CNF-Z-TiO₂; (d) CNF-Z-TiO₂/Ag; în electrolit suport de Na₂SO₄ 0,1 M (1) și în prezența a 60 μ M PCP (2); domeniul de potențial -0,5 \rightarrow +1,25 V vs. SCE; viteza de scanare: 0,05 $V \cdot s^{-1}$; iradiere UV
- Figura 7.16.** (a) Voltamogramele ciclice ale electrodului CNT în condiții de iradiere UV în electrolit suport de Na₂SO₄ 0,1 M și în prezența a 80 μ M PCP la diferite viteze de scanare (curbele 1-9): 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05; 0,07; 0,09; 0,1; 0,2 $V \cdot s^{-1}$; domeniul de

- potențial: $-0,5 \text{ V} \rightarrow +1,25 \text{ V}$ vs. SCE; (b) Reprezentarea curentului de pic anodic înregistrat la un potențial de $E = +0,87 \text{ V}$ și $E = +0,68 \text{ V}$ vs. SCE funcție de rădăcină pătrată a vitezei de scanare; (c) Reprezentarea potențialului de pic anodic față de logaritmul vitezei de scanare.
- Figura 7.17.** (a) Voltamogramele ciclice ale electrodului CNT-TiO₂ în electrolit suport de Na₂SO₄ 0,1 M și în prezența a 80 μM PCP la diferite viteze de scanare (curbele 1-9): 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05; 0,07; 0,09; 0,1; 0,2 V•s⁻¹; domeniul de potențial: $-0,5 \text{ V} \rightarrow +1,25 \text{ V}$ vs. SCE; (b) Reprezentarea curentului de pic anodic înregistrat la un potențial de $E = +0,87 \text{ V}$ și $E = +0,68 \text{ V}$ vs. SCE funcție de rădăcină pătrată a vitezei de scanare; (c) Reprezentarea potențialului de pic anodic față de logaritmul vitezei de scanare.
- Figura 7.18.** (a) Voltamogramele ciclice ale electrodului CNT-Z-TiO₂ în electrolit suport de Na₂SO₄ 0,1 M și în prezența a 50 μM PCP la diferite viteze de scanare (curbele 1-9): 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05; 0,07; 0,09; 0,1; 0,2 V•s⁻¹; domeniul de potențial: $-0,5 \text{ V} \rightarrow +1,25 \text{ V}$ vs. SCE; (b) Reprezentarea curentului de pic anodic înregistrat la un potențial de $E = +0,97$ și $E = +0,75 \text{ V}$ vs. SCE funcție de rădăcină pătrată a vitezei de scanare; (c) Reprezentarea potențialului de pic anodic față de logaritmul vitezei de scanare.
- Figura 7.19.** (a) Voltamogramele ciclice ale electrodului CNT-Z-TiO₂/Ag în condiții de iradiere UV în electrolit suport de Na₂SO₄ 0,1 M și în prezența a 50 μM PCP la diferite viteze de scanare (curbele 1-9): 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05; 0,07; 0,09; 0,1; 0,2 Vs⁻¹; domeniul de potențial: $-0,5 \text{ V} \rightarrow +1,25 \text{ V}$ vs. SCE; (b) Reprezentarea curentului de pic anodic înregistrat la un potențial de $E = +0,90 \text{ V}$ și $E = +0,69 \text{ V}$ vs. SCE funcție de rădăcină pătrată a vitezei de scanare; (c) Reprezentarea potențialului de pic anodic față de logaritmul vitezei de scanare.
- Figura 7.20.** (a) Voltamogramele ciclice ale electrodului CNF-Z-TiO₂ în condiții de iradiere UV în electrolit suport de Na₂SO₄ 0,1 M și în prezența a 50 μM PCP la diferite viteze de scanare (curbele 1-9): 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05; 0,07; 0,09; 0,1; 0,2 V•s⁻¹; domeniul de potențial: $-0,5 \text{ V} \rightarrow +1,25 \text{ V}$ vs. SCE; (b) Reprezentarea curentului de pic anodic înregistrat la un potențial de $E = +0,85 \text{ V}$ vs. SCE funcție de rădăcină pătrată a vitezei de scanare; (c) Reprezentarea potențialului de pic anodic față de logaritmul vitezei de scanare.
- Figura 7.21.** (a) Voltamogramele ciclice ale electrodului CNF-Z-TiO₂/Ag în condiții de iradiere în electrolit suport de Na₂SO₄ și în prezența a 50 μM PCP la diferite viteze de scanare (curbele 1-9): 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05; 0,07; 0,09; 0,1; 0,2 V•s⁻¹; domeniul de potențial: $-0,5 \text{ V} \rightarrow +1,25 \text{ V}$ vs. SCE; (b) Reprezentarea curentului de pic anodic înregistrat la un potențial de $E = +0,80 \text{ V}$ vs. SCE funcție de rădăcină pătrată a vitezei de scanare; (c) Reprezentarea potențialului de pic anodic față de logaritmul vitezei de scanare.
- Figura 7.22.** Eficiența de degradare (a) și eficiența electrochimică (b) obținute în procesul de fotoelectrooxidare, utilizând electrodul de CNT-Z-TiO₂(sg) în electrolit suport de Na₂SO₄ 0,1 M: ○ - CA la 10 mg•L⁻¹; ● - MPA la 10 mg•L⁻¹; □ - CA la 20 mg•L⁻¹; ■ - MPA la 20 mg•L⁻¹; Δ - CA la 50 mg•L⁻¹; ▲ - MPA la 50 mg•L⁻¹

- Figura 7.23.** Dependentele $\ln(C_t/C_0)$ funcție de timp la degradarea soluțiilor de PCP cu diferite concentrații inițiale utilizând tehnicile de CA și MPA: (a) ● – CA /10 mg•L⁻¹; ■ – MPA/10 mg•L⁻¹; (b) ● – CA /20 mg•L⁻¹; ■ – MPA/20 mg•L⁻¹; (c) ● – CA /50 mg•L⁻¹; ■ – MPA/50 mg•L⁻¹
- Figura 7.24.** Cronoamperograme înregistrate în electrolit suport de Na₂SO₄ 0,1 M și în diferite condiții: a – CNT; b – CNT/UV; c – CNT-Z-TiO₂/Ag; d – CNT-Z-TiO₂/Ag/UV
- Figura 7.25.** Cronoamperograme înregistrate în electrolit suport de Na₂SO₄ 0,1 M și în diferite condiții: a – CNF; b – CNF/UV; c – CNF-Z-TiO₂/Ag/UV; d – CNF-Z-TiO₂/Ag
- Figura 7.26.** Profilul spectrelor UV-VIS înregistrate în urma fotoelectrooxidării PCP (50 mg•L⁻¹), utilizând electrozii de (a) CNT, (b) CNT-TiO₂; (c) CNT-TiO₂/Ag, (d) CNT-Z-TiO₂, (e) CNT-Z-TiO₂/Ag, (f) CNF; (g) CNF-TiO₂; (h) CNF-Z-TiO₂; (i) CNF-Z-TiO₂/Ag: curba 1 – inițial; curba 2 – după 30 minute; curba 3 – după 60 minute; curba 4 – după 90 minute; curba 5 – după 120 minute timp de reacție
- Figura 7.27.** Eficiență de degradare (a) și eficiență electrochimică (b) obținută în procesul de fotoelectrooxidare utilizând electrodul de CNT-Z-TiO₂ în electrolit suport de Na₂SO₄ 0,1 M: ■ - +1 V; ● - +1,5 V; ▲ - +2 V
- Figura 7.28.** Dependentele $\ln(C_t/C_0)$ funcție de timp la degradarea a 50 mg•L⁻¹ PCP la diferite valori de potențial: ■ - +1 V; ● - +1,5 V; ▲ - +2 V
- Figura 8.1.** Voltamogramele ciclice ale electrozilor compoziți pe bază de nanotuburi de carbon în electrolit suport de Na₂SO₄ 0,1 M; domeniul de potențial: -0,5 V → +1,25 V vs. SCE; viteza de scanare: 0,05 V•s⁻¹: 1 - CNT; 2 - CNT-TiO₂(sg); 3 - CNT-TiO₂; 4 - CNT-TiO₂/Ag; 5 - CNT-Z-TiO₂(sg); 6 - CNT-Z-TiO₂; 7 - CNT-Z-TiO₂/Ag
- Figura 8.2.** Voltamogramele ciclice ale electrozilor compoziți pe baza de nanofibre de carbon în electrolit suport de Na₂SO₄ 0,1 M; domeniul de potențial: -0,5 V → +1,25 V vs. SCE; viteza de scanare: 0,05 V•s⁻¹: 1 - CNF; 2 - CNF-TiO₂; 3 - CNF-Z-TiO₂; 4 - CNF-Z-TiO₂/Ag
- Figura 8.3.** Voltamogramele ciclice ale electrozilor de (1) CNF și (2) CNT în electrolit suport de Na₂SO₄ 0,1 M; domeniul de potențial: -0,5 V → +1,25 V vs. SCE; viteza de scanare: 0,05 V•s⁻¹
- Figura 8.4.** (a) Voltamogramele ciclice înregistrate pentru electrodul de CNT în electrolit suport de Na₂SO₄ 0,1 M și în prezența de PCP la diferite concentrații: 1-0 μM; 2-10 μM; 3-20 μM; 4-30 μM; 5-40 μM; 6-50 μM; 7-60 μM; domeniul de potențial: -0,5 V → +1,25 V vs. SCE; viteza de scanare: 0,05 V•s⁻¹. (b) Reprezentările curentului de pic anodic înregistrat la un potențial de E = +0,94 V vs. SCE
- Figura 8.5.** (a) Voltamogramele ciclice înregistrate pentru electrodul de CNT-TiO₂(sg) în electrolit suport de Na₂SO₄ 0,1 M și în prezența de PCP la diferite concentrații: 1-0 μM; 2-10 μM; 3-20 μM; 4-30 μM; 5-40 μM; 6-50 μM; 7-60 μM; domeniul de potențial: -0,5 V → +1,25 V vs. SCE; viteza de scanare: 0,05 V•s⁻¹. (b) Reprezentările curentului de pic anodic înregistrat la un potențial de E = +0,94 V vs. SCE
- Figura 8.6.** (a) Voltamogramele ciclice înregistrate pentru electrodul de CNT-TiO₂ în electrolit suport de Na₂SO₄ 0,1 M și în prezența de PCP la diferite concentrații: 1-0 μM; 2-10 μM; 3-20 μM; 4-30 μM; 5-40

- μM ; 6-50 μM ; 7-60 μM ; domeniul de potențial: $-0,5 \text{ V} \rightarrow +1,25 \text{ V}$ vs. SCE; viteza de scanare: $0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$. (b) Reprezentările curentului de pic anodic înregistrat la un potențial de $E = +0,90 \text{ V}$ vs. SCE
- Figura 8.7.** (a) Voltamogramele ciclice înregistrate pentru electrodul de CNT-TiO₂/Ag în electrolit suport de Na₂SO₄ 0,1 M și în prezență de PCP la diferite concentrații: 1-0 μM ; 2-10 μM ; 3-20 μM ; 4-30 μM ; 5-40 μM ; 6-50 μM ; 7-60 μM ; domeniul de potențial: $-0,5 \text{ V} \rightarrow +1,25 \text{ V}$ vs. SCE; viteza de scanare: $0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$. (b) Reprezentările curentului de pic anodic înregistrat la un potențial de $E = +0,90 \text{ V}$ vs. SCE
- Figura 8.8.** (a) Voltamogramele ciclice înregistrate pentru electrodul de CNT-Z-TiO₂(sg) în electrolit suport de Na₂SO₄ 0,1 M și în prezență de PCP la diferite concentrații: 1-0 μM ; 2-10 μM ; 3-20 μM ; 4-30 μM ; 5-40 μM ; 6-50 μM ; 7-60 μM ; domeniul de potențial: $-0,5 \text{ V} \rightarrow +1,25 \text{ V}$ vs. SCE; viteza de scanare: $0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$. (b) Reprezentările curentului de pic anodic înregistrat la un potențial de $E = +0,90 \text{ V}$ vs. SCE
- Figura 8.9.** (a) Voltamogramele ciclice înregistrate pentru electrodul de CNT-Z-TiO₂ în electrolit suport de Na₂SO₄ 0,1 M și în prezență de PCP la diferite concentrații: 1-0 μM ; 2-10 μM ; 3-20 μM ; 4-30 μM ; 5-40 μM ; 6-50 μM ; 7-60 μM ; domeniul de potențial: $-0,5 \text{ V} \rightarrow +1,25 \text{ V}$ vs. SCE; viteza de scanare: $0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$. (b) Reprezentările curentului de pic anodic înregistrat la un potențial de $E = +0,90 \text{ V}$ vs. SCE.
- Figura 8.10.** (a) Voltamogramele ciclice înregistrate pentru electrodul de CNT-Z-TiO₂/Ag în electrolit suport de Na₂SO₄ 0,1 M și în prezență de PCP la diferite concentrații: 1-0 μM ; 2-10 μM ; 3-20 μM ; 4-30 μM ; 5-40 μM ; 6-50 μM ; 7-60 μM ; domeniul de potențial: $-0,5 \text{ V} \rightarrow +1,25 \text{ V}$ vs. SCE; viteza de scanare: $0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$. (b) Reprezentările curentului de pic anodic înregistrat la un potențial de $E = +0,90 \text{ V}$ vs. SCE
- Figura 8.11.** (a) Voltamogramele ciclice înregistrate pentru electrodul de CNF în electrolit suport de Na₂SO₄ 0,1 M și în prezență de PCP la diferite concentrații: 1-0 μM ; 2-10 μM ; 3-20 μM ; 4-30 μM ; 5-40 μM ; 6-50 μM ; 7-60 μM ; domeniul de potențial: $-0,5 \text{ V} \rightarrow +1,25 \text{ V}$ vs. SCE; viteza de scanare: $0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$. (b) Reprezentările curentului de pic anodic înregistrat la un potențial de $E = +0,85 \text{ V}$ vs. SCE.
- Figura 8.12.** (a) Voltamogramele ciclice înregistrate pentru electrodul de CNF-TiO₂ în electrolit suport de Na₂SO₄ 0,1 M și în prezență de PCP la diferite concentrații: 1-0 μM ; 2-10 μM ; 3-20 μM ; 4-30 μM ; 5-40 μM ; 6-50 μM ; 7-60 μM ; domeniul de potențial: $-0,5 \text{ V} \rightarrow +1,25 \text{ V}$ vs. SCE; viteza de scanare: $0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$. (b) Reprezentările curentului de pic anodic înregistrat la un potențial de $E = +0,73 \text{ V}$ vs. SCE
- Figura 8.13.** (a) Voltamogramele ciclice înregistrate pentru electrodul de CNF-Z-TiO₂ în electrolit suport de Na₂SO₄ 0,1 M și în prezență de PCP la diferite concentrații: 1-0 μM ; 2-10 μM ; 3-20 μM ; 4-30 μM ; 5-40 μM ; 6-50 μM ; 7-60 μM ; domeniul de potențial: $-0,5 \text{ V} \rightarrow +1,25 \text{ V}$ vs. SCE; viteza de scanare: $0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$. (b) Reprezentările curentului de pic anodic înregistrat la un potențial de $E = +0,85 \text{ V}$

- vs. SCE
- Figura 8.14.** (a) Voltamogramele ciclice înregistrate pentru electrodul de CNF-Z-TiO₂/Ag în electrolit suport de Na₂SO₄ 0,1 M și în prezență de PCP la diferite concentrații: 1-0 μM; 2-10 μM; 3-20 μM; 4-30 μM; 5-40 μM; 6-50 μM; 7-60 μM; domeniul de potențial: -0,5 V → +1,25 V vs. SCE; viteza de scanare: 0,05 V•s⁻¹. (b) Reprezentările curentului de pic anodic înregistrat la un potențial de E = +0,80 V vs. SCE.
- Figura 8.15.** (a) Voltamogramele ciclice înregistrate pentru electrodul de BDD în electrolit suport de Na₂SO₄ 0,1 M și în prezență de PCP la diferite concentrații: 1-0 μM; 2-10 μM; 3-20 μM; 4-30 μM; 5-40 μM; 6-50 μM; 7-60 μM; domeniul de potențial: -0,5 V → +1,25 V vs. SCE; viteza de scanare: 0,05 V•s⁻¹. (b) Reprezentările curentului de pic anodic înregistrat la un potențial de E = +0,74 V vs. SCE.
- Figura 8.16.** (a) Voltamogramele ciclice înregistrate pentru electrodul de CNF în electrolit suport de Na₂SO₄ 0,1 M și în prezență de PCP la diferite concentrații: 1-0 μM; 2-2 μM; 3-4 μM; 4-6 μM; 5-8 μM; 6-10 μM; domeniul de potențial: -0,5 V → +1,25 V vs. SCE; viteza de scanare: 0,05 V•s⁻¹. (b) Reprezentările curentului de pic anodic înregistrat la un potențial de E = +0,85 V vs. SCE
- Figura 8.17.** (a) Voltamogramele ciclice înregistrate pentru electrodul de CNF-TiO₂ în electrolit suport de Na₂SO₄ 0,1 M și în prezență de PCP la diferite concentrații: 1-0 μM; 2-1 μM; 3-2 μM; 4-3 μM; 5-4 μM; 6-5 μM; 7-6 μM; 8-7 μM; 9-8 μM; 10-9 μM; 11-10 μM; domeniul de potențial: -0,5 V → +1,25 V vs. SCE; viteza de scanare: 0,05 V•s⁻¹. (b) Reprezentările curentului de pic anodic înregistrat la un potențial de E = +0,73 V vs. SCE
- Figura 8.18.** (a) Voltamogramele ciclice înregistrate pentru electrodul de CNF-Z-TiO₂ în electrolit suport de Na₂SO₄ 0,1 M și în prezență de PCP la diferite concentrații: 1-0 μM; 2-1 μM; 3-2 μM; 4-3 μM; 5-4 μM; 6-5 μM; 7-6 μM; 8-7 μM; 9-8 μM; 10-9 μM; 11-10 μM; domeniul de potențial: -0,5 V → +1,25 V vs. SCE; viteza de scanare: 0,05 V•s⁻¹. (b) Reprezentările curentului de pic anodic înregistrat la un potențial de E = +0,85 V vs. SCE.
- Figura 8.19.** (a) Voltamogramele ciclice înregistrate pentru electrodul de CNF-Z-TiO₂/Ag în electrolit suport de Na₂SO₄ 0,1 M și în prezență de PCP la diferite concentrații: 1-0 μM; 2-1 μM; 3-2 μM; 4-3 μM; 5-4 μM; 6-5 μM; 7-6 μM; 8-7 μM; 9-8 μM; 10-9 μM; 11-10 μM; domeniul de potențial: -0,5 V → +1,25 V vs. SCE; viteza de scanare: 0,05 V•s⁻¹. (b) Reprezentările curentului de pic anodic înregistrat la un potențial de E = +0,80 V vs. SCE
- Figure 8.20.** Voltamogramele ciclice ale electrozilor compoziți pe bază de nanotuburi de carbon: 1 - CNT; 2 - CNT-TiO₂(sg); 3 - CNT-TiO₂; 4 - CNT-TiO₂/Ag; 5 - CNT-Z-TiO₂(sg); 6 - CNT-Z-TiO₂; 7 - CNT-Z-TiO₂/Ag în electrolit suport de Na₂SO₄ 0,1 M, în condiții de iradiere UV; domeniul de potențial: -0,5 V → +1,25 V vs. SCE; viteza de scanare: 0,05 V•s⁻¹
- Figura 8.21.** Voltamogramele ciclice ale electrozilor compoziți pe bază de nanotuburi de carbon în electrolit suport de Na₂SO₄ 0,1 M în condiții de iradiere UV; domeniul de potențial: -0,5 V → +1,25 V vs. SCE; viteza de scanare: 0,05 V•s⁻¹: 1 - CNF; 2 - CNF-TiO₂; 3 -

- Figura 8.22.** CNF-Z-TiO₂; 4 – CNF-Z-TiO₂/Ag
(a) Voltamogramele ciclice înregistrate pentru electrodul de CNT în electrolit suport de Na₂SO₄ 0,1 M și în prezență de PCP la diferite concentrații: 1-0 μM; 2-10 μM; 3-20 μM; 4-30 μM; 5-40 μM; 6-50 μM; 7-60 μM; domeniul de potențial: -0,5 V → +1,25 V vs. SCE; viteza de scanare: 0,05 V•s⁻¹. (b) Reprezentările curentului de pic anodic înregistrat la un potențial de E = +0,94 V și E = +0,67 V vs. SCE
- Figura 8.23.** (a) Voltamogramele ciclice înregistrate pentru electrodul de CNT-TiO₂(sg) în electrolit suport de Na₂SO₄ 0,1 M și în prezență de PCP la diferite concentrații: 1-0 μM; 2-10 μM; 3-20 μM; 4-30 μM; 5-40 μM; 6-50 μM; 7-60 μM; domeniul de potențial: -0,5 V → +1,25 V vs. SCE; viteza de scanare: 0,05 V•s⁻¹. (b) Reprezentările curentului de pic anodic înregistrat la un potențial de E = +0,94 V și E = +0,70 V vs. SCE
- Figura 8.24.** (a) Voltamogramele ciclice înregistrate pentru electrodul de CNT-TiO₂ în electrolit suport de Na₂SO₄ 0,1 M și în prezență de PCP la diferite concentrații: 1-0 μM; 2-10 μM; 3-20 μM; 4-30 μM; 5-40 μM; 6-50 μM; 7-60 μM; domeniul de potențial: -0,5 V → +1,25 V vs. SCE; viteza de scanare: 0,05 V•s⁻¹. (b) Reprezentările curentului de pic anodic înregistrat la un potențial de E = +0,90 V și E = +0,69 V vs. SCE
- Figura 8.25.** (a) Voltamogramele ciclice înregistrate pentru electrodul de CNT-TiO₂/Ag în electrolit suport de Na₂SO₄ 0,1 M și în prezență de PCP la diferite concentrații: 1-0 μM; 2-10 μM; 3-20 μM; 4-30 μM; 5-40 μM; 6-50 μM; 7-60 μM; domeniul de potențial: -0,5 V → +1,25 V vs. SCE; viteza de scanare: 0,05 V•s⁻¹. (b) Reprezentările curentului de pic anodic înregistrat la un potențial de E = +0,90 V și E = +0,69 V vs. SCE
- Figura 8.26.** (a) Voltamogramele ciclice înregistrate pentru electrodul de CNT-Z-TiO₂(sg) în electrolit suport de Na₂SO₄ 0,1 M și în prezență de PCP la diferite concentrații: 1-0 μM; 2-10 μM; 3-20 μM; 4-30 μM; 5-40 μM; 6-50 μM; 7-60 μM; domeniul de potențial: -0,5 V → +1,25 V vs. SCE; viteza de scanare: 0,05 V•s⁻¹. (b) Reprezentările curentului de pic anodic înregistrat la un potențial de E = +0,90 V și E = +0,65 V vs. SCE
- Figura 8.27.** (a) Voltamogramele ciclice înregistrate pentru electrodul de CNT-Z-TiO₂ în electrolit suport de Na₂SO₄ 0,1 M și în prezență de PCP la diferite concentrații: 1-0 μM; 2-10 μM; 3-20 μM; 4-30 μM; 5-40 μM; 6-50 μM; 7-60 μM; domeniul de potențial: -0,5 V → +1,25 V vs. SCE; viteza de scanare: 0,05 V•s⁻¹. (b) Reprezentările curentului de pic anodic înregistrat la un potențial de E = +0,90 V și E = +0,65 V vs. SCE
- Figura 8.28.** (a) Voltamogramele ciclice înregistrate pentru electrodul de CNT-Z-TiO₂/Ag în electrolit suport de Na₂SO₄ 0,1 M și în prezență de PCP la diferite concentrații: 1-0 μM; 2-10 μM; 3-20 μM; 4-30 μM; 5-40 μM; 6-50 μM; 7-60 μM; domeniul de potențial: -0,5 V → +1,25 V vs. SCE; viteza de scanare: 0,05 V•s⁻¹. (b) Reprezentările curentului de pic anodic înregistrat la un potențial de E = +0,90 V și E = +0,70 V vs. SCE
- Figura 8.29.** (a) Voltamogramele ciclice înregistrate pentru electrodul de CNF în

- electrolit suport de Na_2SO_4 0,1 M și în prezență de PCP la diferite concentrații: 1-0 μM ; 2-10 μM ; 3-20 μM ; 4-30 μM ; 5-40 μM ; 6-50 μM ; 7-60 μM ; domeniul de potențial: $-0,5 \text{ V} \rightarrow +1,25 \text{ V}$ vs. SCE; viteza de scanare: $0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$. (b) Reprezentările curentului de pic anodic înregistrat la un potențial de $E = +0,85 \text{ V}$ vs. SCE
- Figura 8.30.** (a) Voltamogramele ciclice înregistrate pentru electrodul de CNF- TiO_2 în electrolit suport de Na_2SO_4 0,1 M și în prezență de PCP la diferite concentrații: 1-0 μM ; 2-10 μM ; 3-20 μM ; 4-30 μM ; 5-40 μM ; 6-50 μM ; 7-60 μM ; domeniul de potențial: $-0,5 \text{ V} \rightarrow +1,25 \text{ V}$ vs. SCE; viteza de scanare: $0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$. (b) Reprezentările curentului de pic anodic înregistrat la un potențial de $E = +0,80 \text{ V}$ și $E = +0,57 \text{ V}$ vs. SCE
- Figura 8.31.** (a) Voltamogramele ciclice înregistrate pentru electrodul de CNF-Z- TiO_2 în electrolit suport de Na_2SO_4 0,1 M și în prezență de PCP la diferite concentrații: 1-0 μM ; 2-10 μM ; 3-20 μM ; 4-30 μM ; 5-40 μM ; 6-50 μM ; 7-60 μM ; domeniul de potențial: $-0,5 \text{ V} \rightarrow +1,25 \text{ V}$ vs. SCE; viteza de scanare: $0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$. (b) Reprezentările curentului de pic anodic înregistrat la un potențial de $E = +0,85 \text{ V}$ și $E = +0,57 \text{ V}$ vs. SCE
- Figura 8.32.** (a) Voltamogramele ciclice înregistrate pentru electrodul de CNF-Z- TiO_2/Ag în electrolit suport de Na_2SO_4 0,1 M și în prezență de PCP la diferite concentrații: 1-0 μM ; 2-10 μM ; 3-20 μM ; 4-30 μM ; 5-40 μM ; 6-50 μM ; 7-60 μM ; domeniul de potențial: $-0,5 \text{ V} \rightarrow +1,25 \text{ V}$ vs. SCE; viteza de scanare: $0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$. (b) Reprezentările curentului de pic anodic înregistrat la un potențial de $E = +0,80 \text{ V}$ și $E = +0,57 \text{ V}$ vs. SCE
- Figura 9.1.** Eficiență de degradare (a) și eficiența electrochimică (b) obținute în procesul de fotoelectrooxidare utilizând electrodul de CNT-Z- TiO_2/Ag în electrolit suport Na_2SO_4 0.1 M: ■ - +1 V; ● - +1,25 V; ▲ - +1,5 V
- Figura 9.2.** Eficiență de mineralizare (a) și eficiență electrochimică de mineralizare (b) obținute în procesul de fotoelectrooxidare utilizând electrodul de CNT-Z- TiO_2/Ag în electrolit suport Na_2SO_4 0.1 M: ■ - +1 V; ● - +1,25 V; ▲ - +1,5 V
- Figura 9.3.** (a) Profilul spectrelor UV-VIS și (b) voltamogramele ciclice înregistrate (1) la 70 μM PCP și (2) după 90 minute fotodegradare la +1 V vs. SCE
- Figura 9.4.** (a) Profilul spectrelor UV-VIS și (b) voltamogramele ciclice înregistrate (1) la 70 μM PCP și (2) după 90 minute fotodedradare la +1,25 V vs. SCE
- Figura 9.5.** (a) Profilul spectrelor UV-VIS și (b) voltamogramele ciclice înregistrate (1) la 70 μM PCP și (2) după 90 minute fotodedradare la +1,5 V vs. SCE
- Figura 9.6.** Eficiența de degradare (a) și eficiența electrochimică (b) obținute în procesul de fotoelectrooxidare utilizând electrodul de CNF-Z- TiO_2/Ag -Epoxy în electrolit suport Na_2SO_4 0.1 M: ■ - +0,8 V; ● - +1 V; ▲ - +1,5 V
- Figura 9.7.** Randamentul de mineralizare (a) și randamentul electrochimic de mineralizare (b) obținute în procesul de fotoelectrooxidare utilizând electrodul de CNF-Z- TiO_2/Ag în electrolit suport Na_2SO_4 0.1 M: ■ - +0,8 V; ● - +1 V; ▲ - +1,5 V

- Figura 9.8.** Randamentul de mineralizare (a) și randamentul electrochimic de mineralizare (b) obținute în procesul de fotoelectrooxidare utilizând electrodul de CNF-Z-TiO₂/Ag în electrolit support Na₂SO₄ 0.1 M: ■ - +0,8 V; ● - +1 V; ▲ - +1,5 V
- Figura 9.9.** (a) Profilul spectrelor UV-VIS și (b) voltamogramele ciclice înregistrate (1) la 70 μM PCP și (2) după 90 minute fotodegradare la +0,8 V vs. SCE
- Figura 9.10.** (a) Profilul spectrelor UV-VIS și (b) voltamogramele ciclice înregistrate (1) la 70 μM PCP și (2) după 90 minute fotodegradare la 1,25 V vs. SCE
- Figura 9.11.** (a) Profilul spectrelor UV-VIS și (b) voltamogramele ciclice înregistrate (1) la 70 μM PCP și (2) după 90 minute fotodegradare la 1,5 V vs. SCE

LISTĂ DE TABELE

Tabel 1.1.	Toxicitate acută, iritație oculară, iritație dermică și studii de sensibilizare cutanată a pentaclorfenolului
Tabel 1.2.	Potențialul de oxidare față de electrodul standard de hidrogen a unor oxidanți puternici în apă
Tabel 1.3.	Principalele procese de oxidare avansată
Tabel 1.4.	Regiuni ale spectrului electromagnetic UV-VIS și aplicarea lor în tehnologii avansate de oxidare fotochimice pentru tratarea apelor reziduale
Tabel 2.1.	Potențialul de descărcare al oxigenului pentru diferiți anozii în mediul acid
Tabel 2.2.	Proprietăți fizice ale CNF și CNT
Tabel 3.1.	Efectul iradierii cu UV și intensității curentului în mecanismul fotoelectrocatalitic
Tabel 3.2.	Caracteristicile formelor cristaline ale TiO_2 : anatas și rutil
Tabel 3.3.	Degradarea diferiților poluanți organici în apă utilizând PEO
Tabel 5.1.	Compoziție și abrevieri ale materialelor de electrod
Tabel 5.2.	Condițiile de lucru în procesele de degradare a PCP
Tabel 6.1.	Conductivitatea electrică a materialelor de electrod pe bază de carbon
Tabel 6.2.	Coeficientul de difuzie aparentă și aria suprafeței electroactive a electrozilor compoziți pe bază de carbon și a electrozilor comerciali de BDD
Tabel 7.1.	Eficiențele de degradare atinse în procesele de fotoliză și fotocataliză, utilizând electrodul de $\text{CNT-Z-TiO}_2(\text{sg})$, la diferite concentrații ale PCP. Timpul de reacție: 120 minute
Tabel 7.2.	Parametrii cinetici și coeficienții de corelare corespunzători proceselor de degradare a 10, 20, 50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ PCP. Timp de reacție: 120 minute
Tabel 7.3.	Raportul între constantele aparente de viteză ale proceselor de degradare și mineralizare; Concentrația PCP: 50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
Tabel 7.4.	Parametrii voltametrici ai oxidării PCP (60 μM), utilizând electrozii compoziți pe baza de nanotuburi de carbon și electrodul de BDD
Tabel 7.5.	Parametrii voltametrici ai oxidării PCP (60 μM), utilizând electrozii compoziți pe bază de nanofibre de carbon
Tabel 7.6.	Panta drepte și coeficienții de corelare pentru electrozii compoziți pe bază de carbon
Tabel 7.7.	Condițiile de operare folosite pentru aplicarea tehnicilor electrochimice în scopul degradării PCP (10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); timp de reacție: 120 minute
Tabel 7.8.	Eficiențele de degradare a 10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ PCP obținute în procesele de electrooxidare, după 120 minute timp de reacție, utilizând electrodul de $\text{CNT-Z-TiO}_2(\text{sg})$, în electrolit suport de Na_2SO_4 0,1 M
Tabel 7.9.	Eficiențele electrochimice obținute în urma procesului de electrooxidare, după 120 minute timp de reacție, utilizând electrodul de $\text{CNT-Z-TiO}_2(\text{sg})$, în electrolit suport de Na_2SO_4 0,1 M

Tabel 7.10.	Eficiențele de degradare a PCP ($10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) obținute în procesele de electrooxidare, după 120 minute timp de reacție, utilizând diferite tipuri de electrozi compoziți, în electrolit suport de Na_2SO_4 0,1 M, la valoarea potențialului de +1,5 V vs. SCE prin CA
Tabel 7.11.	Eficiențele electrochimice obținute în urma procesului de electrooxidare, după 120 minute timp de reacție, utilizând diferite tipuri de electrozi compoziți, în electrolit suport de Na_2SO_4 0,1 M, la valoarea potențialului de +1,5 V vs. SCE prin CA
Tabel 7.12.	Eficiențele de degradare a PCP ($50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) obținute în procesele de electrooxidare, după 120 minute timp de reacție, utilizând diferite tipuri de electrozi, în electrolit suport de Na_2SO_4 0,1 M, la valoarea potențialului de +1,5 V vs. SCE; tehnica de lucru: CA
Tabel 7.13.	Eficiențele electrochimice obținute în urma electrooxidării PCP ($50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), timp de reacție 120 minute, utilizând diferite tipuri de electrozi, în electrolit suport de Na_2SO_4 0,1 M, la valoarea potențialului de 1,5 V; tehnica de lucru: CA
Tabel 7.14.	Parametrii voltametrici ai oxidării PCP ($60 \mu\text{M}$) în prezența electrozilor compoziți pe bază de nanotuburi de carbon. $E = +0,90 \text{ V}$
Tabel 7.15.	Parametrii voltametrici ai oxidării PCP ($60 \mu\text{M}$) în prezența electrozilor compoziți pe bază de nanotuburi de carbon. $E = +0,68 \text{ V}$
Tabel 7.16.	Parametrii voltametrici ai oxidării PCP ($60 \mu\text{M}$) utilizând electrozii compoziți pe bază de nanofibre de carbon
Tabel 7.17.	Parametrii voltametrici ai oxidării PCP ($60 \mu\text{M}$) utilizând electrozii compoziți pe bază de nanofibre de carbon
Tabel 7.18.	Panta drepte și coeficienții de corelare pentru electrozii compoziți pe bază de carbon
Tabel 7.19.	Condițiile de operare folosite pentru aplicarea tehnicilor electrochimice în scopul fotoelectrodegradării a 10, 20, 50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ PCP; timp de reacție 120 minute
Tabel 7.20.	Eficiențele de degradare a 10, 20, 50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ PCP obținute în procesele de fotoelectrooxidare, utilizând electrodul de CNT-Z-TiO ₂ (sg) și respectiv diferite tehnici electrochimice, în electrolit suport de Na_2SO_4 0,1 M; timp de reacție: 120 minute.
Tabel 7.21.	Eficiențele electrochimice obținute în urma procesului de fotoelectrooxidare, utilizând electrodul de CNT-Z-TiO ₂ (sg), și respectiv diferite tehnici electrochimice, în electrolit suport de Na_2SO_4 0,1 M; timp de reacție: 120 minute.
Tabel 7.22.	Parametrii cinetici și coeficienții de corelare corespunzători proceselor de degradare a 10, 20, 50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ PCP, timp de reacție 120 minute
Tabel 7.23.	Eficiențele de degradare a PCP ($50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) obținute în procesele de fotoelectrooxidare, utilizând diferite tipuri de electrozi compoziți, în electrolit suport de Na_2SO_4 0,1 M, la valoarea potențialului de +1,5 V; timp de reacție: 120 minute.
Tabel 7.24.	Eficiențele electrochimice obținute în urma fotoelectrooxidării a 50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ PCP, utilizând diferite tipuri de electrozi compoziți, în electrolit suport de Na_2SO_4 0,1 M, la valoarea potențialului de +1,5 V; timp de reacție: 120 minute.
Tabel 7.25.	Efectul sinergic al proceselor de fotocataliză și electrochimice
Tabel 7.26.	Parametrii cinetici și coeficienții de corelare corespunzători proceselor de degradare a 50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ PCP, utilizând diferite tipuri de

	electrozi compoziți pe baza de carbon. Timp de reacție: 120 minute
Tabel 7.27.	Eficiențele de fotoelectrodegradare a PCP ($50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) în urma procesului fotoelectrocatalitic, la diferite valori ale potențialului. Timp de reacție: 120 minute.
Tabel 7.28.	Eficiențele fotoelectrochimice în urma procesului de degradare a PCP ($50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), la diferite valori ale potențialului. Timp de reacție: 120 minute.
Tabel 7.29.	Constantele aparente de viteză pentru procesul de degradare PCP ($50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) și coeficienții de corelare pentru diferite valori de potențial aplicat. CA, proces fotoelectrocatalitic
Tabel 8.1.	Valoarea potențialului de descărcare a oxigenului
Tabel 8.2.	Performanțele electroanalitice ale electrozilor compoziți pe bază de nanotuburi de carbon pentru detectarea PCP în soluție de electrolit suport de Na_2SO_4 0,1 M
Tabel 8.3.	Performanțele electroanalitice ale electrozilor compoziți pe bază de nanofibre de carbon și a electrodului de BDD pentru detectarea PCP în soluție de electrolit suport de Na_2SO_4 0,1 M
Tabel 8.4.	Performanțele electroanalitice ale electrozilor compoziți pe bază de nanofibre de carbon pentru detectarea PCP în soluție de electrolit suport de Na_2SO_4 0,1 M
Tabel 8.5.	Valoarea potențialului de descărcare a oxigenului în condiții de iradiere UV
Tabel 8.6.	Performanțele fotoelectroanalitice a electrozilor compoziți pe baza de nanotuburi de carbon pentru detectarea PCP în soluție de electrolit suport de Na_2SO_4 0,1 M
Tabel 8.7.	Performanțele fotoelectroanalitice ale electrozilor compoziți pe bază de nanofibre de carbon pentru detectarea PCP în soluție de electrolit suport de Na_2SO_4 0,1 M
Tabel 9.1.	Eficiențele procesului de fotoelectrodegradare determinate spectrofotometric și voltametric
Tabel 9.2.	Parametrii cinetici și coeficienții de corelare corespunzători proceselor de degradare la valori de potențial +0,8; +1; +1,5 V vs. SCE; timp de reacție-90 minute.
Tabel 9.3.	Raportul între constantele aparente de viteză pentru procesele de degradare și mineralizare pentru $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ PCP
Tabel 9.4.	Eficiențele procesului de fotoelectrodegradare determinate spectrofotometric și voltametric

EXTENDED ABSTRACT

I. INTRODUCTION, MOTIVATION AND THESIS OBJECTIVES

Contamination of water by priority organic pollutants is very common in industrialized countries and constitutes a serious environmental problem because of their toxicity, carcinogenic effects on human health, and resistance to biodegradation.

In this context, it is imperative that both prevention/treatment of contaminated water and monitoring its quality by quantitative determination of these pollutants occur.

In the past decade, special attention has been given to advanced oxidation processes (AOPs) in water treatment for removal or degradation/mineralization of these pollutants. These processes refer to a set of oxidative water treatments, which primarily involve the generation of very reactive oxygen species, able to attack rapidly and destroy hazardous pollutants. A main innovation is the combination of different advanced oxidation processes and appropriate post-treatment technologies, called hybrid oxidation processes.

The new carbon materials, i.e., carbon nanotubes (CNTs) and carbon nanofibers (CNFs), have similar physicochemical properties in many aspects, such as chemical stability and good electrical conductivity and they are used as a support for dispersion of functional materials in order to obtain a large surface area, better catalyst dispersion, and high electroactivity.

TiO₂ and other n-type semiconductors are applied as photocatalysts for an effective degradation and mineralization of target compounds. The activity of these materials as photocatalysts strongly depends on the preparation method. Sol-gel is an excellent method to prepare TiO₂-based materials, including modification by incorporating metal ions (Ag, Pt, Ti, etc.). However, TiO₂-based photocatalysis exhibits two typical disadvantages, i.e., the difficulty of ultimate separation of TiO₂ particles from water and the limited reaction rate by slow electron transfer from the catalyst to dissolved oxygen.

Photoelectrocatalytic processes using different TiO₂-based electrodes have received a lot of attention, because this technology can reduce the recombination of photogenerated electron-hole pairs using an external bias and solve the separation problem of semiconductor particles from water. Improving the physical and chemical properties of titanium oxide and its modified forms can be realized also by fixing it on different support materials (clay minerals, silica, composite materials, etc.). The natural mineral materials, such as the eco-friendly and low cost zeolites, have excellent properties that can be exploited for electrochemical applications. Due to these properties, e.g., ion-exchange capacity, molecular selectivity, catalyst-assisted reactivity, microporous structure and electrical conductivity, they are frequently used in composite electrodes.

Development of electrochemical techniques and methods, corroborated with the evolution of nanostructured materials, allowed to obtain electrochemical sensors with improved electroanalytical characteristics.

The main objective of this study is the exploitation of the dual character of these nanostructured carbon-based electrodes, considered as the key of the electrochemical process performance to be applied for both degradation/mineralization of priority organic pollutants from wastewater, as well as their electrochemical detection, allowing integrated control of the degradation process.

To achieve this study aim, pentachlorophenol (PCP) was chosen as a target compound, which is a highly chlorinated phenol that belongs to the "priority organic pollutant" group, listed by the European Commission Legislation and transposed into Romanian legislation through the Water Framework Directive.

Two general objectives of this study have been proposed:

1. Preparation and morphological, as well as electrical and electrochemical characterization of some unmodified/TiO₂-modified nanostructured carbon composite electrodes, which possess electrocatalytic and photoelectrocatalytic activity towards PCP oxidation.
2. Testing and selecting carbon composite electrode materials appropriate for:
 - electrochemical and photoelectrochemical degradation of PCP;
 - PCP detection experiments;
 - dual application in electrochemical and photoelectrochemical degradation of PCP and integrated control of this process by electrochemical monitoring of PCP - considered as a process parameter.

Accomplishing these objectives led to the design of a flowchart comprising the following steps:

- Synthesis of new carbon-based composite electrode materials (carbon nanotubes and nanofibers), unmodified or modified with TiO₂, Ag-doped TiO₂, zeolite, zeolite functionalized with TiO₂ and zeolite functionalized with Ag-doped TiO₂.
- Morphological, electrical and electrochemical characterization of the electrode materials in order to determine specific features, especially their electroactive surface area.
- Electrochemical characterization of the carbon composite electrode materials in 0.1 M Na₂SO₄ supporting electrolyte in the dark and under UV irradiation, which supplies information about the potential window, O₂ evolution potential, background current and photocurrent, respectively.
- The assessment of the behaviour of the electrode materials in 0.1 M Na₂SO₄ supporting electrolyte and in the presence of PCP in the dark and under UV irradiation, which allows to establish the relationship between the electrode material and the type of oxidation reaction (direct, indirect, or mediated).
- The evaluation of photolysis and photocatalysis processes performance for PCP degradation and mineralization.
- The evaluation of electrode materials performance in electrooxidation and photoelectrooxidation processes, in order to select the suitable operating conditions for degradation experiments.
- The accomplishment of PCP detection experiments, which provides specific informations, i.e., concentration ranges, detection potential value, electrode sensitivity, stability, and detection limits.
- Testing dual character of the selected electrode materials by simultaneous application for both degradation and detection of PCP from wastewater.

II. MATERIALS AND METHODS

II.1. Materials

Multiwalled carbon nanotubes (CNTs) produced by a catalytic carbon vapour deposition method were obtained from NanocylTM, Belgium. Carbon nanofibers (CNFs) (Pyrograf III-PR24 AGLD) were purchased from Applied Science Inc., Cedarville, Ohio, USA. The matrix system used was the epoxy resin Araldite®LY5052 and its corresponding hardener Aradur®5052, manufactured by Huntsman Advanced Materials, Switzerland. N,N-dimethylformamide (DMF) and tetrahydrofuran (THF) were used as solvent and were purchased from Sigma-Aldrich BV, Germany. Romanian zeolitic mineral from Mirșid, used as support for undoped and Ag-doped TiO₂, was supplied by CEMACON Company, Romania. The reactants used for synthesis of undoped and Ag-doped TiO₂ were titanium isopropoxide (TTIP, 98%), AgNO₃, HCl, NaNO₃ and ethanol (Sigma-Aldrich, Germania).

II.2. Preparation of carbon-based composite electrodes

The methods used for the synthesis of the composite materials were the sol-gel (sg) and microwave-assisted hydrothermal route. The natural zeolite from the Mirșid-Romania area which was used has the composition: 62,20% SiO₂; 11,65% Al₂O₃; 1,30% Fe₂O₃; 3,74% CaO; 0,67% MgO; 3,30% K₂O; 0,72% Na₂O; 0,28% TiO₂ (% wt.). For a more efficient ion exchange, the zeolite in its natural form must be converted into the sodium form (Z-Na), the preparation of the chemically-modified zeolite requires two stages, i.e., an acid (2M HCl) and an alkaline (2M NaNO₃) treatment.

The preparation procedure for the unmodified/modified composite electrode is given in Fig. 1. In the first step, the dispersion of CNT/CNF in N,N-dimethylformamide (DMF) and tetrahydrofuran (THF), 99.8% was achieved by ultrasonication using a Cole-Parmer® 750-Watt Ultrasonic Processor for about 10 min. After this sonication process, the obtained solution was mixed with undoped or Ag-doped TiO₂, zeolite, or undoped or Ag-doped TiO₂-modified zeolite and sonicated again with epoxy resin to obtain a homogeneous mixture. The mixture was left overnight in a vacuum oven at 60°C in order to evaporate the solvent and removal of air bubbles. In the next processing step the unmodified/modified-CNT/CNF-epoxy was subjected to a two-roll mill (TRM) process for achieving high levels of dispersion and distribution. During processing the temperature was kept constant at 70°C, the mixing speed was maintained at 10 and 20 rpm for about 40 min and subsequently the curing agent (weight ratio of epoxy resin:curing agent was 100:38) was added to the mixture and mixing was continued for an additional 20 min to ensure a uniform dispersion within the sample. Finally, the resulting paste was poured into cylindrical PVC tubes, and electrical contact was assured using copper wire. These electrodes were cured in a vacuum oven at 80°C for 24h and subsequently left to cool down to room temperature. The electrode surfaces were polished before each experiment with a soft abrasive paper and rinsed with distilled water.

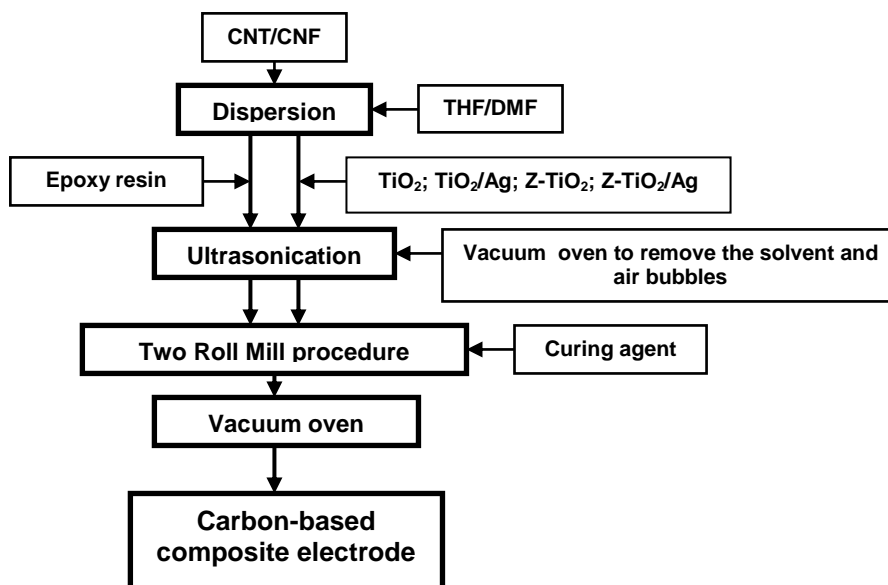


Figure 1. The procedure for the preparation of carbon-based composite electrodes

The electrodes were prepared in the laboratory of Nanostructured Materials of the Delft University of Technology, The Netherlands.

II.3. Experimental methods

The experimental set-up consisted of a three-electrode quartz cell, an ultraviolet light source and an Autolab potentiostat/galvanostat PGSTAT 302 (EcoChemie, The Netherlands) controlled with GPS 4.9 software (Fig.2). The potentiostat was connected with a Pt counter electrode, a reference electrode (saturated calomel electrode), and working electrode. The UV lamp (maximum wavelength of 365 nm, $I_0 = 2.1 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$) was positioned 5 mm below the electrochemical cell. Cyclic voltammetry (CV) was used to characterize the electrochemical and photoelectrochemical behaviour of the carbon-based composite electrodes in comparison with a boron-doped diamond electrode (BDD) in the presence of PCP in a 0.1 M Na₂SO₄ supporting electrolyte. Chronoamperometry (CA) and multi-pulsed amperometry (MPA) were used to achieve the electrochemical and photoelectrochemical oxidation for different applied potentials under potentiostatic conditions. The PCP concentration before and after the degradation process was determined by an UV method at the wavelength of 218 nm using a Varian Cary 100 UV-VIS Spectrophotometer. The total organic carbon (TOC) parameter measured with a Shimadzu TOC analyzer was used to assess the mineralization process. The SEM images were made with an Inspect S scanning electron microscope.

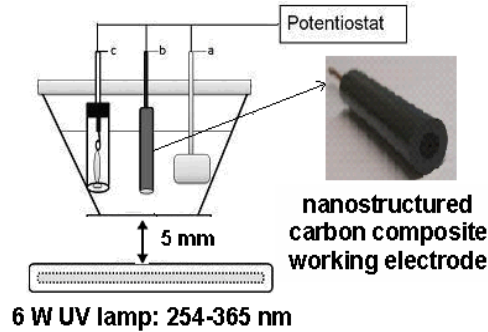


Figure 2. Set-up of the experiment: a - Pt counter electrode; b - composite working electrode; c - saturated calomel electrode reference electrode

The PCP degradation (η_{PCP}) and mineralization (η_{TOC}) process efficiencies, were determined using Eqs. (1) and (2):

$$\eta_{PCP} = \frac{C_{PCP0} - C_{PCPt}}{C_{PCP0}} \times 100(\%) \quad (1)$$

$$\eta_{TOC} = \frac{TOC_0 - TOC_t}{TOC_0} \times 100(\%) \quad (2)$$

where C_{PCP0} - initial concentration of PCP, $mg \cdot L^{-1}$;
 C_{PCPt} - concentration of PCP at time t , $mg \cdot L^{-1}$;
 TOC_0 - initial concentration of total organic carbon, $mg \cdot L^{-1}$;
 TOC_t - concentration of total organic carbon at time t , $mg \cdot L^{-1}$.

In addition to the PCP removal process efficiency, the electrochemical efficiencies for PCP oxidation (E_{PCP}) and mineralization (E_{TOC}) were obtained using Eqs. (3) and (4):

$$E_{PCP} = \frac{C_{PCP0} - C_{PCP}}{C \cdot S} \times V (g \cdot C^{-1} \cdot cm^{-2}) \quad (3)$$

$$E_{TOC} = \frac{TOC_0 - TOC_t}{C \cdot S} \times V (g \cdot C^{-1} \cdot cm^{-2}) \quad (4)$$

where C_{PCP0} - initial concentration of PCP, $mg \cdot L^{-1}$;
 C_{PCPt} - concentration of PCP at time t , $mg \cdot L^{-1}$;
 TOC_0 - initial concentration of total organic carbon, $mg \cdot L^{-1}$;
 TOC_t - concentration of total organic carbon at time t , $mg \cdot L^{-1}$.
 C - charge consumption corresponding to a certain time, C;
 V - the sample volume, 50 ml;
 S - the area of the electrode, cm^2 .

The experimental conditions for photolysis, photocatalysis, electrooxidation, and photoelectrooxidation are presented in Table 1.

Table 1. The experimental conditions for photolysis, photocatalysis, electrooxidation, and photoelectrooxidation, t=2h; V=50 ml.

PCP degradation process	PCP initial concentration [mg·L ⁻¹]	Electrode	Applied electrochemical techniques	Applied potential [V vs. SCE]	
<i>Photolysis</i>	10	-	-	-	
	20	-	-	-	
	50	-	-	-	
<i>Electrooxidation</i>	10	CNT-Z-TiO ₂ (sol-gel)	CA	E _{ox} = 1,5 V	
			CA	E _{ox} = 1,75 V	
			MPA	E _{ox} = 1 V E _{crt} = 1,5 V	
			MPA	E _{ox} = 1,5 V E _{crt} = 1,75 V	
	20	-	CNT-ZN	CA	E = 1,5 V
			-	-	-
	50	-	CNT	CA	E _{ox} = 1,5 V
			CNT-TiO ₂	CA	E _{ox} = 1,5 V
			CNT-TiO ₂ /Ag	CA	E _{ox} = 1,5 V
			CNT-Z-TiO ₂	CA	E _{ox} = 1,5 V
			CNT-Z-TiO ₂ /Ag	CA	E _{ox} = 1,5 V
			CNF	CA	E _{ox} = 1,5 V
	-	-	CNF-TiO ₂	CA	E _{ox} = 1,5 V
CNF-Z-TiO ₂			CA	E _{ox} = 1,5 V	
<i>Photoelectrooxidation</i>	10	CNT-Z-TiO ₂	CA	E _{ox} = 1 V	
			CA	E _{ox} = 1,5 V	
			CA	E _{ox} = 1,5 V	
			CA	E _{ox} = 1,5 V	
	20	CNT-Z-TiO ₂	CA	E _{ox} = 1,5 V	
			MPA	E _{ox} = 1,5 V E _{crt} = 1,75 V	
	50	-	CNT	CA	E _{ox} = 1,5 V
			CNT-TiO ₂	CA	E _{ox} = 1,5 V
			CNT-TiO ₂ /Ag	CA	E _{ox} = 1,5 V
			CNT-Z-TiO ₂ (sol-gel)	CA	E _{ox} = 1,5 V
			MPA	E _{ox} = 1,5 V E _{crt} = 1,75 V	
			CNT-Z-TiO ₂	CA	E _{ox} = 1 V E _{ox} = 1,5 V E _{ox} = 2 V
			CNT-Z-TiO ₂ /Ag	CA	E _{ox} = 1 V E _{ox} = 1,25 V E _{ox} = 1,5 V
			CNF	CA	E _{ox} = 1,5 V
			CNF-TiO ₂	CA	E _{ox} = 1,5 V
			CNF-Z-TiO ₂	CA	E _{ox} = 1,5 V
			CNF-Z-TiO ₂ /Ag	CA	E _{ox} = 0,8 V E _{ox} = 1 V E _{ox} = 1,5 V

III. CHARACTERIZATION OF CARBON-BASED COMPOSITE ELECTRODES

III.1. Morphological and electrical characterization

In Figures 3 a and b two examples of SEM images of both TiO₂-zeolite-modified nanostructured carbon composite electrodes are presented, which were taken to compare and qualify the bulk distribution and the structure of the conductive filler. For all tested electrodes a relatively uniform distribution of nanostructured carbon within epoxy is noticed, especially for carbon nanofibers-based composite electrodes, which is responsible for providing more reactive sites for the reactants than in case of the agglomerated particles. The TiO₂-modified zeolite revealed a porous structure of the composite electrode. The electrical conductivity value of about 0.207 S•cm⁻¹ determined for CNT-Z-TiO₂ is about three times lower than the CNF-Z-TiO₂ electrical conductivity (0.720 S•cm⁻¹), which could be explained by the more uniform distribution of CNF versus CNT.

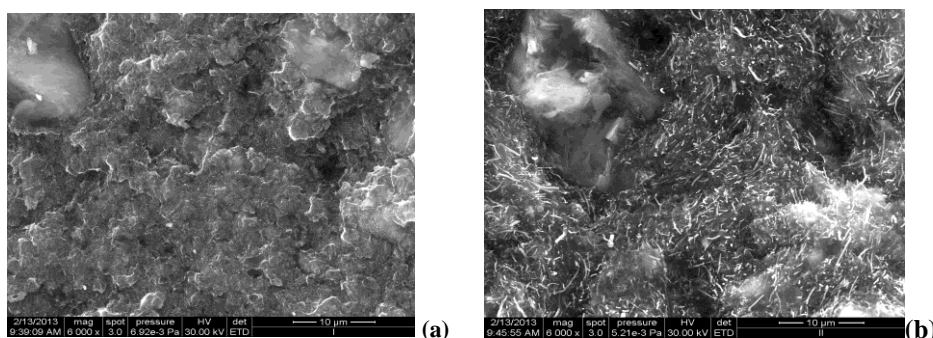


Figure 3. SEM images of (a) CNT-Z- TiO₂ and (b) CNF-Z- TiO₂ composite electrodes

III.2. Electrochemical characterization of carbon-based composite electrodes

The electrochemical behaviour of potassium ferrocyanide K₃Fe(CN)₆ in 1 M KNO₃ supporting electrolyte on the electrode surface was studied using CV recorded at different scan rates (0.025; 0.05; 0.1; 0.2; 0.3 Vs⁻¹) in the potential range of -1 → +1.5 V vs. SCE. Table 2 shows the electroactive surface areas of carbon composite electrodes in comparison with BDD, which were calculated based on Randles-Sevcik equation (5):

$$I_p = 2.69 \times 10^5 AD^{1/2} n^{3/2} \nu^{1/2} C \quad (5)$$

where A represents the area of the electrode (cm^2), n the number of electrons participating in the reaction and is equal to 1, D the apparent diffusion coefficient of the molecule in solution ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), C the concentration of the probe molecule in the solution and is 4 mM, and v is the scan rate (V s^{-1}).

Table 2. Apparent diffusion coefficients and the electroactive surface areas of the nanostructured carbon-based composite electrodes and BDD.

Electrode	$D_{\text{apparent}} [\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$	$A_{\text{electroactive}} [\text{cm}^2]$	$A_{\text{geo}} [\text{cm}^2]$
BDD	$8.64 \cdot 10^{-7}$	0.070	0.070
CNT	$1.45 \cdot 10^{-4}$	0.898	0.196
CNT-TiO ₂ (sol-gel)	$9.29 \cdot 10^{-5}$	0.730	0.196
CNT-TiO ₂	$9.33 \cdot 10^{-5}$	0.724	0.196
CNT-TiO ₂ /Ag	$1.60 \cdot 10^{-4}$	0.957	0.196
CNT-ZN	$5.03 \cdot 10^{-5}$	0.308	0.196
CNT-Z-TiO ₂ (sol-gel)	$1.11 \cdot 10^{-4}$	0.800	0.196
CNT-Z-TiO ₂	$2.19 \cdot 10^{-6}$	0.850	0.196
CNT-Z-TiO ₂ /Ag	$3.54 \cdot 10^{-4}$	1.386	0.196
CNF	$1.02 \cdot 10^{-5}$	0.242	0.196
CNF-TiO ₂	$2.53 \cdot 10^{-5}$	0.251	0.196
CNF-Z-TiO ₂	$1.07 \cdot 10^{-5}$	0.248	0.196
CNF-Z-TiO ₂ /Ag	$1.09 \cdot 10^{-5}$	0.370	0.196

Based on the above presented results, it can be concluded that all tested unmodified and modified carbon based-composite electrodes exhibit an electroactive surface area higher than the geometrical one.

IV. DEGRADATION AND MINERALIZATION OF PCP BY PHOTOLYSIS, PHOTOCATALYSIS, ELECTROOXIDATION, AND PHOTOELECTROOXIDATION

IV.1. Evaluation of the process performances: photolysis and photocatalysis

Photolysis and photocatalysis processes were conducted for three initial concentrations of PCP 10, 20, 50 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ and were evaluated by the degradation efficiencies (η_{PCP}) (Table 3).

Table 3. Degradation efficiencies of different PCP concentrations by photolysis and photocatalysis, using CNT-Z-TiO₂(sol-gel) electrode, after 2 h reaction time.

Time, min	$\eta_{PCP}, \%$					
	10 mg·L ⁻¹		20 mg·L ⁻¹		50 mg·L ⁻¹	
	Photo-lysis	Photo-catalysis	Photo-lysis	Photo-catalysis	Photo-lysis	Photo-catalysis
30	46.69	51.30	31.74	35.22	18.64	16.04
60	74.52	77.93	51.06	55.55	40.21	34.79
90	90.03	95.69	69.24	70.33	49.56	47.07
120	100	100	80.24	83.61	55.29	56.54

PCP degradation exhibited pseudo-first-order kinetics described by the simplified Langmuir-Hinshelwood equation (is apparent rate constant, min⁻¹) for both applied processes. The apparent rate constants and regression coefficients of PCP photocatalysis by the CNT-Z-TiO₂(sol-gel) electrode in comparison with direct photolysis are shown in Table 4. The correlation coefficients higher than 0.9 for all applied systems revealed that the equation is suitable for the kinetics description.

Table 4. Kintetic parameters for 10, 20, 50 mg·L⁻¹ PCP degradation after 2 h photolysis and photocatalysis.

Initial concentration, mg·L ⁻¹	k_{app}, min^{-1}		R^2	
	Photolysis	Photocatalysis	Photolysis	Photocatalysis
10	0.0340	0.0380	0.967	0.985
20	0.0134	0.0146	0.998	0.996
50	0.0069	0.0070	0.988	0.998

Photolysis is suitable for PCP degradation, but does not allow an effective mineralization of this organic compound. Due to the very small surface area of the fixed catalyst, its contribution to improve the degradation/mineralization processes was not significant.

IV. 2. The electrochemical behaviour of the carbon composite electrodes in 0.1 M Na₂SO₄ supporting electrolyte in the presence of PCP

The cyclic voltammetry technique was used for unmodified/TiO₂-modified CNT/CNF-based electrode characterization in 0.1 M Na₂SO₄ supporting electrolyte.

Figure 4 shows some examples of cyclic voltammograms of CNT-Z-TiO₂ and CNF-Z-TiO₂ electrodes recorded in 0.1 M Na₂SO₄ supporting electrolyte and in the presence of 60 μM PCP, potential range: -0.5 and +1.25 V vs. SCE.

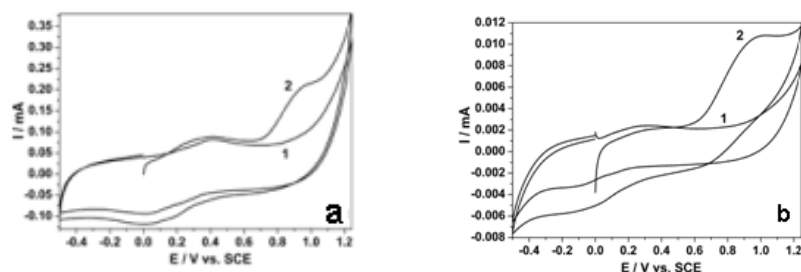


Figure 4. CVs recorded using (a) CNT-Z-TiO₂ and (b) CNF-Z-TiO₂ composite electrodes in 0.1 M Na₂SO₄ supporting electrolyte (curve 1) and in the presence of 60 μM PCP (curve 2); potential range: -0.5 and +1.25 V vs. SCE

Based on the voltammograms presented in Figure 4, the direct electrooxidation activity (a) and direct oxidation potential value (E_a) are determined for each type of electrode material (Tables 5 and 6).

Table 5. Voltammetric parameters of the oxidation of 60 μM PCP at carbon nanotubes-based composite electrodes in comparison with BDD commercial electrode.

Electrode	$a \cdot 10^3$ [mA·μM ⁻¹]	E_a [V]
CNT	0.71	+ 0.94
CNT-TiO ₂ (sol-gel)	2.33	+ 0.94
CNT-TiO ₂	0.55	+ 0.90
CNT-TiO ₂ /Ag	2.86	+ 0.90
CNT-ZN	0.70	+ 0.94
CNT-Z-TiO ₂ (sol-gel)	0.76	+ 0.90
CNT-Z-TiO ₂	1.81	+ 0.90
CNT-Z-TiO ₂ /Ag	1.81	+ 0.90
BDD	0.085	+ 0.74

Table 6. Voltammetric parameters of the oxidation of 60 μM PCP at carbon nanofibres-based composite electrodes.

Electrode	$a \cdot 10^3$ [mA·μM ⁻¹]	E_a [V]
CNF	0.13	+ 0.85
CNF-TiO ₂	0.35	+ 0.73
CNF-Z-TiO ₂	0.10	+ 0.85
CNF-Z-TiO ₂ /Ag	0.28	+ 0.80

From the point of view of the potential value corresponding to the anodic oxidation peak the BDD electrode showed superior electrocatalytic properties, but from the point of view of the electrocatalytic activity, the CNT-TiO₂/Ag electrode showed the best performance. CNF-based electrodes exhibited a slightly smaller direct electrooxidation activity than CNT-based electrodes, but also better than the BDD electrode. In addition, the potential value corresponding to the electrooxidation peak was lower.

Influence of scan rate

In order to study some mechanistic aspects of the overall oxidation process of PCP on the electrode surface, the evolution of CVs recorded using CNT, CNT-TiO₂, CNT-Z-TiO₂, CNT-Z-TiO₂/Ag, CNF-Z-TiO₂ and CNF-Z-TiO₂/Ag electrodes at various scan rates was performed.

Figure 5 shows an example of the effect of the scan rate on the anodic peak current of the first CV recorded using CNT-Z-TiO₂ electrode in 0.1 M Na₂SO₄ supporting electrolyte and in the presence of 50 μM PCP.

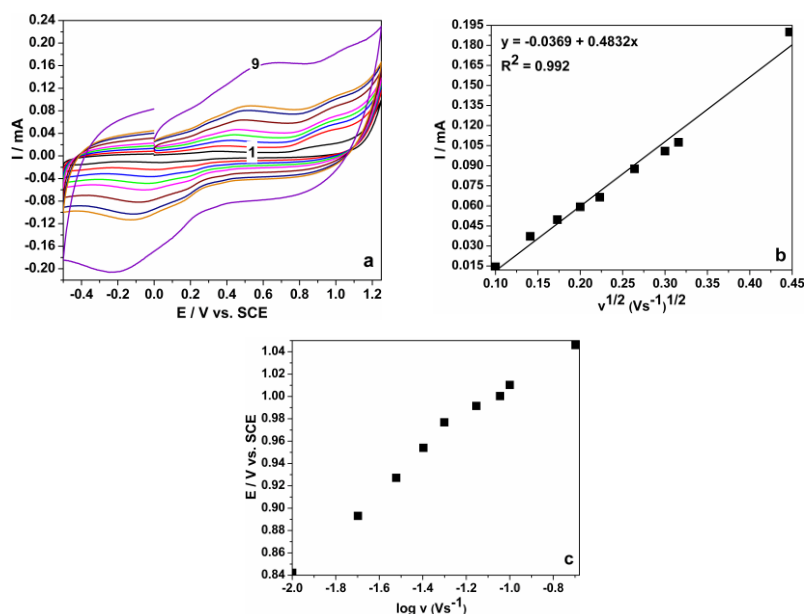


Figure 5. (a) CVs recorded in the presence of 50 μM PCP using CNT-Z-TiO₂ composite electrode in 0.1 M Na₂SO₄ supporting electrolyte with different scan rates: 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.07, 0.09, 0.1, 0.2 Vs⁻¹ (curves 1-9), potential range: -0.5 and +1.25 V vs. SCE; (b) The anodic peak current vs. square root of scan rate; (c) The peak potential E vs. log (v).

The current of the oxidation peak corresponding to PCP oxidation recorded at about +0.90 V vs. SCE for all studied electrodes increased linearly with the square root of scan rate, suggesting that the reaction is diffusion-controlled and the adsorption processes were not negligible. The anodic peak potential shifted towards positive potential when increasing the potential scan rate indicating an irreversible character of the electrooxidation process of PCP on carbon-based composite electrodes, taking into account the lack of the cathodic peak corresponding to the anodic one.

IV. 3. Electrochemical oxidation of PCP

The assessment of the performance of carbon composite electrodes for using in the PCP electrooxidation process was accomplished based on the PCP

removal efficiency (η_{PCP}) and electrochemical efficiency (η_{TOC}) for different operation conditions (Table 7).

Table 7. The operation conditions for electrochemical techniques application for 10 mg•L⁻¹ PCP degradation, t = 2h.

Used electrochemical techniques	Abbreviation
CA: E _{ox} = +1.5 V	CA _I
CA: E _{ox} = +1.75 V	CA _{II}
MPA: E _{ox} = +1 V; E _{cl} = +1.5 V	MPA _I
MPA: E _{ox} = +1.5 V; E _{cl} = +1.75 V	MPA _{II}

In Tables 8 and 9 the results of electrooxidation on CNT-Z-TiO₂(sol-gel) electrode, after two reaction hours are presented, expressed as degradation efficiency and the electrochemical efficiency for PCP degradation.

Table 8. Degradation efficiencies for 10 mg•L⁻¹ PCP by electrooxidation, using CNT-Z-TiO₂(sol-gel) in 0.1 M Na₂SO₄ supporting electrolyte.

Time, min	Used electrochemical techniques			
	CA _I	CA _{II}	MPA _I	MPA _{II}
	$\eta_{PCP}, \%$			
30	3.14	9.24	0.028	0.045
60	3.60	15.59	4.97	7.54
90	12.49	22.59	10.11	14.65
120	18.49	25.41	15.30	26.64

Table 9. Electrochemical efficiencies for 10 mg•L⁻¹ PCP by electrooxidation, using CNT-Z-TiO₂(sol-gel) in 0.1 M Na₂SO₄ supporting electrolyte

Time, min	Used electrochemical techniques			
	CA _I	CA _{II}	MPA _I	MPA _{II}
	$E_{PCP}, g \cdot C^{-1} \cdot cm^{-2}$			
30	0.0124	0.0134	0	0
60	0.0047	0.0169	0.0045	0.0034
90	0.0419	0.0130	0.0060	0.0072
120	0.0268	0.0163	0.0070	0.0198

Electrochemical performances of the electrode materials were not improved significantly by applying the MPA technique, due to the limitation of *in-situ* cleaning potential values, following the economic aspects of specific energy consumption.

Applying CA at the potential value of +1.5 V vs. SCE for an electrolysis time of two hours represents the optimum operation condition for the PCP degradation taking into account the technical-economic criteria.

In order to evaluate the electrode performances in electrooxidation processes for degradation of 50 mg•L⁻¹ PCP the similar electrochemical operating conditions were applied.

In Tables 10 and 11 the PCP degradation and electrochemical efficiencies under the operation conditions of CA_I (E_{ox} = +1.5 V vs. SCE) are presented.

Table 10. Degradation efficiencies for $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ PCP by electrooxidation, using carbon-based composite electrodes in comparison with BDD in $0.1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ supporting electrolyte after two hours reaction time.

Electrode	$\eta_{\text{PCP}}, \%$			
	30/min	60/min	90/min	120/min
BDD	0.10	2.20	4.33	4.34
CNT	2.68	6.40	4.34	4.33
CNT-TiO ₂	2.97	3.04	9.54	12.48
CNT-TiO ₂ /Ag	0.98	2.71	3.77	4.04
CNT-Z-TiO ₂	1.86	3.78	3.79	4.31
CNT-Z-TiO ₂ /Ag	2.30	3.00	3.09	3.84
CNF	4.73	4.94	5.37	7.84
CNF-TiO ₂	0.73	0.98	1.37	3.40
CNF-Z-TiO ₂	2.43	2.43	4.03	5.46
CNF-Z-TiO ₂ /Ag	0.01	0.52	3.92	4.68

Table 11. Electrochemical efficiencies for $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ PCP by electrooxidation, using carbon-based composite electrodes in comparison with BDD in $0.1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ supporting electrolyte, after two hours reaction time.

Electrode	$E_{\text{PCP}}, \text{g}\cdot\text{C}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$			
	30/min	60/min	90/min	120/min
BDD	6.896	87.223	113.431	85.730
CNT	0.174	0.092	0.074	0.106
CNT-TiO ₂	0.092	0.039	0.062	0.050
CNT-TiO ₂ /Ag	0.013	0.017	0.014	0.009
CNT-Z-TiO ₂	0.009	0.009	0.005	0.004
CNT-Z-TiO ₂ /Ag	0.022	0.013	0.008	0.007
CNF	0.562	0.270	0.183	0.215
CNF-TiO ₂	0.528	0.391	0.322	0.517
CNF-Z-TiO ₂	4.569	3.275	4.496	4.827
CNF-Z-TiO ₂ /Ag	0.006	0.247	1.328	1.161

Based on the above-presented results, higher process efficiencies were obtained for CNF-based composite electrodes, especially for the CNF-Z-TiO₂ electrode towards CNT-based electrodes. Also, the BDD electrode showed a higher electrochemical efficiency even though the process efficiency was quite lower than that of the composite electrodes. This aspect can be explained by the very low background current of the BDD electrode. However, the low degradation efficiencies were achieved by applying the chronoamperometry technique, and this observation may be explained by the very small surface area of the electrodes (0.196 cm^2) and probably due to electrode fouling. Also, the electrochemical degradation efficiency was not satisfactory.

Figure 6 presents an example of recorded chronoamperograms during the electrooxidation process using the CNT, CNF, CNF-Z-TiO₂/Ag and CNT-Z-TiO₂/Ag electrodes.

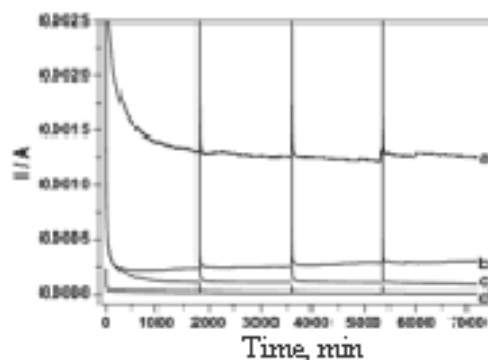


Figure 6. Chronoamperograms recorded using the a – CNT-Z-TiO₂/Ag; b – CNT; c – CNF; d – CNF-Z-TiO₂/Ag electrodes in 0.1 M Na₂SO₄ and in the presence of 50 mg·L⁻¹ PCP; in the electrooxidation process

IV. 4. The electrochemical behaviour of the carbon composite electrodes in 0.1 M Na₂SO₄ supporting electrolyte in the presence of PCP under UV irradiation

The cyclic voltammetry technique was used for unmodified/TiO₂-modified CNT/CNF-based electrode characterization in 0.1 M Na₂SO₄ supporting electrolyte under UV irradiation. Figure 7 shows for comparison an example of cyclic voltammograms using CNT-Z-TiO₂ and CNF-Z-TiO₂ electrodes recorded in 0.1 M Na₂SO₄ supporting electrolyte and in the presence of 60 μM PCP under UV irradiation, potential range: -0.5 and +1.25 V vs. SCE.

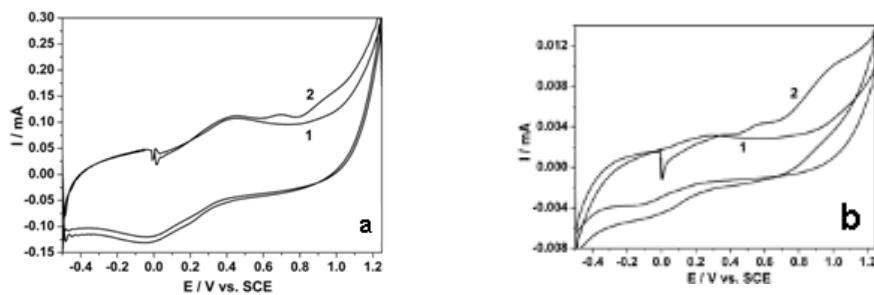


Figure 7. CVs recorded using (a) CNT-TiO₂ and (b) CNF-Z-TiO₂ composite electrode in 0.1 M Na₂SO₄ supporting electrolyte under UV irradiation (curve 1) and in the presence of 60 μM PCP (curve 2); potential range: -0.5 and +1.25 V vs. SCE

Under UV irradiation, the electrochemical behaviour of all tested carbon-based composite electrodes was different in that the oxidation process is slightly influenced by the appearance of a new oxidation peak compared to that recorded without UV irradiation. In this case the oxidation process of PCP occurred earlier, the electrocatalytic activity being enhanced by the photocurrent contribution corresponding to this peak. Under these conditions the electrocatalytic activity is considered to be the photoelectrocatalytic one. Based on the voltammograms

presented in Figure 7, the direct electrooxidation activity (a) and direct oxidation potential value (E_a) are determined for each type of electrode materials and the obtained results are gathered in Tables 12-15.

Table 12. Voltammetric parameters of the oxidation of 60 μM PCP at carbon nanotubes-based composite electrodes, $E = +0.90$ V.

Electrode	$a \cdot 10^3$ [$\text{mA} \cdot \mu\text{M}^{-1}$]	E_a [V]
CNT	0.90	+ 0.94
CNT-TiO ₂ (sg)	2.71	+ 0.94
CNT-TiO ₂	0.50	+ 0.90
CNT-TiO ₂ /Ag	3.41	+ 0.90
CNT-Z-TiO ₂ (sg)	0.88	+ 0.90
CNT-Z-TiO ₂ -	1.91	+ 0.90
CNT-Z-TiO ₂ /Ag	2.36	+ 0.90

Table 13. Voltammetric parameters of the oxidation of 60 μM PCP at carbon nanotubes-based composite electrodes, $E = +0.68$ V.

Electrode	$a \cdot 10^3$ [$\text{mA} \cdot \mu\text{M}^{-1}$]	E_a [V]
CNT	0.36	+ 0.67
CNT-TiO ₂ (sg)	0.30	+ 0.70
CNT-TiO ₂	0.30	+ 0.69
CNT-TiO ₂ /Ag	1.30	+ 0.69
CNT-Z-TiO ₂ (sg)	0.28	+ 0.65
CNT-Z-TiO ₂	0.33	+ 0.65
CNT-Z-TiO ₂ /Ag	0.36	+ 0.70

Table 14. Voltammetric parameters of the oxidation of 60 μM PCP at carbon nanofibres-based composite electrodes, $E = +0.90$ V.

Electrode	$a \cdot 10^4$ [$\text{mA} \cdot \mu\text{M}^{-1}$]	E_a [V]
CNF	0.82	+ 0.85
CNF-TiO ₂	2.39	+ 0.80
CNF-Z-TiO ₂	0.67	+ 0.85
CNF-Z-TiO ₂ /Ag	2.38	+ 0.80

Table 15. Voltammetric parameters of the oxidation of 60 μM PCP at carbon nanofibres-based composite electrodes, $E = +0.57$ V.

Electrode	$a \cdot 10^5$ [$\text{mA} \cdot \mu\text{M}^{-1}$]	E_a [V]
CNF	-	-
CNF-TiO ₂	1.66	+ 0.57
CNF-Z-TiO ₂	2.38	+ 0.57
CNF-Z-TiO ₂ /Ag	2.66	+ 0.52

IV. 5. Photoelectrochemical oxidation of PCP

The chronoamperometry (CA) and multiple-pulsed amperometry (MPA) techniques were used for the photoelectrooxidation of PCP under potentiostatic conditions within the water decomposition potential range. Multiple-pulsed amperometry is a technique appropriate for in-situ electrochemical cleaning of an electrode during the oxidation process. The operating conditions for MPA, a cleaning potential of +1.75 V and an oxidation potential value of +1.5 V vs. SCE were selected, taking into account that the oxidation potential is similar to that of CA and that the cleaning potential should be higher. The assessment of the performance of carbon composite electrodes for using in the PCP photoelectrooxidation process was accomplished based on the PCP removal efficiency (η_{PCP}) and electrochemical efficiency (E_{PCP}) for different operation conditions. These are presented in Table 16.

Table 16. The operation conditions for photoelectrochemical techniques application for 10, 20, 50 mg•L⁻¹ PCP degradation, t = 2h

Used electrochemical techniques	Abbreviation
CA: $E_{ox} = +1.5$ V	CA
MPA: $E_{ox} = +1.5$ V; $E_{cl} = +1.75$ V	MPA

In Tables 17 and 18 the results are presented of the application of photoelectrooxidation for 10, 20, 50 mg•L⁻¹ PCP degradation using the CNT-Z-TiO₂(sol-gel) electrode after two reaction hours, expressed as degradation efficiency and the electrochemical efficiency for PCP degradation.

Table 17. Degradation efficiencies for 10, 20, 50 mg•L⁻¹ PCP by photoelectrooxidation, using CNT-Z-TiO₂(sol-gel) in 0.1 M Na₂SO₄ supporting electrolyte after two hours reaction times.

Time, min	η_{PCP} , %					
	10 mg•L ⁻¹		20 mg•L ⁻¹		50 mg•L ⁻¹	
	CA	MPA	CA	MPA	CA	MPA
30	55.99	59.25	42.63	46.87	33.60	42.44
60	89.29	89.84	75.05	75.77	51.24	55.63
90	97.98	100	86.88	86.96	58.02	67.43
120	100	100	91.11	94.33	72.97	75.35

Table 18. Electrochemical efficiencies for 10, 20, 50 mg•L⁻¹ PCP by photoelectrooxidation, using CNT-Z-TiO₂(sol-gel) in 0.1 M Na₂SO₄ supporting electrolyte after two hours reaction times.

Time, min	E_{PCP} , g•C ⁻¹ •cm ⁻²					
	10 mg•L ⁻¹		20 mg•L ⁻¹		50 mg•L ⁻¹	
	CA	MPA	CA	MPA	CA	MPA
30	0.134	0.096	0.129	0.118	0.426	0.111
60	0.097	0.066	0.101	0.085	0.275	0.075
90	0.070	0.051	0.074	0.062	0.192	0.058
120	0.053	0.041	0.057	0.048	0.177	0.051

In Table 19 the values of apparent rate constants are presented based on reaction time for the PCP photoelectrooxidation process using the CNT-Z-TiO₂(sol-gel) electrode.

Table 19. Kinetic parameters for 10, 20, 50 mg•L⁻¹ PCP degradation after two hours of photoelectrooxidation.

Initial concentration, mg•L ⁻¹	k_{app}, min^{-1}		R ²	
	CA	MPA	CA	MPA
10	0.0785	0.0995	0.912	0.925
20	0.0210	0.0238	0.993	0.998
50	0.0102	0.0112	0.989	0.988

The values of the apparent rate constants reveal that PCP photoelectrooxidation processes are kinetically favoured at low initial concentrations, but that application of the MPA technique is not justified from the kinetic point of view.

In order to evaluate the electrode performances in the photoelectrooxidation process for degradation of 50 mg•L⁻¹ PCP, the chronoamperometry technique was applied at +1.5 V vs. SCE. In Tables 20 and 21 the PCP degradation and electrochemical efficiencies are presented, respectively, as obtained for the photoelectrochemical process using carbon-based composite electrodes.

Table 20. Degradation efficiencies for 50 mg•L⁻¹ PCP by photoelectrooxidation using carbon-based composite electrodes in 0.1 M Na₂SO₄ supporting electrolyte after two hours reaction time.

Electrode	$\eta_{PCP}, \%$			
	30/min	60/min	90/min	120/min
CNT	24.70	53.61	66.46	75.93
CNT-TiO ₂	27.07	49.81	67.65	77.34
CNT-TiO ₂ /Ag	23.60	53.41	70.52	79.94
CNT-Z-TiO ₂	22.85	49.28	66.11	77.61
CNT-Z-TiO ₂ /Ag	31.42	57.04	71.88	80.52
CNF	26.06	53.13	68.28	78.12
CNF-TiO ₂	28.06	52.81	66.55	74.90
CNF-Z-TiO ₂	22.01	49.49	64.29	73.80
CNF-Z-TiO ₂ /Ag	25.71	51.12	65.17	75.08

Table 21. Degradation efficiencies for 50 mg•L⁻¹ PCP by photoelectrooxidation, using carbon based composite electrodes in 0.1 M Na₂SO₄ supporting electrolyte after two hours reaction time.

Electrode	E _{PCP} , g•C ⁻¹ •cm ⁻²			
	30/min	60/min	90/min	120/min
CNT	0.688	0.553	0.351	0.241
CNT-TiO ₂	0.639	0.449	0.312	0.212
CNT-TiO ₂ /Ag	0.216	0.197	0.144	0.104
CNT-Z-TiO ₂	1.164	1.030	0.797	0.587
CNT-Z-TiO ₂ /Ag	0.134	0.114	0.082	0.059
CNF	12.46	10.07	6.550	4.681
CNF-TiO ₂	12.61	11.16	8.192	6.189
CNF-Z-TiO ₂	38.84	50.93	45.83	36.99
CNF-Z-TiO ₂ /Ag	16.07	17.22	13.71	10.81

The above-presented results concerning the evaluation of photoelectrooxidation processes in terms of process efficiency and electrochemical efficiency showed that all tested composite electrode materials allow the photoelectrooxidation of PCP under potentiostatic conditions within the water decomposition potential range (potential value of oxygen evolution and generation of hydroxyl radicals).

The degradation efficiencies as obtained in the PCP photoelectrocatalytic oxidation process and in comparison with those obtained for photolysis and electrochemical processes, demonstrated the synergy effect between the photolysis and electrochemical processes (Table 22) after two hours reaction time.

Table 22. Synergy effect between the photolysis and electrochemical processes

Electrode	η _{PCP} , %			
	120/min			
	Photolysis	Electro-oxidation	Photoelectro-oxidation	*Synergy effect (%)
CNT	63.05	4.34	75.93	8.54
CNT-TiO ₂	63.08	4.33	77.34	9.93
CNT-TiO ₂ /Ag	58.54	12.48	79.94	8.92
CNT-Z-TiO ₂	60.98	4.04	77.61	12.59
CNT-Z-TiO ₂ /Ag	63.43	4.31	86.34	18.6
CNF	64.27	7.84	78.12	6.01
CNF-TiO ₂	63.09	3.84	74.90	7.97
CNF-Z-TiO ₂	61.62	5.46	75.99	8.91
CNF-Z-TiO ₂ /Ag	60.34	6.68	79.19	12.17

$$* \text{ Synergy effect} = \eta_{\text{photoelectrooxidation}} - (\eta_{\text{electrooxidation}} + \eta_{\text{photocatalysis}})$$

Based on these results, a series of photoelectrocatalytic activity for degradation of PCP was proposed, namely CNF < CNF-TiO₂ < CNF-Z-TiO₂ < CNT < CNT-TiO₂/Ag < CNT-TiO₂ < CNF-Z-TiO₂ < CNT-Z-TiO₂ < CNT-Z-TiO₂/Ag.

In Figure 8 some examples of UV spectra recorded for the CNT-Z-TiO₂/Ag and CNF-Z-TiO₂/Ag electrodes during the photoelectrooxidation process in the wavelength range of 200-350 nm are presented.

It is clear that significant decrease of the peak intensity and a slight change in shape of the spectra occurs, which could be related to the presence of intermediates during the photoelectrooxidation process.

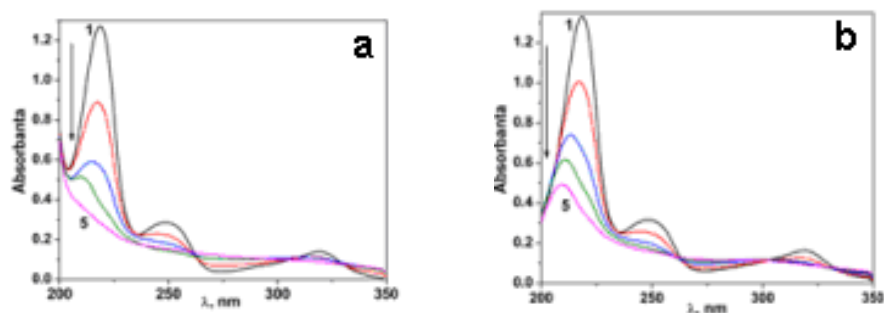


Figure 8. UV spectra recorded on (a) CNT-Z-TiO₂/Ag and (b) CNF-Z-TiO₂/Ag in photoelectrooxidation process of 50 mg·L⁻¹ PCP: 1 – 0 minute; 2 – 30 minutes; 3 – 60 minutes; 4 – 90 minutes; 5 – 120 minutes reaction time

V. CARBON-BASED COMPOSITE ELECTRODES FOR PCP DETECTION

V.1. The electrochemical behaviour of carbon composite electrodes in 0.1 M Na₂SO₄ supporting electrolyte

The electrochemical characterization of the electrode materials was carried out by cyclic voltammetry (CV) in 0.1 M Na₂SO₄ supporting electrolyte.

In Figures 9 and 10 the cyclic voltammograms of the carbon nanotubes based-composite electrodes and carbon nanofibers-based composite electrodes are presented, respectively.

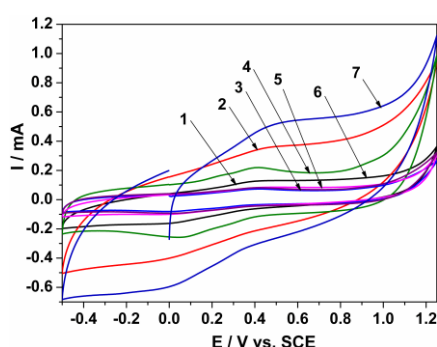


Figure 9. Cyclic voltammograms recorded on carbon nanotubes-based composite electrodes in 0.1 M Na₂SO₄ supporting electrolyte; potential range: -0.5 V → +1.25 V vs. SCE; scan rate: 0,05 V·s⁻¹: 1 - CNT; 2 - CNT-TiO₂(sg); 3 - CNT-TiO₂; 4 - CNT-TiO₂/Ag; 5 - CNT-Z-TiO₂(sol-gel); 6 - CNT-Z-TiO₂; 7 - CNT-Z-TiO₂/Ag

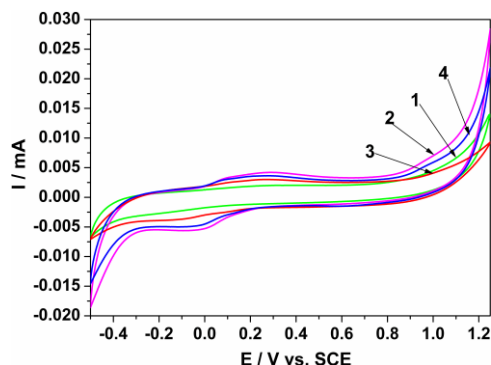


Figure 10. Cyclic voltammograms recorded at carbon nanofibers-based composite electrodes in 0.1 M Na_2SO_4 supporting electrolyte; potential range: $-0,5 \text{ V} \rightarrow +1,25 \text{ V}$ vs. SCE; scan rate: $0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$: 1 - CNF; 2 - CNF- TiO_2 ; 3 - CNF-Z- TiO_2 ; 4 - CNF-Z- TiO_2/Ag

Based on the voltammograms presented in Figures 10 and 11, the potential value of oxygen evolution was determined for each type of electrode. The majority of the studied electrodes showed a large potential window ($E > +1.1 \text{ V}$), except CNT- TiO_2 (sol-gel), CNT- TiO_2/Ag și CNT-Z- TiO_2/Ag , which showed a narrow potential window, as a specific aspect of the electrocatalytic behaviour.

V.2. The electrochemical behaviour of carbon composite electrodes in the presence of PCP

Several cyclic voltammograms recorded with both CNT-Z- TiO_2/Ag and CNF-Z- TiO_2/Ag electrodes in 0.1 M Na_2SO_4 supporting electrolyte, and various PCP concentrations are shown in Figures 11 and 12.

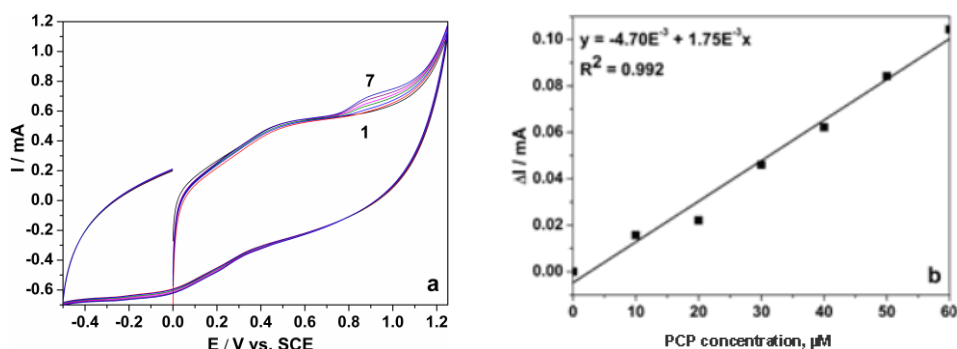


Figure 11. (a) Cyclic voltammograms recorded with CNT-Z- TiO_2/Ag in 0.1 M Na_2SO_4 supporting electrolyte and in the presence of different concentrations of PCP: 1-0 μM ; 2-10 μM ; 3-20 μM ; 4-30 μM ; 5-40 μM ; 6-50 μM ; 7-60 μM ; potential range: $-0.5 \text{ V} \rightarrow +1.25 \text{ V}$ vs. SCE; scan rate: $0.05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$. (b) Calibration plot of the anodic currents recorded at $E = +0.90 \text{ V/SCE}$ vs. PCP concentration

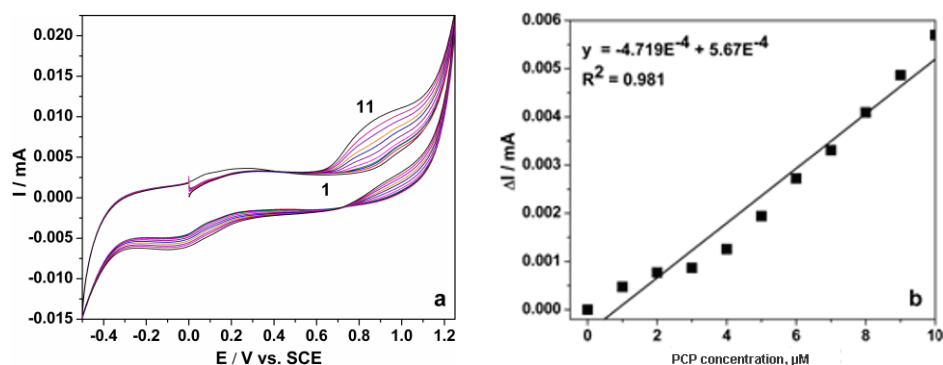


Figure 12. (a) Cyclic voltammograms recorded with CNF-Z-TiO₂/Ag in 0.1 M Na₂SO₄ supporting electrolyte and in the presence of different concentration of PCP: 1-0 μM; 2-1 μM; 3-2 μM; 4-3 μM; 5-4 μM; 6-5 μM; 7-6 μM; 8-7 μM; 9-8 μM; 10-9 μM; 11-10 μM; potential range: -0,5 V → +1,25 V vs. SCE; scan rate: 0,05 V·s⁻¹. (b) Calibration plot of the anodic currents recorded at E = +0.80 V/SCE vs. PCP concentration

For all studied electrodes the electrocatalytic activity towards PCP oxidation is evidenced by the anodic oxidation peak corresponding to direct oxidation of PCP on the electrode surface recorded at about 0.90 V vs. SCE. A linear dependence between anodic current and PCP concentration was achieved for all carbon composite electrodes, which gives information about a possible diffusion-controlled process, being very desired for electroanalysis.

The limit of detection (LOD) and the quantification limit (LQ) for PCP under these experimental conditions were determined with Eqs. (6) and (7):

$$\text{LOD} = 3S/b \quad (6)$$

$$\text{LQ} = 10S/B \quad (7)$$

where S is the standard deviation of the mean value for 3 voltammograms of the blank, and b is the slope of the straight line in the analytical curve. The results are presented in Table 23.

Table 23. Electroanalytical performance of CNT-based composite electrodes for the detection of PCP in 0.1 M Na₂SO₄ supporting electrolyte, concentration range: 10-60 μM PCP

Electrode	Potential value V/SCE	Sensitivity (μA/μM)	Correlation coefficient R ²	LOD (μM)	LQ (μM)	RSD (%)
CNT	+0.94	0.639	0.993	1.65	5.50	0.22
CNT-TiO ₂ (sg)	+0.94	2.420	0.994	0.99	3.33	0.17
CNT-TiO ₂	+0.94	0.588	0.994	1.15	3.85	0.23
CNT-TiO ₂ /Ag	+0.90	2.280	0.987	0.94	3.14	0.37
CNT-Z-TiO ₂ (sg)	+0.90	0.406	0.996	2.60	8.68	2.65
CNT-Z-TiO ₂	+0.90	1.850	0.998	1.62	5.40	1.20
CNT-Z-TiO ₂ /Ag	+0.90	1.750	0.992	0.51	1.71	0.50

The linear calibration plots of the current densities in the concentration range of 1 – 10 μM PCP allowed to reach the good sensitivity, the lowest limit of detection (LOD), the limit of quantification (LQ) with satisfactory correlation coefficients for CNF-based composite electrodes (summarized in Table 24).

Table 24. Electroanalytical performance of CNF-based composite electrodes for the detection of PCP in 0.1 M Na_2SO_4 supporting electrolyte, concentration range: 1-10 μM PCP

Electrode	Potential value V/SCE	Sensitivity ($\mu\text{A}/\mu\text{M}$)	Correlation coefficient R^2	LOD (μM)	LQ (μM)	RSD (%)
CNF	+0.85	0.4342	0.989	0.39	1.32	1.24
CNF-TiO ₂	+0.73	0.5280	0.953	0.33	1.11	1.34
CNF-Z-TiO ₂	+0.85	0.3825	0.986	0.30	1.01	1.61
CNF-Z-TiO ₂ /Ag	+0.80	0.5670	0.981	0.09	0.30	0.47

Based on the above-presented results it was concluded that CNT-based electrodes exhibited higher electrocatalytic activity compared to CNF-based electrode materials. These results are in according with those obtained for electrode characterization, i.e., low background current means a lower detection limit but less sensitivity in comparison with electrode materials characterized by the high background current, characteristic for improved electrocatalytic properties.

V.3. The electrochemical behaviour of carbon composite electrodes in the presence of PCP under UV irradiation

Several cyclic voltammograms recorded using both CNT-TiO₂ and CNF-Z-TiO₂ electrodes in 0.1 M Na_2SO_4 supporting electrolyte under UV irradiation, for various PCP concentrations are in Figures 13 and 14.

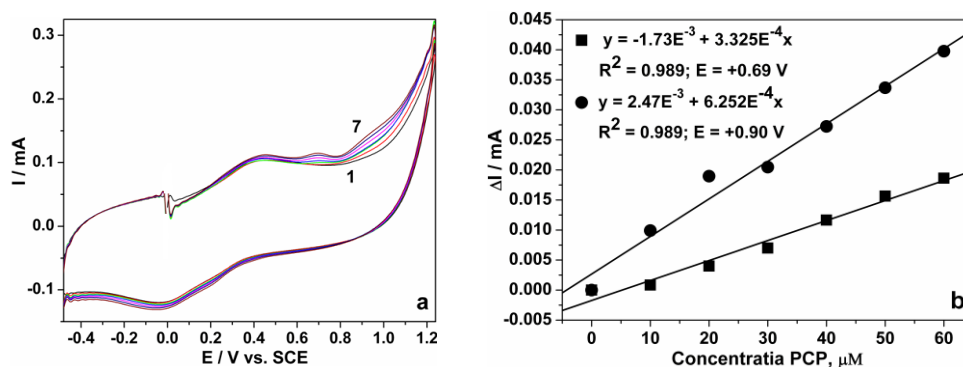


Figure 13. (a) Cyclic voltammograms recorded with CNT-TiO₂ in 0.1 M Na_2SO_4 supporting electrolyte and in the presence of different concentrations of PCP: 1-0 μM ; 2-10 μM ; 3-20 μM ; 4-30 μM ; 5-40 μM ; 6-50 μM ; 7-60 μM ; potential range: -0.5 V → +1.25 V vs. SCE; scan rate: 0.05 $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$. (b) Calibration plots of the anodic currents recorded at E = +0.90 V/SCE and E = +0.69 V/SCE vs. PCP concentration

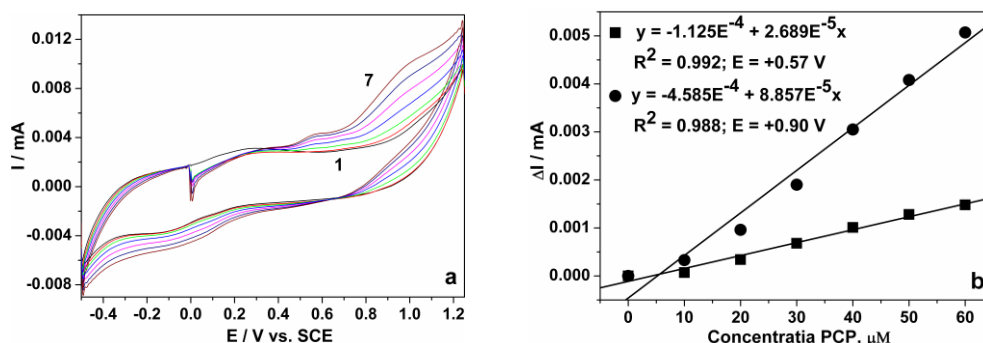


Figure 14. (a) Cyclic voltammograms recorded with CNF-Z-TiO₂ in 0.1 M Na₂SO₄ supporting electrolyte and in the presence of different concentrations of PCP: 1-0 μM; 2-10 μM; 3-20 μM; 4-30 μM; 5-40 μM; 6-50 μM; 7-60 μM; potential range: -0.5 V → +1.25 V vs. SCE; scan rate: 0.05 V·s⁻¹. (b) Calibration plots of the anodic currents recorded at E = +0.85 V/SCE and E = +0.57 V/SCE vs. PCP concentration

For all studied electrodes under UV irradiation, the oxidation process is characterized by appearance of a new oxidation peak in comparison to that recorded in the dark. This new small oxidation peak recorded at about +0.65 V vs. SCE for CNT-based composite electrodes and +0.57 V vs. SCE for CNF-based composite electrodes depends linearly on the PCP concentration, hence under UV irradiation the oxidation process of PCP occurred earlier.

The obtained results are summarized in Tables 25 and 26 and confirm that UV irradiation enhanced the electrocatalytic performance of almost all electrodes for direct anodic oxidation of PCP on their surfaces.

Table 25. Electroanalytical performance of CNT-based composite electrodes for the detection of PCP in 0.1 M Na₂SO₄ supporting electrolyte under UV irradiation. Concentration range: 10-60 μM PCP.

Electrode	Potential value V/SCE	Sensitivity (μA/μM)	Correlation coefficient R ²	LOD (μM)	LQ (μM)	RSD (%)
CNT	+0.94	0.814	0.978	1.20	4.00	1.858
	+0.67	0.409	0.996	2.50	8.34	1.858
CNT-TiO ₂ (sg)	+0.94	3.080	0.949	1.21	4.05	2.42
	+0.70	-	-	-	-	-
CNT-TiO ₂	+0.90	0.625	0.989	1.51	5.04	2,644
	+0.69	0.332	0.989	3.01	9.04	2,644
CNT-TiO ₂ /Ag	+0.90	3.400	0,971	2.64	8.82	0.84
	+0.69	1.100	0.958	1.94	3.14	1.15
CNT-Z-TiO ₂ (sg)	+0.90	0.460	0.994	2.94	9.80	2.46
	+0.65	0.405	0.994	4.11	13.70	3.41
CNT-Z-TiO ₂	+0.90	2.060	0.998	5.82	19.41	3.92
	+0.65	0.338	0.996	4.93	16.44	6.39
CNT-Z-TiO ₂ /Ag	+0.90	2.410	0.994	6.33	21.12	0.81
	+0.70	0.567	0.998	2.37	7.92	0.75

Table 26. Electroanalytical performance of CNF-based composite electrodes for the detection of PCP in 0.1 M Na₂SO₄ supporting electrolyte under UV irradiation. Concentration range: 10-60 μM PCP.

Electrode	Potential value V/SCE	Sensitivity (μA/μM)	Correlation coefficient R ²	LOD (μM)	LQ (μM)	RSD (%)
CNF	+0.85	0.0796	0.980	3.73	12.46	2.95
	+0.57	-	-	-	-	-
CNF-TiO ₂	+0.80	0.0426	0.967	3.35	12.60	1.25
	+0.57	0.0184	0.967	1.52	5.08	1.50
CNF-Z-TiO ₂	+0.85	0.0857	0.988	1.43	4.78	1.25
	+0.57	0.0268	0.992	5.04	16.8	1.64
CNF-Z-TiO ₂ /Ag	+0.80	0.2669	0.980	1.50	5.02	2.42
	+0.57	0.0217	0.965	3.29	12.32	1.29

These results are very promising for the application of all composite electrodes for voltammetric determination of PCP within the PCP concentration range from 10 to 60 μM PCP. Applying cyclic voltammetry in the presence of UV irradiation for detection of PCP using carbon nanotubes based composite electrodes leads to improved detection parameters, in particular the detection sensitivity and the possibility of detection at a lower potential value. Improved photoelectrocatalytic performance was shown by the electrode materials, which contain Ag-doped TiO₂, due to its photocatalytic activity. In the case of CNF-based composite electrodes without TiO₂, the application of photoelectrochemical detection method is not adequate, because carbon nanofibers do not exhibit photocatalytic activity.

VI. EXPLOITATION OF DUAL CHARACTER OF CARBON-BASED COMPOSITE ELECTRODES IN PHOTOELECTRODEGRADATION OF PCP AND PROCESS CONTROL BY VOLTAMMETRIC DETECTION

Chronoamperometry is considered as easiest electrochemical technique that can be used to simulate the practical application of electrolysis under potentiostatic conditions. It is known that the photoelectrons and holes generated in the photocatalysis process are separated under an applied electric field. The higher the applied electric field, the better the separation and higher degradation rate should be achieved. In addition, hydroxyl radicals generation is favoured by higher applied potential. However, it is well-known that with increasing potential the charge consumption increased and the current efficiency decreased, the economic aspect that limits the application of a high potential.

The kinetic results of application of three potential values, 0.8, 1 and 1.5 V vs. SCE are gathered in Table 27, using CNF-Z-TiO₂/Ag electrode for degradation of 50 mg•L⁻¹ PCP in photoelectrooxidation process.

Table 27. Kinetic parameters for 50 mg•L⁻¹ PCP degradation, at 0.8, 1 and 1.5 V vs. SCE after two hours photoelectrooxidation time

Potential value V vs. SCE	Apparent rate constant, min ⁻¹		R ²	
	k _{app}	k _{TOC}	Degradation	Mineralization
+0.8	0.018	0.0062	0.996	0.907
+1	0.018	0.0093	0.990	0.923
+1.5	0.018	0.0112	0.993	0.924

An impression of the effective mineralization of organic compounds can be obtained from the mineralization coefficient, which is defined as the ratio between the degradation rate constant and the mineralization rate constant (k_{TOC}/k_{app}), for a certain irradiation time. A value of this ratio close to 1 indicates an effective mineralization of organic compounds (see Table 28).

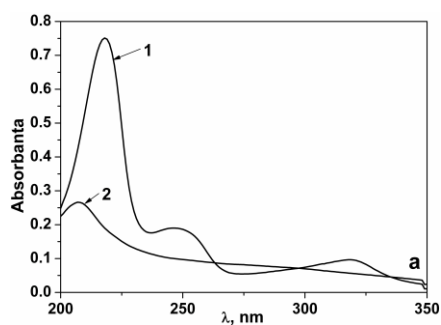
Table 28. Ratio of the degradation and mineralization rate constants for 50 mg•L⁻¹ PCP degradation

Potential value, V vs. SCE	k _{TOC}	k _{app}	k _{TOC} /k _{app}
+0.8	0.018	0.0062	0.34
+1	0.018	0.0093	0.51
+1.5	0.018	0.0112	0.62

The value 0.63 of the ratio k_{TOC}/k_{app} as obtained at the applied potential value of +1.5 V vs. SCE indicates that for an effective mineralization of organic pollutant it is necessary to apply a higher potential value.

Increasing the applied anodic potential in the photoelectrocatalytic process did not improve the process efficiency, even lower electrochemical efficiencies were obtained (results are not shown here). However, the mineralization process is favoured by a higher electric field, due to the increased concentration of hydroxyl radicals and prevention of the recombination of the photoelectrons and holes (O₂ being an electron acceptor).

Cyclic voltammograms were recorded in comparison with the UV spectra of the solution before and after PCP photoelectrodegradation process.



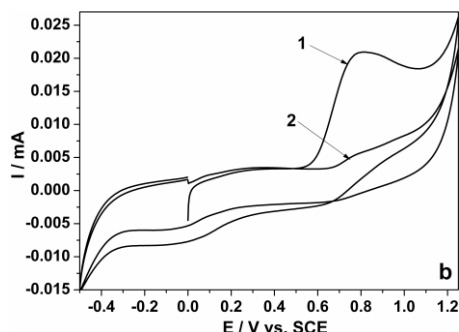


Figure 15. (a) UV spectra and (b) cyclic voltammograms recorded at (1) 70 μM PCP and (2) after 90 minutes photoelectrooxidation at 1.5 V vs. SCE applied potential

Table 29. Process efficiencies for photoelectrodegradation of 50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ PCP determined by both spectrophotometric and voltammetric methods

Applied potential, V	$\eta_{\text{PCP}}, \%$	$\eta_{\text{voltammetric detection}}, \%$
+0.8	77.46	76.08
+1.25	78.25	77.87
+1.5	79.19	78.24

Based on the obtained results it can be concluded that Ag-doped TiO_2 -zeolite-modified carbon composite electrodes are suitable for dual applications in photoelectrocatalytic degradation of PCP and its concentration monitoring by voltammetric methods.

V. GENERAL CONCLUSIONS

The original contributions of this PhD thesis are related to the elaboration and preparation of several unmodified/ TiO_2 -modified-carbon-epoxy composite electrode materials, which involved both the detailed characterization of the electrode materials and their application, either in the advanced photoelectrooxidation /mineralization of PCP from wastewater or its detection.

In this context, the main goal of this PhD thesis was to exploit the dual character of carbon-based composite electrode materials and electrochemical techniques in order to use them in both degradation processes of organic pollutants and water quality control by electrochemical detection.

Several unmodified/ TiO_2 -modified carbon epoxy composite electrodes were successfully obtained by a two-roll mill procedure: CNT, CNT- TiO_2 (sol-gel), CNT- TiO_2 , CNT- TiO_2 /Ag, CNT-ZN, CNT-Z- TiO_2 (sol-gel), CNT-Z- TiO_2 , CNT-Z- TiO_2 /Ag, CNF, CNF- TiO_2 , CNF-Z- TiO_2 , CNF-Z- TiO_2 /Ag.

The morphological, structural, and electrical characterization results of the above-presented compositions of the carbon-based composite electrodes lead to the following conclusions:

- the conductive fillers, i.e., carbon nanotubes and carbon nanofibers are well-distributed and dispersed within the epoxy matrix taken into account the specific preparation method involving dispersion within a suitable solvent by sonication, as evidenced by SEM images;

- the presence of TiO_2 did not modify significantly the morphology of the electrode surfaces, while TiO_2 -modified zeolite revealed a porous structure;
- the electrical conductivity values in the case of CNF-based electrodes were higher than those obtained for CNT-based electrodes, which may be explained by the more uniform distribution of CNF in comparison with CNT within the epoxy matrix;
- all prepared carbon-based composite electrode exhibit electrical conductivities suitable for the electrochemical applications;
- the electrochemical behaviour of the well-known ferri/ferrocyanide standard redox system allowed determining the electroactive surface areas of these electrodes. All tested carbon-based composite electrodes exhibited an electroactive surface area larger than the geometrical one;
- the presence of TiO_2 did not modify significantly the electroactive surface area, while zeolite within the composite composition led to a slight decrease.
- a significant difference was noticed between the electroactive surface areas obtained for electrode materials based on CNT, in that these were much higher than those obtained for electrode materials based on CNF;
- the best electroactive surface area was determined for the electrode materials: CNT- TiO_2/Ag , CNT-Z- TiO_2/Ag , and CNF-Z- TiO_2/Ag .

In order to evaluate the performance of electrode materials in photoelectrooxidation processes, a preliminary study of individual advanced degradation processes (photolysis, photocatalysis and electrooxidation) was performed.

The application of both photolysis and photocatalysis led to a maximum PCP degradation efficiency of 100% for an initial concentration of $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ PCP after 120 minute reaction time. Increasing the initial PCP concentration ($20, 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) decreased the degradation efficiency of PCP up to 55%. Photolysis is suitable for PCP degradation, but does not allow an effective mineralization of this compound ($k_{\text{TOC}}/k_{\text{app}}=0,26$). Due to the very small surface area of fixed catalyst, its contribution to improve the degradation/mineralization processes was insignificant ($k_{\text{TOC}}/k_{\text{app}}=0,35$).

To test the electrode materials in electrochemical and photoelectrochemical processes, electrode processes were characterized by cyclic voltammetry (CA). The electrocatalytic properties of carbon-based composite electrodes for direct oxidation of PCP on their surfaces were evaluated based on the obtained results in terms of direct electrooxidation activity (a) and direct oxidation potential value (E_a) for each type of electrode material and compared with boron-doped diamond (BDD) commercial electrode. From the point of view of the potential value corresponding to the anodic oxidation peak, the BDD electrode showed superior electrocatalytic properties, but from the point of view of the electrocatalytic activity, the CNT- TiO_2/Ag electrode showed the best performance. CNF-based electrodes exhibited slightly smaller direct electrooxidation activities compared to CNT-based electrodes, but better than the BDD electrode. In addition, the potential value corresponding to the electrooxidation peak was lower.

Under UV irradiation, the carbon-based electrodes (CNF and CNT) behaved different compared to behaviour in the dark, the oxidation process is slightly influenced as is apparent from a new oxidation peak recorded without UV irradiation. In this case, the oxidation process of PCP started earlier, the electrocatalytic activity is enhanced by the photocurrent contribution corresponding to this peak.

The studies regarding the influence of the scan rate on the shape of the voltamograms allowed to elucidate some aspects of the PCP oxidation mechanism

on the electrode surfaces. The direct oxidation process of PCP using different electrodes (CNT, CNT-TiO₂, CNT-Z-TiO₂, CNT-Z-TiO₂/Ag, CNF-Z-TiO₂ and CNF-Z-TiO₂/Ag) was diffusion-controlled and adsorption processes were not negligible. Under UV irradiation the oxidation process of PCP occurred earlier (photoelectrochemical process) and it was also diffusion-controlled.

The chronoamperometry (CA) and multiple-pulsed amperometry (MPA) techniques were used to achieve the electrochemical oxidation under potentiostatic conditions for different applied potentials. Taking into consideration charge consumption, the best electrochemical efficiency was obtained by applying the CA technique at the applied potential of +1.5 V vs. SCE.

The electrochemical process for 50 mg•L⁻¹ initial concentration of PCP, using the chronoamperometry technique at the applied potential value of +1.5 V vs. SCE, revealed higher process efficiencies in case of the CNF-based electrodes, especially for the CNF-Z-TiO₂ electrode in comparison with the CNT-based electrodes. Also, the BDD electrode exhibited a higher electrochemical efficiency even though the process efficiency was quite lower than that of the carbon-based composite electrodes. This observation can be explained by the very low background current of the BDD electrode.

However, the electrode performances for PCP electrodegradation, as expressed by the process efficiency, were very low, and this may be explained by the very small surface area of the electrodes (0.196 cm²).

Electrochemical performances of the electrode materials were not improved significantly by applying the MPA technique, due to the limitation of *in-situ* cleaning potential values, keeping in mind the economic aspects of energy consumption.

The results of the evaluation of photoelectrooxidation processes in terms of process efficiency and electrochemical efficiency revealed that all tested electrode materials allow the photoelectrooxidation of PCP under potentiostatic conditions within the water decomposition potential range (potential value of oxygen evolution and generation of hydroxyl radicals), corresponding to the diminution of electrode fouling.

Comparing the process efficiencies obtained after electrooxidation and photocatalysis, also the appearance of a synergy effect was noticed by applying the photoelectrooxidation process.

Based on these results, a series of photoelectrocatalytic activity for degradation of PCP was proposed, namely: CNF < CNF-TiO₂ < CNF-Z-TiO₂ < CNT < CNT-TiO₂/Ag < CNT-TiO₂ < CNF-Z-TiO₂ < CNT-Z-TiO₂ < CNT-Z-TiO₂/Ag.

It should be noticed that although photoelectrocatalytic activities determined for composite electrodes based on carbon nanofibers were much lower (about 10 times), the process efficiencies were nevertheless comparable to those obtained using electrodes based on carbon nanotubes. This is explained by the fact that the process is conducted under operating conditions characterized by oxygen evolution and generation of hydroxyl radicals and not by direct photoelectrooxidation.

In order to optimize the photoelectrodegradation process, studies regarding the influence of applied potential on the process efficiency were carried out. The photoelectrooxidation processes were conducted at three different applied potentials, i.e. +1; +1.5 and +2 V vs. SCE, using the CNT-Z-TiO₂ electrode, for 120 minutes reaction times. By increasing the applied potential value charge consumption increased, while current efficiency decreased. Taking into account this economic aspect the application of a very high potential is limited. In addition, the close values of the apparent rate constants for PCP degradation indicated that from the kinetic point of view applying a potential value higher than +1 V vs. SCE is not

justified. The optimum operating conditions for PCP photoelectrodegradation under potentiostatic conditions are obtained by the use of TiO₂-modified carbon composite electrodes at E = +1 V vs. SCE.

The electrochemical behaviour of the electrode materials was determined in 0.1 M Na₂SO₄ supporting electrolyte, in order to use them in further electrochemical and photoelectrochemical detection of PCP. The potential window and background current for each type of electrodes were determined by cyclic voltammetry.

Almost all studied electrodes showed a large potential window (E > +1.1 V), except the electrodes CNT-TiO₂(sol-gel), CNT-TiO₂/Ag and CNT-Z-TiO₂/Ag, which exhibited a narrow potential window, a specific aspect of the electrocatalytic behaviour. In addition, the presence of TiO₂ in the electrode composition improved the electrocatalytic properties of both CNF and CNT-based electrodes. Under UV irradiation a higher background current is noticed, the difference between the dark and light current being the photocurrent and the potential for oxygen evolution is less, indicating that the electrode materials exhibit photo-electrochemical activity.

Based on the studies regarding to electrochemical behaviour of electrode materials in the presence of different concentrations of PCP, it was concluded that CNT-based electrodes displayed higher electrocatalytic activity compared to CNF-based electrode materials. These results are in accordance with those obtained for electrode characterization, i.e., a low background current that means a lower detection limit but less sensitivity in comparison with electrode materials characterized by a high background current, characteristic for improved electrocatalytic properties.

Photoelectrocatalytic activity of PCP oxidation, as determined electrochemically, is evidenced by the anodic oxidation peak corresponding to direct oxidation of PCP on the electrode surface as recorded at about 0.90 V vs. SCE. A linear dependence between anodic current and PCP concentration was achieved for all studied electrodes, which provides information about a possible diffusion-controlled process, which is very desired for detection.

Upon UV irradiation, the oxidation process is slightly influenced as apparent from a new oxidation peak not recorded in the dark. This new small oxidation peak recorded at about +0.65 V vs. SCE for almost all composite electrodes depends linearly on the PCP concentration, and shows that under UV irradiation the oxidation process of PCP occurred earlier. The appearance of this new oxidation peak, whose anodic currents depended linearly on the PCP concentration at this lower potential value is a positive aspect with a very high potential for exploitation for the selective detection of PCP.

The fact that this small peak appears only under UV irradiation, and depending also linearly on the scan rates, reveals that this peak can be ascribed to the PCP photo-electrooxidation process.

This new oxidation peak is recorded at lower potential values for all CNT-based electrodes and for all TiO₂-modified CNF-based electrodes, except the CNF-based electrode in epoxy matrix. This result shows that carbon nanotubes possess photocatalytic properties while carbon nanofibers do not exhibit these properties.

Applying cyclic voltammetry in the presence of UV irradiation for the detection of PCP using carbon nanotubes-based composite electrodes, led to enhanced detection parameters, in particular to the detection sensitivity and the possibility of detection at a lower potential. Better photoelectrocatalytic performance is exhibited by the electrode materials comprising Ag-doped TiO₂, due to its photocatalytic activity. In the case of CNF-based electrodes without TiO₂, application of the

photoelectrochemical detection method is not adequate, because carbon nanofibers do not exhibit photocatalytic activity

All tested composite electrodes based on CNT and CNF are suitable for voltammetric detection of PCP.

The best electroanalytical performance was obtained for the electrode materials: CNT-TiO₂(sol-gel), CNT-TiO₂(Ag), CNT-Z-TiO₂, CNT-Z-TiO₂(Ag), CNF-TiO₂ and CNF-Z-TiO₂(Ag).

Selection of the method and the electrode in order to develop a specific detection protocol is performed according to the specific requirements for each type of application, that requires detailed studies (for example, interference).

Based on the obtained results, it can be concluded that Ag-doped TiO₂-zeolite-modified carbon composite electrodes are suitable for dual applications in photoelectrocatalytic degradation of PCP and its concentration monitoring by the voltammetric method.

It has been demonstrated that increasing the applied anodic potential in the photocatalytic process by operating the photoelectrocatalytic process, did not improve the process efficiency, even lower electrochemical efficiencies were obtained.

However, the mineralization process is favoured by higher applied electric fields, which increase the concentration of hydroxyl radicals and prevents the recombination of the photoelectrons and holes, O₂ being an electron acceptor.

Selection of the type of electrode material and the electrode potential in the photoelectrooxidation process will be accomplished according to specific application, either in conversion processes by incomplete degradation of PCP to less toxic biodegradable intermediate compounds, when the applied potential is lower, or in mineralization processes by complete degradation of PCP, requiring a higher potential, but is economically disadvantageous.

humice este foarte complexă; acestea conțin scheletul ramificat al carbonului cu caracter aromatic și un procent ridicat al masei moleculare (cuprins între 2000-5000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) încorporat în grupările funcționale în special grupări carboxilice, fenolice, hidroxili alcoolici, cetone și chinone [7]. Legarea substanțelor humice cu metale grele și poluanți organici (pesticide, insecticide, erbicide etc.) conduce la formarea substanțelor humice toxice, contribuind astfel la colmatarea membranelor și la formarea de bio-film în rețeaua de distribuție a apei. Deoarece acidul humic este omniprezent în sistemul acvatic, în timpul procesului de dezinfectie a apei poate reacționa cu clorul, formând produși secundari ai dezinfectiei (trihalometani) cu caracter cancerigen și mutagen. Prin urmare, prezența substanțelor dizolvate organice macromoleculare în ape poate diminua eficiența proceselor de tratare și ca atare, îndepărtarea acestora (sau reducerea concentrației) prezintă un factor important în tratarea apelor reziduale. Pe lângă metodele convenționale (coagularea, flocularea, filtrarea, schimbul ionic, adsorbția pe cărbune activ sau tratarea biologică), literatura de specialitate semnalează aplicarea proceselor de oxidare avansată (procese foto-Fenton, fotocataliza eterogenă, fotoliza directă sau degradarea electrochimică și fotoelectrochimică) pentru degradarea acidului humic [8-13].

1.2. Prezența substanțelor organice antropogene. Compușii organici clorurați

Substanțele organice de natura antropogenă provin din diferite activități industriale și agricole. Contaminarea apelor cu substanțe organice refractare afectează în mod semnificativ viabilitatea strategiilor de reutilizare durabilă a apei, datorită utilizării apelor menajere sau efluenților industriali, ca surse alternative de apă.

Compușii fenolici sunt cei mai comuni poluanți prezenți în efluenții apelor reziduale proveniți din multe ramuri industriale (producerea de coloranți, materiale plastice, medicamente, antioxidanți și hârtie, rafinării petroliere), precum și în urma degradării unor pesticide sau biodegradării substanțelor humice, tanini și lignine [14]. Fenolii prezenți în apele reziduale industriale exercită o acțiune nocivă asupra bazinelor acvatice prin consumarea oxigenului dizolvat în apă respectiv imprimarea unui gust și miros caracteristic apei, mai ales când prin tratare cu clor se formează clorfenolii. În SUA, EPA (Environmental Protection Agency) a înregistrat 11 derivați ai fenolului în listele de poluanți prioritari. Uniunea Europeană a stabilit concentrațiile maxime admise în apă destinată consumului uman, atât pentru totalul compușilor fenolici, cât și pentru fiecare compus fenolic în parte, acestea fiind $0,5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ și respectiv $0,1 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ [15].

Clorfenolii fiind derivați chimici ai fenolului, care conțin 1-5 atomi de clor, sunt foarte toxici și persistenți în mediu, având caracter cancerigen cu tendința de bioacumulare în apă potabilă, băuturi și alimente. Acești compuși au fost descoperiți în 1836 când Laurent a clorinat huila [16]. Au fost identificați 19 izomeri diferiți al clorfenolului, incluzând trei monoclorfenoli (MCP), șase diclorfenoli (DCP), șase triclorfenoli (TCP), trei tetraclorfenoli (TTCP) și un pentaclorfenol (PCP). Toți acești compuși sunt toxici pentru speciile acvatice dar într-o măsură diferită față de pentaclorfenol, care este cel mai toxic. Din acest motiv, pentaclorfenolul a fost considerat ca un poluant toxic prioritar, de asemenea utilizarea acestuia a fost sever restricționată la nivel mondial [17,18]. PCP prezintă un interes ridicat, datorită toxicității sale ridicate dar și biodegradabilității scăzute [19,20].

Recent, Parlamentul și Consiliul Uniunii Europene au propus o nouă directivă, care modifică Directivele 2000/60/CE și 2008/105/CE și în care sunt stabilite standarde noi de calitate a mediului (SCM) în ceea ce privește substanțele prioritare din domeniul politicii apei. În cazul particular al PCP, concentrația maximă admisibilă a acestuia este $0,4 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (Directiva 2013/39/UE).

1.2.1. Originea și utilizarea pentaclorfenolului (PCP)

Pentaclorfenolul este o hidrocarbură clorurată [21] cu formulă chimică $\text{C}_6\text{HCl}_5\text{O}$ și cu masa moleculară de $266,34 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, structura lui fiind prezentată în figura 1.2.

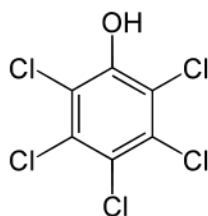


Figura 1.2. Structura PCP

Pentaclorfenol a fost utilizat inițial pentru conservarea lemnului, fiind introdus pe piață de companiile Dow și Monsanto Chemical (1936). În 1977, nivelul de producție a pentaclorfenolului în SUA a fost estimat de EPA în jurul valorii de 22 milioane kilograme, apoi în 1985, în jur de 15 milioane kilograme. PCP a fost produs de către compania Vulcan Chemicals, în localitatea Wichita, Kansas. În 1988, EPA a restricționat utilizarea pentaclorfenolului în agricultură, datorită toxicității sale ridicate [22,23].

În 2002, nivelul de producție a PCP a scăzut semnificativ, fiind estimat la cca. 0,9 milioane kilograme (EPA, 2007).

Datorită activității biocide, PCP este folosit ca substanță chimică în agricultură sau pentru a preveni creșterea microorganismelor, în fabricarea anumitor produși industriali cum sunt substanțele chimice fotografice, țesături, vopsele, tăbăcării piele, umpluturi de celuloză, agent antimicrobian în răcirea industrială sau dezinfectant în tratarea apelor în uzine [24-28].

Pentaclorfenolul poate fi obținut prin clorinarea directă a fenolului sau prin hidroliza alcalină a hexaclorbenzenului. Acesta se prezintă sub forma unor cristale incolore, cu miros slab la temperatura ambiantă, iar într-o formă impură are o culoare care variază de la gri închis până la maro, insolubilă în apă. Pentaclorfenolul de puritate tehnică poate fi impurificat cu dioxine, furani și bifenili policlorurați (PCDD, PCDF și PCB), produși secundari rezultați din procesul de fabricare (figura 1.3.).

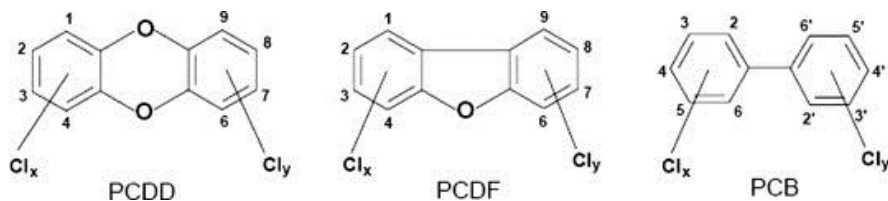


Figura 1.3. Structura compușilor din PCP de puritate tehnică

Identificarea acestor compuși în compoziția pentaclorfenolului de puritate tehnică poate fi un motiv pentru care utilizarea PCP a fost strict restricționată la nivel mondial. În Comunitatea Europeană utilizarea pentaclorfenolului ca pesticid în agricultură este interzisă prin lege, legislația comunitară fiind transpusă și în legislația națională.

Sursele indirecte ce determină pătrunderea PCP în mediile acvatice înglobează deversările din fabricile de hârtie, textile și pielării, respectiv evacuările ca urmare a dezinfecției cu clor a apelor reziduale, a deșeurilor industriale și apei potabile [29].

1.2.2. Considerații cu privire la prezența PCP în mediu

PCP poate fi găsit în aer, sol și apă, fiecare dintre aceste medii putând deveni o sursă de expunere pentru oameni.

Timpul de înjumătățire a pentaclorfenolului este 48 de ore, în următoarele condiții: expunerea puternică la soare a 100 mg•L⁻¹ soluție de PCP (pH = 7,3); concentrația PCP scade în decurs de 10 zile sub limita de detecție. Ca atare, fotodegradarea este procesul principal prin care PCP este îndepărtat din mediul acvatic și din aer. Totodată, acest produs este extrem de stabil în apele adânci [30] sau cu turbiditate mare, pătrunderea lumina soarelui fiind limitată. De aceea, măsurătorile de teren au indicat eficiențe de fotodegradare mult mai scăzute comparativ cu cele care au rezultat în urma experimentelor de laborator.

Acumularea unor concentrații ridicate de pentaclorfenol în organisme și menținerea acestor concentrații este rezultatul pătrunderii acestuia în mod constant în mediu. Sistarea evacuărilor în mediu determină diminuarea rapidă a concentrației PCP în sedimente, apă și organisme. Bacteriile sunt capabile să descompună PCP prin două mecanisme diferite: scindarea nucleului cu obținerea unor compuși alifatici în locul celor aromatici și declorinarea [27, 31].

PCP a fost detectat la niveluri foarte scăzute în pârâuri (de la 0,01 până la 16 μg/L), în apele de suprafață (de la 1,3 până la 12 μg/L) și în apă de mare (de la 0,02 până la 11 μg/L) [32].

1.2.3. Toxicitate la animale și plante

Toxicitatea acută a compușilor toxici se măsoară în unități per os LD50 și reprezintă doza care provoacă moartea a jumătate din animalele din grupa experimentală. Toxicitatea depinde foarte mult de structura chimică. În tabelul 1.1 sunt prezentate datele privind toxicitatea acută, iritații ale pielii și ochilor și respectiv, rezultatele studiilor de sensibilizare cutanată (U.S. EPA, 2004a).

Tabel 1.1. Toxicitate acută, iritație oculară, iritație dermică și studii de sensibilizare cutanată a pentaclorfenolului [33]

Tip de studiu	Rezultate	Categoria de toxicitate
Toxicitate orală acută	LD ₅₀ = 155 mg/kg (M); LD ₅₀ = 137 mg/kg (F)	II
Toxicitate acută dermică	LD ₅₀ > 3980 mg/kg	IV
Toxicitate acută prin inhalare	-	I
Iritarea ochilor	-	II
Iritarea dermică	Iritare moderată după 72 h de la aplicare	III
Sensibilizare cutanată	-	-

Clorfenolii și mai ales pentaclorfenolul prezintă activitate microbiană și au un efect toxic asupra algelor. De asemenea, acești compuși prezintă și o fitotoxicitate care crește cu gradul de clorinare. Peștii și alte organisme acvatice absorb PCP chiar și prin branhiile, tractul gastrointestinal sau pielea. Acest compus are de asemenea un efect toxic pe termen lung la concentrații scăzute [16].

1.2.4. Efecte asupra sănătății umane

PCP fiind extrem de toxic, prezintă un risc major asupra sănătății umane, cauzând intoxicație acută prin inhalare sau ingerare. Acest compus se acumulează cel mai des în ficatul, inimă și rinichii animalelor de experiment, și mai puțin în creier, mușchi și țesutul adipos. Pentaclorfenol este eliminat inițial în urină, atât în forma liberă cât și în forma legată. Majoritatea efectelor periculoase ale PCP sunt: mirosul puternic și înțepător, toxicitate în cazul absorbției prin piele, ingerării sau inhalării, iritarea țesuturilor și emanarea unor gaze, când este descompus prin încălzire. Otrăvirea acută cu PCP se caracterizează în general prin slăbiciune, oboseală, dureri de cap, anorexie, hiperpirexie, dureri abdominale, tahicardie, spasme și în final, moartea [34-38].

1.3. Procese de oxidare avansată pentru tratarea apei

Prezența substanțelor prioritare periculoase în mediul acvatic a contribuit la creșterea interesului în ceea ce privește dezvoltarea unei metode noi și eficiente de monitorizare și de eliminare a compușilor organici din apele uzate, în scopul de a păstra ecosistemul natural.

În acest context, se impune dezvoltarea unor procese de tratare alternative, care să fie incluse în fluxul schemelor convenționale de tratare, scopul final fiind obținerea unor efluenți ai căror parametri de calitate se aliniază normativelor în vigoare.

Procesele de oxidare avansată (POA) se referă la o serie de metode oxidative de tratare a apelor, care pot fi utilizate în scopul tratării efluenților toxici la nivel industrial, spitale sau în stații de epurare a apelor uzate. Glaze și alții [39] au definit POA drept procese ce implică generarea și utilizarea unor specii puternic

oxidante (tabel 1.2.), în special radicalii hidroxili HO·, care reacționează mai rapid decât O₃ cu un ordin de 10⁶-10¹² [40].

Tabel 1.2. Potențialul de oxidare față de electrodul standard de hidrogen a unor oxidanți puternici în apă

Oxidant	E° [V]
Fluor	3,03
HO·	2,80
O-O:	2,42
O ₃	2,42
H ₂ O ₂	1,78
O ₂ H·	1,70
MnO ₄	1,68
HOCl	1,45
Cl·	1,36
O ₂	1,23

Odată ce radicalii hidroxili sunt generați, ei pot ataca neselectiv compușii organici. În funcție de speciile organice, sunt posibile două tipuri de interacțiuni: o primă posibilitate ar fi ca radicalul hidroxil să separe un atom de hidrogen ducând la formarea de alcani și alcooli. A doua posibilitate constă într-o adiție electrofilă a radicalului la dubla legătură, ca și în cazul olefinelor și compușilor aromatici. Odată cu adiția radicalului, sunt generați radicali organici liberi (R.) ce vor reacționa cu moleculele de oxigen cu formarea radicalilor peroxid, determinând inițierea sistemului de reacție în lanț, ce se va finaliza cu mineralizarea poluanților [41].

În figura 1.4. este prezentată schema simplificată privind principalele etape ale oxidării avansate, după cum urmează:

1. Formarea unor oxidanți puternici (HO·);
2. Reacția acestora cu compușii organici, formarea produșilor intermediari biodegradabili;
3. Reacția produșilor intermediari cu agenții oxidanți, având ca rezultat mineralizarea totală (H₂O, CO₂, săruri anorganice).

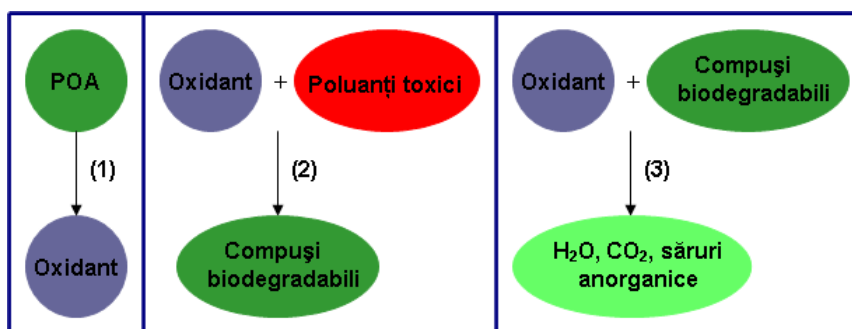


Figura 1.4. Etapele principale implicate în procesele de oxidare avansată pentru tratarea apelor reziduale industriale care conțin compuși organici toxici [42]

Astfel, POA conduc la eliminarea compușilor organici (pesticide, compuși organici clorurați, coloranți, medicamente, perturbatori endocrini, etc.) prin mineralizarea lor – transformarea în dioxid de carbon și apă – sau prin transformarea în compuși mai simpli care pot fi eliminați ușor în procesele de epurare biologică ulterioară.

Deși costurile de investiție pentru implementarea POA sunt mici, acestea implică costuri ridicate de funcționare, datorită intrărilor de produse chimice și consumului de energie în timpul procesului [43].

Combinarea a cel puțin două dintre procesele de oxidare avansată (procese hibride de oxidare) constituie o modalitate eficientă de a crește randamentul de eliminare a poluanților organici și de reducere a costurilor de funcționare. Similitudinea între mecanismele de degradare ale diferitelor procese de oxidare avansată și faptul că unele condiții de operare sunt comune, indică un posibil sinergism între aceste procese și acreditează ideea potrivit căreia printr-o combinație a proceselor de oxidare se pot obține rezultate mai bune față de procesul individual [44]. În plus, pot fi eliminate numeroase dezavantaje ale proceselor individuale prin combinarea diferitelor caracteristici ale proceselor de oxidare. De exemplu, oxidarea fotocatalitică este grav afectată de limitarea transferului de masă, dar în cazul în care se aplică și adaosul de H_2O_2 , viteza de formare a radicalilor hidroxili va fi sporită. Astfel, influența adaosului de apă oxigenată asupra eficienței procesului de oxidare fotocatalitică a colorantului Methylene Blue (MB) pe catalizator zeolitic dopat cu Cu^{2+} (Z-Cu), a fost pusă în evidență într-un studiu comparativ, constând în: oxidarea MB cu H_2O_2 50 mM; foto-oxidare (H_2O_2/UV 50 mM); oxidare fotocatalitică ($H_2O_2/UV/Z-Cu$ 50 mM). Deși eficiențele de degradare/decolorare obținute după un timp de reacție de 120 minute în cazul proceselor de H_2O_2/UV și $H_2O_2/UV/Z-Cu$ au fost comparabile, utilizarea catalizatorului în procesul de foto-oxidare se justifică totuși din punct de vedere cinetic [45].

1.3.1. Strategii de aplicare a proceselor de oxidare avansată

Eforturile uriașe depuse pentru reducerea/eliminarea poluării cu poluanți organici persistenți sunt concretizate în amploarea cercetărilor dedicate dezvoltării unor noi procese de tratare a efluenților reziduali, cu mențiunea ca diversitatea acestora impune adaptarea pe cât posibil a procedurii de tratare fiecărei situații.

Integrarea unor astfel de procese ca trepte de pre-tratare a apelor de suprafață și subterane, sau trepte de epurare avansată în schemele convenționale de epurare a apelor reziduale industriale/municipale, constituie premisa obținerii unor efluenți compatibili cu mediul (figura 1.5.).

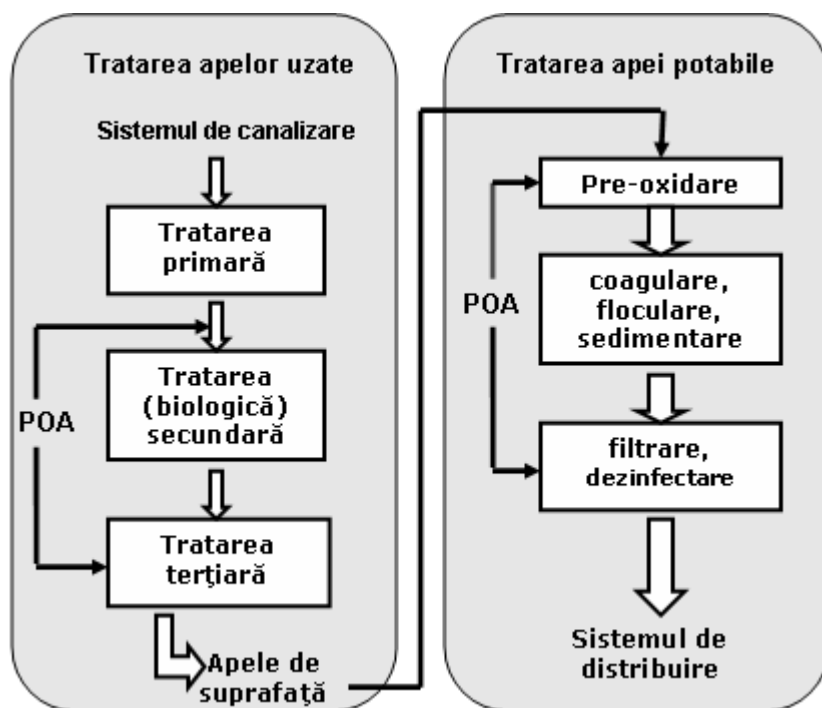


Figura 1.5. Variante de integrare a proceselor de oxidare avansată în tratarea apelor reziduale industriale și a apei potabile [46]

În fluxul tehnologic convențional de potabilizare, apa de râu este supusă inițial unui proces de pre-ozonizare ceea ce conduce la creșterea eficienței etapei de floculare ce are drept scop înlăturarea fierului, manganului și a materiilor coloidale.

După sedimentare și filtrare, apa este supusă etapei principale de oxidare cu ozon și peroxid de hidrogen. Finisarea procesului de eliminare a micropoluantilor organici se realizează printr-o etapă de adsorbție pe carbune activ. Dacă în urma procesului de degradare oxidativă s-a înregistrat o scădere a pH-lui, atunci se realizează o corecție a acestuia cu hidroxid de sodiu, iar în final se adaugă clor sau dioxid de clor pentru a asigura calitatea microbiologică a apei tratate pe tot traseul de distribuție până la consumator.

Costurile operaționale ale POA sunt relativ ridicate, fiind direct legate de eficacitatea și timpul de funcționare a proceselor, prin urmare, este de dorit optimizarea integrării acestora la locul potrivit în schemele de tratare/epurare a apelor reziduale industriale (în funcție de compoziția și calitatea efluentului) pentru limitarea costurilor. Astfel, numeroase strategii au fost găsite în scopul introducerii POA în fluxul de tratare/epurare a apelor reziduale industriale:

⇒ Aplicarea simultană a diferitelor POA contribuie la creșterea vitezei de oxidare a poluanților organici refractari din apele reziduale industriale, exemple tipice sunt: ultrasunete/UV/TiO₂, UV/H₂O₂/TiO₂, UV/ H₂O₂, UV/Fenton, etc. În ultimii ani, tehnologiile catalitice prezintă o altă alternativă atractivă pentru tratarea poluanților refractari din apele reziduale, incluzând: ozonizarea catalitică eterogenă, electrocataliză, procesul electro-Fenton, electro-Fenton foto-asistat,

fotocataliză etc. Aceste combinații de procese hibride pot duce la efecte sinergice atunci când eficiențele de tratare sunt mai mari decât suma eficiențelor care ar putea fi realizate prin tratamentele individuale;

⇒ Aplicarea secvențială a diferitelor POA poate fi o soluție eficace pentru tratarea efluenților industriali ce conțin amestec de substanțe organice. Această abordare este utilă atunci când compușii organici prezintă niveluri diferite de reactivitate față de procesele de oxidare avansată, atât datorită tipului de compuși cât și nivelului de concentrație;

⇒ Aplicarea unor procese de separare înaintea proceselor de oxidare avansată pentru a transfera poluanții la o altă fază, astfel încât tratarea acestora se realizează mai ușor. Astfel de procese de separare pot fi: striparea, coagularea-flocularea, sedimentarea, filtrarea, adsorbția etc;

⇒ Utilizarea proceselor de oxidare avansată ca și treaptă de pre-tratare în vederea creșterii biodegradabilității și reducerii toxicității apelor reziduale ce conțin compuși recalcitranti sau inhibitori poate fi justificată când compușii intermediari ce rezultă pot fi rapid degradați de microorganisme. Astfel, combinarea proceselor de oxidare avansată cu cele biologice, care presupun costuri scăzute, sunt promițătoare din punct de vedere economic;

⇒ După treapta de epurare biologică (secundară) a apelor reziduale, aplicarea proceselor de oxidare avansată ca treaptă de tratare terțiară, contribuie în mare parte la mineralizarea completă a poluanților organici.

⇒ Tratamente complexe includ diferite procese fizice, biologice și de oxidare avansată, fiind aplicate în cazul fluxurilor de deșeuri și în general pentru efluenții industriali [47].

1.3.2. Principalele procese de oxidare avansată

În momentul actual există mai multe procese unitare care sunt considerate a fi procese de oxidare avansată, fiecare dintre aceste procese unitare aflându-se pe o anumită treaptă de dezvoltare și comercializare. În tabelul 1.3 sunt prezentate sintetic procesele de oxidare avansată cele mai studiate.

Tabel 1.3. Principalele procese de oxidare avansată

POA (în absența UV)	POA (în prezența UV)
Ozon (O_3)	Fotoliză (UV + H_2O_2)
Fenton ($Fe^{2+} + H_2O_2$)	Fotocataliză (UV-VIS + catalizator)
Electroliză (electrozi + curent)	Foto-Fenton (UV-VIS + Fenton)
Sonoliză (Ultrasunete)	Fotoelectro-Fenton (UV-VIS + Fenton + curent)

În general, POA utilizează agenți de oxidare puternici, cum ar fi H_2O_2 , O_3 , catalizatori (electrozi, oxizi metalici) și surse de iradiere (radiație UV, radiație solară, ultrasunete), individual sau într-o combinație de procese, în condiții de temperatură și presiune scăzută.

Printre diferitele procese de oxidare avansată, tehnologiile care utilizează radiație UV sau solară par a fi cele mai populare pentru tratarea apelor reziduale, după cum arată cantitatea mare de date disponibile în literatura de specialitate [48].

Procesele de oxidare avansată bazate pe utilizarea radiației solare sunt deosebit de atractive datorită costurilor relativ reduse și eficiențelor ridicate de

eliminarea poluanților organici din apele reziduale. Radiația solară poate fi utilizată în anumite aplicații, dar trebuie luat în considerare faptul că numai 3-5% din radiația UV este prezentă în spectrul solar. De obicei, în prezența luminii crește considerabil viteza de reacție în procesele de oxidare fotochimice.

Ca sursă de iradiere poate fi folosită lampa cu vapori de mercur de înaltă presiune sau xenon, având emisie bună în domeniul UV apropiat. Costurile operaționale sunt reduse datorită consumului redus de energie necesară generării radicalilor HO• în comparație cu alte procese de oxidare avansată relativ mai costisitoare, cum ar fi radioliza apei sau tehnologiile supercritice. Utilizarea luminii în tehnologii de tratare a apelor reziduale permite aplicarea unei game largi de oxidanți și condiții operaționale.

Un alt avantaj al tehnologiilor foto-asistate se datorează schimbărilor de pH a efluenților reziduali care nu trebuie să fie la fel de drastice ca în cazul altor tehnologii, ca de exemplu ozonizare în mediul alcalin. Totuși, trebuie subliniat faptul că procesele de oxidare avansată care aplică lumină de intensitate medie, în special procesele omogene, nu sunt adecvate pentru tratarea amestecurilor ce conțin substanțe cu capacitate de absorbție mare sau cu cantități mari de solide în suspensie, deoarece randamentul cuantic scade prin pierderile de lumină (dispersia și/sau prin absorbția luminii competitivi) [49,50].

Pentru transformările fotochimice ale unei molecule se cere o anumită energie de activare EA. Nu orice cantitate de lumină poate provoca activarea moleculei și declanșarea transformărilor fotochimice. Fotonul absorbit va produce activarea moleculei numai dacă $h\nu > EA$. De aici reiese că transformările fotochimice poartă un caracter cuantic. Energia de activare este bariera energetică care trebuie depășită pentru a declanșa reacția fotochimică.

Domeniul vizibil acoperă lungimi de undă cuprins între 400 și 800 nm. Domeniul UV este de obicei împărțit în patru regiuni: UV-A (UV în apropiere, lumina neagră sau cu bandă largă), UV-B, UV-C (UV scurte), VUV (radiații UV prin vid) prezentate în tabelul 1.4.

Tabel 1.4. Regiuni ale spectrului electromagnetic UV-VIS și aplicarea lor în tehnologii avansate de oxidare fotochimice pentru tratarea apelor reziduale.

Tip	λ (nm)	Energia ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Utilizare
UV-A*	315-400 (365)**	380-299 (327)	Aproape în toate procesele de oxidare fotochimică
UV-B	280-315	427-380	În unele procese de oxidare fotochimică
UV-C*	190-280 (254, 185)	629-427 (471, 646)	Dezinfecție și sterilizare, H_2O_2
VUV*	< 190 (172)**	> 629 (695)	În unele aplicații

* În aplicații pentru mediu

** Lungimea de undă frecvent utilizată

1.3.2.1. Fotoliza directă

Dezinfecția apei potabile utilizând radiația UV a fost introdusă pe la începutul anilor 1900, iar mai recent a fost aplicată și în cazul apelor uzate menajere. Deoarece tratarea cu UV a apei este un proces fizic, aceasta poate fi

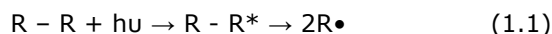
utilizată în cazul apelor potabile și uzate menajere ce sunt sensibile la dezinfectanții chimici.

Fotoliza directă reprezintă un proces important în degradarea compușilor care reacționează foarte lent sau chiar deloc cu radicalii HO•, ca de exemplu nitrofenolii, NO₂- și compușii halogenați. Această metodă s-a arătat a fi eficientă pentru decolorarea coloranților textili prezenți în concentrații mici în efluenții reziduali.

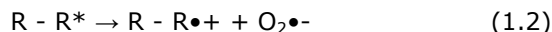
Degradarea oxidativă a compușilor "imuni" la oxidarea cu O₃ sau H₂O₂ neasistată, poate fi realizată prin utilizarea suplimentară de radiație UV.

În urma absorbției unei cuante de energie luminoasă de către o moleculă aflată în stare fundamentală, unul dintre cei doi electroni ai orbitalului periferic molecular suferă o tranziție energetică urcând pe un orbital de energie superioară, dând naștere unei stări excitate. Starea fundamentală a majorității moleculelor este singlet (spinii celor doi electroni au sens opus); stările triplet (cei doi electroni au spinul paralel) sunt stări cu probabilitate cuantică de apariție extrem de redusă. Iradierea directă conduce la promovarea unei molecule de la starea fundamentală prin starea excitată singlet la starea excitată triplet, având durată de viață mare (10⁻³s⁻¹) necesară pentru a permite desfășurarea reacțiilor fotochimice.

În cele mai multe cazuri, ruperea heterolitică favorizează formarea radicalului liber:



Starea de radical liber astfel format se continuă printr-un număr mare de reacții pentru a produce produși finali cu greutate moleculară mică. Prezența oxigenului dă naștere unei reacții suplimentare, din care rezultă radicalul superoxid O₂•-:



Deși puterea de oxidare a acestui radical superoxid nu este foarte ridicată, totuși este suficient pentru a degrada compușii aromatici substituiți cu capacitate de absorbție ridicată în domeniul UV.

O limitare majoră a tratamentului cu UV constă în formarea produșilor secundari toxici în timpul reacției cu compușii organici prezenți în apele reziduale sau în timpul procesului de dezinfecție cu clor.

Czaplicka și colaboratorii [51] au arătat că prin procesul de fotodegradare a pentaclorfenolului iau naștere numeroși produși intermediari, cum ar fi tetra-, tri-, diclorfenolii, produși rezultați în urma reacției de declorinare, și tetraclorcatecol respectiv tertaclorhidrochinonă în urma procesului de oxidare.

Pentru degradarea avansată a cât mai multor clase de micropoluantți organici se poate recurge la utilizarea cuplului H₂O₂/catalizator sau O₃, procese Fenton în prezența radiațiilor UV.

1.3.2.2. UV/H₂O₂

H₂O₂ este un acid slab și se utilizează ca dezinfectant sau pentru îndepărtarea unor poluanți (clor, nitriți, sulfiți, hipocloriți, etc.) care se găsesc în concentrații mici în apele uzate, însă pentru niveluri ridicate de poluanți refractari, cum ar fi compușii aromatici (coloranți, clorfenoli, etc.) sau compușii anorganici (de

exemplu, cianuri) acest proces este ineficient. Puterea oxidantă a H_2O_2 poate fi îmbunătățită prin generarea radicalului $\text{HO}\bullet$, format prin scindarea legăturii O – O prin intermediul fotonilor absorbiți ale căror energii de activare este suficient de mare ($> 213 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) [52,53]. Descompunerea H_2O_2 activat în urma iradierii cu UV este prezentată prin următoarea reacție (1.3):



Datorită coeficientului molar de extincție mic a H_2O_2 la 254 nm ($19,6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) [54] pentru formarea radicalilor $\text{HO}\bullet$ este necesară o concentrație mare de peroxid de hidrogen, cu mențiunea că excesul poate acționa ca un inhibitor:



De aceea, este importantă determinarea concentrației optime a H_2O_2 în funcție de gradul de poluare a apelor reziduale.

Spre deosebire de tratamentul cu UV, ozonizare sau clorinare, în timpul procesului de dezinfecție a apelor prin aplicarea UV/ H_2O_2 , nu se formează subproduse toxice a căror eliminare ar implica costuri de investiție suplimentare.

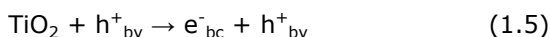
1.3.2.3. Fotocataliza eterogenă

În ultimul deceniu, literatura de specialitate a cuprins un număr impresionant de lucrări cu referire la procesele de oxidare avansată, în cadrul cărora fotocataliza eterogenă se evidențiază ca un domeniu de oxidare cu o dinamică foarte mare și unul din procesele oxidative cu mare eficiență.

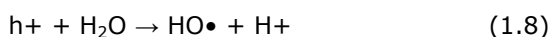
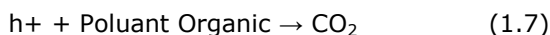
Spre deosebire de procesele POA menționate anterior, până în prezent aplicarea acestui proces pe scară largă a fost limitată, atât în tratarea apelor potabile cât și în tratarea apelor reziduale industriale. Un avantaj major al acestui proces este potențialul de a utiliza radiația solară. Fotocataliza eterogenă are la bază absorbția directă sau indirectă a unei energii UV sau VIS de către un solid, în mod obișnuit un semiconductor ce prezintă o bandă interzisă extinsă [55-59].

Cercetările vizând în mare parte catalizatorul TiO_2 , urmat de ZnO , atractivi prin puterea lor oxidantă ridicată și caracterul ne-toxic au fost orientate spre evaluarea eficienței procesului de fotodegradare și a activității catalitice, funcție de o serie de factori operaționali (tipul și intensitatea radiației, concentrația inițială a poluantului, pH-ul, doză de catalizator, temperatura de lucru) [60-62].

Activarea semiconductorului TiO_2 prin radiații UV poate fi descrisă prin următoarele reacții:



unde, e^-_{bc} și h^+_{bv} sunt agenți de oxidare respectiv reducere.
Reacția de oxidare:



Reacția de reducere:



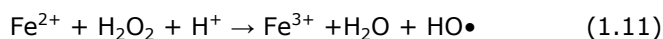
Aceste reacții au o mare importanță în procesele de degradare oxidativă, datorită concentrațiilor ridicate de H_2O și OH^- adsorbite pe suprafața catalizatorului, iar prezența oxigenului împiedică recombinarea perechilor electron-gol. Dacă în procesele de degradare a poluanților organici, reducerea oxigenului și oxidarea poluantului nu avansează simultan, electronii se acumulează pe banda de conducție, având ca rezultat creșterea vitezei de recombinație a perechilor e^-_{bc}/h^+_{bv} [63].

Recuperarea catalizatorului, în cazul utilizării sale în suspensie, este o operație dificilă și cu un cost ridicat datorită dimensiunilor foarte mici ale particulelor, fapt ce conduce la necesitatea aplicării unui proces de ultrafiltrare.

1.3.2.4. Procese electro-Fenton

În ultimul deceniu, un număr mare de cercetători au utilizat metoda electro-Fenton, fiind una dintre metodele electrochimice bazate pe oxidarea indirectă a poluanților toxici și refractari din apele uzate cu caracter acid [64-68].

Acest proces are la bază electrogenerarea simultană a H_2O_2 (prin reducerea a doi electroni ai O_2 pe suprafața catodului în timp ce are loc reducerea ionului feric la ionul feros:



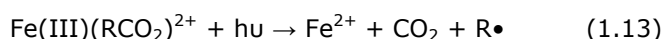
Procesul electro-Fenton are un avantaj major printr-un mai bun control în producerea radicalilor hidroxil prin generarea rapidă a Fe^{2+} :



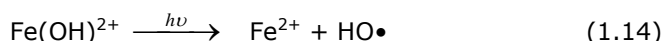
1.3.2.5. Procese electro-Fenton foto-asistate

În ultimii ani metoda fotoelectro-Fenton a prezentat un interes major în combaterea poluanților [69]. Procesul de mineralizare în această metodă poate fi accelerat prin prezența radiațiilor UV, și anume:

(1) fotodescompunerea complexului Fe^{3+} prin generarea acizilor carboxilici (acid oxalic); spre exemplu la pH acid, acidul oxalic în prezența ionilor ferici devine un complex foto-activ, implicând reacția de foto-decarboxilare:



(2) regenerarea mai multor specii Fe^{2+} din procesul de fotoreducere a Fe(OH)^{2+} cu predominarea speciilor Fe^{3+} în mediul acid:



Studii recente în ceea ce privește degradarea ierbicidului 2,4,5-triclorofenoxiacetic (2,4,5-T) într-o celulă nedivizată prevăzută cu anod de Pt și catod de O₂, arată că procesul fotoelectrochimic are o eficiență mai ridicată decât procesul electro-Fenton, care prevede randamente de decontaminare doar de 60-65%. Această metodă are ca rezultat distrugerea completă a intermediarilor, exceptând acidul oxalic, care în prezența ionilor Fe³⁺ formează complecși stabili ce rămân în soluție. Fotodecarboxilarea rapidă a câtorva combinații complexe de Fe(III)-oxalați prin iradiere cu UV arată o putere de oxidare ridicată în procesul de degradare, utilizând procesul fotoelectro-Fenton, având ca rezultat o mineralizare ridicată în condiții de curenți și temperaturi scăzute [70].

1.4. Bibliografie

- [1] J. Wang. Analytical Electrochemistry. Second edition, Ed. Wiley-VCH, New York, Cap. 4, 2000.
- [2] E.L. Pușcaș, M.D. Stănescu, M. Fogorasi, V. Dalea, Ed. Universității „Aurel Vlaicu”, Arad, 2003.
- [3] G.W. Van Loon, J. Stephen Duffy. Environmental Chemistry: A global perspective. Oxford University Press. (2000), pp. 492, ISBN 0 19 856440 6.
- [4] T. Oppenlander. Photochemical purification of water and air. Advanced Oxidation Processes (AOPs): Principles, Reaction Mechanisms, Reactor Concepts. (2003), ISBN: 3-527-30563-7.
- [5] O. Bouras, J.C. Bollinger, M. Baudu. Effect of humic acids on pentachlorophenol sorption to cetyltrimethylammonium-modified, Fe- and Al-pillared montmorillonites. Applied Clay Science, (2010)50, 58–63.
- [6] C.S. Uyguner, M. Bekbolet. A comparative study on the photocatalytic degradation of humic substances of various origins. Desal., (2005)176, 167-176.
- [7] G. Xue, H. Liu, Q. Chen, C. Hills, M. Tyrer, F. Innocent. Synergy between surface adsorption and photocatalysis during degradation of humic acid on TiO₂/activated carbon composites. J. Hazard. Mater., (2011)186, 765–772.
- [8] H. Selcuk, M. Bekbolet. Photocatalytic and photoelectrocatalytic humic acid removal and selectivity of TiO₂ coated photoanode. Chemosphere, (2008)73, 854–858.
- [9] A. Li, X. Zhao, H. Liu, J. Qu. Characteristic transformation of humic acid during photoelectrocatalysis process and its subsequent disinfection byproduct formation potential. Water Res., (2011)45, 6131-6140.
- [10] X.Z. Lia, F.B. Lia, C.M. Fan, Y.P. Sun. Photoelectrocatalytic degradation of humic acid in aqueous solution using a Ti/TiO₂ mesh photoelectrode. Water Res., (2002)36, 2215–2224.
- [11] H. Selcuk, J.J. Sene, H.Z. Sarikaya, M. Bekbolet, M.A. Anderson. An innovative photocatalytic technology in the treatment of river water containing humic substances, Water Scien. Technol., (2004)49, 153–158.
- [12] H. Katsumata, M. Sada, S. Kaneco, T. Suzuki, K. Ohta, Y. Yobiko. Humic acid degradation in aqueous solution by the photo-Fenton process. Chem. Engin. J., (2008)137, 225–230.
- [13] L.M. Laglera, G. Battaglia, C.M.G. van den Berg. Determination of humic substances in natural waters by cathodic stripping voltammetry of their complexes with iron. Analyt. Chim. Acta, (2007) 599, 58–66.
- [14] N. Masqué, E. Pocurull, R. M. Marcé, F. Borrull. Determination of eleven priority EPA phenolics at ngL–1 levels by on-line solid-phase extraction and liquid

- chromatography with UV and electrochemical detection. *Chromatographia*, 1998 (47), 176-182.
- [15] S.B. Butt, M.N. Masoor. FIA of Phenol and Pentachlorophenol at Glassy Carbon Electrode in Oxidative Method. *J. Chem. Soc. Pak.*, 2008(30), no. 1.
- [16] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 5a ed., VCH Verlagsgesellschaft (Germany).
- [17] M. Hincapié, M.I. Maldonado, I. Oller, W. Gernjak, M.M. Sánchez-Pérez Ballesteros, S. Malato. Solar photocatalytic degradation and detoxification of UE Priority Substances. *Cat. Today*, (2005)101, 203-210.
- [18] H. Xu, X. Zhang, J. Zhan Determination of pentachlorophenol at carbon nanotubes modified electrode incorporated with β -cyclodextrin. *J.Nanosci. Nanotechn.*, (2010)10(11), 7654-7657.
- [19] H.D. Burrows, L.S. Ernestova, T.J. Kemp, Y.I. Skurlatov, A.P. Purmal, A.N. Yermakov. Kinetics and mechanism of photodegradation of chlorophenols. *Progr. React. Kinetics. Scien. Technol. Lett.*, (1998) 23, 145-207.
- [20] M.A.Q.S. Reyna, J.L. Sanchez. Anodic oxidation of pentachlorophenol at Ti/SnO₂ electrodes. *J. Solid State Electrochem.* (2003) 7, 277 - 282.
- [21] J.K. Kim, K. Choi, I.H. Cho, H.S. Son, K.D Zoh. Application of a microbial toxicity assay for monitoring treatment effectiveness of pentachlorophenol in water using UV photolysis and TiO₂ photocatalysis. *J. Hazard. Mat.*, (2007)148, 281-286
- [22] B. Fisher. Pentachlorophenol: Toxicology and Environmental Fate. *Journal of Pesticide Reform*, (1991)11, no. 1.
- [23] Y. Wu. Nano-TiO₂/dihexadecylphosphate based electrochemical sensor for sensitive determination of pentachlorophenol. *Sens. Actuat. B: Chem.*, (2009)137, 180-184.
- [24] P.K.A Hong, Y. Zeng. Degradation of Pentachlorophenol by Ozonization and Biodegradability of Intermediates, *Water Res.*, (2002)36, 4243-4254.
- [25] M.J. Klink, I E. Iwuoha, E.E. Ebenso. The Electro-Catalytic and Redox-Mediator Effects of Nanostructured PDMA-PSA Modified-Electrodes as Phenol Derivative Sensors, *Internat. J. Electrochem. Scien.*, (2011)6, 2429-2442.
- [26] F.P. Airoidi, W.T. Da Silva, F.N. Crespilho, M.O. Rezende. Evaluation of the Electrochemical Behaviour of Pentachlorophenol by Cyclic Voltammetry on Carbon Paste Electrode Modified by Humic Acid. *Water Environ. Res.*, (2007)79 (1), 63-67
- [27] P.D. Warrington. Ambient Water Quality Guidelines of Chlorophenols. Ministry of Environment, Lands and Parks province of British Columbia (1996).
- [28] K.M. Pang, S. Ng, W.K. Chung, P.K. Wong. Removal of Pentachlorophenol by Adsorption on Magnetite-immobilized Chitin. *Water Air Soil Pollut.*, (2007)183, 355-365.
- [29] Q. Kang, L. Yang, Y. Chen, S. Luo, L. Wen, Q. Cai, S. Yao. Photoelectrochemical Detection of Pentachlorophenol with a Multiple Hybrid CdSe_xTe_{1-x}/TiO₂ Nanotube Structure-Based Label-Free Immunosensor. *Analyt. Chem.*, (2010)82, 9749-9754.
- [30] S.O. Agbo, E. Küster, A. Georgi, J. Akkanem, M.T. Leppanen, J.V.K. Kukkonen. Photostability and toxicity of pentachlorophenol and phenanthrene. *J. Hazard. Mat.*, (2011)189, 235-240.
- [31] C. Kazunga, M.D. Aitken, A. Gold. Primary product of the horseradish peroxidase-catalyzed oxidation of pentachlorophenol. *Environ. Sci. Technol.*, (1999)33(9), 1408-1412.
- [32] P.H. Howard. Ed. Handbook of Environmental Fate and Exposure Data for Organic Chemicals. Pesticides. Lewis Publishers, Chelsea, MI, 1991.6-13

- [33] Public Health Goal for Pentachlorophenol in Drinking Water. Pentachlorophenol. Pesticide and Environmental Toxicology Branch Office of Environmental Health Hazard Assessment California Environmental Protection Agency 2009.
- [34] M.B. Carvalho, S. Tavares, J. Medeiros, O. Nunez, H. Gallart-Ayala, M.C. Leitao, M.T. Galceran, A. Hursthouse, C.S. Pereira. Degradation pathway of pentachlorophenol by *Mucor plumbeus* involves phase II conjugation and oxidation-reduction reactions. *J. Hazard. Mat.*, (2011)198, 133-142.
- [35] I. McLellan, M. Carvalho, C.S. Pereira, A. Hursthouse, C. Morrison, P. Tatner, I. Martins, M.V. San Romao, M. Leitao. The environmental behaviour of polychlorinated phenols and its relevance the cork forest ecosystems: A review. *J. Environm. Monitoring*, (2007)9, 1055-1065.
- [36] Pentachlorophenol (PCP) Risk Characterization Document. Medical Toxicology and Worker Health and Safety Branches Department of Pesticide Regulation California Environmental Protection Agency June 9, 1998.
- [37] E.O. Igbinosa, E.E. Odjadjare, V.N. Chigor, I.H. Igbinosa, A.O. Emoghene, F.O. Ekhaie, N.O. Igiehon, O.G. Idemudia. Toxicological Profile of Chlorophenols and Their Derivatives in the Environment: The Public Health Perspective. Hindawi Publishing Corporation. *The ScientificWorld Journal*, (2013), 11 .
- [38] J. Gunlazuadi, W.A. Lindu. Photocatalytic Degradation of Pentachlorophenol in Aqueous Solution Employing Immobilized TiO₂ Supported on Titanium Metal, *J. Photochemi. Photobiol. A: Chem.*, (2005)173, 51-55.
- [39] W.H. Glaze. Drinking-water treatment with ozone. *Environ Sci Technol*, (1987)21, 224.
- [40] M.A. Rauf, S. Ashraf, S.N. Alhadrami. Photolytic oxidation of Coomassie Brilliant Blue with H₂O₂. *Dyes Pigm.*, (2005)66, 197-200.
- [41] G.V. Buxton, C.L. Greenstock, W.P. Helman, A.B. Ross. Critical-Review of Rate Constants for Reactions of Hydrated Electrons, Hydrogen-Atoms and Hydroxyl Radicals (•OH/•O⁻) in Aqueous-Solution *J.Phys.Chem.* (1988)17, 513.
- [42] S. Kommineni, J. Zoekler, A. Stocking, S. Liang, A. Flores, M. Kavanaugh. *Advanced Oxidation Processes*. National Water Research Institute, 2008.
- [43] Ch. Comninellis, A. Kapalka, S. Malato, S.A. Parson, L. Poulios, D. Mantzavinos. Perspective Advanced Oxidation Processes for Water Treatment: Advanced and Trends for R&D. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, (2008)83, 769-776.
- [44] P.R. Gogate, A.B. Pandit. A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods. *Advan. Environ. Res.*, (2004)8, 553-597.
- [45] **Á. Jakab**, L.A. Colar, R. Pode, L. Coheci, F. Manea. Catalytic Photodegradation and Mineralization of Cationic Dye Methylene Blue from Aqueous Solution onto Copper Doped Zeolite. *Rev. Chimie*, (2012)63(10), 1016-1022.
- [46] M. Petrovic, J. Radjenovic, D. Barcelo. Advanced oxidation processes (AOPs) applied for wastewater and drinking water treatment. Elimination of pharmaceuticals. *Holist. Appr. Environ.*, (2011)1, 63-74.
- [47] H. Zhou, D.W. Smith. Advanced technologies in water and wastewater treatment. *J. Environ. Eng. Sci.*, (2002)1, 247-264
- [48] A.S. Stasinakis. Use of selected advanced oxidation processes (AOPs) for wastewater treatment – A mini review. *Global NEST J.*, (2008)10(3), 376-385.
- [49] *Handbook on Advanced Photochemical Oxidation Processes*. Center for Environmental Research information National Risk Management Research Laboratory Office of Research and Development .U.S. Environmental Protection Agency 1998.
- [50] M.I. Litter. Introduction to Photochemical Advanced Oxidation Processes for Water Treatment. *Hdb Env Chem*, (2005)2, 325-366.

- [51] M. Czaplicka, B. Kaczamarczyk. Infrared study of chlorophenols and products of their photodegradation. *Talanta*. (2006) 60, 940-949.
- [52] E. Neyens, J. Baeyens. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *J Hazard. Mater. B*, (2003)98, 33-50.
- [53] J.L. López, F.S. García Einschlag, M.C. González, A.L. Capparelli, E. Oliveros, T.M. Hashem, A.M. Braun. Hydroxyl radical initiated photodegradation of 4-chloro-3,5-dinitrobenzoic acid in aqueous solution. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, (2000)137, 177-184.
- [54] R. Andreatti, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today*, (1999)53(1), 51-59.
- [55] M.A. Rauf, S.S. Ashraf. Fundamental principles an application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution. *Chem. Engine. J.* (2009)151, 10-18.
- [56] J.M. Herrmann, C. Guillard, P. Pichat. Heterogeneous photocatalysis: an emerging technology for wastewater treatment. *Catal. Today*, (1993)17, 7-20.
- [57] E. Rossetto, D.I. Petkowicz, J.H.Z. dos Santos, S.B.C. Pergher, F.G. Penha. Bentonites impregnated with TiO₂ for photodegradation of methylene blue. *Appl. Clay Scien.*, (2010)48, 602-606.
- [58] H.W.P. Carvalho, A.P.L. Batista, P. Hammer, T.C. Ramalho. Photocatalytic degradation of methylene blue by TiO₂-Cu thin films: Theoretical and experimental study. *J. Hazard. Mater.*, (2010)184, 273-280.
- [59] R. Ullah, J. Dutta. Photocatalytic degradation of organic dyes with manganese-doped ZnO nanoparticles. *J. Hazard. Mater.*, (2008)156, 194-200.
- [60] M.I. Litter, Introduction to Photochemical Advanced Oxidation Processes for Water Treatment. *Env. Photochem.*, (2005)2, 325-366.
- [61] K.H. Chan, W. Chu. Atrazine removal by catalytic oxidation processes with or without UV irradiation: Part I—quantification and rate enhancement via kinetic study. *Appl. Catal. B: Environ.*, (2005)58, 157-163
- [62] **A. Jakab**, L.A. Colar, L. Cocheci, R. Pode and F. Manea. Photocatalytic Degradation of Methylene Blue from Water using UV Irradiation. *Proceed. of 17th Intern. Symp. Anal. Environ. Probl.*, (2011)17, 375-378
- [63] S. Ahmed, M.G. Rasul, W.N. Martens, R. Brown, M.A. Hashib. Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: A review on current status and developments. *Desalination*, (2010)261, 3-18.
- [64] P.C. Mouli, S.V. Mohan, S.J. Reddy. Electrochemical processes for the remediation for wastewater and contaminated soil: emerging technology. *J. Scien. Industr. Res.*, (2004)63, 11-19.
- [65] H.S. El-Desoky, M.M. Ghoneim, R. El-Sheikh, N.M. Zidan. Oxidation of Levafix CA reactive azo-dyes in industrial wastewater of textile dyeing by electro-generated Fenton's reagent. *J. Hazard. Mater.*, (2010)175(1-3), 858-865.
- [66] E. Rosales, M. Pozas, M.A. Longo, M.A. Sanroman. Electro-fenton decoloration of dyes in a continuous reactor: A promising technology in colored wastewater treatment. *Chem. Eng. J.*, (2009)155(1-2), 62-67.
- [67] S. Chen, D.Z. Sun, J.S. Chung. Treatment of pesticide wastewater by moving-bed biofilm reactor combined with Fenton-coagulation pretreatment. *J. Hazard. Mater.*, (2007)144, 577-584.
- [68] R.X. Li, C.P. Yang, H. Chen, G.M. Zeng, G.L. Yu, J.Y. Guo. Removal of triazophos pesticide from wastewater with Fenton reagent. *J. Hazard. Mater.*, (2009)167, 1028-1032.
- [69] R. Priambodo, Y.J. Shih, Y.J. Huang, Y.H. Huang. Treatment of real wastewater using semi batch (Photo)-Electro-Fenton method. *Sustain. Environ. Res.*, (2011)21(6), 389-393.

[70] E. Brillas, M.A. Banos, J.A. Garrido. Mineralization of herbicide 3,6-dichloro-2-methoxybenzoic acid in aqueous medium by anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton. *Electrochim. Acta*, (2003)48, 1697-1705.

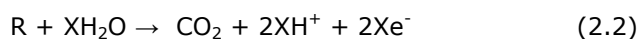
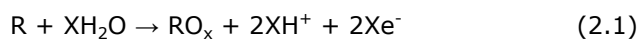
CAPITOLUL 2. PROCEDEE DE OXIDARE ELECTROCHIMICĂ

2.1. Oxidarea electrochimică

Oxidarea electrochimică a poluanților poate oferi o alternativă atractivă pentru tratarea apelor uzate cu conținut de poluanți refractari (erbicide, pesticide, clorfenoli, nitrofenoli, substanțe farmaceutice, etc.). Fiind o metodă bazată pe evoluția oxigenului pe suprafața unui electrod, este ideală din punctul de vedere al impactului asupra mediului [1,2].

În mod obișnuit, reacțiile de electrooxidare pot avea loc direct la anodi și contribuie la conversia și/sau combustia poluanților organici. În general, degradarea poluanților se desfășoară prin următorii doi pași: (1) schimbul de electroni are loc între speciile organice și suprafața electrocatalitică a electrodului, proces numit oxidare directă; (2) compușii organici schimbă electroni cu suprafața electrodului prin intermediul speciilor electroactive specifice ($\text{OH}\cdot$, O_3 , H_2O_2 , hipoclorit etc.), procesul fiind numit oxidare indirectă sau mediată [3].

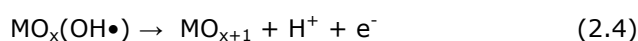
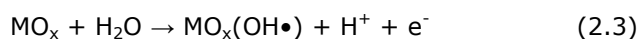
Reacția globală a transferului de oxigen direct la anod poate fi reprezentată prin reacția generală (2.1), unde R este poluantul organic și RO_x produsul de oxidare. Pe de altă parte, mineralizarea poluantului organic poate să aibă loc conform reacției de combustie (2.2):



Dezavantajul principal al oxidării directe constă într-o miscibilitate scăzută a unor poluanți cu apa, astfel transferul de masă din volumul soluției la anod este împiedicat, lucru care implică randamente scăzute referitor la spațiu/timp. În plus, tratarea apelor uzate diluate utilizând electroliza necesită o cantitate mare de energie [4].

Din acest motiv, metoda electrochimică bazată pe electrooxidarea indirectă a contaminanților din apă, ce implică electrogenerarea speciilor de oxidanți puternici s-a demonstrat a fi mai eficientă față de electrooxidarea directă. Acest proces are la bază oxidarea indirectă a poluantului de un mediator în volumul de soluție, în cele mai multe cazuri acesta fiind un metal de tranziție într-o stare de oxidare ridicată.

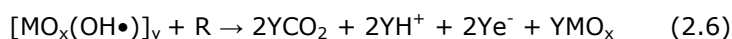
Mecanismul propus pentru oxidarea compușilor organici în soluții apoase poate fi reprezentat prin reacțiile următoare:



Reacția (2.3) reprezintă oxidarea moleculelor de apă, cu formarea radicalilor hidroxil HO• adsorbiți. Atât activitatea electrochimică, cât și cea chimică a radicalilor hidroxil adsorbiți depind puternic de natura materialelor de electrod utilizate. La un electrod activ există interacțiuni puternice între electrod și HO•. În acest caz, radicalii hidroxili adsorbiți pot interacționa cu anodul (MO_x), formând specii de tip oxizi cu cifra de oxidare mai ridicată MO_{x+1} (reacția 2.4). Acesta poate fi cazul în care sunt disponibile stări mai ridicate de oxidare, pentru materialul de electrod, la valori ale potențialului mai ridicate decât potențialul termodinamic de descompunere al oxigenului (1,23 V vs. ENH).

Astfel se poate considera că cuplul redox MO_{x+1}/MO_x joacă rolul unui mediator în oxidarea compușilor organici (reacția 2.5).

La un electrod ne-activ, interacțiunile dintre radicalii hidroxil și suprafața electrodului sunt slabe. În acest caz, oxidarea compușilor organici este mediată de radicalii HO• și poate avea loc mineralizarea totală a acestora:



unde R reprezintă fracția molară dintr-un compus organic care nu conține heteroatomi și care necesită un atom de oxigen pentru a fi transformată total în CO₂.

În concordanță cu acest mecanism, oxidarea electrochimică a compușilor organici decurge cu electrozi capabili să formeze oxizi cu cifra de oxidare mai ridicată MO_{x+1} (oxigen activ chemosorbit) și arderea (incinerarea electrochimică) decurge la electrozii la suprafața cărora radicalii HO• sunt acumulați (oxigen activ adsorbit fizic) [5-7].

2.2. Materiale de anod utilizate în oxidarea electrochimică

2.2.1. Electrozi activi și ne-activi

Performanța globală a proceselor electrochimice este determinată de interacțiunile complexe ale parametrilor, care pot fi optimizate pentru obținerea unui sistem de incinerare a poluanților refractari, eficient și satisfăcător din punct de vedere economic. Factorii principali care determină performanțele procesului de electroliză sunt: valoarea de potențial aplicat și densitatea de curent, transferul de masă, proiectarea celulei, mediul în timpul electrolizei și, mai presus de toate, materialul de electrod. Astfel, materialul de electrod ideal pentru degradarea poluanților organici trebuie să îndeplinească următoarele cerințe: să fie stabil în mediul de electroliză, să fie ieftin, să prezinte o activitate mare față de oxidarea organică respectiv una scăzută față de reacțiile secundare (evoluția de oxigen). Conform modelului propus de Comminellis [8] materialele de anod pot fi împărțite în două categorii, după cum urmează:


(1) Anodi activi, care prezintă valori mai mici ale potențialului de descărcare a oxigenului. Aceasta indică faptul că oxidarea eficace a poluanților la acești anodi poate decurge numai la valori foarte scăzute ale densității de curent sau în prezența unor concentrații ridicate de cloruri sau mediatori metalici. Când densitatea de curent este ridicată, este așteptată o scădere semnificativă a randamentului de curent, datorită reacției secundare de descompunere a oxigenului.

(2) Anodi ne-activi care prezintă valorile mai ridicate ale suprapotențialului de descărcare al oxigenului. Astfel, oxidarea anodică poate avea loc pe suprafața electrodului, la densități de curent ridicate cu o contribuție minimă din partea reacției secundare de evoluție a oxigenului, fapt care asigură randamente ridicate de curent.

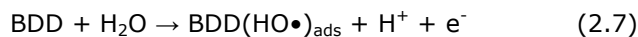
Dioxidul de iridiu (IrO_2) și Pt sunt electrozii tipici cu suprapotențial mai mic de descărcare a oxigenului. În cazul anodului de IrO_2 , interacțiunea între acesta și radicalii hidroxili este foarte puternică, astfel se formează oxidul în care iridiul prezintă o stare de oxidare mai ridicată, IrO_3 . Acest oxidant puternic joacă rolul unui mediator în procesele de oxidare a poluanților respectiv în evoluția oxigenului [9,10].

Ca și materiale alternative de anod, cu suprapotențial mare de descărcare a oxigenului, cele mai intens investigate au fost dioxidul de staniu (SnO_2) [11,12], dioxidul de plumb (PbO_2) [13-16] și filmele conductoare de diamant (tabel 2.1) [17-21]. SnO_2 este un material promițător datorită proprietăților sale catalitice. Dioxidul de plumb este un material de electrod atractiv, se prepară ușor și rapid, pe lângă faptul că este ieftin și destul de stabil la valori mari de potențial aplicat în diferite medii de pH. Activitatea sa electrocatalitică precum și stabilitatea acestuia poate fi îmbunătățită semnificativ prin încorporarea ionilor dopanți (Fe^{3+} , Bi^{3+} , Co^{2+} și F^-) într-o matrice cristalină, având calitate de dopanți efectivi față de reacțiile de transfer de oxigen, precum și formarea O_3 .

Tabel 2.1. Potențialul de descărcare al oxigenului pentru diferiți anodi în mediu acid

Electrod	Potențial de oxidare [V vs. NHE]	Suprapotențialul de descărcare al O_2 [V vs. NHE]	Performanța anozilor
$\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$	1,4 – 1,7	0,18	
$\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$	1,5 – 1,8	0,25	
Ti/Pt	1,7 – 1,9	0,3	
Ti/ PbO_2	1,8 – 2,0	0,5	
Ti/ SnO_2 – Sb_2O_5	1,9 – 2,2	0,7	
p-Si/BDD	2,2 – 2,6	1,3	

Electrodul de diamant dopat cu bor (BDD) reprezintă o alternativă la electrozii tradiționali de carbon și oferă o stabilitate chimică și dimensională mai mare, curenții de fond mai scăzuți și o fereastră largă de potențial de stabilitate a apei (poate depăși 3 V). De asemenea, electrodul BDD prezintă un mare interes în ceea ce privește degradarea completă a diferitelor substanțe organice în epurarea apelor reziduale [22]. BDD este un exemplu tipic de electrod ne-activ care generează într-o mare măsură radicali hidroxili prin descărcare electrochimică (reacția 2.7):



Interacțiunile între anod și radicalii hidroxili sunt slabe (orbitalii p și d sunt indisponibili pe suprafața electrodului de BDD), astfel radicalii HO• formați se pot deplasa cvasi-liber [23]. Radicalii hidroxil sunt foarte reactivi și pot fi consumați în procesul de mineralizare a compușilor organici:



Acest model propus de Comminellis, presupune că oxidarea electrochimică este mediată de radicali hidroxil, fie adsorbiți pe suprafața electrodului, în cazul electrozilor activi, fie liberi în cazul electrozilor ne-activi.

2.2.2. Materiale de electrod pe bază de carbon

Carbonul joacă un rol major în nano-știință și prezintă trei forme alotropice: diamantul, grafitul și fullerenele. Structura diamantului, probabil investigată cel mai complet dintre toate structurile cristalografice ale carbonului, este explicată prin hibridizarea sp^3 a atomilor de carbon [24]. Proprietățile diferite ale grafitului față de cele ale diamantului sunt datorate tipului de hibridizare a atomilor de carbon sp^2 . Spre deosebire de diamant, în care atomul de carbon manifestă patru valențe așezate într-o formă tetraedrică, la grafit valențele carbonului sunt îndreptate în special în trei direcții din același plan; delocalizarea orbitalilor π face ca grafitul să fie un bun conducător de electricitate.

Fullerenele sunt molecule extrem de reactive, având forma unei mingi de fotbal (figura 2.1).

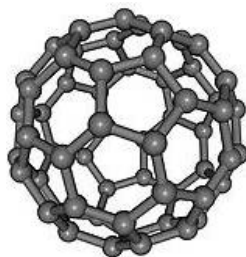


Figura 2.1. Imaginea structurală a unei molecule fulerenice

Nanoparticulele pe bază de carbon au o structură constituită din multe straturi de structuri grafenice, alcătuite din atomi de carbon, formând în principal rețele hexagonale. Curbarea structurilor grafenice este adesea datorată inelelor carbonice pentagonale și heptagonale prezentate ca un defect în structură.

În ultimii ani, mulți dintre cercetători au studiat intens dezvoltarea unor electrozi cu arhitectură avansată, utilizând materiale nanostructurate pe bază de carbon (nanotub și nanofibră de carbon) în contrast cu electrozii tradiționali de carbon, cum ar fi glassy-carbon, grafitul și cărbunele negru [25-31]. Datorită proprietăților sale electronice, optice, termice, mecanice și biologice, acești electrozi nanostructurați se utilizează în diferite aplicații, cum ar fi: celule solare foto-

electrochimice, foto-electrocataliza apei, dispozitive fotoelectrocatalitice pentru conversia CO_2 în combustibili, bateriile Li-ion, etc.

Xie și Wu au evidențiat că utilizarea nanomaterialelor în fabricarea electrozilor aduce numeroase avantaje și anume, creșterea suprafețelor de contact între electrod și analit, performanță înaltă respectiv reacții noi, care nu ar fi posibile în cazul materialelor convenționale [32]. Interacțiunile între electrod și analit depind în mare parte nu numai de metoda de fabricare, ci și de mărimea și aria specifică a nanoparticulelor [33]. Astfel, aceste caracteristici se combină cu abilitatea de a forma legături de hidrogen și interacții n-n, forțe de dispersare, legături dative, iar interacțiile de natură hidrofobă pot afecta stabilitatea și selectivitatea nanomaterialelor [34]. Prin urmare, proprietățile distinctive ale nanomaterialelor au stârnit interesul în chimia analitică aplicată și au fost utilizate pentru aplicații inovatoare în prepararea electrozilor [35-38], separare [39-42], detectare [43-48] și degradare a poluanților organici din apele reziduale [50,51].

2.2.2.1. Nanotuburi de carbon

Nanotuburile de carbon (CNT) fac parte din familia fulleranelor, având nanostructură derivată din cea a grafitului (tipul de hibridizare a atomilor de carbon sp^2) în care s-a introdus o curbura simplă prin câteva defecte topologice și care îi conferă un caracter unidimensional și o dimensiune moleculară [52]. Diametrul caracteristic al nanotuburilor este cuprins între 1-50 nm și lungimea lor poate fi de până la 10 μm . Aceste materiale au fost descoperite în 1991 de către Sumio Iijima [53] în funinginea obținută prin vaporizarea grafitului cu un arc electric în atmosferă inertă.

CNT prezintă alegerea naturală pentru dezvoltarea electrozilor nanostructurați avansați, motivațiile fiind multiple: costurile de fabricare scăzute, în particular pentru nanotuburile de carbon cu pereți multipli; posibilitatea de a îmbunătăți proprietățile în timpul procesului de sinteză (doparea cu oxizi), post-tratare respectiv funcționalizare. Ele pot fi divizate în nanotuburi de carbon cu un singur perete (SWCNT) și nanotuburile de carbon cu pereți multipli (MWCNT) (figura 2.2).

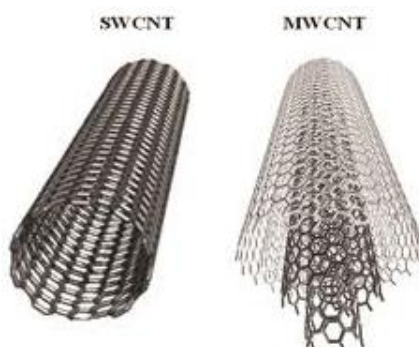


Figura 2.2. Structura SWCNT și MWCNT

Nanotuburile de carbon cu un singur perete (SWCNT) sunt ansambluri cilindrice compuse numai din atomi de carbon cu dimensiuni între 0,4 - 2 nm. MWCNT poate fi considerat ca o colecție de SWCNT-uri cu diametre diferite (2 - 100

nm) dar concentrice. Lungimea și diametrul acestor structuri diferă ca direcție și proprietățile lor sunt foarte diferite. Distanțele dintre doi pereți succesivi sunt apropiate de valoarea distanței dintre două fâșii grafenice dintr-un cristal grafitic. Fiecare MWCNT poate fi format din 2 până la 50 nanotuburi de carbon. Ele au diametre interioare cuprinse între 1,5 și 15 nm, iar diametrele exterioare cuprinse între 2,5 și 30 nm [54]. Nanotuburile de carbon au lungimea de la câțiva microni până la ordinul centimetrilor. Obținerea nanotuburilor de carbon se poate realiza prin mai multe metode de sinteză: descărcarea în arc electric, vaporizarea cu radiație laser și depunere chimică în stare de vapori.

CNT cu lanțul de hexagoane a căror latură este perpendiculară pe axa sa (nanotub "armchair" $\theta = 30^\circ$) are conductivitate electrică ridicată (caracter metalic) datorită benzii interzise Fermi de lățime nulă (band gap). În cazul nanotuburilor cu lanț în spirală conductivitatea electrică este similară semiconductorilor, în acest caz mărimea diametrului determinând lățimea "band gap" și implicit modul de trecere a electronilor din banda de valență în banda de conducție. Conductivitatea electrică ridicată a CNT se explică prin faptul că mișcarea electronilor, care poate fi numai înainte și înapoi, se desfășoară printr-o structură cristalină unidimensională perfect ordonată cu împrăștiere numai prin întoarcere prin ciocniri puternice (care sunt cele mai puțin probabile). În plus, nanotuburile de carbon beneficiază de rezistența mecanică a grafenei pe care o sporește astfel că modulul de elasticitate devine superior lui 1 Tpa [52].

Datorită trăsăturilor structurale specifice, CNT deschid o posibilă interacție cu diferite materiale anorganice (în special cele hidrofobe) și organice, respectiv reprezintă abilitatea de a dezvolta interacții electrostatice n-n cu alte specii de molecule [34,55].

În general, nanotuburile de carbon apar ca fiind închise cu capace, considerate a fi suprafețe poliedrale convexe ce pot conține alte tipuri de inele decât cele hexagonale. Există însă și cazuri în care nanotubul nu apare închis la capete. În acest caz, efectele de margine se manifestă printr-o reactivitate chimică sporită a atomilor în formarea unor legături cu diferiți radicali, iar această activitate electrocatalitică este influențată puternic de modul de preparare a CNT și de natura agentului de dispersare utilizat.

2.2.2.2. Nanofibre de carbon

Nonofibrele de carbon (CNF) pe bază de orbitali hibridizați sp^2 se deosebesc în principal de CNT prin orientarea planelor grafenice [56,57], putând fi vizualizate ca discuri grafitice suprapuse (trunchiate) sau sub formă conică (figura 2.3). De asemenea, CNF pot apărea cu structuri cilindrice goale cu diametrul în jurul de 100 nm și cu lungime de până la câțiva zeci de microni (lungime/diametru > 100). Structura lor conică stratificată se mai numește adesea „herringbone fibre” (fibre cu schelet de hering), datorită apariției secțiunii longitudinale.

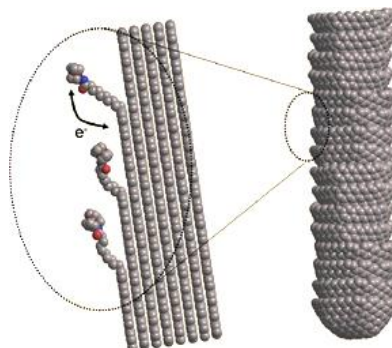


Figura 2.3. Structura CNF

Datorită structurii lor, nanofibrele de carbon prezintă proprietăți mecanice diferite față de nanotuburile de carbon, proprietăți ce sunt prezentate în tabelul 2.2. Pe de altă parte, în ceea ce privește dispersarea dificilă în timpul procesului de sinteză respectiv din punct de vedere al proprietăților de adeziune, CNF sunt asemănătoare cu CNT.

Tabel 2.2. Proprietăți fizice ale CNF și CNT

Proprietăți	CNF	SWCNT	MWCNT
Densitate, g/m ³	1,7 -2,2	0,8	1,8
Diametru, nm	8000	1-10	2-100
Lungime, nm	∞	10 ⁵ -10 ⁷	10 ⁴
Modulul Young, GPa	50-900	1000	300-1000
Rezistența la rupere, GPa	1-8	50-500	10-60

În plus, datorită structurii lor unice nanofibrele de carbon au comportamentul semiconductorilor, având planele terminale reactive din punct de vedere chimic. Astfel, CNF se utilizează ca material suport pentru catalizatori, umplutură de întărire în compozite polimerice, umpluturi hibride în fibre de carbon plasticate și pentru generarea fotocurentului în celule fotochimice [58].

În prezent există numeroase metode de sinteză pentru prepararea nanotuburilor respectiv nanofibrelor de carbon. Nanostructura carbonului însă diferă semnificativ în ceea ce privește diametrul, cristalinitatea, orientarea cristalină, puritatea și chimia suprafeței. Aceste variații structurale în mare parte afectează proprietățile și procesele intrinseci respectiv comportarea lor în sistemul de compozit. Prin urmare, alegerea depinde în mare marte de natura materialului pentru matrice, tehnologia de procesare și de îmbunătățire a proprietăților dorite.

În literatura de specialitate, diverse metode de sinteză au fost utilizate pentru dispersarea CNF în rășină epoxidică, ducând astfel la diferite nivele de conductivitate electrică a compozitelor.

Prin utilizarea procesului de ultrasonicare [59] poate fi obținut un nivel ridicat de conductivitate electrică, mai mare de $1,2 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ cu încărcare de 10%, comparativ cu amestecarea mecanică, obținând astfel conductivitatea maximă de $2 \cdot 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ cu încărcare de 8% [60].

2.3. Rolul zeolitului în comportarea electrochimică a electrozilor modificați cu zeolit

Zeoliții sunt materiale cristaline de tip silicați sau aluminosilicați cu o structură microporoasă și foarte regulată (dimensiunea porilor de la 0,3 la 1 nm) [61]. Potențialul ridicat de aplicare a filmelor zeolitice în procese de separare și cataliză este rezultatul proprietăților lor unice de sită moleculară și adsorbție.

În momentul de față există un interes deosebit pentru implicarea zeoliților naturali în sinteza materialelor catalitice și a materialelor de electrod. Zeoliții au o comportare chimică flexibilă, caracter multifuncțional, acțiunea prietenoasă față de mediu bazată pe procese de sorbție, schimb ionic, fotodegradare a compușilor prioritari periculoși. În plus prezintă avantajul unor costuri reduse de extracție, sunt disponibili în cantități mari și prezintă stabilitatea excelentă în procese chimice și termice [62-64].

Mai mult, zeoliții dopați cu anumite specii electroactive (Cu, Ag, Pt, Ru, Co, Mo, Mn) prezintă un rol deosebit în procesele fotocatalitice și în fotocataliza heterogenă [65-67].

Interesul manifestat pentru utilizarea zeoliților în electrochimie reiese din combinația sinergetică a proprietăților lor atractive cu interfețele electrochimice, proprietăți care sunt în măsură să influențeze reacțiile de transfer de electroni la interfața electrod-analit, acestea fiind: cristalinitatea, stabilitatea termică, structura microporoasă și natura electrolitică. În plus, datorită conductivității electrice îmbunătățite, zeoliții devin materiale adecvate pentru construirea materialelor de electrod [68,69].

Aceste materiale de electrod, denumite și electrozi modificați cu zeolit (ZME) prezintă semnale electrochimice bine definite, în special dacă în structura zeolitului (înaintea conceperii electrodului) a fost înglobată o specie electroactivă.

Carvalho și colaboratorii [70] au evidențiat efectul hidrofobicității/hidrofilicității, acidității și a conținutului de sodiu al zeolitului asupra procesului de electrooxidare a fenolului. S-a constatat că atât structura zeolitului cât și conținutul de cationi joacă un rol important în ceea ce privește performanța globală a electrodului.

2.4. Tehnici electrochimice de caracterizare

2.4.1. Voltametria ciclică

Voltametria ciclică (CV) este o tehnică calitativă care măsoară curentul simultan cu modificarea ciclică a potențialului în timp, fiind aplicată sistemelor electrochimice anorganice și organice în vederea elucidării mecanismelor de reacție. Astfel, pot fi obținute rapid informații considerabile, referitor la termodinamica proceselor redox, cinetica reacțiilor eterogene de transfer de electroni sau reacții chimice cuplate și procese de adsorbție. De asemenea, CV furnizează informații

privind viteza de transfer dintre electrod și analit, privind stabilitatea analitului în sistemul dat și permite estimarea potențialului normal de reducere a speciilor electroactive, motiv pentru care este frecvent utilizată.

Într-un experiment de voltametrie ciclică, tensiunea aplicată variază între două potențiale, unul maxim pozitiv și altul maxim negativ; la atingerea potențialului maxim se schimbă sensul de baleiere spre valoarea inițială, realizându-se astfel o dublă parcurgere (două sau mai multe cicluri) a domeniului de potențial studiat. Acest lucru este util pentru a determina prezența speciilor chimice în reacții ireversibile. O variație a tensiunii aplicate în timp este reprezentată în figura 2.4.

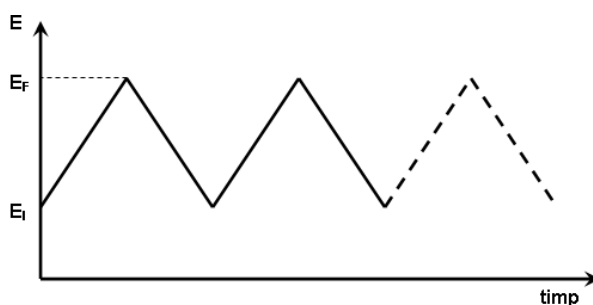


Figura 2.4. Variațiile tensiunii aplicate într-un experiment de voltametrie ciclică

În figura 2.5 este prezentată o voltamogramă ciclică tipică înregistrată pentru o reacție reversibilă. La început curentul de răspuns este nul, deoarece tensiunea aplicată nu este suficient de negativă pentru a reduce reactantul R. În continuare curentul crește foarte lent din cauza curentului rezidual și a sarcinii dintre straturile duble, acest curent fiind denumit curent de fond. Picul curentului va atinge apoi valoarea sa maximă (E_{pa}) pe măsură ce potențialul atinge potențialul de oxidare a analitului, dar apoi va scădea deoarece concentrația analitului se va epuiza în vecinătatea suprafeței electrodului. În cazul în care cuplul redox este reversibil, se va ajunge la potențialul la care se va reduce produsul format în prima reacție de oxidare și se va produce un curent de polaritate inversă față de scanarea directă. De obicei, picul de reducere (I_{pc}) va avea o formă similară cu picul de oxidare. Ca urmare, din astfel de experimente se obțin informații despre potențialul redox și despre vitezele reacțiilor electrochimice.

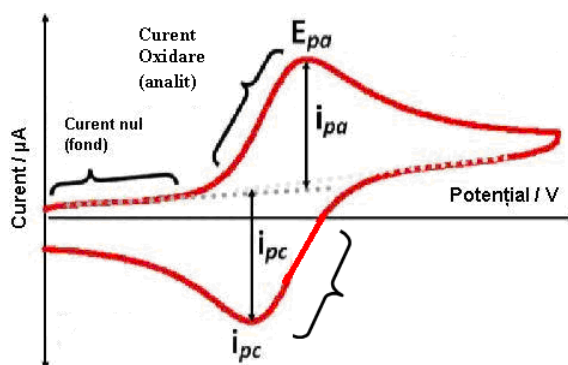


Figura 2.5. Forma unei voltamograme ciclice

Informații suplimentare asupra acestor reacții care au loc pe suprafața electrodului de lucru pot fi furnizate prin schimbarea vitezei de scanare de la câțiva $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ până la sute de $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$. Reacția de transfer de sarcină este caracterizată de constanta k^0 , care reprezintă constanta de viteză standard. Din punct de vedere al raportului dintre constantele de viteză ale transferului de sarcină k^0 și ale transportului de masă k^d , reacțiile electrochimice pot fi clasificate în reacții reversibile (rapide) și reacții ireversibile (lente) [71-73].

2.4.1.1. Sisteme reversibile

Curentul de pic înregistrat pentru o reacție reversibilă (rapidă, la 25°C) poate fi descris prin ecuația lui Randles-Sevcik:

$$i_p = 2,69 \cdot 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot c \cdot D^{1/2} \cdot v^{1/2} \quad (2.9)$$

unde: i_p – densitatea de curent de pic, $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$;
 n – numărul de electroni transferați;
 c – concentrația speciei electroactive în soluție, $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$;
 D – coeficientul de difuziune al speciei electroactive, $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$;
 v – viteza de scanare, $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$.

În consecință, densitatea curentului de pic variază proporțional cu concentrația speciei electroactive, cu coeficientul de difuziune al acesteia și cu rădăcina pătrată a vitezei de scanare. Dacă reprezentarea grafică a curentului de pic în funcție de rădăcina pătrată a vitezei de scanare este o dreaptă se poate afirma că reacția de electrod este controlată numai de etapa de difuziune. În cazul unei reacții simple reversibile, raportul intensităților curenților de pic anodic și catodic (i_{pa}/i_{pc}) are valoarea unu. Acest raport poate fi puternic afectat prin reacții chimice cuplate ce au loc în procesul de reducere.

Poziționarea picurilor pe axa de potențial (E_p) este legată de potențialul formal al procesului redox care se află la jumătatea distanței dintre E_{pa} și E_{pc} :

$$E^0 = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2} \quad (2.10)$$

Pentru un cuplu reversibil, separarea potențialelor de pic poate fi descrisă prin relația (2.11):

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = \frac{0,059}{n} \quad (2.11)$$

Diferența dintre potențialul de pic anodic și catodic are o valoare de $0,059/n$ V; relația (2.11) poate fi utilizată pentru determinarea numărului de electroni transferați, fiind unul dintre criteriile de bază pentru comportamentul nernstian. Atât valoarea potențialului de pic catodic cât și cel anodic sunt independente de viteza de scanare. Prin urmare, este posibilă descrierea potențialului la care apare un semi-pic, aplicând ecuația următoare:

$$E_p = E_{1/2} \pm \frac{0,0285}{n} \quad (2.12)$$

unde $E_{1/2}$ reprezintă potențialul de semiundă, care este o mărime împrumutată din polarografie și este definit conform relației (2.13):

$$E_{1/2} = E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \left(\frac{D_R}{D_O} \right)^{1/2} \quad (2.13)$$

unde: E^0 - potențialul formal al reacției;

D_R și D_O - sunt coeficienții de difuziune ai formei reduse și oxidate.

În multe situații coeficienții de difuzie ai speciei oxidate și reduse au valori foarte apropiate sau chiar egale, în acest caz potențialul de semiundă este aproape egal cu potențialul formal E^0 .

Pe baza acestor aspecte se deduc criteriile care stabilesc dacă o reacție este reversibilă. Totuși, criteriul de reversibilitate reprezintă un termen relativ, astfel reacțiile reversibile la viteze de scanare mici pot deveni cvasi-reversibile sau chiar ireversibile la viteze de scanare mari.

2.4.1.2. Sisteme ireversibile și cvasi-reversibile

În cazul reacțiilor ireversibile (lente) viteza transportului de substanță este mai mare decât cea a transferului de sarcină, astfel încât echilibrul Nernst nu mai este menținut la interfață, iar forma voltamogramei se schimbă. Trecerea de la sistemele reversibile la cele ireversibile nu se face brusc ci, odată cu creșterea vitezei de baleiere, se observă mai întâi o separare a picului anodic față de cel catodic, care devine din ce în ce mai accentuată, până la dispariția totală a picului de pe traseul întors. Această comportare se poate vedea în figura 2.6 pentru o reacție $Red \leftrightarrow Ox + ze^-$, când numai specia Red este prezentată în soluție.

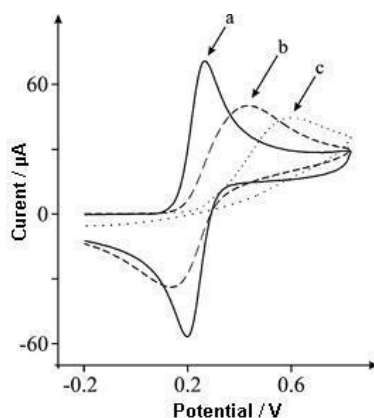


Figura 2.6. Voltamograme ciclice pentru reacția (a) reversibilă, (b) cvasi-reversibilă și (c) ireversibilă în procesul de reducere

Sistemul ireversibil complet poate fi caracterizat prin schimbarea potențialului de pic cu viteza de scanare, descrisă prin ecuația (2.14):

$$E_p = E^0 + \frac{R \cdot T}{\alpha \cdot n_a \cdot F} \left[0,78 - \ln \left(\frac{k^0}{D^{1/2}} \right) + \ln \left(\frac{\alpha \cdot n_a \cdot F \cdot v}{R \cdot T} \right)^{1/2} \right] \quad (2.14)$$

unde: α – coeficient de transfer;
 n_a – numărul de electroni transferați;

În cazul reacțiilor ireversibile potențialul de pic depinde de viteza de scanare, însă o creștere de 10 ori a vitezei duce la o deplasare spre valori mai pozitive a picului anodic cu $1,15RT/\alpha F$, respectiv o deplasare spre valori mai negative a picului catodic cu aceeași valoare. Astfel, densitatea de curent de pic poate fi exprimată prin ecuația (2.15) [74]:

$$i_p = (2,99 \cdot 10^5) \cdot n \cdot (\alpha \cdot n_a)^{1/2} \cdot A \cdot C \cdot D^{1/2} \cdot v^{1/2} \quad (2.15)$$

unde: i_p – densitatea de curent de pic, $A \cdot \text{cm}^{-2}$;
 α – coeficientul de transfer;
 n – numărul de electroni transferați;
 C – concentrația speciei electroactive în soluție, $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$;
 D – coeficientul de difuziune al speciei electroactive, $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$;
 v – viteza de scanare, $\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$.

În concluzie, se poate întâmpla ca un proces reversibil la viteze mici de scanare să devină ireversibil la viteze mai mari, trecând printr-o stare intermediară.

2.4.2. Cronoamperometria

Cronoamperometria (CA) implică variația potențialului electrodului de lucru de la o valoare la care nu decurge nici o reacție faradaică la un potențial la care concentrația la suprafață a speciilor electroactive devine efectiv zero. În acest caz, se folosesc soluții neagitare și electrod de lucru staționar. Dependența de timp a curentului rezultat este monitorizată. Deoarece transportul de masă în aceste condiții decurge numai prin difuzie, curba curent-timp reflectă schimbările gradientului de concentrație în vecinătatea suprafeței electrodului. Aceasta implică o expansiune a stratului de difuzie asociată cu epuizarea reactantului și totodată, cu panta descrescătoare a profilului concentrației în timp. În concordanță cu aceasta, curentul scade cu timpul, conform ecuației lui Cottrell:

$$i(t) = \frac{nFACD^{1/2}}{\pi^{1/2}t^{1/2}} = kt^{-1/2} \quad (2.16)$$

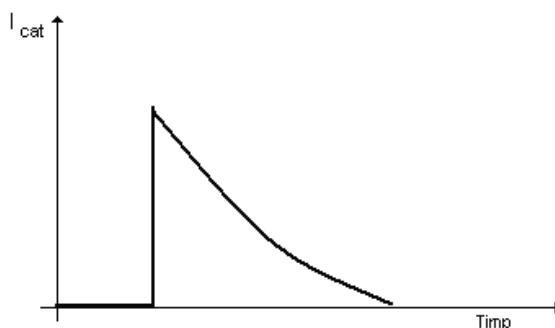


Figura 2.7. Reprezentarea schematică a unei cronoamperograme

În cazul unui microelectrod sau rețele de microelectrozi [75], ecuația 2.16 are un termen suplimentar, care conține influența câmpului difuzional sferic:

$$i(t) = nFACD \left[\frac{1}{(\pi Dt)^{1/2}} + \frac{1}{r} \right] \quad (2.17)$$

unde r este raza electrodului.

Cronoamperometria poate fi utilizată pentru studiul mecanismelor proceselor de electrod. De asemenea, această metodă poate fi aplicată pentru detecția amperometrică pulsată (PAD - pulsed amperometric detection) în scopul determinării cantitative a numeroșilor compuși organici [76].

2.4.3. Amperometrie de tip multi-puls

Amperometria pulsată (MPA) s-a dovedit a fi o tehnică foarte sensibilă pentru degradarea moleculelor organice, deoarece prezintă avantajul curățirii „in-situ” și reactivării suprafeței electrodului în timpul proceselor de oxidare.

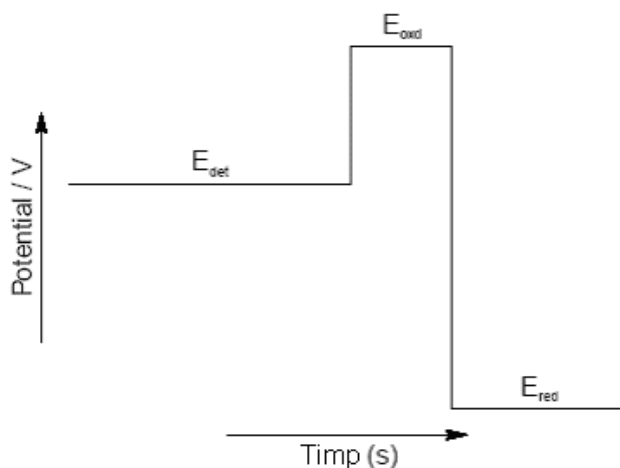


Figura 2.8. Forma potențialului în cadrul tehnicii de amperometrie pulsată

Capacitatea oxidării electrochimice poate fi îmbunătățită prin utilizarea mai multor electrozi de lucru [77]. Astfel pot fi realizate diferite strategii bazate în principal pe dubla detecție sau oxidare la electrod. Această tehnică poate fi adaptată pentru aplicarea proceselor de oxidare la potențiale controlate, un potențial fiind pentru oxidare iar celălalt fiind pentru curățirea „in-situ” a electrodului. În funcție de tipul materialului de electrod și a produșilor de reacție rezultați, potențialul de curățire poate fi unul de oxidare sau de reducere.

2.5. Bibliografie

- [1] M.A. Oturan, E. Brillas. Electrochemical Advanced Oxidation Processes (EAOPs) for Environmental Applications. Portug. Electrochim. Acta, (2007)25, 1-18.
- [2] D. Rajkumar, K. Palanivelu. Electrochemical treatment of industrial wastewater. J. Hazard. Mat., (2004)B113, 123-129.
- [3] L. Dapeng, Q. Jihui. The progress of catalytic technologies in water purification: A review. J. Environ. Scien., (2009)21, 713-719.
- [4] P.C. Mouli, S.V. Mohan, S.J. Reddy. Electrochemical processes for the remediation of wastewater and contaminated soil: emerging technology. J. Scient. Indust. Res., (2004)63, 11-19.
- [5] J.C. Farmer, F.T. Wang, R. Hawley-Fedder, P.R. Lewis, L.J. Summers, L. Foiles. Initial study of halide-treatment mediators for the electrochemical treatment of mixed and hazardous wastes. J. Electrochem. Soc., (1992)139, 654.
- [6] J. Bringmann, K. Ebert, U. Galla, H. Schmieder. Electrochemical mediators for total oxidation of chlorinated hydrocarbons: formation kinetics of Ag(II), Co(III) and Ce(IV), J. Appl. Electrochem., (1995)25, 846.
- [7] B. Balazs, Z. Chiba, P. Hsu, P. Lewis, L. Murguia, M. Adamson. Proc. Sixth Int. Radio Active Waste Manage. Environ. Remediat., ICEM 97, (American Society of Mechanical Engineers, NY, USA)(1997) 541.

- [8] A. Cięciwa, Gy. Fóti, Ch. Comninellis. Basic Principles of the Electrochemical Mineralization of Organic Pollutants for Wastewater Treatment. *Electrochemistry for the Environment*, 2010, Springer.
- [9] Gy. Fóti, Ch. Comninellis. Electrochemical oxidation of organics on iridium oxide and synthetic diamond based electrodes. In: R.E. White, B.E. Conway, C.G. Vayenas and M.E. Gamboa-Adelco (Eds.), *Mod. Asp. Electrochem.*, (2004)37, 87–130.
- [10] Ch. Comninellis. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment. *Electrochim. Acta*, (1994)39, 1857–1862.
- [11] Ch. Comninellis, C. Pulgarin. Electrochemical oxidation of phenol for wastewater treatment using SnO₂ anodes, *J. Appl. Electrochem.*, (1993)23, 108–112.
- [12] S. Stucki, R. Kotz, B. Carcer, W. Suter. Electrochemical wastewater treatment using high overvoltage anodes. Part II: anode performance and applications. *J. Appl. Electrochem.*, (1991)21, 99–104.
- [13] A.M. Polcaro, S. Palmas, F. Renoldi, M. Mascia. On the performance of SnO₂ and PbO₂ anodes on electrochemical degradation of chlorophenol for wastewater treatment. *J. Appl. Electrochem.*, (1999)29, 147–151.
- [14] J. Feng, L.L. Houk, D.C. Johnson, S.N. Lowery, J.J. Carey. Electrocatalysis of anodic oxygen-transfer reactions: the electrochemical incineration of benzoquinone. *J. Electrochem. Soc.*, (1995)142, 3626–3631.
- [15] N.B. Tahar, A. Savall. Electrochemical degradation of phenol on bismuth doped lead dioxide: a comparison of the activities of various electrode formulations. *J. Appl. Electrochem.*, (1999)29, 277–283.
- [16] P. Canizares, M. Diaz, J.A. Dominguez, J. Garcia-Gomez, M.A. Rodrigo, Electrochemical oxidation of aqueous phenol wastes on synthetic diamond thin-film electrodes. *Ind. Eng. Chem. Res.*, (2002)41, 4187–4194.
- [17] L. Gherardini, P.A. Michaud, M. Panizza, Ch. Comninellis, N. Vatistas, Electrochemical oxidation of 4-chlorophenol for wastewater treatment. Definition of normalized current efficiency. *J. Electrochem. Soc.*, (2001)148, D78–D82.
- [18] D. Gandini, E. Mahe, P.A. Michaud, W. Haenni, A. Perret, Ch. Comninellis. Oxidation of carboxylic acids at boron-doped diamond electrodes for wastewater treatment. *J. Appl. Electrochem.*, (2000)30, 1345–1350.
- [19] M. Panizza, P.A. Michaud, G. Cerisola, Ch. Comninellis. Electrochemical treatment of wastewater containing organic pollutants on boron-doped diamond electrodes. Prediction of specific energy consumption and required electrode area. *Electrochem. Commun.*, (2001)3, 336–339.
- [20] A.M. Polcaro, M. Mascia, S. Palmas, A. Vacca. Electrochemical degradation of diuron and dichloroaniline at BDD electrode. *Electrochim. Acta*, (2004)49, 649–656.
- [21] M. Panizza, G. Cerisola. Application of diamond electrodes to electrochemical processes. *Electrochim. Acta*, (2005)51, 191–199.
- [22] M. Muruganathan, S. Yoshihara, T. Rakuma, T. Shirakashi. Mineralization of bisphenol A (BPA) by anodic oxidation with boron-doped diamond (BDD) electrode. *J. Hazard. Mater.*, (2008)154(1-3), 213–220.
- [23] B. Marselli, J. Garcia-Gomez, P.A. Michaud, M.A. Rodrigo, Ch. Comninellis. Electrogeneration of hydroxyl radicals on boron-doped diamond electrodes. *J. Electrochem. Soc.*, (2003)150, D79–D83.
- [24] C. D. Nenițescu "Chimie generală", Editura Didactică și Pedagogică, București, 1972
- [25] R.L. McCreery. Advanced Carbon Electrode Materials for Molecular Electrochemistry. *Chem. Rev.* 108 (2008) 2646.

- [26] O.V. Korchagin, V.T. Novikov, E.G. Rakov, V.V. Kuznetsov, M.R. Tarasevich. Carbon nanotubes as efficient catalyst supports for fuel cells with direct ethanol oxidation. *Russ. J. Electrochem.*, (2010)46(8), 882-889.
- [27] J. Yan, H. Zhou, P. Yu, L. Su, L. Mao. Rational Functionalization of Carbon Nanotubes Leading to Electrochemical Devices with Striking Applications. *Adv. Mater.*, (2008)20, 2899-2906.
- [28] C. Liu, H.M. Cheng. Carbon nanotubes for clean energy applications. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, (2005)38, R231.
- [29] E. Frackowiak, F. Beguin. Electrochemical storage of energy in carbon nanotubes and nanostructured carbons. *Carbon*, (2002)40(10), 1775-1787.
- [30] J.J. Gooding. Nanostructuring electrodes with carbon nanotubes: A review on electrochemistry and applications for sensing. *Electrochim. Acta*, (2005)50, 3049.
- [31] D.R. Rolison, J.W. Long, J.C. Lytle, A.E. Fischer, C.P. Rhodes, T.M. McEvoy, M.E. Bourg, A.M. Lubers. Multifunctional 3D nanoarchitectures for energy storage and conversion. *Chem. Soc. Rev.*, (2009)38, 226.
- [32] Y. Xie, C. Wu. Design of nanoarchitected electrode materials applied in new-generation rechargeable lithium ion batteries. *Dalton Trans.*, (2007)45, 5235.
- [33] R.W. Murray. Nanoelectrochemistry: metal nanoparticles, nanoelectrodes, and nanopores. *Chem Rev.* (2008)108, 2688-2720.
- [34] Valcarcel M, Cardenas S, Simonet BM, Moliner-Martinez Y, Lucena R. TrAC. Carbon nanostructures as sorbent materials in analytical processes. *Trends Anal. Chem.*, (2008)27, 34-43.
- [35] Y.Q. Cai, Y. Cai, S.F. Mou, Y.Q. Lu. Multi-walled carbon nanotubes as a solid-phase extraction adsorbent for the determination of chlorophenols in environmental water samples. *J Chromatogr A.*, 2005(1081), 245-247.
- [36]. C. Xiao, S. Han, Z. Wang, J. Xing, C. Wu. Application of the polysilicone fullerene coating for solid-phase microextraction in the determination of semivolatle compounds. *J Chromatogr A.*, (2001)927, 121-130.
- [37] P.R. Sudhir, H.F. Wu, Z.C. Zhou. Identification of Peptides Using Gold Nanoparticle-Assisted Single-Drop Microextraction Coupled with AP-MALDI Mass Spectrometry. *Anal Chem.*, (2005)77, 7380-7385.
- [38] A. Kabir, C. Hamlet, K. Soo Yoo, G.R. Newkome, A. Malik. Capillary microextraction on sol-gel dendrimer coatings. *J Chromatogr A.*, (2004)1034, 1-11.
- [39] K. Scida, P.W. Stege, G. Haby, G.A. Messina, C.D. García. Recent Applications of Carbon-Based Nanomaterials in Analytical Chemistry: Critical Review. *Anal Chim Acta.*, (2011)691(1-2), 6-17.
- [40] H. Ming-Feng, H. Chih-Ching, C. Huan-Tsung. Improved separation of double-stranded DNA fragments by capillary electrophoresis using poly(ethylene oxide) solution containing colloids. *Electrophoresis*, (2003)24, 2896-2902.
- [41] M. Tabuchi, Y. Katsuyama, K. Nogami, H. Nagata, K. Wakuda, M. Fujimoto, Y. Nagasaki, K. Yoshikawa, K. Kataoka, Y. Baba. A design of nanosized PEGylated-latex mixed polymer solution for microchip electrophoresis. *Lab Chip.* (2005)5, 199-204.
- [42] D. Gomes, S.P. Nunes, K.V. Peinemann. Membranes for gas separation based on poly(1-trimethylsilyl-1-propyne)-silica nanocomposites. *J Membr Sci.*, (2005)246, 13-25.
- [43] J. Wang, G. Chen, M.P. Chatrathi, M. Musameh. Capillary electrophoresis microchip with a carbon nanotube-modified electrochemical detector. *Anal. Chem.* (2004)76, 298-302.
- [44] S. Sotiropoulou, V. Gavalas, V. Vamvakaki, N.A. Chaniotakis. Novel carbon materials in biosensor systems. *Biosens Bioelectron.*, (2003)18, 211-215.

- [45] K. Glynou, P.C. Ioannou, T.K. Christopoulos, V. Syriopoulou. Oligonucleotide-functionalized gold nanoparticles as probes in a dry-reagent strip biosensor for DNA analysis by hybridization. *Anal Chem.*, (2003) 75, 4155–4160.
- [46] J. Park, S. Kurosawa, J. Watanabe, K. Ishihara. Evaluation of 2-Methacryloyloxyethyl Phosphorylcholine Polymeric Nanoparticle for Immunoassay of C-Reactive Protein Detection. *Anal Chem.*, (2004)76, 2649–2655.
- [47] V. Bavastrello, E. Stura, S. Carrara, V. Erokhin, C. Nicolini. Poly(2,5-dimethylaniline)-MWNTs nanocomposite: a new material for conductometric acid vapours sensor. *Sens. Actuators B*, (2004)98, 247–253.
- [48] H. Haick. Chemical sensors based on molecularly modified metallic nanoparticles. *J. Phys D: Appl Phys.*, (2007)40, 7173–7186.
- [50] F.J. Zhang, M.L. Chen, W.C. Oh. Characterization of CNT/TiO₂ Electrode Prepared Through Impregnation with TNB and Their Photoelectrocatalytic Properties. *Environ. Eng. Res.*, (2009)14(1), 32-40,
- [51] M.L. Chen, F.J. Zhang, W.C. Oh. Synthesis, characterization, and photocatalytic analysis of CNT/TiO₂ composites derived from MWCNTs and titanium sources. *New carbon mater.*, (2009)24(2).
- [52] A. Qureshi, W.P. Kang, J.L. Davidson, Y. Gurbuz. Review on carbon-derived, solid-state, micro and nano sensors for electrochemical sensing applications. *Diam. Relat. Mater.*, (2009)18, 1401–1420.
- [53] I. Kang, Y.Y. Heung, J.H. Kim, J.W. Lee, R. Gollapudi, S. Subramaniam, S. Narasimhadevara, D. Hurd, G.R. Kirikera, V. Shanov, M. J. Schulz, D. Shi, J. Boerio, S. Mall, M. Ruggles-Wren. Introduction to carbon nanotube and nanofiber smart materials. *Composites: Part B*, (2006)37, 382–394.
- [54] M. Ghasemi, W. R. Wan Daud, S.H.A. Hassan, S.-E. Oh, M. Ismail, M. Rahimnejad, J. Md Jahim. Nano-structured carbon as electrode material in microbial fuel cells: A comprehensive review. *J. Alloys Comp.*, (2013)580, 245–255.
- [55] R. Li, X. Chang, Z. Li, Z. Zang, Z. Hu, D. Li, Z. Tu. Multiwalled carbon nanotubes modified with 2-aminobenzothiazole modified for uniquely selective solid-phase extraction and determination of Pb(II) ion in water samples. *Microchim Acta*, DOI 10.1007/s00604-010-0488-9.
- [56] Y.A. Kim, T. Hayashi, M. Endo, M. S. Dresselhaus. Carbon nanofibers. Springer Handbook of Springer Handbook of Nanomaterials, 2011.
- [57] M.S.P. Shaffer, J.K.W. Sandler. Carbon Nanotube/Nanofibre Polymer Composites. <http://www.worldscibooks.com/nanosci/6317.html>
- [58] Y.H. Qin, H.H. Yang, X.S. Zhang, P. Li, C.A. Ma. Effect of carbon nanofibers microstructure on electrocatalytic activities of Pd electrocatalysts for ethanol oxidation in alkaline medium. *Int. J. Hydr. Energy*, (2010)35, 7667-7674.
- [59] Y.K. Choi, K. Sugimoto, S. Song, Y. Gotoh, Y. Ohkoshi, M. Endo. Mechanical and physical properties of epoxy composites reinforced by vapor grown carbon nanofibers. *Carbon*, (2005)43, 2199–208.
- [60] M. Kotaki, K. Wang, M.L. Toh, L. Chen, S.Y. Wong, C. He. Electrically conductive epoxy/clay/vapor grown carbon fiber hybrids. *Macromolecules*, (2006)39(3), 908–11.
- [61] S. Wang, Y. Peng. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chem. Engin. J.*, (2010)156, 11-24.
- [62] A. Fujishima, X. Zhang, D.A.Tryk. Heterogeneous photocatalysis: From water photolysis to applications in environmental cleanup. *Intern. J. Hydr. Energy*, (2007)32, 2664-2672.
- [63] A. Remes. F. Manea, D. Sonea, G. Burtica, S. Picken, J. Schoonman. Electrochemical determination of nitrate from water sample using Ag-doped zeolite-

modified expanded graphite composite electrode. *Ovidius University Annals of Chemistry*, (2009)20(1), 61-65.

[64] H.H. Petterson, S.R. Gomez, H. Lu, L.R. Yson. Nanoclusters of silver doped in zeolites as photocatalysts. *Catal. Today*, (2007)120, 168-173.

[65] L. A. Colar, **Á. Jakab**, F. Manea, R. Pode and C. Orha. Photocatalytic performance of Ag-modified natural zeolite catalyst for photocatalysis degradation of Methylene Blue (MB) under VIS irradiation. *WIT Press Trans. Ecol. Environ.*, (2012)164, 335-344.

[66] L.A. Colar, **Á. Jakab**, C. Bandas (Ratiu), F. Manea, L. Coheci and R. Pode. Synthesis, Characterization and Photocatalytic Application of Copper-Modified Zeolite, *Proceed. 17th Internat. Symp. Anal. Environ. Probl.*, (2011)17, 388-391.

[67] L. Colar, **Á. Jakab**, R. Pode and F. Manea. Comparative Assessment of Photocatalytic Activity of Cu/Ag Modified Zeolites for Methylene Blue Degradation. *Proceed. 18th Internat. Symp. Anal. Environ. Probl.*, (2012)18, 157-160.

[68] R.H. Carvalho, F. Lemos, M.A.N.D.A. Lemos, J.M.S. Cabral, F. Ramoa Ribeiro. Electro-oxidation of phenol on zeolite/graphite composite electrodes Part 1. Electrochemical behaviour over NaY zeolite. *J. Molec. Catal. A: Chem.*, (2006)248, 48-52.

[69] R.H. Carvalho, M.A.N.D.A. Lemos, F. Lemos, J.M.S. Cabral, F. Ramoa Ribeiro. Electro-oxidation of phenol on zeolite/graphite composite electrodes Part 2. Influence of zeolite type and composition. *J. Molec. Catal. A: Chem.*, (2006)253, 170-175

[70] R.H. Carvalho, F. Lemos, M.A.N.D.A. Lemos, J.M.S. Cabral, F. Ramoa Ribeiro. Electro-oxidation of phenol on zeolite/graphite composite electrodes Part 3. Influence of the electrolyte and of nonelectroactive cations. *Catal. Today*, (2008), 855-862.

[71] S.P. Kounaves. *Voltammetric Techniques. Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry.* Tufts University Department of Chemistry.

[72] P. Protti. *Introduction to Modern Voltammetric and Polarographic Analysis Techniques.* IV Edition, 2001.

[73] A. Kellenberger, N. Vaszilcsin. *Electrochimia stării solide*, Editura Politehnica, 2013.

[74] J. Wang. *Analytical electrochemistry.* Second edition, Wiley-VCH, 2001.

[75] E.C. Ilinoiu, A. Pop, C. Orha, **Á. Jakab**, F. Manea, R. Pode and P.A. Serra. Amperometric detection of dopamine and ascorbic acid with zeolite-graphite composite microelectrodes. *WIT Press Transition on Ecology and Environment* (2012)164, 451-463.

[76] I.M. Ritchie, S. Bailey, R. Woods. The metal-solution interface. *Advan. Coll. Interf. Scien.*, (1999)80(3), 183-231.

[77] C. Karuwan, T. Mantim, P. Chaisuwan, P. Wilairat, Y. Einaga, O. Chailapakul, L. Suntornsuk. Pulsed Amperometry for Anti-fouling of Boron-doped Diamond in Electroanalysis of β -Agonists: Application to Flow Injection for Pharmaceutical Analysis. *Sensors*, (2006)6(12), 1837-1850.

CAPITOLUL 3. PROCESUL FOTOELECTROCATALITIC ÎN TRATAREA APEI

Tratarea unei game largi de contaminanți organici persistenti din apele uzate, cum ar fi derivații proveniți din activități agricole (erbicide, pesticide, etc.), din canalizare (estrogeni, patogeni, etc.), din efluenții industriali (compuși fenolici, coloranți, compuși farmaceutici, etc.) și substanțele organice naturale (derivați din reziduuri vegetale sau microbiene) prezintă o provocare semnificativă în întreaga lume. Procesele de oxidare chimică utilizând oxidanți, cum ar fi clorul, H₂O₂ și O₃ duc rareori la mineralizarea totală a contaminanților din apele reziduale. Alte tehnici, incluzând adsorbția pe cărbune activ, coagularea, osmoza inversă, ultrafiltrarea, schimbul ionic pe rășini schimbătoare sintetice, striparea, procesele membranare prezintă dezavantajul că sunt non-distructive, transferând poluanții organici refractari din apă către altă fază, și ca atare generând poluare secundară [1-4].

Combinarea secvențială a proceselor electrochimice cu cele fotocatalitice, sau aplicarea simultană a acestora în așa numitele procese de fotoelectrooxidare (proces hibrid), constituie premisa obținerii de rezultate sinergetice asupra unor poluanți refractari din apele reziduale. În acest sens, la aplicarea unui curent electric în procesul fotocatalitic, fotocatalizatorul se comportă drept fotoanod, dacă acesta este înglobat într-o matrice conductoare și oferă oportunitatea de separare a perechilor electron-gol (e⁻/h⁺) pentru a preveni recombinarea lor.

Ca urmare, utilizarea acestei metode hibride are drept scop nu numai creșterea eficacității și reducerea costurilor operaționale, ci și creșterea vitezei de degradare a poluanților persistenti în apele reziduale.

3.1. Mecanismul procesului fotoelectrocatalitic

Aplicarea curentului electric reprezintă factorul principal în procesele fotoelectrocatalitice, deoarece acesta accelerează semnificativ reacțiile fotocatalitice care au loc în timpul procesului de degradare. Rolul iradierii cu lumina UV respectiv al potențialului aplicat în mecanismul procesului fotoelectrocatalitic este indicat în tabelul 3.1.

Tabel 3.1. Efectul iradierii cu UV și al intensității curentului în mecanismul fotoelectrocatalitic

Parametrii	Reacții
Iradierie UV	$\text{TiO}_2 + h\nu \rightarrow e^-_{bc} + h^+_{bv}$ (3.1)
	$h^+_{bv} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HO}\cdot + \text{H}^+$ (3.2)
	$h^+_{bv} + \text{HO}^- \rightarrow \text{HO}\cdot_{ad}$ (3.3)
	$h^+_{bv} + \text{R}_{ads} \rightarrow \text{R}^+$ (3.4)
	$e^-_{bc} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^{\cdot-}$ (3.5)
Intensitatea curentului	$e^-_{bc} + h^+_{bv} \rightarrow \text{căldură}$ (3.6)

În timpul excitării cu radiații UV, electronii din banda de valență (BV) absorb fotoni având energie mai mare sau egală cu cea a benzii interzise ($h\nu \geq E_{BI}$), ceea ce duce la creșterea energiei și trecerea acestora pe unul din nivelele neocupate ale benzii de conducție (BC), lăsând în banda de valență un loc vacant, numit gol. Golurile (h^+_{bv}) au potențialul oxidant al unui electrod menținut la potențialul benzii de valență (de la +1,0 la +3,5 V vs. ENH), în timp ce electronii (e^-_{bc}) se comportă ca agenți reducători (de la +0,5 la -1,5 V vs. ENH) (reacția 3.1). Golurile cu încărcare pozitivă sunt capabile să oxideze direct poluantul sau apa cu formarea radicalilor HO^\bullet [5], iar electronii din banda de conducție reduc oxigenul adsorbit pe suprafața catalizatorului de TiO_2 (reacțiile 3.2-3.5).

Chong și colaboratorii [6] menționează faptul că în absența moleculelor de apă radicalii hidroxil nu s-ar putea forma, împiedicând fotodegradarea compușilor organici în fază lichidă.

Electronii emiși din banda de conducție pot reacționa cu acceptorii de electroni ca oxigenul molecular adsorbit (O_2) pentru a forma radicali superoxid, sau cu moleculele de apă adsorbite (H_2O), formând specii puternic oxidative cum sunt radicalii hidroxil [7].

Electronii fotogenerați (e^-) reduc viteza de recombinare a perechilor electron-gol fotogenerate și sporesc activitatea fotocatalitică [8]. Durata de viață a perechilor e^-/h^+ este de doar câteva nanosecunde. Fără acceptori de electron sau donori, aceste perechi electron-gol pot fi recombinate cu degajare de căldură (reacția 3.6), sau pot migra pe suprafața semiconductorului și reacționa cu speciile deja adsorbite. Recombinarea perechilor e^-/h^+ fotogenerate are ca rezultat scăderea eficienței cuantice, ceea ce limitează aplicarea procesului fotocatalitic în tratarea apelor reziduale [9]. Fiecare recombinare reprezintă pierderea unui gol care ar putea promova declanșarea reacțiilor de degradare.

În scopul creșterii eficienței de degradare în timpul procesului fotoelectrocatalitic, este necesară evitarea recombinării perechilor electron-gol, lucru care se poate realiza prin captarea sarcinilor libere la nivele energetice intermediare [10].

În figura 3.1 este prezentat mecanismul general al procesului fotoelectrocatalitic respectiv reacțiile principale care au loc pe suprafața fotoanodului de TiO_2 utilizat ca electrod de lucru.

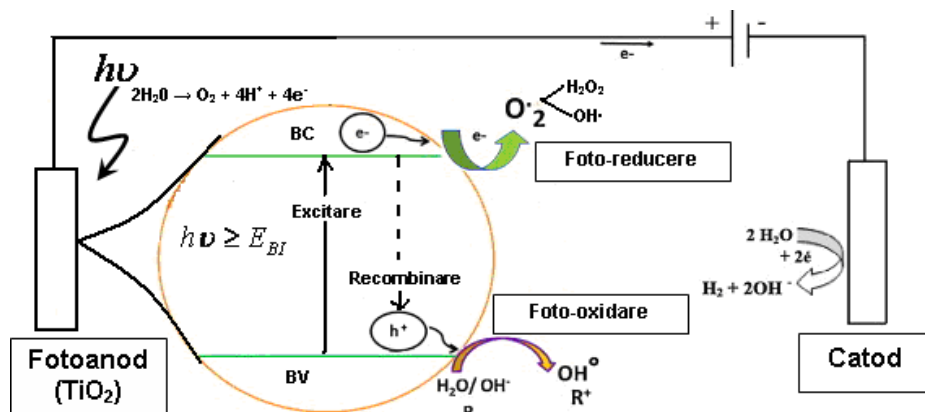


Figura 3.1. Mecanismul procesului fotoelectrocatalitic utilizând fotoanod de TiO_2 și reacțiile care au loc pe suprafața fotoanodului [22]

Conform datelor din literatura de specialitate, potențialul aplicat prezintă factorul cheie ce contribuie la îmbunătățirea eficienței procesului fotoelectrocatalitic [11,12]. Prin urmare, în timpul aplicării unui curent pozitiv asupra fotoanodului de Ti/TiO₂, electronii generați pot fi transferați în circuitul extern în locul moleculelor de oxigen, lăsând în urma lor goluri sau radicalii HO• pe suprafața electrodului. Viteza recombinării perechilor e-/h+ fotogenerate este limitată, în timp ce randamentul de oxidare la interfața electrod/analit este îmbunătățită [13,14].

Fotocurentul poate fi urmărit prin măsurarea directă a vitezei de fotooxidare și a domeniului de degradare oxidativă, ce poate fi utilizat ca un semnal analitic [15-17].

În procesul fotoelectrocatalitic, viteza de transformare depinde de următorii factori: (1) caracteristicile fotoanodului; (2) intensitatea iradierii; (3) adsorbția și desorbția reactanților și a produșilor; (4) intensitatea câmpului electric în regiunea de sarcină spațială [11].

3.2. Parametrii operaționali în procesul fotoelectrocatalitic

3.2.1. Intensitatea curentului

Aplicarea unui potențial extern asupra fotoanodului în timpul procesului fotoelectrocatalitic, contribuie în mare parte la separarea electronilor de golurile fotogenerate. În plus, împiedică recombinarea acestora și crește durata de viață a golurilor active [18,19]. Oxidarea poluanților organici poate avea loc direct pe suprafața fotoanodului Ti/TiO₂ (adsorbție) sau indirect cu specii active (radicali hidroxili) [20].

Dagherir și colaboratorii [21] au pus în evidență influența intensității curentului asupra eficienței de proces, într-un studiu privind degradarea fotoelectrocatalitică a clortetraciclinei hidroclorurat (CTC) utilizând fotoanod de TiO₂ nanostructurat și lampă de mercur (254 nm). Experimentele de degradare au fost conduse la diferite concentrații ale CTC (25-50 mg•L⁻¹), în electrolit suport de sulfat de sodiu 0,5 M și la diferite valori ale intensității curentului (0,25 la 0,5 A). Pentru concentrația inițială de 50 mg•L⁻¹ CTC, influența intensității curentului asupra procesului de degradare a fost semnificativă. Viteza de degradare a CTC a crescut cu creșterea intensității curentului, astfel la valoarea curentului aplicat de 0,25 A eficiența de degradare a fost de 34,9%, și respectiv 61,3% la 0,50 A.

Totuși, creșterea valorii potențialului peste valoarea optimă poate avea ca rezultat scăderea eficienței de degradare, sau absența unui efect asupra procesului de degradare. Conform datelor din literatura de specialitate, reacțiile de oxidare respectiv de reducere pot avea loc simultan pe suprafața fotoanodului iluminat cu radiații UV, în acest caz consumul electronilor fotoexcitați decurge lent în banda de conducție [22].

3.2.2. Intensitatea luminii

Cu creșterea intensității luminii UV crește eficiența de degradare a compușilor organici respectiv viteza de inactivare a bacteriilor, datorită formării speciilor reactive de oxigen și radicali hidroxil pe suprafața fotoanodului [23].

Starea de echilibru a concentrației $\text{OH}\cdot$ pe suprafața dioxidului de titan a fost descrisă de Chen [24] respectiv Cho [25] și colaboratorii prin relația (3.7):

$$[\text{OH}\cdot]_s = \sqrt{\frac{(1-\alpha)I_a\Phi}{k_D}} \quad (3.7)$$

unde: I_a este numărul de cuantă de lumină absorbită pe secundă; Φ este randamentul cuantic; k_D este constanta de viteză limitată de difuzie; α este un parametru care depinde de pH.

Unii cercetători au studiat influența intensității luminii asupra proceselor de oxidare fotoelectrocatalitică în cazul degradării acidului humic [20]. În acest caz, viteza de degradare a acidului humic a crescut proporțional cu creșterea intensității luminii ($k^\circ = k_2I^b$, unde k° este viteza reacției de degradare și k_2 , b sunt constantele cinetice).

Pareek și colaboratorii [26] au arătat că eficiența de degradare a poluanților este strâns legată de distribuția luminii în reactor. Cu toate acestea, distribuția uniformă a luminii în celula fotoelectrochimică este destul de dificilă. Din acest motiv, determinarea intensității luminii necesare este foarte importantă în scopul reducerii consumului de energie și creșterii vitezei de degradare a poluanților.

3.2.3. pH-ul

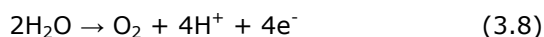
În cazul unor poluanți organici, cum ar fi pentaclorfenolul, acidul humic, benzotriazolul și coloranții, în procesul fotoelectrocatalitic viteza de degradare a fost mai mare în mediu acid decât în mediu alcalin.

Wang și colaboratorii au studiat degradarea fotoelectrochimică a 4-clorfenolului atât în mediu acid cât și în cel alcalin, iar eficiențele de degradare obținute au fost ridicate în ambele cazuri [12]. Astfel, influența pH-ului asupra reacțiilor fotoelectrocatalitice nu poate fi generalizată.

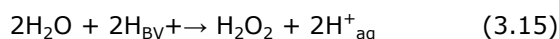
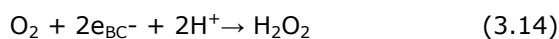
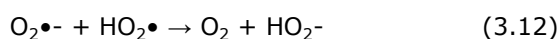
Sunt posibile trei mecanisme diferite pentru reacțiile de degradare a poluanților organici în procesele fotoelectrocatalitice, și anume: (1) atacul direct al radicalilor hidroxil; (2) fotooxidarea directă cu ajutorul golurilor pozitive în banda de valență; (3) fotoreducerea directă prin intermediul electronilor în banda de conducție. Fiecare dintre aceste mecanisme depind de pH-ul apei reziduale și de natura substratului.

3.2.4. Oxigenul dizolvat

În procesele de degradare fotoelectrocatalitică a poluanților organici, prezența oxigenului dizolvat limitează recombinarea perechilor electron-gol fotogenerate, acționând ca acceptor de electroni, totodată participă la formarea radicalului superoxid [28-30]. Sursa de formare a oxigenului dizolvat poate fi un sistem de aerare sau electrooxidarea moleculelor de apă pe suprafața anodului, descris prin reacția (3.8):



În procesul fotoelectrocatalitic, electronii emiși de banda de conducție reacționează cu acceptori de electroni ca O_2 formând $O_2^{\bullet-}$, respectiv cu alte specii oxidative ca H_2O_2 , HO_2^{\bullet} și HO_2^- , conform următoarelor reacții:



În plus, peroxidul de hidrogen poate fi electrogenerat prin reducerea catodică a oxigenului dizolvat pe suprafața electrodului.

Performanța celulei fotoelectrocatalitice privind degradarea poluanților poate fi evaluată utilizând relația pentru calculul randamentului faradaic (3.16):

$$f = \frac{(-dc/dt) \times V \times F}{i} \quad (3.16)$$

unde: (dc/dt) reprezintă viteza de degradare a poluantului, V este volumul soluției de poluant în celulă (m^3), F este constanta lui Faraday (C) și i este densitatea de fotocurent ($Acm^{-2}nm^{-1}$).

Unii autori sugerează că prezența oxigenului dizolvat accelerează mecanismul de deschidere a nucleelor aromatice a poluanților organici prezenți în apele reziduale [31,32].

3.2.5. Electrolitul suport

Într-un proces electrolitic, conductivitatea soluției afectează eficiențele privind intensitatea curentului și consumul de energie electrică. De asemenea, procesele de degradare fotoelectrocatalitice pot fi influențate de tipul și concentrația electrolitului suport [12]. Soluțiile de Na_2SO_4 și $NaCl$ sunt cele mai utilizate ca și electrolit suport în procesele fotoelectrocatalitice [33-35]. De exemplu, eficiențele de degradare a pentaclorfenolului au crescut cu creșterea concentrației electrolitului suport. Concentrația pentaclorfenolului a scăzut de la $6 \text{ mg} \cdot L^{-1}$ PCP în $0,005 \text{ M}$ Na_2SO_4 la $3 \text{ mg} \cdot L^{-1}$ PCP în $0,01 \text{ M}$ Na_2SO_4 [36].

Adaosul electrolitului în timpul procesului fotoelectrocatalitic, îmbunătățește eficiența degradării poluanților organici, deoarece se modifică conductivitatea soluției, favorizând trecerea curentului în soluție, care la rândul lui previne recombinația rapidă a perechilor electron-gol fotogenerate.

3.3. Electrozi modificați cu TiO₂

3.3.1. Caracteristicile electrozilor de TiO₂

Interesul față de fotocatalizatorii pe bază de TiO₂ a fost remarcabil încă de când Fujishima și Honda (1972) au raportat scindarea fotoelectrochimică a apei. Există numeroase publicații care abordează rolul materialelor pe bază de TiO₂ în domenii ca: fotovoltaiice [37, 38], fotocataliză [39], acoperiri fotocatalitice cu rol de auto-curățare [40] și degradarea fotoelectrocatalitică a compușilor organici [41].

Diferite metode pot fi utilizate pentru fabricarea fotoanozilor pe bază de TiO₂, și anume: sol-gel [42], pulverizare [43], depunerea în strat atomic [44], depunere chimică în stare de vapori [45], electrodepunere [46] și anodizare [47]. Sticla ITO (oxid de indiu-staniu) se utilizează ca un strat transparent conductor aplicat pe substraturi de sticlă în realizarea fotoanozilor de TiO₂, deoarece are suprapotențial mare pentru oxidarea/reducerea apei, evitând interferențele semnalelor fotoelectrochimice [48] și este disponibilă în comerț la prețuri relativ scăzute.

În domeniul electrochimic, tehnologia de voltametrie ciclică este cea mai importantă metodă de caracterizare din punct de vedere analitic. Pentru selectarea valorii potențialului necesar în procesul fotoelectrocatalitic, au fost efectuate studii voltamperometrice de mai mulți cercetători [49,50], în prezența și absența radiațiilor UV-VIS. În celula fotoelectrochimică, iradierea trebuie să fie distribuită uniform pe întreaga suprafață a fotoanodului. Sursa de iradiere depinde în primul rând de tipul fotoanodului respectiv celulei și de concentrația poluantului.

Bazat pe aceste descoperiri în domeniul fotocatalizei și fotoelectrocatalizei cu TiO₂, TiO₂ poate fi utilizat de asemenea la fabricarea unor noi tipuri de electrozi fotoelectrochimici pentru determinarea și degradarea compușilor organici refractari [51-64].

Motivul alegerii acestui material se bazează pe faptul că prezintă excelente proprietăți fizico-chimice, cum ar fi: fotosensibilitate ridicată, caracter ne-toxic, stabilitate de lungă durată împotriva fotocoroziunii, putere oxidantă ridicată și activitate fotocatalitică respectiv electrocatalitică ridicată.

Dioxidul de titan există în trei forme cristaline: anatas, rutil și brokit. Rutilul este cea mai stabilă formă din punct de vedere termodinamic, iar forma anatas prezintă o activitate fotocatalitică superioară, caracteristicile lor fiind sintetizate în tabelul 3.2.

Tabel 3.2. Caracteristicile formelor cristaline ale TiO₂: anatas și rutil

Parametrii	Anatas	Rutil
Structura cristalină	Cuadratică	Cuadratică
Stabilitate d.p.d.v termodinamic	Metastabil	Stabil
Manipulare	Temperatură scăzută	Temperatură ridicată
Structura	Nanostructură	Granulația mai mare decât anatas
Suprafața specifică	Mare	Mică
Banda interzisă (eV)	3,2	3,0
Capacitatea de absorbție (nm)	385	405
Distanța Ti-Ti (Å)	3,04-3,79	2,96-3,57
Distanța Ti-O (Å)	1,934-1,980	1,949-1,980
Fotoconductivitate	Mare	Mică
Activitatea fotocatalitică	Mai activ	Mai puțin activ
Mobilitatea sarcinilor	Mare	Mică
Densitatea	3,89	4,27

Recent, unii cercetători au încercat imobilizarea filmelor nanocristaline de TiO₂ pe diferite materiale suport: sticlă, spume de SiC [65], membrană ceramică sau rășini, materiale compozite pe bază de carbon, pentru a rezolva problema separării particulelor de TiO₂ din apele reziduale.

Thiruvenkatachari și colaboratorii [66] susțin că forma imobilizată a filmelor de TiO₂ este de preferat comparativ cu cea dispersată, astfel nu este necesară introducerea etapei de post-tratare (filtrare) după procesul de oxidare. Totuși, utilizarea filmelor de TiO₂ presupune scăderea eficienței cuantice comparativ cu particulele de TiO₂ aplicate în sususpensie.

Limitarea difuziei compușilor țintă la suprafața catalizatorului respectiv reducerea suprafeței sunt doi factori responsabili pentru scăderea eficienței cuantice. În procesul de oxidare fotoelectrocatalitică, aplicarea diferitelor valori de potențial asupra fotoanodului crește eficiența cuantică, prin urmare crește viteza de degradare a poluanților organici refractari.

În scopul de a îmbunătăți separarea perechilor electron-gol, De Tacconi și colaboratorii [67] au propus combinarea semiconductorilor de TiO₂ cu cel de CdS (cuplarea nanoparticulelor CdS/TiO₂). Alte studii sugerează combinarea semiconductorilor sub formă de pudră, ca de exemplu TiO₂ + ZnO sau TiO₂ + SnO₂ [68,69]. Zhang și colaboratorii au utilizat simultan diferiți semiconductori care au permis reducerea recombinării perechilor electron-gol în configurația fotoelectrozilor individuali [70]. În figura 3.2 este prezentată configurația unui semiconductor în care transferul vectorial al purtătorilor de sarcini fotogenerați între benzile corespunzătoare asigură o separare spațială între electroni și goluri.

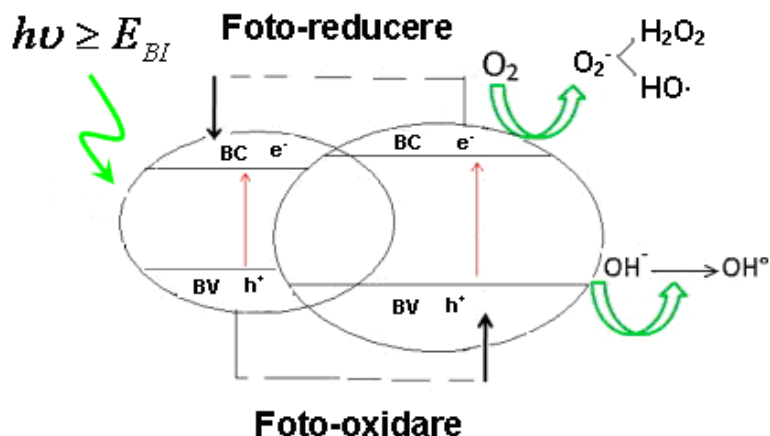


Figura 3.2. Ilustrarea unei configurații utilizând doi semiconductori diferiți [22]

Prin urmare, combinarea fotoelectrozilor de $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ a fost utilizată pentru oxidarea diferitelor tipuri de poluanți (Acid Orange 7, naftol, acid formic) în procesele fotoelectrocatalitice [71].

3.3.2. Doparea TiO_2

Din păcate, benzile interzise largi ale TiO_2 , cu o energie de +3,2 eV, limitează exploatarea proprietăților fotocatalitice al acestuia la radiații din domeniul UV, care reprezintă doar 5% din spectrul solar. Deplasarea răspunsului optic în domeniul vizibil, care reprezintă 45% din energia luminii solare, poate crește foarte mult randamentul fotocatalitic a acestor semiconductori [72]. Un alt dezavantaj al TiO_2 constă în faptul că recombinarea electron-gol are loc într-un intervalul de timp de ordinul nanosecundelor și în absența promotorilor (ex. Pt sau RuO_2) activitatea fotocatalitică scade. Eficientizarea activității catalitice a TiO_2 prin extinderea spre domeniul vizibil, se poate realiza prin doparea cu nemetale (S, C, F, Cl, Br, I, B, Ge, As, Se, Te, N), preferențial azot [73] sau prin doparea cu ioni ai metalelor tranziționale. Doparea de tip „p” cu ioni ai metalelor tranziționale se realizează prin introducerea în rețeaua TiO_2 a cationilor Al^{3+} , Cr^{3+} , Ga^{3+} , La^{3+} cu valență mai mică decât cea a cationului Ti^{4+} . Dopanții de tip „p” se comportă ca acceptori de fotoelectroni, care, odată încărcăți negativ atrag goluri formând centre de recombinare. Doparea de tip „n” se realizează cu cationii Nb^{5+} , Ta^{5+} , Sb^{5+} care au valență mai mare decât cea a cationului Ti^{4+} . Fe^{3+} , Ru^{3+} , Os^{3+} și Gd^{3+} reprezintă o clasă de dopanți aparte care datorită configurației electronice (d5, d7) sunt mult mai stabili [74]. Îmbunătățirea activității fotocatalitice a TiO_2 modificat cu metale nobile (Pt, Pd, Au, Ag, etc) a fost explicată prin prisma unui mecanism fotoelectrochimic în care electronii generați în urma iradierii cu lumină UV a semiconductorului (TiO_2) se transferă particulelor metalice cu care este încărcat, în timp ce golurile rămân în semiconductor, ceea ce are ca rezultat o întârziere a recombinării electron-gol [75]. Doparea TiO_2 cu particule de Ag crește viteza de transfer a electronilor de la nanoparticulele oxidice spre particulele metalice, ceea ce duce la formarea unei bariere Schottky în fiecare regiune metal-semiconductor. Acest fapt duce la un număr redus de recombinări electron-gol și deci la o eficiență crescută a activității

fotocatalitice a sistemului [76]. În plus, nanoparticulele de Ag conductoare acționează ca separatori de sarcini, împiedicând recombinarea electronilor din benzile de conducție cu golurile din benzile de valență ale fotocatalizatorilor .

Există o concentrație optimă a dopantului care asigură cea mai bună performanță fotocatalitică a TiO₂ dopat. Peste această valoare, dopanții metalici pot acționa ca centri de recombinaere electroni-goluri, ceea ce este în detrimentul activității catalitice. Cea mai eficientă îmbunătățire a fotoactivității prin dopare s-a constatat pentru nanoparticule, în care ionii dopantului sunt localizați în primii 1-2 nm de la suprafață. În plus, este foarte convenabil de obținut materiale nanocompozite în care diferitele faze să fie bine dispersate într-o matrice anorganică. Totuși, este dificil de introdus nanoparticule metalice în mezopori prin metodele tradiționale de impregnare, deoarece ele tind să se depună masiv pe suprafața exterioară a materialelor mezoporoase. Metoda sol-gel permite sinteza facilă a materialelor nanocompozite, cum ar fi matricile anorganice conținând faze metalice bine dispersate [77].

3.4. Materiale de electrod compozite pe bază de TiO₂ și carbon nanostructurat

Materialele convenționale pe bază de carbon, cum ar fi carbon negru, grafit și materiale grafitizate au fost folosite demult în cataliză eterogenă, ca și suporturi pentru particulele de metale prețioase sau oxizi metalici. În acest sens, noi oportunități pot oferi materialele compozite pe bază de carbon nanostructurat, cum ar fi: nanotuburi de carbon (CNT), nanofibre de carbon (CNF), [60]-fullerene, grafenul, etc.

Date din literatura de specialitate raportează efectul benefic al nanotuburilor de carbon, fiind materialul care amplifică sinergic activitatea fotocatalitică a dioxidului de titan prin reducerea vitezei de recombinaere a perechilor electron-gol [78-81]. Woan și colaboratorii [82] au subliniat faptul că prezența CNT (poate fi metalic, semiconductor sau izolator) permite formarea barierei Schottky la interfața CNT-TiO₂, în cazul în care există o regiune de sarcină spațială [83]. TiO₂ este un semiconductor de tip n, dar în prezența nanotubului de carbon, electronii fotogenerați se pot deplasa liber spre suprafața CNT. Astfel, funcția de distribuție pentru electroni poate avea valori apreciabil mai scăzute la marginea benzii de valență, în acest caz nivelul Fermi poate fi situat în banda interzisă, în vecinătatea marginii benzii de valență .

Prin urmare, materialul CNT va fi potențial acceptor de electron „electron sink”, lăsând un excedent de goluri în banda de valență a TiO₂, capabile să migreze pe suprafață și să reacționeze; prin urmare TiO₂ se comportă efectiv ca un semiconductor de tip p (figura 3.3).

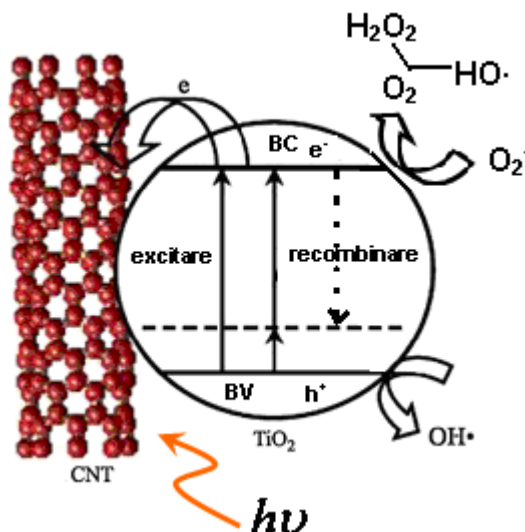


Figura 3.3. Mecanismul propus pentru amplificarea sinergică a materialului compozit CNT-TiO₂ [84]

Comportarea eficientă a CNT ca și acceptor de electroni se datorează conductivității electrice ridicate și capacității de acumulare a electronilor (un electron pentru fiecare 32 atomi de carbon) [85].

Xu și colaboratorii [86] sugerează că structura nanometrică, permite acumularea electronilor la capetele CNT, limitând astfel recombinarea perechilor de purtători electron-gol.

Al doilea mecanism de amplificare, propus de Wang și colaboratorii [87] se bazează pe premisa că prin prezența nanutuburilor de carbon activitatea fotocatalitică a TiO₂ poate fi îmbunătățită; CNT acționează ca un fotosensibilizator, transferând electronii spre suprafața dioxidului de titan. În această schemă, electronii fotogenerați din CNT sunt transferați în banda de conducție a TiO₂, având loc procese de reducere cu formarea radicalilor superoxid. Nanotubul de carbon cu încărcare pozitivă, acceptă un electron de pe banda de valență a TiO₂, lăsând un gol. Astfel, TiO₂ cu încărcare pozitivă poate participa la un proces de oxidare, de exemplu prin reacția cu apa se formează radicalii hidroxili [88,89].

Sistemele de CNT-TiO₂ pot fi mult mai complexe, astfel sporirea activității fotocatalitice este rezultatul a două efecte distincte [82], și anume (1) extinderea răspunsului acestui sistem, în direcția părții vizibile a spectrului solar, datorită prezenței legăturii C-O-Ti; (2) lărgirea benzii interzise, datorită configurației electronice a CNT.

În multe aspecte, nanofibrele de carbon au proprietăți fizico-chimice asemănătoare cu cele ale nanotuburilor de carbon.

Recent, Liu și colaboratorii [90] au utilizat CNF-TiO₂ aliniate vertical într-o matrice de nanofire pentru înlocuirea rețelei nanoparticulelor de TiO₂ și au menționat că CNF acceptă ușor electroni fotoexcitați de la TiO₂. Acest lucru permite transferul electronilor prin nucleu CNF, având conductivitate electrică mai mare decât TiO₂, astfel viteza de recombinare este redusă [91].

Kim și colaboratorii [92] au folosit CNF cu micropori ca material suport pentru TiO₂, deoarece CNF posedă capacitate de adsorbție și viteză de adsorbție

ridicată datorită structurii uniforme. Metoda de electrofilare a fost utilizată pentru obținerea materialului hibrid de TiO_2 -CCNF (grafen/nanofibră de carbon). Evaluarea performanței acestui material a fost realizată prin aplicarea lui în procesul fotocatalitic pentru degradarea colorantului Methylene Blue (MB) sub iradierea luminii vizibile. Rezultatele obținute au confirmat faptul că utilizarea grafenului respectiv CNF într-o combinație cu TiO_2 crește viteza de descompunere a compușilor organici în procesul fotocatalitic. Motivele acestor îmbunătățiri sunt atribuite următoarelor funcții, așa cum se prezintă în figura 3.4.

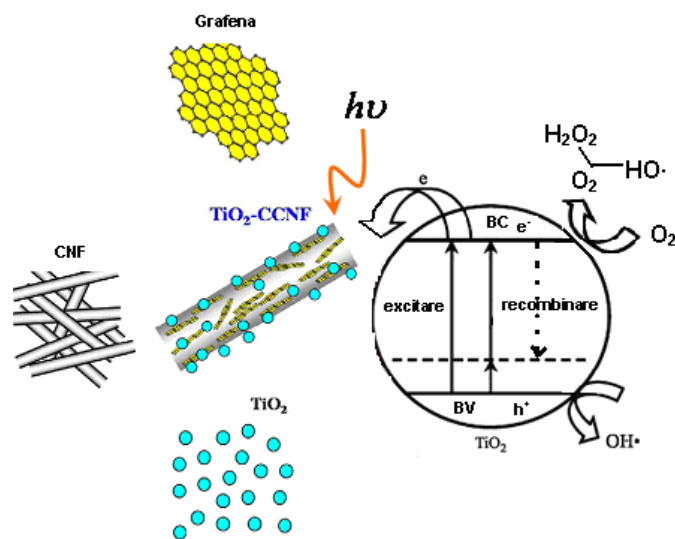


Figura 3.4. Ilustrarea schematică a procesului fotocatalitic utilizând materialul hibrid CCNF- TiO_2 [92]

Grafena prin grupările carboxilice formează legături cu TiO_2 fără efecte de agregare, datorată nanoparticulelor mici. Dacă în compoziția materialului hibrid TiO_2 -CCNF, formele cristaline al TiO_2 anatas și rutil există într-un amestec, grafena devine potențial acceptor de electroni față de rutil ($E_{\text{BI}} = +3,0$ eV) respectiv fotosenzitizer față de anatas ($E_{\text{BI}} = +3,2$ eV), recombinația perechilor electron-gol este limitată, accelerând procesul de fotodegradare a poluanților organici. În plus, CNF datorită suprafeței mari, crește activitatea fotocatalitică a TiO_2 și capacitatea de adsorbție fizică a substratului.

3.5. Procesele fotoelectrocatalitice aplicate în degradarea poluanților organici refractari din apele reziduale

Procesele de oxidare fotoelectrocatalitice (PEO) sunt utilizate pentru tratarea efluenților reziduali ce conțin cantități mari de compuși organici (coloranți, compuși fenolici și substanțe humice) respectiv bacterii (E. Coli), a căror oxidare cărora este dificilă prin tratare biologică sau chimică. Îndepărtarea carbonului organic total (TOC) cu randamente de până la 100% poate fi obținută în funcție de tipul compușilor organici și condițiile experimentale impuse. Performanța proceselor

fotoelectrocatalitice privind degradarea poluanților organici refractari a fost cel mai bine examinată pe baza coloranților, fiind cei mai studiați dintre compușii organici. Datele privind degradarea fotoelectrocatalitică a diferiților poluanți organici sunt sintetizate în tabel 3.3.

Tabel 3.3. Degradarea diferiților poluanți organici din apă utilizând PEO

Matricea	Tip poluant	Condiții de operare	Rezultate și observații
Soluție apoasă	Pentaclorfenol (PCP) [36]	300W lampă cu vapori de Hg de înaltă presiune (365nm); $C_0=20\text{ppm}$; pH 7,03; 0,01M Na_2SO_4 ; TiO_2 anod; Pt catod; potențial: 0-0,6V; timp de reacție 2h;	Electrooxidare 0%; Fotoliza directă 44%; Fotocataliză 62%; PEO 82-86%
Soluție apoasă	2,4 - diclorfenol [33]	8W lampă cu vapori de Hg de presiune medie (365 nm); TiO_2/Ti și Fe anodi; grafit catod; 0,02M Na_2SO_4 ; timp de reacție 60 min	Eficiența de degradare 93%; eficiența de mineralizare 78%
Soluție apoasă	4-clorfenol, acid oxalic [18]	45W lampă cu vapori de Hg de presiune medie (365nm); TiO_2 film anod; Ag/AgCl electrod de referință; 0,1 Na_2SO_4 ; $T<35^\circ\text{C}$; timp reacție 5 h	Acid oxalic: 100% TOC 4-clorfenol: a fost detectat mai puțin CO_2
Soluție apoasă	Acid humic [11]	450W Xe-Hg lampă UV (254 nm și 400 nm); TiO_2 anod; Pt contra electrod; SCE electrod de referință; $C_0=25\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; potențial: 0-2V; timp de reacție 2h; 0,01 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2SO_4 ; pH(inițial)=7	Eficiența de decolorare 96%; eficiența de degradare 98%; TOC: 85%
Soluție apoasă	Benzotriazol (BTA) [9]	15W lampă UV (253,7nm); TiO_2 electrod de lucru; Pt contra electrod; SCE electrod de referință; volum 100ml; 0,5M Na_2SO_4 ; pH(inițial)=6,2; $C_0=2\cdot 10^{-4}\text{M}$; potențial:0-0,8V; timp de reacție 180 min	Electrooxidare: 0%; Fotoliza directă: 65%; Fotocataliză:70%; PEO: 98,8-90%
Soluție apoasă	Rhodamine B [35]	300W Hg lampă UVA; Ti/ TiO_2 electrod de lucru; Pt contra electrod; SCE electrod de referință; 0,1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2SO_4 ; Potențial: 0,05-0,5V; timp de reacție 30 min; pH=2-10	Degradarea completă a colorantului Rhodamine B
Apă reziduală textilă	Rose Bengal [94]	20W lampă UV (365nm), $I=1,4-2,2\text{mWcm}^{-2}$; Ti/ TiO_2 anod; Pt catod; $C_0=20\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; timp de reacție 6h	Eficiență de degradare 65% după 0,5 h și 85% după 6h
Apă reziduală textilă	Orange II colorant azoic [93]	Lampă UV (254nm); TiO_2 anod; carbon catod; $C_0=15\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; 0,05M Na_2SO_4 ; timp de reacție 60 min; volum reactor 640 ml; debitul 80 Lh^{-1} ; pH=3; $[\text{Fe}^{2+}]=0,2\text{mM}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]=80\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	Eficiența de degradare: 100%; TOC: 57%
Apă reziduală textilă	Colorant orange dispersat (DOD), Colorant rubin dispersat (DRD), Colorant roșu dispersat	125W lampă cu vapori de Hg de presiune medie (254nm); TiO_2 electrod de lucru; Pt contra electrod; Ag/AgCl electrod de referință; $C_0(\text{DOD})=77\text{ppm}$; $C_0(\text{DRD})=72\text{ppm}$; $C_0(\text{DRR})=92\text{ppm}$; $C_0(\text{bo rax})=1500\text{ppm}$; $C_0(\text{emulsogen})=800\text{ppm}$; 0,1M Na_2SO_4 ; potențial: 1V;	DOD: decolorare 90%, TOC 63%; DRD: decolorare 94%, TOC 45%; DRR: decolorare 100%, TOC 61%

	(DRR), borax, emulsogen [50]		
<i>E.coli</i> soluție	<i>Escherichia coli</i> XL-1 Blue [34]	9W/78 lampă UVA (365nm); TiO ₂ /Ti, Pt-TiO ₂ /Ti, R-TiO ₂ /Ti anod; Pt catod; Ag/AgCL electrod de referință; potențial: 1V; C ₀ =10 ³ -10 ⁷ CFU; 0,1 mol·L ⁻¹ Na ₂ SO ₄ ; pH=5,6; T=25°C	Electrooxidare: 5% eficiență de degradare <i>E.coli</i> după 3h; Fotocataliză: 80% eficiență de degradare <i>E.coli</i> după 1h; PEO: 100% eficiență de degradare <i>E.coli</i> după 1h

Esquivel și colaboratorii [93], au obținut un grad de reducere TOC de 57%, utilizând procesul fotoelectrocatalitic pentru degradarea colorantului azoic Orange II într-un reactor echipat cu lampă cu vapori de mercur de joasă presiune cu emisie de 254 nm. Comparativ, Paschoal și colaboratorii [50] au obținut un grad de reducere TOC de 63% pentru colorantul Orange II dispersat, utilizând lampă cu vapori de mercur de presiune medie pe aceeași lungime de undă (254 nm) în procesul fotoelectrocatalitic.

Quan și colaboratorii [36], au studiat oxidarea electrochimică asistată fotocatalitic pentru degradarea pentaclorfenolului (PCP) în soluții apoase, folosind electrod de TiO₂ nanotub respectiv radiații UV, la un potențial de 0,6 V. După două ore timp de reacție s-a obținut o eficiență de degradare a pentaclorfenolului de aproximativ 82% în urma oxidării fotoelectrocatalitice.

Philippidis [34] respectiv Christensen și colaboratorii [95] au aplicat tehnologiile fotoelectrocatalitice în scopul dezinfecției suspensiilor ce conțin bacterii *E. coli*, utilizând TiO₂ ca fotoanod. Avantajul principal al acestei tehnologii constă în faptul că se poate evita folosirea clorului, ce poate cauza efecte secundare grave, cum ar fi: formarea compușilor toxici, mai ales produși secundari organici clorurați cu caracter carcinogen și mutagen; inactivarea parțială a microorganismelor patogene. Philippidis și colaboratorii au arătat că oxidarea fotoelectrocatalitică asigură o eficiență de fotoinactivare de 100% la 1V potențial aplicat. În urma electrolizei inactivarea coloniei de *E. coli* a fost mai puțin de 5% după trei ore timp de reacție, în timp ce prin procesul fotocatalitic 80% din bacteriile *E. coli* au fost eliminate. Studiul lui Christensen și colaboratorii, au raportat că viteza dezinfecției în timpul procesului fotoelectrocatalitic, utilizând electrod iluminat cu aria geometrică de 100 cm² a depășit semnificativ viteza dezinfecției în timpul procesului fotocatalitic unde suprafața catalizatorului a fost de 50 m²g⁻¹.

Conform rezultatelor prezentate în tabelul 3.3, eficiențele de degradare a poluanților organici sunt diferite, deoarece eficacitatea procesului fotoelectrocatalitic poate fi influențată de natura poluantului, condițiile de operare (pH, concentrația poluantului, sursa de iradiere, densitatea de curent etc.), proiectarea celei fotoelectrocatalitice respectiv de configurația electrodului de lucru.

În dezvoltarea reactoarelor fotoelectrocatalitice trebuie ținut cont de următorii parametri relevanți, și anume: densitatea curentului, transferul de masă, reacțiile cinetice, instalarea și iluminarea fotoanodului. Pe baza rezultatelor promițătoare obținute la scară de laborator, se evidențiază că procesele fotoelectrocatalitice merită să fie cercetate în continuare, în particular cu referire la proiectarea unităților pilot pentru tratarea efluenților industriali, municipali și

menajeri. În scopul de a promova fezabilitatea proceselor fotoelectrocatalitice pentru aplicații la scară largă, trebuie abordate următoarele constrângeri tehnice: (1) o exploatare mai bună a luminii solare; (2) dezvoltarea materialelor de electrod pe bază de TiO_2 , capabile să funcționeze pe cât posibil folosind spectrul solar; (3) cercetările ar trebui focusate pe utilizarea modelelor matematice pentru optimizarea parametrilor care pot afecta eficiențele proceselor fotoelectrocatalitice.

Costul total privind utilizarea proceselor fotoelectrocatalitice este relativ ridicat, incluzând energia, electrozii și lămpile UV, așa încât scăderea costurilor reprezintă o altă provocare în cercetările viitoare.

3.6. Bibliografie

- [1] F.A.P. Costa, E.M. dos Reis, J.C.R. Azevedo, J. Nozaki. Bleaching and photodegradation of textile dyes by H_2O_2 and solar or ultraviolet radiation. *Solar Energy*, (2004)77, 29-35.
- [2] M.J. Martin, A. Artola, M.D. Balaguer, M. Rigola. Activated Carbons Developed from Surplus Sewage Sludge for the Removal of Dyes from Dilute Aqueous Solutions. *Chem. Eng. J.*, (2003) 94(3), 231-239.
- [3] A.L. Ahmad, S.W. Puasa. Reactive dyes decolourization from an aqueous solution by combined coagulation/micellar-enhanced ultrafiltration process. *Chem. Eng. J.*, (2007)132, 257-265.
- [4] J.H. Mo, H.Y. Lee, J. Kim, J.Y. Jeong, J. Jegal. Treatment of dye aqueous solutions using nanofiltration polyamide composite membranes for the dye wastewater reuse. *Dyes Pigm.*, (2008)76(2), 429-434.
- [5] J. Yang, J. Dai, C. Chen, J. Zhao. Effects of hydroxyl radicals and oxygen species on the 4-chlorophenol degradation by photoelectrocatalytic reactions with TiO_2 -film electrodes. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, (2009)208, 66-77.
- [6] M.N. Chong, B. Jin, C.W.K. Chow, C. Saint. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: review. *Water Res.*, (2010)44, 2997-3027.
- [7] D.E. Macphee, D. Rosenberg, M.G. Skellern, R.P. Wells, J.A. Duffy, K.S. Killham. A tungsten oxide-based photoelectrocatalyst for degradation of environmental contaminants. *J. Solid State Electrochem.*, (2011)15(1), 99-103.
- [8] A. Fujishima, T.N. Rao, D.A. Tryk. Titanium dioxide photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, (2000)1, 1-21.
- [9] Y. Ding, C. Yang, L. Zhu, J. Zhang. Photoelectrochemical activity of liquid phase deposited TiO_2 film for degradation of benzotriazole. *J. Hazard. Mater.*, (2010)175, 96-103.
- [10] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemannt. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chem. Rev.* 1995(95), 69-96.
- [11] H. Selcuk, J.J. Sene, M.A. Anderson. Photoelectrocatalytic humic acid degradation kinetics and effect of pH, applied potential and inorganic ions. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, (2003)78(9), 979-984.
- [12] N. Wang, X. Li, Y. Wang, X. Quan, G. Chen. Evaluation of bias potential enhanced photocatalytic degradation of 4-chlorophenol with TiO_2 nanotube fabricated by anodic oxidation method. *Chem. Engin. J.*, (2009)146, 30-35.
- [13] P.R. Gogate, A.B. Pandit. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. *Advan. Environ. Res.*, (2004)8(3-4), 501-551.

- [14] K. Ikehata, N.J. Naghashkar, M.G. El-Din. Degradation of aqueous pharmaceuticals by ozonation and advanced oxidation processes: A review. *Ozone Scien. Engin.*, (2006)28(6), 353-414.
- [15] D. Jiang, H. Zhao, S. Zhang, R. John. Characterization of photoelectrocatalytic processes at nanoporous TiO₂ film electrodes: photocatalytic oxidation of glucose, *J. Phys. Chem. B.* (2003)107, 12774–12780.
- [16] D. Jiang, H. Zhao, S. Zhang, R. John. Kinetic study of photocatalytic oxidation of adsorbed carboxylic acids at TiO₂ porous film by photoelectrolysis. *J. Catal.*, (2004)223, 212–220.
- [17] D. Jiang, H. Zhao, S. Zhang, R. John, G.D. Will. Photoelectrochemical measurement of phthalic acid adsorption on porous TiO₂ film electrodes. *J. Photochem. Photobiol. A*, (2003)156, 201–206.
- [18] G. Waldner, M. Pourmodjib, R. Bauer, M. Neumann-Spallart. Photo-electrocatalytic degradation of 4-chlorophenol and oxalic acid on titanium dioxide electrodes. *Chemosphere*, (2003)50 (8), 989 - 998.
- [19] C. Adams, Y. Wang, K. Loftin, M.T. Meyer. Removal of antibiotics from surface and distilled water in conventional water treatment processes. *J. Environ. Engin. ASCE*, (2002)128(3), 253-260.
- [20] Li X.Z., Li F.B., Fan C.M., Y.P.Sun. Photoelectrocatalytic degradation of humic acid in aqueous solution using a Ti/TiO₂ mesh photoelectrode. *Water Res.*, (2002)36(9), 2215-2224.
- [21] R. Dagherir, P. Drogui, I. Ka, M.A. El-Khakani. Photoelectrocatalytic degradation of chlortetracycline using Ti/TiO₂ nanostructured electrodes deposited by means of a Pulsed Laser Deposition process. *J. Hazard. Mater.*, (2012)199–200, 15–24.
- [22] R. Dagherir, P. Drogui, D. Robert. Photoelectrocatalytic technologies for environmental applications. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, (2012)238, 41– 52.
- [23] K. Wang, J. Guoa, M. Yangb, H. Junji, R. Denga. Decomposition of two haloacetic acids in water using UV radiation, ozone and advanced oxidation processes. *J. Hazard. Mater.*, (2009)162(2–3), 1243–1248.
- [24] F. Chen, X. Yang, H.K.C. Mak, D.W.T. Chan. Photocatalytic oxidation for antimicrobial control in built environment: A brief literature overview. *Build. Environ.*, (2010)45, 1747–1754.
- [25] M. Cho, H. Chung, W. Choi, J. Yoon. Linear correlation between inactivation of *E. coli* and OH radical concentration in TiO₂ photocatalytic disinfection. *Water Res.*, (2004)38, 1069–1077.
- [26] V.K. Pareek, S.H. Chong, M.O. Tade, A.A. Adesina. Light intensity distribution in heterogenous photocatalytic reactors. *Asia Pacific J. Chem. Engin.*, (2008)3(2), 171-201.
- [27] M.C. Li, J.N. Shen. Photoelectrochemical oxidation behavior of organic substances on TiO₂ thin-film electrodes. *J. Solid State Electrochem.*, (2006)10(12), 980-986.
- [28] W.H. Leng, W.C. Zhu, J. Ni, Z. Zhang, J.Q. Zhang, C.N. Cao. Photoelectrocatalytic destruction of organics using TiO₂ as photoanode with simultaneous production of H₂O₂ at the cathode. *Appl. Catal. A-General*, (2006)300, 24–35.
- [29] W. Zhang, T. An, X. Xiao, J. Fu, G. Sheng, M. Cui, G. Li. Photoelectrocatalytic degradation of reactive brilliant orange K-R in a new continuous flow photoelectrocatalytic reactor. *Appl. Catal. A General*, (2003)255, 221–229.
- [30] M.A. Rauf, A.S. Salman. Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution. *Chem. Engin. J.*, (2009)151(1–3),10–18.

- [31] D.H. Tseng, L.C. Juang, H.H. Huang. Effect of Oxygen and Hydrogen Peroxide on the Photocatalytic Degradation of Monochlorobenzene in TiO₂ Aqueous Suspension. *Internat. J. Photoenergy*, (2012), 9.
- [32] T. An, G. Li, X. Zhu, J. Fu, G. Sheng, Z. Kun. Photoelectrocatalytic degradation of oxalic acid in aqueous phase with a novel three-dimensional electrode-hollow quartz tube photoelectrocatalytic reactor. *Appl. Catal. A: General*, (2005)279, 247–256.
- [33] X.Z. Li, B.X. Zhao, P. Wang. Degradation of 2,4-dichlorophenol in aqueous solution by a hybrid oxidation process. *J.Hazard. Mater.*, (2007)147, 281–287.
- [34] N. Philippidis, E. Nikolakaki, S. Sotiropoulos, I. Poullos. Photoelectrocatalytic inactivation of *E. coli* XL-1 blue colonies in water. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, (2010)85, 1054–1060.
- [35] J. Li, L. Li, L. Zheng, Y. Xian, L. Jin. Photoelectrocatalytic degradation of Rhodamine B using Ti/TiO₂ electrode prepared by laser calcination method. *Electrochim. Acta*, (2006)51, 4942–4949.
- [36] X. Quan, X. Ruan, H. Zhao, S. Chen, Y. Zhao. Photoelectrocatalytic degradation of pentachlorophenol in aqueous solution using a TiO₂ nanotube film electrode. *Environ. Pollut.*, (2007)147(2), 409–414.
- [37] H. Yu, S. Zhang, H. Zhao, B. Xue, P. Liu, G. Will. High-performance TiO₂ photoanode with an efficient electron transport network for dye-sensitized solar cells. *J. Phys. Chem.*, (2009)113, 16277–16282.
- [38] H. Yu, S. Zhang, H. Zhao, H. Zhang. Photoelectrochemical quantification of electron transport resistance of TiO₂ photoanodes for dye-sensitized solar cells. *J. Phys. Chem.*, (2010)12, 6625–6631.
- [39] A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Iyoda, S. Fukayama, T. Yoshimoto, T. Saitoh. Window glass employing titanium dioxide photocatalyst, US Patent US6939611 (2005).
- [40] G.K. Mor, O.K. Vargheze, M. Paulose, C.A. Grimes. A self-cleaning, room temperature titania-nanotube hydrogen gas sensor. *Sens. Lett.*, (2003)1, 42–46.
- [41] J.C. Cardoso, T.M. Lizier, M.V.B. Zanoni. Highly ordered TiO₂ nanotube arrays and photoelectrocatalytic oxidation of aromatic amine. *Appl. Catal. B.*, (2010)96–102.
- [42] H. Zhao, D. Jiang, S. Zhang, K. Catterall, R. John. Development of a direct photoelectrochemical method for determination of chemical oxygen demand. *Anal. Chem.*, (2004)76, 155–160.
- [43] M. Radecka, M. Rekas, A. Trenczek-Zajac, K. Zakrzewska. Importance of the band-gap energy and flat band potential for application of modified TiO₂ photoanodes in water photolysis. *J. Power Sources*, (2008)181, 46–55.
- [44] J. Aarik, A. Aidla, H. Mandar, T. Uustare. Atomic layer deposition of titanium dioxide from TiCl₄ and H₂O: investigation of growth mechanism. *Appl. Surf. Sci.*, (2001)172, 148–158.
- [45] A. Mills, N. Elliott, I.P. Parkin, S.A. O'Neill, Clark R.J. Novel TiO₂ CVD films for semiconductor photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. A.*, (2002)151, 171–179.
- [46] S. Karuppuchamy, J.M. Jeong, D.P. Amalnerkar, H. Minoura. Photoinduced hydrophilicity of titanium dioxide thin films prepared by cathodic electrodeposition. *Vacuum*, (2006)80, 494–498.
- [47] J. Zhang, B. Zhou, Q. Zheng, J. Li, J. Bai, Y. Liu, W. Cai. Photoelectrocatalytic COD determination method using highly ordered TiO₂ nanotube array. *Water Research*, (2009)43, 1986–1992.

- [48] D. Jiang, H. Zhao, Z. Jia, J. Cao, R. John. Photoelectrochemical behaviour of methanol oxidation at nanoporous TiO₂ film electrodes. *J. Photochem. Photobiol. A.*, (2001)144, 197-204.
- [49] X.Z. Li, H.S. Liu. Development of an E-H₂O₂/TiO₂ Photoelectrocatalytic Oxidation System for Water and Wastewater Treatment. *Environ.. Scien. Technol.*, (2005)39, 4614-4620.
- [50] F.M.M. Paschoal, M.A. Anderson, M.V.B. Zanoni. The photoelectrocatalytic oxidative treatment of textile wastewater containing disperse dyes. *Desalination*, (2009)249, 1350-1355.
- [51] S. Zhang, L. Li, H. Zhao. A portable photoelectrochemical probe for rapid determination of chemical oxygen demand in wastewaters, *Environ. Sci. Technol.*, (2009)43, 7810-7815.
- [52] S. Zhang, H. Zhao, D. Jiang, R. John, Photoelectrochemical determination of chemical oxygen demand based on an exhaustive degradation model in a thin-layer cell. *Anal. Chim. Acta*, (2004)514, 89-97.
- [53] Z. Zhang, Y. Yuan, Y. Fang, L. Liang, H. Ding, L. Jin. Preparation of photocatalytic nano-ZnO/TiO₂ film and application for determination of chemical oxygen demand. *Talanta*, (2007)73, 523-528.
- [54] D. Zhao, D. Li. Determination of chemical oxygen demand by spectrophotometry in nano TiO₂-Ce(SO₄)₂ coexisted photocatalytic oxidation system. *Gongye Shuichuli*, (2008)28, 70-73.
- [55] D. Zhao, Determination of chemical oxygen demand by photocatalytic oxidation spectrophotometry with nano TiO₂-KMnO₄ system. *Fenxi Shiyanshi*, (2007)26, 116-119.
- [56] Y. Zhao, D. Dan Study on the determination of chemical oxygen demand using on-line TiO₂-UV photocatalytic oxidation detection. *Ningbo Daxue Xuebao Ligongban*, (2008)21, 251-254.
- [57] Q. Zheng, B. Zhou, J. Bai, L. Li, Z. Jin, J. Zhang, J. Li, Y. Liu, W. Cai, X. Zhu. Self-organized TiO₂ nanotube array sensor for the determination of chemical oxygen demand. *Adv. Mater.*, (2008)20, 1044-1049.
- [58] L. Zhu, Y. Chen, Y. Wu, X. Li, H. Tang. A surface-fluorinated-TiO₂-KMnO₄ photocatalytic system for determination of chemical oxygen demand. *Anal. Chim. Acta*, (2006)571, 242-247.
- [59] Y.C. Kim, K.H. Lee, S. Sasaki, K. Hashimoto, K. Ikebukuro, I. Karube. Photocatalytic sensor for chemical oxygen demand determination based on oxygen electrode. *Anal. Chem.*, (2000)72, 3379-3382.
- [60] Y.C. Kim, S. Sasaki, K. Yano, K. Ikebukuro, K. Hashimoto, I. Karube. Photocatalytic sensor for the determination of chemical oxygen demand using flow injection analysis. *Anal. Chim. Acta*, (2001)432, 59-66.
- [61] J. Chen, J. Zhang, Y. Xian, X. Ying, M. Liu, L. Jin. Preparation and application of TiO₂ photocatalytic sensor for chemical oxygen demand determination in water research. *Water Res.* (2005)39, 1340-1346.
- [62] S. Ai, J. Li, Y. Yang, M. Gao, Z. Pan, L. Jin. Study on photocatalytic oxidation for determination of chemical oxygen demand using a nano-TiO₂-K₂Cr₂O₇ system. *Anal. Chim. Acta*, (2004)509, 237-241.
- [63] Y. Chai, H. Ding, Z. Zhang, Y. Xian, Z. Pan, L. Jin. Study on photocatalytic oxidation for determination of the low chemical oxygen demand using a nano-TiO₂-Ce(SO₄)₂ coexisted system. *Talanta*, (2006)68, 610-615.
- [64] M.A. Fox, T.P. Tien. Photoelectrochemical detector for high-pressure liquid chromatography. *Anal. Chem.*, (1988)60, 2278-2282.

- [65] U.I. Gaya, A.H. Abdullah. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. *J.Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, (2008)9, 1–12.
- [66] R. Thiruvenkatachari, S. Vigneswaran, I.S. Moon. A review on UV/TiO₂ photocatalytic oxidation process. *Korean J. Chem. Engin.*, (2008)25, 64–72.
- [67] N.R. De Tacconi, C.R. Chenthamarakshan, K. Rajeshwar, T. Pauporté, D. Lincot. Pulsed electrodeposition of WO₃-TiO₂ composite films. *Electrochem. Communicat.*, (2003)5(3), 220–224.
- [68] C.H. Wu. Comparison of azo dye degradation efficiency using UV/single semiconductor and UV/coupled semiconductor systems. *Chemosphere*, (2004)57, 601–608.
- [69] C.H. Wu, C.L. Chang. Decolorization of Reactive Red 2 by advanced oxidation processes: Comparative studies of homogeneous and heterogeneous systems. *J. Hazard. Mater.*, (2006)128(2-3), 265–272.
- [70] H. Zhang, G. Chen, D.W. Bahnemann. Photoelectrocatalytic materials for environmental applications. *J.Mater. Chem.*, (2009)19, 5089–5121.
- [71] A. Hattori, Y. Tokihisa, H. Tada, S. Ito. Acceleration of Oxidations and Retardation of Reductions in Photocatalysis of a TiO₂/SnO₂ Bilayer Type Catalyst. *J. Electrochem. Society*, (2000)147(6), 2279–2283.
- [72] B.K. Avasarala, S.R. Tirukkovalluri, S. Bojja. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of alkaline earth metal doped titania. *Indian J. Chem.*, (2010)49, 1189–1196.
- [73] E.C. Ilinoiu, R. Pode, F. Manea, L.A. Colar, **Á. Jakab**, C. Orha, C. Ratiu, C. Lazau, P. Sfarloaga. Photocatalytic activity of a nitrogen-doped TiO₂ modified zeolite in the degradation of Reactive Yellow 125 azo dye. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* (2013)2, 270–278.
- [74] Y. Li, S. Peng, F. Jiang, G. Lu, S. Li. Effect of doping TiO₂ with alkaline-earth metal ions on its photocatalytic activity. *J. Serb. Chem. Soc.*, (2007)72(4), 393–402.
- [75] Y. Zhang, G. Xiong, N. Yao, W. Yang, X. Fu. Preparation of titania-based catalysts for formaldehyde photocatalytic oxidation from TiCl₄ by the sol-gel method. *Catal. Today.*, (2001) 68, 89–95.
- [76] L. Kőrösi, Sz. Papp, J. Ménesi, E. Illés, V. Zöllmer, A. Richardt, I. Dékány. Photocatalytic activity of silver-modified titanium dioxide at solid-liquid and solid-gas interfaces. *Coll. Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.*, (2008)319, 136–142.
- [77] U.G. Akpan, B.H. Hameed. The advancements in sol-gel method of doped-TiO₂ photocatalysts. *Appl. Catal. A: General*, (2010)375, 1–11.
- [78] W. Feng, Y. Feng, Z. Wu, A. Fujii, M. Ozaki, K. Yoshino. Optical and electrical characterizations of nanocomposite film of titania adsorbed onto oxidized multiwalled carbon nanotubes. *J. Phys. Condens. Matter.*, (2005)17(27), 4361–8.
- [79] B. Ahmmad, Y. Kusumoto, S. Somekawa, M. Ikeda. Carbon nanotubes synergistically enhance photocatalytic activity of TiO₂. *Catal Commun.*, (2008)9(6), 1410–3.
- [80] B. Gao, C. Peng, G.Z. Chen, P.G. Li. Photo-electro-catalysis enhancement on carbon nanotubes/titanium dioxide (CNTs/TiO₂) composite prepared by a novel surfactant wrapping sol-gel method. *Appl. Catal. B*, (2008)85(1–2), 17–23.
- [81] G.J. Wang, M.W. Lee, Y.H. Chen. A TiO₂-CNT coaxial structure and standing CNT array laminated photocatalyst to enhance the photolysis efficiency of TiO₂. *Photochem. Photobiol.*, (2008)84(6), 1493–9.
- [82] K. Woan, G. Pyrgiotakis, W. Sigmund. Photocatalytic carbon nanotube-TiO₂ composites. *Adv. Mater.*, (2009)21(21), 2233–9.

- [83] Y. Chen, J.C. Crittenden, S. Hackney, L. Sutter, D.W. Hand. Preparation of a novel TiO₂-based p-n junction nanotube photocatalyst. *Environ. Sci. Technol.*, (2005)39(5), 1201-8.
- [84] A. Kongkanand, P.V. Kamat. Electron storage in single wall carbon nanotubes. Fermi level equilibration in semiconductor-SWCNT suspensions. *ACS Nano*, (2007)1(1), 13-21.
- [85] R. Leary, A. Westwood. Carbonaceous nanomaterials for the enhancement of TiO₂ photocatalysis. *Carbon*, (2011)49, 741-772.
- [86] Z. Xu, Y. Long, S.Z. Kang, J. Mu. Application of the composite of TiO₂ nanoparticles and carbon nanotubes to the photoreduction of Cr(VI) in water. *J. Dispersion Sci. Technol.*, (2008)29(8),1150-2.
- [87] W. Wang, P. Serp, P. Kalck, J.L. Faria. Visible light photodegradation of phenol on MWNT-TiO₂ composite catalysts prepared by a modified sol-gel method. *J. Mol. Catal. A: Chem*, (2005)235(1-2), 194-9.
- [88] Z. Zhu, Y. Zhou, H. Yu, T. Nomura, B. Fugetsu. Photodegradation of humic substances on MWCNT/Nanotubular-TiO₂ composites. *Chem. Lett.*, (2006)35(8), 890-1.
- [89] Y. Ou, J. Lin, S. Fang, D. Liao. MWNT-TiO₂:Ni composite catalyst: a new class of catalyst for photocatalytic H₂ evolution from water under visible light illumination. *Chem. Phys. Lett.*, (2006)429(1-3), 199-203.
- [90] J. Liu, J. Li, A. Sedhain, J. Lin, H. Jiang. Structure and Photoluminescence Study of TiO₂ Nanoneedle Texture along Vertically Aligned Carbon Nanofiber Arrays. *J. Phys. Chem. C*, (2008)112 (44), 17127-17132.
- [91] J. Liu, Y.T. Kuo, K.J. Klabunde, C. Rochford, J. Wu, J. Li. Novel Dye-Sensitized Solar Cell Architecture Using TiO₂-Coated Vertically Aligned Carbon Nanofiber Arrays. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, (2009)1(8), 1645-1649.
- [92] C.H. Kim, B.H. Kim, K.S. Yang. TiO₂ nanoparticles loaded on graphene/carbon composite nanofibers by electrospinning for increased photocatalysis. *Carbon*, (2012)50, 2472-2481.
- [93] K. Esquivel, L.G. Arriaga, F.J. Rodriguez, L. Martinez, L.A. Godinez. Development of a TiO₂ modified optical fiber electrode and its incorporation into a photoelectrochemical reactor for wastewater treatment. *Water Res.*, (2009)43, 3593-3603.
- [94] X.Z. Li , H.L. Liu, P.T. Yue. Photoelectrocatalytic Oxidation of Rose Bengal in Aqueous Solution Using a Ti/TiO₂ Mesh Electrode. *Environ. Sci. Technol.*, (2000)34(20), 4401-4406.
- [95] P.A. Christensen, T.P. Curtis, T.A. Egerton, S.A.M. Kosa, J.R. Tinlin. Photoelectrocatalytic and photocatalytic disinfection of E. coli suspensions by titanium dioxide. *Appl. Catal. B: Environ.*, (2003)41, 371-386.

CAPITOLUL 4.

MOTIVAȚIA, SCOPUL ȘI PRINCIPALELE OBIECTIVE ALE TEZEI

Contaminarea apelor cu substanțe organice prioritare este frecventă în țările industrializate și constituie o gravă problemă de mediu din cauza toxicității poluanților, a efectului cancerigen asupra sănătății umane și a rezistenței la biodegradare.

În acest context, este imperios necesară atât tratarea/prevenirea poluării apei cu acești contaminanți cât și monitorizarea calității acesteia prin determinarea cantitativă a poluanților.

În ceea ce privește posibilitatea de tratare a apei în vederea eliminării sau degradării/mineralizării acestor poluanți, o atenție deosebită s-a acordat în ultimii ani proceselor de oxidare avansată (POA) a căror caracteristică comună o constituie capacitatea de a exploata reactivitatea deosebită a radicalilor hidroxil, specii puternic oxidante (al doilea potențial de oxidare după fluor), neselective, capabile să atace moleculele poluanților biorefractari cu scopul mineralizării complete a acestora sau a degradării lor în compuși cu toxicitate mai redusă sau în specii biocompatibile.

Combinarea a cel puțin două dintre procesele de oxidare avansată, numite procese hibride de oxidare, este o modalitate eficientă de a crește randamentul de eliminare a poluanților organici și de reducere a costurilor de funcționare. Similitudinea între mecanismele de degradare ale diferitelor procese de oxidare avansată și faptul că unele condiții de operare sunt comune, indică un posibil sinergism între aceste procese, și acreditează ideea potrivit căreia printr-o combinare a proceselor de oxidare se pot obține rezultate mai bune față de procesul individual.

Dezvoltarea metodelor și tehnicilor electrochimice coraborată cu evoluția materialelor nanostructurate a permis obținerea unor electrozi cu caracteristici electrocatalitice îmbunătățite, care prezintă potențial de utilizare în domeniul senzorilor electrochimici sau a proceselor electrochimice avansate.

Principalul scop al acestui studiu îl reprezintă exploatarea caracterului dual al materialelor de electrod, care prezintă cheia performanței proceselor electrochimice prin aplicarea atât în procese de degradare/mineralizare oxidativă a unor compuși organici considerați ca și poluanți organici prioritari, cât și în cele de detecție electrochimică a acestora permițând astfel un control integrat al procesului de degradare.

Dezvoltarea unor materiale de electrod caracterizate prin proprietăți de electrooxidare și fotocatalitice ar trebui să permită îmbunătățirea procesului de degradare/mineralizare din punct de vedere tehnico-economic, cât și a parametrilor electroanalitici de detecție prin aplicarea unui proces de fotoelectrooxidare.

Pentru a atinge scopul acestui studiu, s-a ales ca și poluant țintă pentaclorfenolul (PCP), care este cuprins în lista „poluanților organici prioritari” existentă în legislația europeană și transpusă în legislația românească prin Directiva Cadru pentru Apă și s-au propus două obiective generale:

1. Obținerea și caracterizarea morfostructurală, electrică și electrochimică a unor materiale de electrod compozite pe bază de carbon nanostructurat și TiO_2 , care să posede activitate electrocatalitică și respectiv, fotoelectrocatalitică în procesul de oxidare a PCP.
2. Testarea și selectarea materialelor de electrod compozite selectate pentru:
 - procesele de degradare electrochimică și fotoelectrochimice ale PCP;
 - experimente de detecție a PCP;
 - posibilitatea conducerii unui proces de degradare electrochimică și fotoelectrochimică și controlul integrat al acestui proces prin monitorizarea electrochimică a concentrației PCP – considerat ca și parametru de proces.Realizarea acestor obiective generale au condus la proiectarea unui plan de activități pe baza unui scheme logice care cuprinde următoarele etape:
 - Sinteza unor materiale noi de electrod de tip compozit pe bază de nanotuburi și nanofibre de carbon nemodificați sau modificați cu TiO_2 dopat/nedopat cu Ag, zeolit și zeolit funcționalizat cu TiO_2 dopat/nedopat cu Ag.
 - Caracterizarea morfostructurală, electrică și electrochimică în vederea determinării ariei suprafeței electroactive a materialelor de electrod pe bază de carbon.
 - Caracterizarea electrochimică a materialelor de electrod pe bază de carbon în electrolit suport în absența/prezența radiațiilor UV, care furnizează informații asupra ferestrei de potențial, potențialul de descărcare a O_2 și curentului de fond/fotocurent.
 - Evaluarea comportării materialelor de electrod pe bază de carbon în electrolit suport și în prezența pentaclorfenolului în absența/prezența radiațiilor UV, care permite stabilirea relației dintre materialul de electrod și tipul reacției de oxidare (directă, indirectă, mediată).
 - Evaluarea performanței proceselor de fotoliză și fotocataliză pentru degradarea și mineralizarea pentaclorfenolului.
 - Evaluarea performanței materialelor de electrod în procesul de electrooxidare și fotoelectrooxidare, selectarea condițiilor de operare adecvate proceselor de degradare.
 - Realizarea experimentelor de detecție a PCP, care furnizează informații despre domeniul de concentrație, valoare de potențial, sensibilitate, stabilitate, limita de detecție.
 - Testarea caracterului dual al electrozilor selectați prin aplicarea simultană în procesul de degradare și de detecție a pentaclorfenolului.

CAPITOLUL 5. MATERIALE ȘI METODE

5.1. Obținerea electrozilor de tip compozit

5.1.1. Materiale utilizate în obținerea electrozilor de tip compozit

Nanotuburile de carbon cu pereți multipli (MWCNT, puritate >90%, diametrul în jur de 9,5 nm, lungime cca. 1,5 μm și suprafața specifică de aproximativ 250-300 m²•g⁻¹ în conformitate cu specificațiile producătorului), sintetizate prin depunere catalitică în stare de vapori (CCVD) au fost achiziționate de la compania NanocylTM, Belgia.

Nanofibrele de carbon (CNF) cu diametrul în jur de 60-150 nm și cu lungime cuprinsă între 30-100 μm au fost achiziționate de la compania Applied Science Inc., Cedarville, Ohio (Pyrograf III-PR24 AGLD), SUA.

Electrodul de diamant dopat cu bor (BDD) este de tip comercial, fiind furnizat de Windsor Scientific Ltd, Marea Britanie.

Dioxidul de titan (TiO₂) de tip comercial a fost cumpărat de la firma Merck, Germania. Zeolitul natural având ca și component majoritar clinoptilolitul, provine din zona Mirșid și a fost livrat de compania CEMACOM România. Reactivii necesari sintezei nanocristalelor de TiO₂ nedopat/dopat: izopropoxidul de titan (TTIP, 98%), AgNO₃ (precursor de Ag), HCl, NaNO₃, etanolul provin de la firma Sigma-Aldrich, Germania.

Pentru sistemul epoxidic a fost folosită matricea Araldite®LY5052/Aradur®5052 achiziționată de la Huntsman Advanced Materials, Elveția. Tetrahidrofuranul (THF, C₄H₈O, 99,9%) și N,N-dimetilformamidă (DMF, HCON(CH₃)₂, 99,8%) utilizați ca agenți de dispersie, au fost livrate de firma Sigma-Aldrich BV, Germania. Toți reactivii au fost folosiți în forma primită de la producători.

5.1.2. Metode de sinteză a materialelor utilizate în obținerea electrozilor de tip compozit

5.1.2.1. Sinteza nanocristalelor de TiO₂ nedopat/dopat cu ioni metalici (Ag) prin metoda sol-gel

Sinteza nanocristalelor de TiO₂ nedopat/dopat cu Ag s-a realizat prin amestecarea a 30 mL alcool etilic cu 5 mL izopropoxid de titan (precursorul pentru Ti), sub agitare continuă. După 10 minute s-au adăugat în picătură 30 mL apă distilată. Pentru TiO₂ nedopat pH-ul soluției a fost determinat cu un pH-metru de tip pH/Ion 340I, având valoarea de 5,5. Pentru obținerea TiO₂ dopat cu Ag, după ajustarea pH-ului la 2,5 prin adaos de HNO₃ s-a adăugat precursorul de dopare - azotatul de argint, la o concentrație de dopare pre-stabilită de 3%. În ambele cazuri după o oră de agitare continuă soluția finală a fost filtrată pe hârtie de filtru, spălată

cu apă bidistilată și uscată la temperatura de 60°C, timp de cinci ore în etuvă. În vederea cristalizării, materialul a fost calcinat într-un cuptor de calcinare tip Naberthem timp de două ore. Pentru a observa tranziția de fază cristalină anatas-rutil, TiO_2 nedopat a fost calcinat în domeniul de temperatură 300-600°C. TiO_2 dopat cu Ag a fost calcinat într-un interval de temperatură cuprins între 500 și 600°C. După calcinare probele au fost mojarate și păstrate la întuneric în fiole etanșe [1].

5.1.2.2. Obținerea materialelor zeolitice funcționalizate cu TiO_2 nedopat/dopat prin metoda solid-solid în condiții hidrotermale în câmp de microunde

Pentru realizarea unui schimb ionic mai eficient, zeolitul natural a fost adus în forma sodiu, iar granulația utilizată a fost cuprinsă între 315-500 μm . Compoziția chimică a zeolitului de Mirșid este (% gr.): 62,20% SiO_2 ; 11,65% Al_2O_3 ; 1,30% Fe_2O_3 ; 3,74% CaO ; 0,67% MgO ; 3,30% K_2O ; 0,72% Na_2O ; 0,28% TiO_2 . Activarea chimică a zeolitului în vederea obținerii formei sodice a presupus parcurgerea a două etape: tratament acid și tratament alcalin.

(1) Tratament acid: Zeolitul a fost tratat cu o soluție de HCl 2 M, la temperatura camerei, sub agitare, timp de două ore. După separarea din soluția acidă, zeolitul a fost spălat cu apă distilată, până la un pH apropiat sau egal cu cel al apei distilate.

(2) Tratament alcalin: Zeolitul a fost tratat cu o soluție de NaNO_3 2 M la temperatura camerei, sub agitare, timp de două ore. După separare din soluția alcalină, zeolitul a fost spălat cu apă distilată în vederea eliminării alcalinității reziduale (pH apropiat de al apei distilate).

Zeolitul natural activat în forma sodiu (Z-Na) a fost uscat în etuvă, timp de 18 ore la temperatura de 105°C și păstrat în flacoane închise. Pentru funcționalizarea materialului zeolitic cu dioxidul de titan (anatas) nedopat/dopat au fost parcurse următoarele etape:

(1) Amestecarea materialelor: O prima etapă în cadrul funcționalizării zeolitului sodic cu dioxid de titan a fost amestecarea materialelor în soluție apoasă cu ajutorul unui agitator magnetic. Alegerea raportului masic zeolit: TiO_2 de 1:0,07 s-a realizat pe baza datelor din literatura de specialitate. Acestea au indicat că o cantitate mică de TiO_2 nu asigură obținerea unui material cu eficiență fotocatalitică bună, iar o cantitate mai mare va determina atingerea unui grad prea ridicat de acoperire a suprafeței zeolitice. Înainte de adaosul nanocristalelor de dioxid de titan, acestea au fost ultrasonate pentru o mai bună dispersie.

(2) Tratare termică: Metoda solid-solid de obținere a materialelor zeolitice în condiții hidrotermale în câmp de microunde presupune următoarele: într-un pahar Berzelius au fost introduse 5 g de Z-Na și 0,35 g TiO_2 nedopat/dopat cu ioni de Ag (ultrasonat în prealabil) în 50 mL de apă distilată, sub agitare magnetică continuă, timp de patru ore. După amestecare, materialele au fost introduse în autoclave de teflon pentru tratare hidrotermală în câmp de microunde la temperatura de 150°C, timp de 30 minute. După tratarea hidrotermală, probele au fost spălate, filtrate și uscate în etuvă la temperatura de 60°C, timp de cinci ore [2].

5.1.2.3. Prepararea electrozilor de tip compozit

Dispersia nanotuburilor și nanofibrelor în tetrahidrofuran (THF) și N,N-dimetilformamidă (DMF) a fost efectuată prin ultrasonare timp de 10 minute, folosind un procesor ultrasonic Cole-Parmer® 750-Watt. Suspensia obținută după ultrasonare a fost amestecată cu rășină epoxidică și cu/fără TiO_2 , TiO_2/Ag , zeolit, Z- TiO_2 sau Z- TiO_2/Ag . Amestecul rezultat a fost supus din nou ultrasonării, în vederea obținerii unui grad de omogenitate cât mai ridicat.

Amestecul final a fost supus evaporării într-un cuptor sub vid la 60°C timp de 12 ore pentru eliminarea solventului. Pentru obținerea electrozilor de tip compozit a fost utilizată metoda cu două mori rulante (two-roll mill, TRM), eficientă în atingerea unui nivel ridicat de dispersie și distribuție. Condițiile de procesare a electrozilor au fost: temperatura- 70°C , viteza de amestecare- 10, respectiv 20 rpm, durata - 40 minute. Agentul întăritor a fost adăugat în CNT/CNF (TiO_2 , TiO_2/Ag , zeolit, Z- TiO_2 , Z- TiO_2/Ag)-rășină epoxidică prin amestecare continuă timp de 20 minute pentru a asigura o distribuție uniformă a acestuia în masa amestecului (raportul masic rășină epoxidică / agent întăritor a fost 100:38). Amestecul final a fost introdus în tuburi speciale de PVC, iar contactul electric a fost asigurat cu sârmă de cupru. Electrozii obținuți au fost introduși într-un cuptor la 80°C timp de 24 ore pentru formarea finală, după care au fost lăsați să se răcească la temperatura camerei [3]. Schema de obținere a electrozilor de tip compozit este prezentată în figura 5.1.

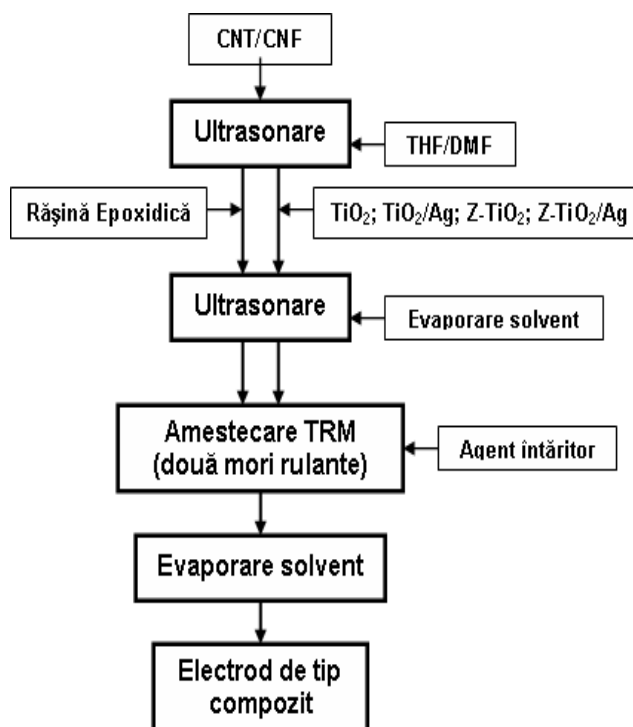


Figura 5.1. Schema protocolului de lucru pentru obținerea materialelor de electrod de tip compozit

5.1.3. Compoziție și abrevieri ale materialelor de electrod

Prin metoda eficientă cu două mori rulante s-au obținut serii de materiale de electrod pe bază de nanotuburi și nanofibre de carbon cu compoziții diferite, prezentate în tabelul 5.1.

Tabel 5.1. Compoziție și abrevieri ale materialelor de electrod

Compoziție electrod	Abreviere
Nanotuburi de carbon (20%)- rășina epoxidică (80%)	CNT
Nanotuburi de carbon (20%) modificat cu dioxidul de titan obținut prin metoda sol-gel (20%)-rășină epoxidică (60%)	CNT-TiO ₂ (sg)
Nanotuburi de carbon (20%) modificat cu dioxidul de titan comercial (20%)-rășină epoxidică (60%)	CNT-TiO ₂
Nanotuburi de carbon (20%) modificat cu dioxidul de titan dopat cu Ag (20%)-rășină epoxidică (60%)	CNT-TiO ₂ /Ag
Nanotuburi de carbon (20%) modificat cu zeolit natural (20%)- rășina epoxidică (60%)	CNT-ZN
Nanotuburi de carbon (25%) modificat cu zeolit funcționalizat cu dioxidul de titan nedopat obținut prin metoda sol-gel (25%)-rășina epoxidică (50%)	CNT-Z-TiO ₂ (sg)
Nanotuburi de carbon (25%) modificat cu zeolit funcționalizat cu dioxidul de titan nedopat (25%)-rășina epoxidică (50%)	CNT-Z-TiO ₂
Nanotuburi de carbon (25%) modificat cu zeolit funcționalizat cu dioxidul de titan dopat cu Ag (25%)-rășina epoxidică (50%)	CNT-Z-TiO ₂ /Ag
Nanofibre de carbon (20%)-rășina epoxidică (80%)	CNF
Nanofibre de carbon (20%) modificat cu dioxidul de titan comercial(20%)-rășina epoxidică (60%)	CNF-TiO ₂
Nanofibre de carbon (20%) modificat cu zeolit funcționalizat cu dioxidul de titan comercial (20%)-rășina epoxidică (20%)	CNF-Z-TiO ₂
Nanofibre de carbon (20%) modificat cu zeolit funcționalizat cu dioxidul de titan dopat cu Ag (20%)-rășina epoxidică (60%)	CNF-Z-TiO ₂ /Ag

5.2. Caracterizarea materialelor de electrod

5.2.1. Caracterizarea morfostructurală a electrozilor de tip compozit

Informații calitative despre aspectul proporțiilor, distribuția și structura filerului conductiv de carbon (nanotuburi de carbon și nanofibre de carbon) în matrice izolatoare de rășină epoxidică s-au obținut prin microscopia de scanare electronică (SEM). Imaginile SEM au fost realizate cu ajutorul unui microscop de tip Inspect S (PANalytical Spectris Australia Pty Ltd., Sydney, New South Wales, Australia).

5.2.2. Caracterizarea electrică

Caracterizarea electrică a electrozilor compoziți pe bază de carbon s-a realizat prin determinarea rezistenței electrice a materialului de electrod, utilizând

metoda măsurării rezistenței în patru puncte (FPP). Măsurătorile efectuate privind conductivitatea electrică a electrozilor compoziți au fost realizate cu ajutorul unui multimetru digital DMM2000 respectiv sursă de curent 6221 DC (Keithley). Pentru realizarea contactelor electrice, materialul compozit a fost acoperit cu pastă de argint.

5.2.3. Caracterizarea electrochimică în vederea determinării ariei suprafeței electroactive

5.2.3.1. Materiale

Soluția standard de $K_3Fe(CN)_6$ 4 mM a fost preparată din reactiv de puritate analitică (Merck, Germania) folosind apă bidistilată. Pentru experimentele privind determinarea ariei suprafeței electroactive a electrozilor compoziți pe bază de carbon și a electrodului de BDD, electrolitul suport de KNO_3 1M a fost proaspăt pregătit, folosind apă bidistilată.

5.2.3.2. Metoda

Experimentele electrochimice s-au realizat utilizând un sistem Autolab potențiostat/galvanostat PGSTAT 302 (Eco Chemie, Olanda), controlat de PC și un software GPES versiunea 4.9. Celula electrochimică utilizată a fost de tip Metrohm, echipată cu un sistem de trei electrozi, alcătuit din: electrod saturat de calomel (SCE) folosit ca și electrod de referință, contraelectrod de platină și electrodul de lucru. Înainte de utilizare, electrozii de lucru au fost curățați cu hârtie abrazivă fină și cu pudră de alumina 0,3 μm (Metrohm, Elveția), în final spălați foarte bine cu apă distilată. De asemenea, a fost aplicat un pre-tratament electrochimic prin trei cicluri repetate în domeniul de potențial -0,5 și +1,25 V vs. SCE în electrolit suport de KNO_3 1 M.

5.3. Aplicarea materialelor de electrod în procesul de electro-fotoelectrodegradare

5.3.1. Materiale

Soluțiile standard de pentaclorfenol (PCP) cu concentrații inițiale de 10, 20 și 50 $mg \cdot L^{-1}$ au fost preparate din reactivi de puritate analitică (Sigma-Aldrich, Germania), folosind apă bidistilată și soluție apoasă de NaOH 0,1 M (Merck, Germania). Electrolitul suport pentru aplicarea materialelor de electrod în procesele de (foto)electrooxidare a fost soluția de Na_2SO_4 (Merck, Germania) de concentrație de 0,1 M, care a fost proaspăt preparată, folosind apă bidistilată. Volumul de soluție luat în lucru în timpul măsurătorilor a fost de 50 ml.

5.3.2. Metoda

Toate experimentele de degradare s-au realizat utilizând un sistem AUTOLAB potențiosat/galvanostat PGSTAT 302 (Eco Chemie, Olanda), controlat de PC și un software GPES (General Purpose Electrochemical System) versiunea 4.9. Celula din cuarț cu capacitate de 70 ml a fost echipată cu un sistem de trei electrozi, alcătuit din: electrod saturat de calomel (SCE) ca electrod de referință, contraelectrod de platină (Pt) și electrodul de lucru. Electrodul de lucru a fost iradiat cu o lampă UV cu puterea de 6W având lungimea de undă cuprinsă între 254-365 nm la temperatura camerei. În figura 5.2 este prezentată schema de lucru experimentală.

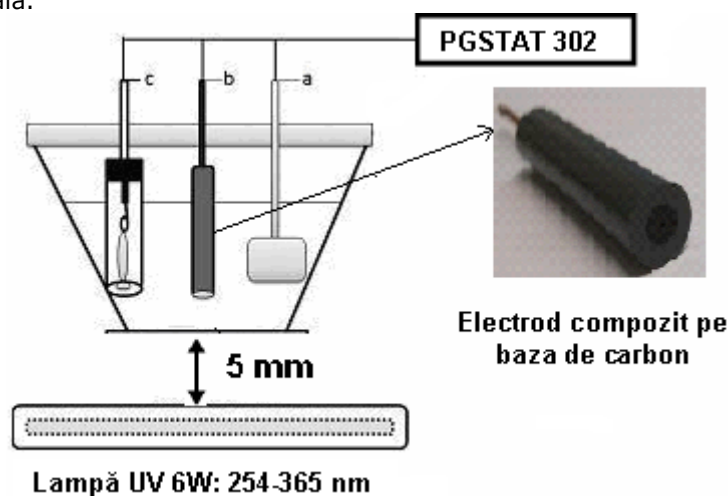


Figura 5.2. Celula din cuarț: a - contraelectrod de Pt; b – electrodul de lucru; c – electrodul de referință SCE

Pentru fiecare experiment de degradare a PCP a fost preparată o soluție conținând o anumită concentrație de PCP în electrolit suport Na_2SO_4 0,1M.

Experimentele s-au realizat pentru un timp de două ore, iar concentrația PCP a fost determinată periodic prin metoda spectrofotometrică în domeniul UV la lungimea de undă 218 nm, utilizând un spectrofotometru de tip Varian Cary 100 UV-VIS. Ecuația curbei de etalonare utilizată a fost: $y = 0,46278 + 0,90153x$, unde y reprezintă absorbanta citită la 218 nm și x reprezintă concentrația PCP (μM), cu un coeficient de corelare $R^2 = 0,999$. Performanțele proceselor de fotoliză și fotoelectrocataliză au fost evaluate în termeni de degradare (η_{PCP}) și de mineralizare (η_{TOC}), pe baza relațiilor (5.1) și (5.2) [4]:

$$\eta_{\text{PCP}} = \frac{C_{\text{PCP}0} - C_{\text{PCP}t}}{C_{\text{PCP}0}} \times 100(\%) \quad (5.1)$$

$$\eta_{\text{TOC}} = \frac{\text{TOC}_0 - \text{TOC}_t}{\text{TOC}_0} \times 100(\%) \quad (5.2)$$

unde: η_{PCP} - eficiența de proces măsurat la 218 nm;
 C_{PCP0} - concentrația inițială a PCP, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$;
 C_{PCPt} - concentrația PCP la timpul t , $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$;
 TOC_0 - concentrația inițială în carbon organic total, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$;
 TOC_t - concentrația în carbon organic total la timpul t , $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Parametrul carbon organic total (TOC) a fost determinat cu un analizator TOC, Shimadzu, Japonia. Pentru degradarea electrochimică respectiv fotoelectrochimică a PCP au fost utilizate tehnicile de cronoamperometrie (CA) și amperometrie de tip multi-puls (MPA).

Ecuțiile pentru calculul eficienței electrochimice de degradare a PCP (EPCP) și a eficienței electrochimice de mineralizare (ETOC) corespund relațiilor 5.3 și 5.4 [5]:

$$E_{PCP} = \frac{C_{PCP0} - C_{PCP}}{C \cdot S} xV (g \cdot C^{-1} \cdot cm^{-2}) \quad (5.3)$$

$$E_{TOC} = \frac{TOC_0 - TOC_t}{C \cdot S} xV (g \cdot C^{-1} \cdot cm^{-2}) \quad (5.4)$$

unde: E_{PCP} - eficiență electrochimică, $g\cdot C^{-1}\cdot cm^{-2}$;
 E_{TOC} - eficiență electrochimică de mineralizare, $g\cdot C^{-1}\cdot cm^{-2}$;
 C_{PCP0} - concentrația inițială a PCP, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$;
 C_{PCPt} - concentrația PCP la timpul t , $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$;
 TOC_0 - concentrația inițială în carbon organic total, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$;
 TOC_t - concentrația în carbon organic total la timpul t , $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.
 C - consumul de sarcină, C;
 S - suprafața electrodului de lucru, cm^2 ;
 V - volumul probei, 50 mL.

Condițiile experimentale de lucru pentru procesul de fotoliză, electrooxidare și fotoelectrooxidare sunt prezentate în tabelul 5.2.

Condițiile experimentale pentru electrooxidare au fost selectate astfel încât să asigure fie condițiile oxidării directe în domeniul stabilității apei, fie să asigure condițiile descărcării O_2 . De asemenea, s-a aplicat și tehnica de amperometrie de tip multi-puls (MPA) pentru a conduce procesul în condiții care permit o curățire „*in-situ*” a suprafeței electrodului. Condițiile aplicate conducerii procesului de fotoelectrooxidare sunt similare procesului de electrooxidare.

Tabel 5.2. Condițiile de lucru în procesele de degradare a PCP

Procese de degradare a PCP	Concentrația inițială de PCP [mg·L ⁻¹]	Material de electrod	Tehnici electrochimice aplicate	Valoarea de potențial aplicat [V vs. SCE]	
<i>Fotoliză</i>	10	-	-	-	
	20	-	-	-	
	50	-	-	-	
<i>Electrooxidare</i>	10	CNT-Z-TiO ₂ (sg)	CA	E _{ox} = 1,5 V	
			CA	E _{ox} = 1,75 V	
			MPA	E _{ox} = 1V E _{crt} = 1,5 V	
			MPA	E _{ox} = 1,5V E _{crt} = 1,75 V	
		CNT-ZN	CA	E = 1,5 V	
	20	-	-	-	
	50	CNT	CA	E _{ox} = 1,5 V	
			CNT-TiO ₂	CA	E _{ox} = 1,5 V
			CNT-TiO ₂ /Ag	CA	E _{ox} = 1,5 V
			CNT-Z-TiO ₂	CA	E _{ox} = 1,5 V
			CNT-Z-TiO ₂ /Ag	CA	E _{ox} = 1,5 V
			CNF	CA	E _{ox} = 1,5 V
			CNF-TiO ₂	CA	E _{ox} = 1,5 V
	CNF-Z-TiO ₂	CA	E _{ox} = 1,5 V		
<i>Foto-electrooxidare</i>	10	CNT-Z-TiO ₂	CA	E _{ox} = 1 V	
			CA	E _{ox} = 1,5 V	
		CNT-TiO ₂	CA	E _{ox} = 1,5 V	
			CA	E _{ox} = 1,5 V	
	CNF-TiO ₂	CA	E _{ox} = 1,5 V		
		CA	E _{ox} = 1,5 V		
	20	CNT-Z-TiO ₂	MPA	E _{ox} = 1,5V E _{crt} = 1,75 V	
			CA	E _{ox} = 1,5 V	
		CNT	CA	E _{ox} = 1,5 V	
			CNT-TiO ₂	CA	E _{ox} = 1,5 V
			CNT-TiO ₂ /Ag	CA	E _{ox} = 1,5 V
		CNT-Z-TiO ₂ (sg)	CA	E _{ox} = 1,5 V	
			MPA	E _{ox} = 1,5V E _{crt} = 1,75 V	
		CNT-Z-TiO ₂	CA	E _{ox} = 1 V	
				E _{ox} = 1,5 V	
				E _{ox} = 2 V	
			CA	E _{ox} = 1 V	
				E _{ox} = 1,25 V	
				E _{ox} = 1,5 V	
E _{ox} = 1,5 V					
50	CNF	CA	E _{ox} = 1,5 V		
		CA	E _{ox} = 1,5 V		
	CNF-Z-TiO ₂	CA	E _{ox} = 1,5 V		
		CA	E _{ox} = 0,8 V		
	CNF-Z-TiO ₂ /Ag	CA	E _{ox} = 1 V		
		CA	E _{ox} = 1,5 V		

5.4. Aplicarea materialelor de electrod în procesul de detecție

5.4.1. Materiale

Soluția de pentaclorfenol (PCP) de 10 mM a fost proaspăt preparată din reactivi de puritate analitică (Sigma-Aldrich, Germania), folosind apă bidistilată și soluție apoasă de NaOH 0,1 M (Merck, Germania). Electrolitul suport utilizat în experimentele de detecție a fost soluția de Na₂SO₄ (Merck, Germania) de concentrație de 0,1 M, care a fost preparată proaspăt folosind apă bidistilată.

5.4.2. Metoda

Comportarea electrochimică a electrozilor în prezența/absența iradierii UV a fost studiată cu ajutorul voltametriei ciclice (CV). Experimentele de detecție s-au realizat utilizând schema de lucru prezentată în figura 5.2, iar condițiile experimentale de lucru sunt următoarele: domeniul de potențial: -0,5 → +1,25 V vs. SCE; pasul de potențial: 0,002 V vs. SCE; viteza de scanare: 0,05 V•s⁻¹; electrolit suport: Na₂SO₄ 0,1 M; domeniul de concentrație al PCP: 10-60 μM.

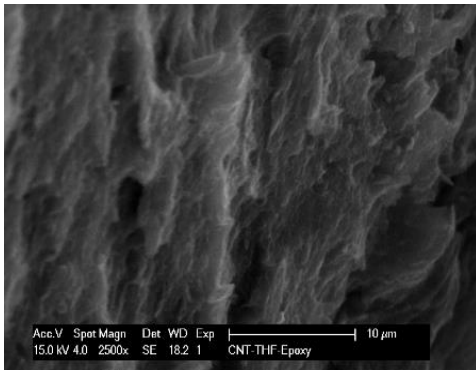
5.5. Bibliografie

- [1] C. Bandas (Ratiu), C. Lazau, A. Dabici, P. Sfirloaga, N. Vaszilcsin, V. Tiponut, I. Grozescu. Structural and morphological characterization of nanosized TiO₂ particles prepared by sol-gel method. *J. Optoelectron. Advan. Mater.*, (2011)13(4), 399-404.
- [2] C. Lazau, C. Ratiu, C. Orha, R. Pode , F. Manea. Photocatalytic activity of undoped and Ag-doped TiO₂-supported zeolite for humic acid degradation and mineralization. *Mater. Res. Bull.*, (2011)46, 1916-1921.
- [3] A. Remes, A. Pop, F. Manea, A. Baci, S.J. Picken, J. Schoonman. Electrochemical Determination of Pentachlorophenol in Water on a Multi-Wall Carbon Nanotubes-Epoxy Composite Electrode. *Sensors*, (2012)12, 7033-7046.
- [4] **Á. Jakab**, F. Manea, C. Bandas, A. Remes, A. Pop, R. Pode and J. Schoonman. TiO₂-Modified Zeolite-Carbon Nanotube-Epoxy-Composite Electrode for Pentachlorophenol Degradation. *Proceed. 18th Internat. Symp. Anal. Environ. Probl.*, (2012)18, 153-156.
- [5] I. Corb, F. Manea, C. Radovan, A. Pop, G. Burtica, P. Malchev, S. Picken, J. Schoonman, Carbon-based Composite Electrodes: Preparation, Characterization and Application in Electroanalysis. *Sensors*, (2007)7, 2626-2635.

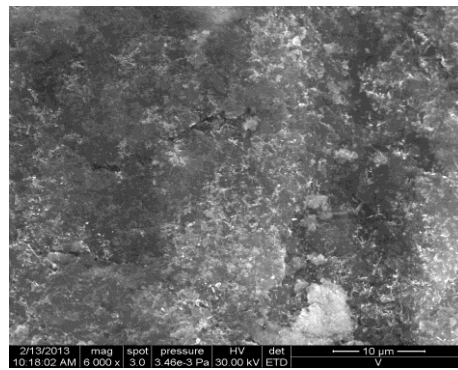
CAPITOLUL 6. CARACTERIZAREA MATERIALELOR DE ELECTROD PE BAZĂ DE CARBON

6.1. Caracterizarea morfostructurală a materialelor de electrod pe bază de carbon

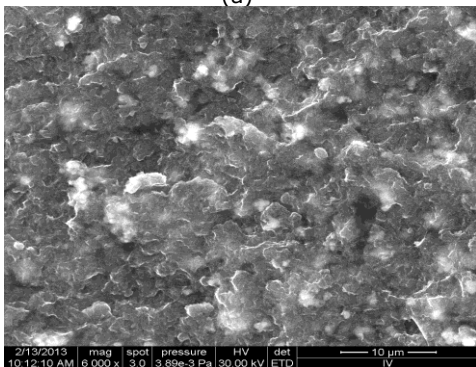
În figurile 6.1 și 6.2 sunt prezentate imaginile SEM ale suprafețelor electrozilor compoziți pe bază de nanotuburi și nanofibre de carbon. În general, se poate observa că filerile de carbon sunt relativ uniform distribuite în cadrul matricii epoxidice. Totuși, pot fi observate anumite diferențe care apar datorită compozițiilor diferite ale materialelor compozite.



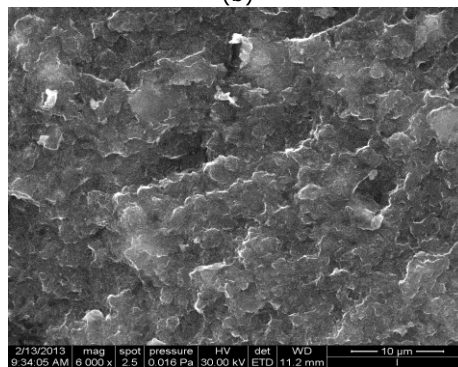
(a)



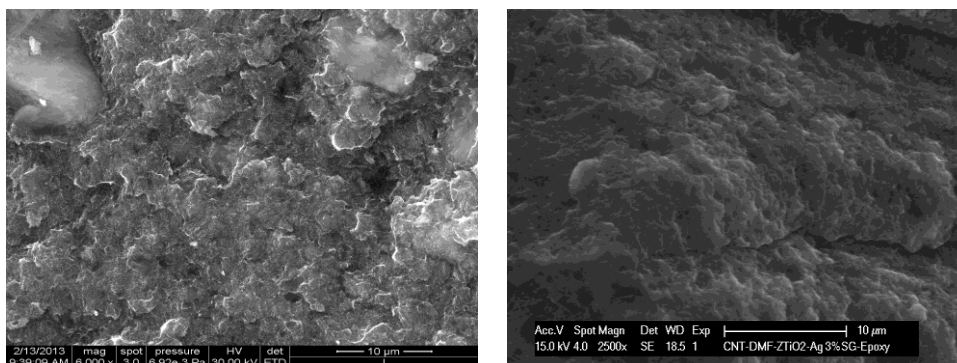
(b)



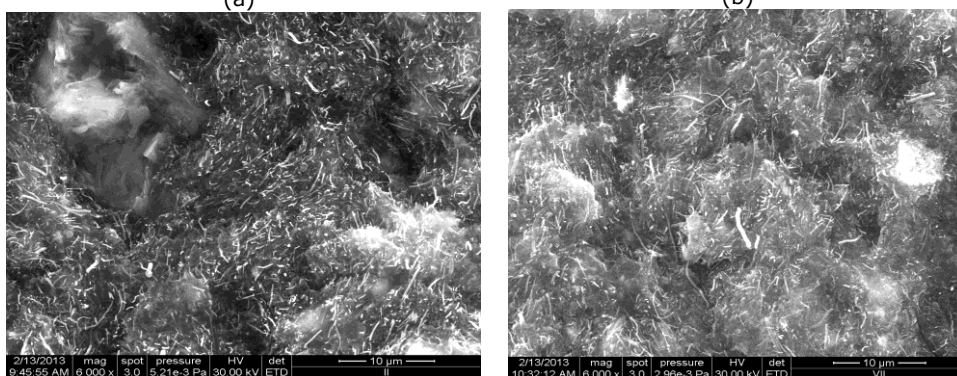
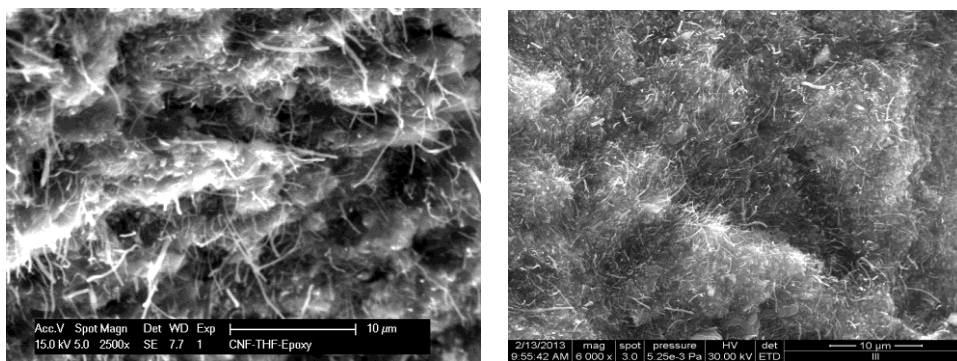
(c)



(d)



(e) (f)
Figura 6.1. Imaginile SEM ale suprafețelor materialelor de electrod (a) CNT, (b) CNT-TiO₂, (c) CNT-TiO₂/Ag, (d) CNT-ZN, (e) CNT-Z-TiO₂ și (f) CNT-Z-TiO₂/Ag



(a) (b)
 (c) (d)
Figura 6.2. Imaginile SEM ale suprafețelor materialelor de electrod (a) CNF, (b) CNF-TiO₂, (c) CNF-Z-TiO₂, (d) CNF-Z-TiO₂/Ag

Imaginile SEM al electrozilor CNT respectiv CNF (figurile 6.1a și 6.2a) arată o distribuție omogenă a CNT/CNF în matricea epoxi. Analiza imaginilor SEM ale electrozilor compoziți pe baza de carbon nanostructurați modificați cu TiO₂

nedopat/dopat cu Ag, zeolit și zeolit funcționalizat cu TiO_2 nedopat/dopat cu Ag (figurile 6.1b-f și 6.2b-d) evidențiază o distribuție relativ uniformă a carbonului nanostructurat în matricea epoxi, în special în cazul electrozilor compoziți pe baza de nanofibre de carbon. În prezența TiO_2 , respectiv a zeolitului funcționalizat cu TiO_2 materialele de electrod prezintă suprafețe cu porozitate mai ridicată, porozitatea care afectează conductivitatea electrică.

6.2. Caracterizarea electrică a materialelor de electrod pe bază de carbon

Încorporarea filerelor de carbon într-o matrice polimerică modifică semnificativ conductivitatea electrică a compozitului. Totuși, o modificare bruscă în conductivitatea electrică a compozitului poate apărea atunci când procentul masic al nanomaterialului inclus (nanotub de carbon, nanofibră de carbon) trece de un prag critic, numit prag de percolare. Acest fenomen este legat de formarea în compozit a unui cluster conductor de particule aflate în contact. Materialele compozite au de obicei un comportament percolativ tipic sistemelor binare dezordonate, iar filerile independente tind să se strângă împreună, formând mai curând agregate decât lanțuri compuse din particule. De asemenea, un exces de aderență dintre nanoparticule și polimer rezultă într-un strat izolator care previne formarea unor lanțuri conductoare de curent [1].

Alegerea polimerului, raportul masic între polimer și filer, respectiv gradul de orientare al filerelor sunt factori care pot afecta pragul de percolare [2]. Ca urmare, trebuie să existe un bun echilibru între interacțiile nanoparticulă-nanoparticulă și nanoparticulă-polimer.

Caracterizarea electrică a electrozilor compoziți pe bază de nanotuburi și nanofibre de carbon s-a realizat prin determinarea rezistenței electrice a materialului de electrod, utilizând metoda măsurării rezistenței în patru puncte (FPP). Rezultatele obținute prin metoda FPP sunt prezentate în tabelul 6.1.

Tabel 6.1. Conductivitatea electrică a materialelor de electrod pe bază de carbon

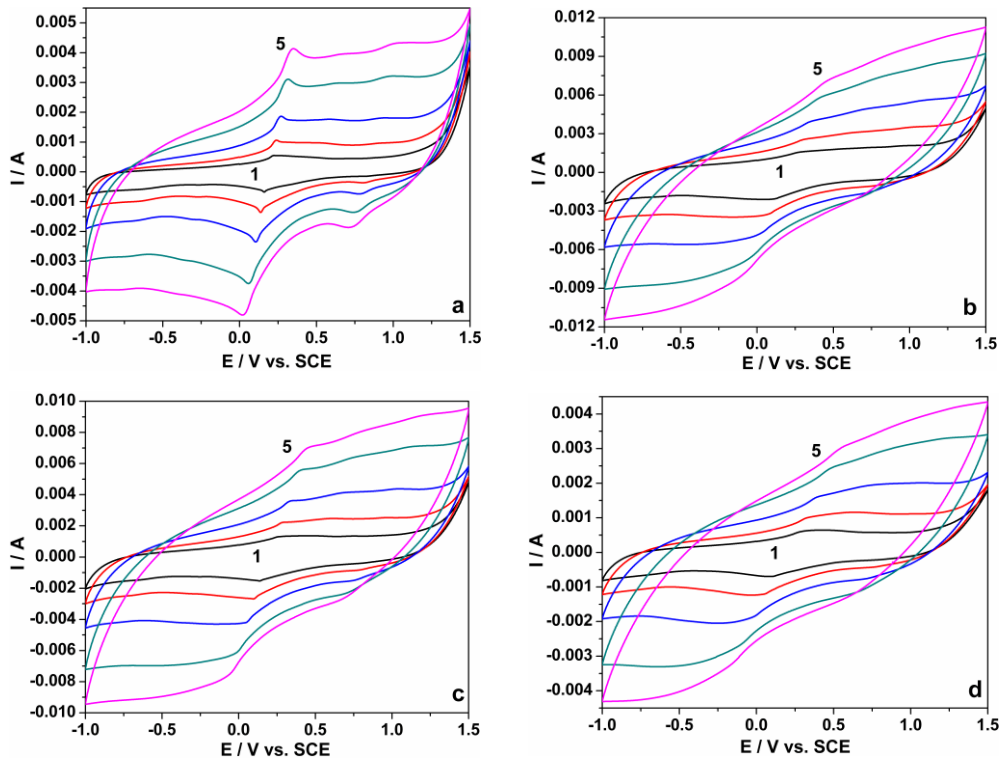
Material de electrod	Conductivitate electrică, $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$
CNT	0,596
CNT- TiO_2 (sg)	0,383
CNT- TiO_2	0,250
CNT- TiO_2/Ag	0,394
CNT-ZN	0,237
CNT-Z- TiO_2 (sg)	0,365
CNT-Z- TiO_2	0,207
CNT-Z- TiO_2/Ag	0,264
CNF	0,750
CNF- TiO_2	0,700
CNF-Z- TiO_2	0,649
CNF-Z- TiO_2/Ag	0,720

Se observă că valorile conductivității electrice obținute prin metoda măsurării rezistenței în patru puncte au fost mai mari în cazul electrozilor compoziți pe bază de nanofibre de carbon, fenomen care poate fi atribuit distribuției mai

uniforme a nanofibrelor de carbon comparativ cu nanotuburile de carbon în matricea epoxi.

6.3. Caracterizarea electrochimică în vederea determinării ariei suprafeței electroactive a materialelor de electrod

Ariile suprafeței electroactive ale electrozilor compoziți pe bază de carbon comparativ cu cea a electrodului de diamant dopat cu bor s-au determinat prin metoda clasică cu fericianură de potasiu, utilizând tehnica de voltametrie ciclică la diferite viteze de scanare: 0,025; 0,05; 0,1; 0,2 și 0,3 $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ în prezența a 4 mM $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$. Picurile anodice și catodice de pe voltamogramele ciclice corespunzătoare electrozilor CNT, CNT-TiO₂, CNT-TiO₂/Ag, CNT-ZN, CNT-Z-TiO₂ și CNT-Z-TiO₂/Ag pot fi atribuite cuplului redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ (figurile 6.3 și 6.4) [3].



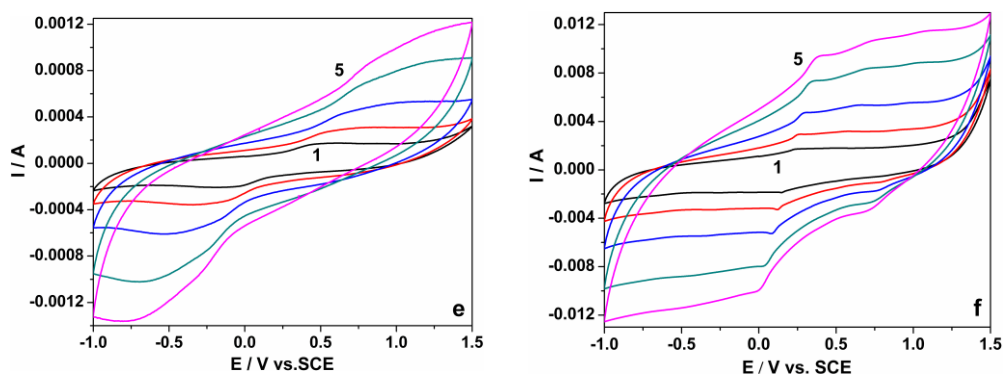


Figura 6.3. Voltamogramele ciclice ale electrozilor (a) CNT, (b) CNT-TiO₂, (c) CNT-TiO₂/Ag, (d) CNT-ZN, (e) CNT-Z-TiO₂ și (f) CNT-Z-TiO₂/Ag în electrolitul suport de KNO₃ 0,1 M, în prezența a 4 mM K₃Fe(CN)₆, la diferite viteze de scanare 1- 0,025; 2- 0,05; 3- 0,1; 4- 0,2; 5- 0,3 Vs⁻¹; domeniul de potențial: -1 → +1,5 V vs. SCE.

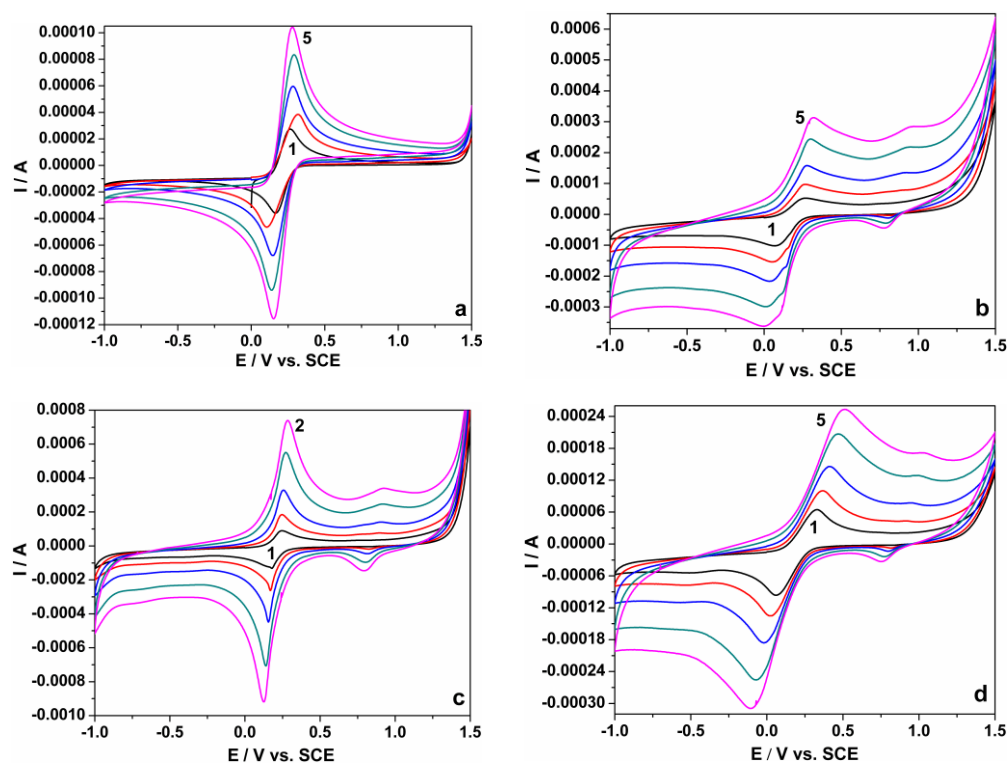


Figura 6.4. Voltamogramele ciclice ale electrozilor (a) BDD, (b) CNF, (c) CNF-TiO₂ și (d) CNF-Z-TiO₂/Ag în electrolitul suport de KNO₃ 0,1 M, în prezența 4 mM K₃Fe(CN)₆, la diferite viteze de scanare 1- 0,025; 2- 0,05; 3- 0,1; 4- 0,2; 5- 0,3 Vs⁻¹; domeniul de potențial: -1 → +1,5 V vs. SCE.

Evoluția potențialului de pic în funcție de logaritmul vitezei de scanare ($0,025; 0,05; 0,1; 0,2; 0,3 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$) obținută prin voltametrie ciclică pentru electrozii prezentați anterior este ilustrată în figurile 6.5 și 6.6.

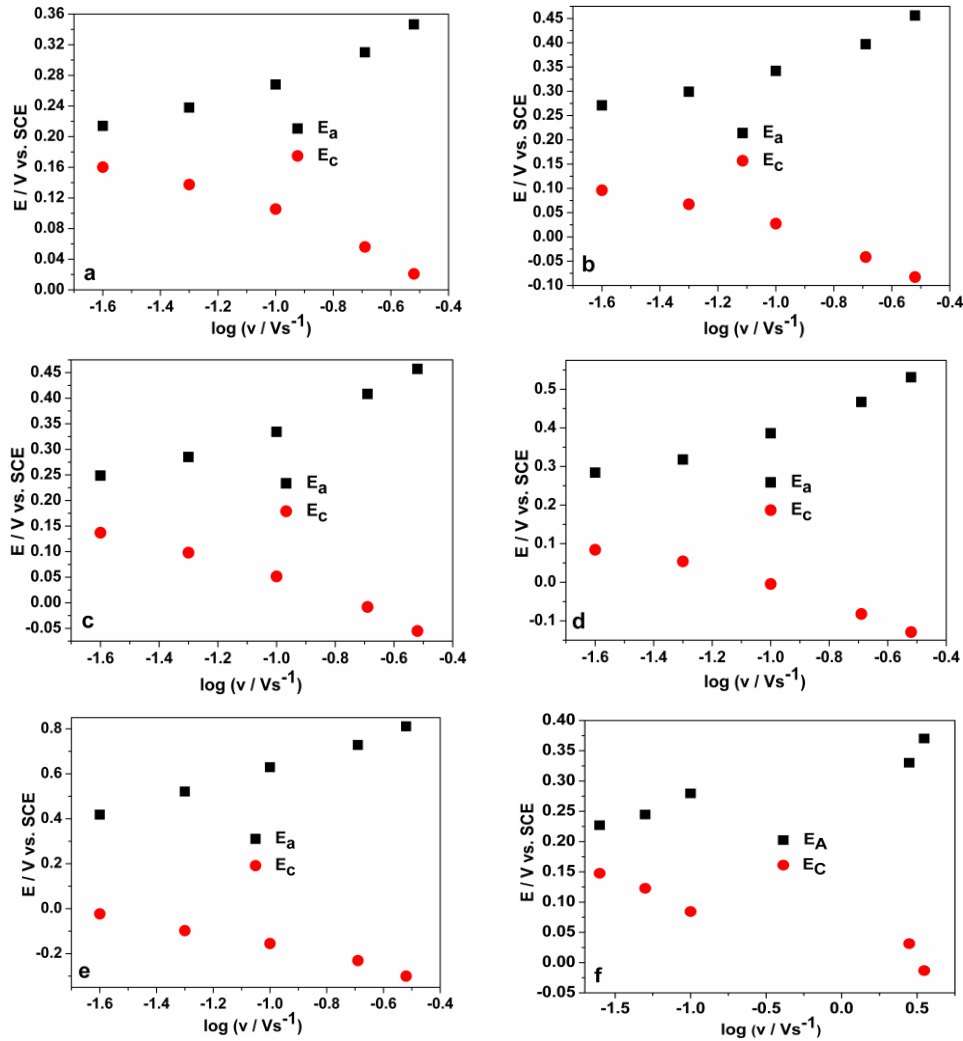


Figura 6.5. Evoluția potențialului de pic anodic și catodic în funcție de logaritmul vitezei de scanare: $0,025; 0,05; 0,1; 0,2; 0,3 \text{ Vs}^{-1}$ obținut prin voltametrie ciclică pentru electrozii: (a) CNT, (b) CNT-TiO₂, (c) CNT-TiO₂(Ag), (d) CNT-ZN, (e) CNT-Z-TiO₂ și (f) CNT-Z-TiO₂/Ag

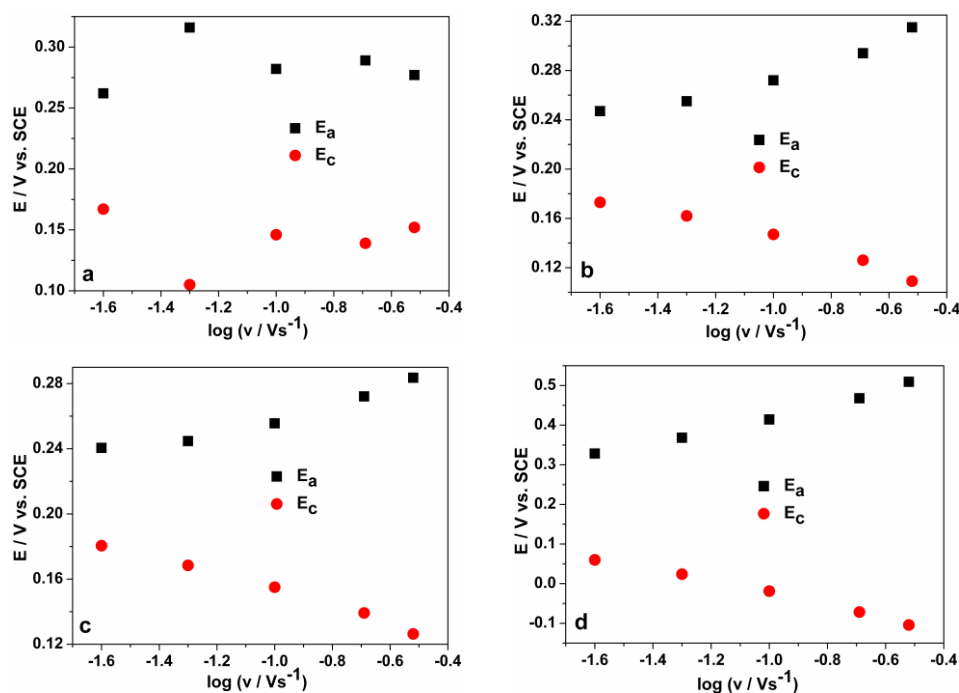
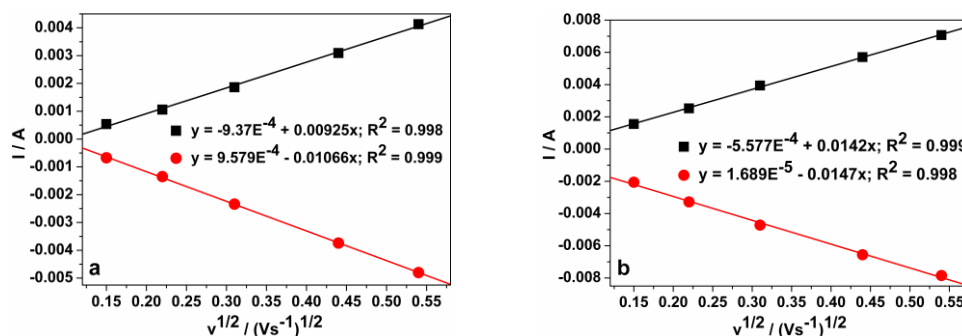


Figura 6.6. Evoluția potențialului de pic anodic și catodic în funcție de logaritmul vitezei de scanare: 0,025; 0,05; 0,1; 0,2; 0,3 Vs^{-1} obținută prin voltametrie ciclică pentru electrozii: (a) BDD, (b) CNF, (c) CNF-TiO₂ și (d) CNF-Z-TiO₂/Ag

Evoluția picurilor anodice respectiv catodice depinde de viteza de scanare; de asemenea dependența de rădăcina pătrată a vitezei de scanare furnizează informații în privința elucidării anumitor aspecte legate de mecanismul global al proceselor de oxidare ce au loc pe suprafața electrozilor studiați. Dependențele liniare ale curentului de pic anodic și catodic față de rădăcina pătrată a vitezei de scanare (0,025; 0,05; 0,1; 0,2; 0,3 Vs^{-1}) obținute prin voltametrie ciclică pentru electrozul de BDD și pentru electrozii compoziți pe bază de carbon sunt prezentate în figurile 6.7 și 6.8.



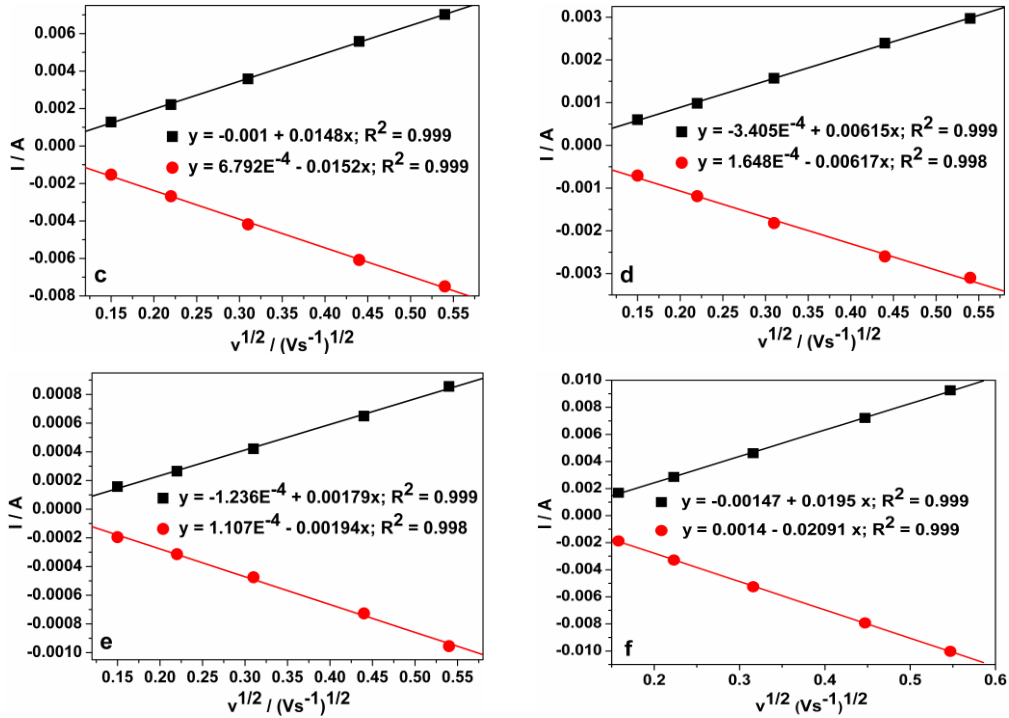
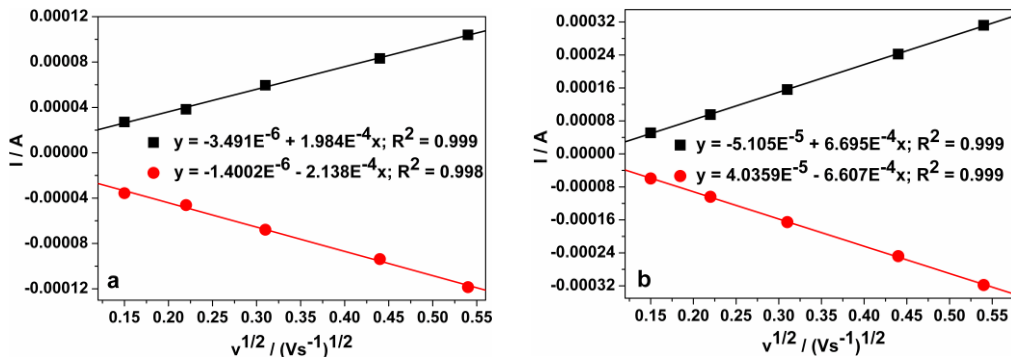


Figura 6.7. Variația curenților picurilor anodice și catodice cu rădăcina pătrată a vitezei de scanare: 0,025; 0,05; 0,1; 0,2; 0,3 Vs^{-1} , obținută prin voltametrie ciclică pentru electrozii: (a) CNT , (b) CNT-TiO₂ , (c) CNT-TiO₂/Ag, (d) CNT-ZN, (e) CNT-Z-TiO₂ și (f) CNT-Z-TiO₂/Ag



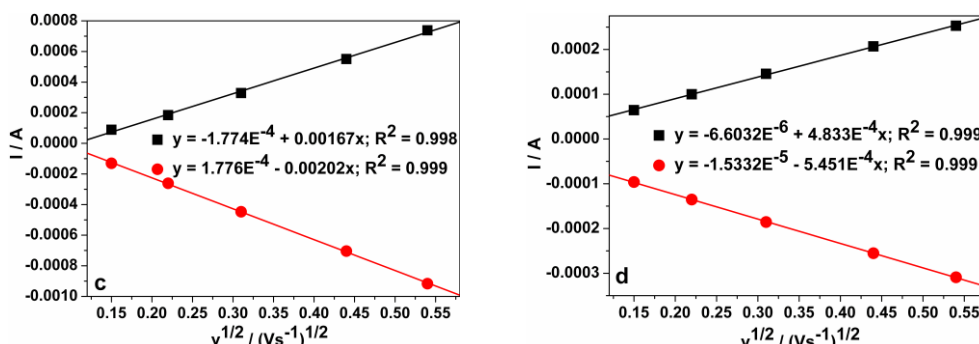


Figura 6.8. Variația curenților picurilor anodice și catodice cu rădăcina pătrată a vitezei de scanare: 0,025; 0,05; 0,1; 0,2; 0,3 Vs^{-1} , obținută prin voltametrie ciclică pentru electrozii: (a) BDD, (b) CNF, (c) CNF-TiO₂ și (d) CNF-Z-TiO₂/Ag

Analiza figurilor 6.3-6.8 indică o separare bună a picurilor anodice față de cele catodice, sugerând că transferul de electroni este lent, iar procesele de electrod sunt cvasi-reversibile. Acest fenomen este legat de creșterea grosimii stratului de difuzie la suprafața electrozilor în timp ce voltamograma parcurge un domeniu cuprins între potențialul de pic anodic (E_a) și cel catodic (E_c). La viteze de scanare mici stratul de difuzie este mare, prin urmare cu creșterea vitezei de scanare acesta devine mai mic. Deoarece viteza transferului de masă pe suprafața electrodului este controlată de procesul de difuzie, reacțiile reversibile la viteze de scanare mici pot deveni cvasi-reversibile sau chiar ireversibile la viteze de scanare mari.

În urma evaluării reversibilității proceselor ce au loc pe suprafața electrozilor s-a determinat coeficientul de difuzie și respectiv, ariile suprafețelor electroactive ale electrozilor compoziți comparativ cu electrodul BDD, pe baza ecuației lui Randles-Sevcik [4] :

$$I_p = 2.69 \times 10^5 AD^{1/2} n^{3/2} v^{1/2} C \quad (6.1)$$

unde: A reprezintă aria electrodului (cm^2), n este numărul de electroni ce participă în reacție (egal cu 1), D este coeficientul de difuzie a moleculei în soluție, C este concentrația soluției de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ (4mM) și v, viteza de scanare (Vs^{-1}). Datele cu privire la coeficienții de difuzie și aria suprafeței electroactive comparativ cu aria geometrică a electrozilor sunt prezentate în tabelul 6.2.

Tabel 6.2. Coeficientul de difuzie aparentă și aria suprafeței electroactive a electrozilor compoziți pe bază de carbon și a electrodului comercial de BDD

Tip de electrod	D_{aparent}	$A_{\text{electroactivă}} [\text{cm}^2]$	$A_{\text{geo}} [\text{cm}^2]$
BDD	$8,64 \cdot 10^{-7}$	0,070	0,070
CNT	$1,45 \cdot 10^{-4}$	0,898	0,196
CNT-TiO ₂ (sg)	$9,29 \cdot 10^{-5}$	0,730	0,196
CNT-TiO ₂	$9,33 \cdot 10^{-5}$	0,724	0,196
CNT-TiO ₂ /Ag	$1,60 \cdot 10^{-4}$	0,957	0,196
CNT-ZN	$5,03 \cdot 10^{-5}$	0,308	0,196
CNT-Z-TiO ₂ (sg)	$1,11 \cdot 10^{-4}$	0,800	0,196
CNT-Z-TiO ₂	$2,19 \cdot 10^{-6}$	0,850	0,196
CNT-Z-TiO ₂ /Ag	$3,54 \cdot 10^{-4}$	1,386	0,196
CNF	$1,02 \cdot 10^{-5}$	0,242	0,196
CNF-TiO ₂	$2,53 \cdot 10^{-5}$	0,251	0,196
CNF-Z-TiO ₂	$1,07 \cdot 10^{-5}$	0,248	0,196
CNF-Z-TiO ₂ /Ag	$1,09 \cdot 10^{-5}$	0,370	0,196

Așa cum era de așteptat, pentru toate materialele de electrod compozite aria suprafeței electroactive este mai mare decât cea geometrică. Prezența TiO₂ nu modifică semnificativ suprafața electroactivă, în timp ce zeolitul conduce la scăderea ușoară a acesteia. Se remarcă diferența semnificativă între aria suprafeței electroactive a materialelor de electrod pe bază de nanotuburi de carbon comparativ cu cea a materialelor de electrod pe bază de nanofibre de carbon.

Cele mai mari arii ale suprafeței electroactive au fost obținute pentru materialele de electrod: CNT-TiO₂/Ag, CNT-Z-TiO₂/Ag și CNF-Z-TiO₂/Ag.

6.4. Concluzii parțiale

Prin aplicarea metodei cu două mori rulante (TRM) s-au obținut următoarele tipuri de electrozi compoziți în matrice epoxi: CNT, CNT-TiO₂(sg), CNT-TiO₂, CNT-TiO₂/Ag, CNT-ZN, CNT-Z-TiO₂(sg), CNT-Z-TiO₂, CNT-Z-TiO₂/Ag, CNF, CNF-TiO₂, CNF-Z-TiO₂, CNF-Z-TiO₂/Ag.

Metoda de obținere a materialelor compozite și utilizarea N,N-dimetilformamidei (DMF) și a tetrahidrofuranului (THF) ca agenți de dispersie a fillerului de carbon în condiții de ultrasonare au asigurat o bună dispersie și distribuție atât a fillerului de carbon cât și a celorlalte componente în matricea epoxi, aspecte dovedite prin imaginile SEM.

În prezența TiO₂ și a zeolitului funcționalizat cu TiO₂ suprafețele materialelor de electrod au prezentat porozitate mai ridicată.

Valorile conductivității electrice obținute prin metoda măsurării rezistenței în patru puncte au fost mai mari în cazul electrozilor compoziți pe bază de nanofibră de carbon, aspect datorat distribuției mai uniforme în matricea epoxi a nanofibrelor de carbon față de nanotuburile de carbon.

Așa cum era de așteptat pentru toate materialele de electrod compozite aria suprafeței electroactive a fost mai mare decât cea geometrică. Prezența TiO₂ nu a modificat semnificativ suprafața electroactivă, în timp ce zeolitul a determinat scăderea ușoară a acesteia. S-a remarcat diferența semnificativă între aria

suprafeței electroactive a materialelor de electrod pe bază de CNT comparativ cu cea a materialelor de electrod pe bază de CNF.

Cele mai mari arii ale suprafeței electroactive au fost obținute pentru materialele de electrod: CNT-TiO₂/Ag, CNT-Z-TiO₂/Ag și CNF-Z-TiO₂/Ag.

6.5. Bibliografie

- [1] F. Du, J.E. Fisher, K.I. Winey. Effect of nanotube alignment on percolation conductivity in carbon nanotube/polymer composites. *Phys. Rev. B.* (2005)72, 121404(R)
- [2] D. Hecht, L. Hu, G. Gruner. Conductivity scaling with bundle length and diameter in single walled carbon nanotube networks. *Appl. Phys. Lett.*, (2006)89, 133112.
- [3] G. Perenlei, T.W. Tee, N.A. Yusof, G.J. Kheng. Voltammetric Detection of Potassium Ferricyanide Mediated by Multi-walled Carbon Nanotube/Titanium Dioxide Composite Modified Glassy Carbon Electrode. *Int. J. Electrochem. Sci.*, (2011)6, 520 – 531.
- [4] A. Baci, A. Remes, E. Ilinoiu, F. Manea, S.J. Picken, J. Schoonman. Carbon Nanotubes Composite for Environmentally Friendly Sensing, *EEMJ*, (2012)11(2), 1967-1974.

CAPITOLUL 7. STUDII PRIVIND DEGRADAREA ȘI MINERALIZAREA PCP PRIN FOTOLIZĂ, FOTOCATALIZĂ, ELECTROOXIDARE ȘI FOTOELECTROOXIDARE

Pentru o evaluare cât mai completă și complexă a procesului hibrid de fotoelectrooxidare, se impune compararea acestuia cu procesele de fotoliză, fotocataliză și electrooxidare.

7.1. Aplicarea proceselor de fotoliză și fotocataliză pentru degradarea PCP

În prima etapă a cercetărilor întreprinse a fost aplicat procesul de fotoliză directă, respectiv, fotocataliză utilizând drept catalizator electrodul compozit pe bază de nanotuburi de carbon modificat cu zeolit funcționalizat cu dioxid de titan (CNT-Z-TiO₂(sg)). În acest caz, catalizatorul este de fapt suprafața materialului de electrod, fiind un catalizator fixat, cu o suprafață de 0,196 cm². Pentru experimentele de fotocataliză, soluțiile pe bază de electrolit suport Na₂SO₄ 0,1 M și PCP în diferite concentrații au fost iradiate cu o lampă UV cu puterea de 6W și lungimea de undă cuprinsă între 254-365 nm. Experimentele au fost realizate la temperatura camerei, timp de 120 minute.

7.1.1. Evaluarea performanțelor proceselor de fotoliză și fotocataliză

Procesele de fotoliză și fotocataliză au fost conduse pentru trei concentrații ale PCP 10, 20, 50 mg•L⁻¹ și au fost evaluate prin eficiențele de degradare (η_{PCP}), rezultatele fiind prezentate în tabelul 7.1. Concentrația PCP s-a determinat spectrofotometric la lungimea de undă $\lambda = 218$ nm.

Tabel 7.1. Eficiențele de degradare atinse în procesele de fotoliză și fotocataliză, utilizând electrodul de CNT-Z-TiO₂(sg), la diferite concentrații ale PCP; Timpul de reacție: 120 minute

Timp, min	$\eta_{PCP}, \%$					
	10 mg•L ⁻¹		20 mg•L ⁻¹		50 mg•L ⁻¹	
	Fotoliză	Fotocataliză	Fotoliză	Fotocataliză	Fotoliză	Fotocataliză
30	46,69	51,30	31,74	35,22	18,64	16,04
60	74,52	77,93	51,06	55,55	40,21	34,79
90	90,03	95,69	69,24	70,33	49,56	47,07
120	100	100	80,24	83,61	55,29	56,54

Evoluția în timp a eficiențelor de degradare atinse prin fotoliză și fotocataliză (catalizator-electrodul de CNT-Z-TiO₂(sg)) la diferite concentrații inițiale ale PCP este ilustrată în figura 7.1. Pentru o concentrație inițială de 10 mg·L⁻¹, după un timp de iradiere de 120 minute, se atinge un randament maxim de degradare de 100% atât prin aplicarea procesului de fotoliză, cât și prin fotocataliză. Cu creșterea concentrației inițiale a PCP, eficiențele de degradare scad până la aproximativ 55%. Se observă că eficiențele de degradare obținute în timpul fotocatalizei sunt aproape identice cu cele obținute în urma fotolizei, acest aspect fiind datorat raportului mic între suprafața catalizatorului și volumul de soluție.

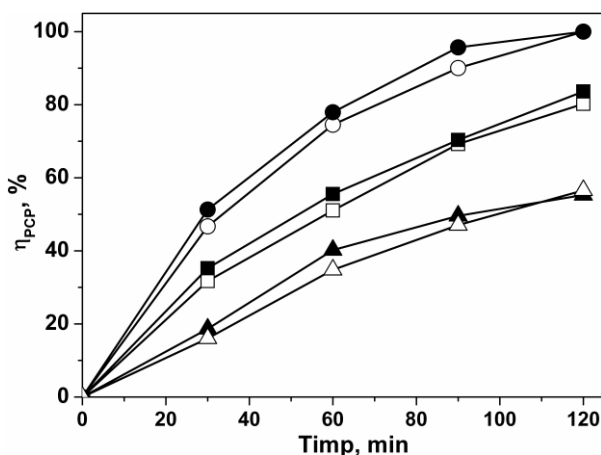


Figura 7.1. Evoluția în timp a eficiențelor de degradare a PCP prin fotoliză: ○ - 10 mg·L⁻¹; □ - 20 mg·L⁻¹; △ - 50 mg·L⁻¹ respectiv fotocataliză: ● - 10 mg·L⁻¹; ■ - 20 mg·L⁻¹; ▲ - 50 mg·L⁻¹

7.1.2. Aspecte cinetice ale proceselor de degradare și mineralizare

În general, dependența vitezei de reacție față de concentrația poluanților organici a fost descrisă foarte bine prin modelul cinetic al lui Langmuir-Hinshelwood [1] și exprimată prin ecuația (7.1) simplificată ca și model cinetic pseudo-ordin I:

$$\ln(C_0 / C_t) = kKt = k_{app}t \quad (7.1)$$

unde: C_0 - concentrația inițială a PCP, (mg·L⁻¹);

C_t - concentrația PCP la timpul t , (mg·L⁻¹);

t - timpul de iradiere, (min);

k - constanta vitezei de reacție, (min⁻¹);

k_{app} - constanta aparentă de viteză, (min⁻¹);

Modelul cinetic de pseudo-ordin-întâi a fost aplicat atât pentru procesul de degradare cât și pentru procesul de mineralizare a PCP.

Din reprezentarea grafică $-\ln(C_t/C_0)$ și respectiv, $-\ln(\text{TOC}/\text{TOC}_0)$ în funcție de timp (figura 7.2 și 7.3) s-a obținut o dependență liniară, care a permis evaluarea

constantelor de viteză în procesele de degradare și mineralizare la diferite concentrații de PCP.

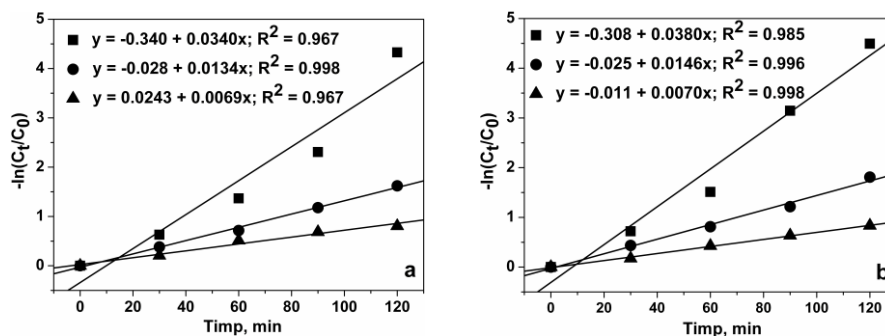


Figura 7.2. Dependenta liniară a $\ln(C_0/C_t)$ în functie de timp la diferite concentrații inițiale ale PCP în timpul (a) fotolizei și (b) fotocatalizei: ■ - 10 mg·L⁻¹; ● - 20 mg·L⁻¹; ▲ - 50 mg·L⁻¹

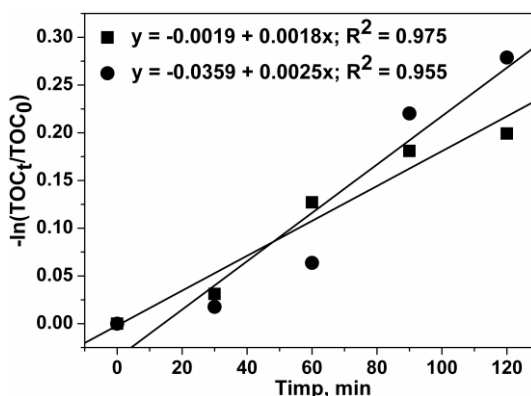


Figura 7.3. Dependenta liniară a $\ln(TOC_0/TOC)$ în functie de timp la degradarea soluției de 50 mg·L⁻¹ PCP prin : ■ - fotoliză ; ● - fotocataliză

În tabelul 7.2 sunt prezentate valorile constantelor aparente de viteză corespunzătoare proceselor de fotoliză și fotocataliză, pentru soluții cu diferite concentrații inițiale ale PCP. Valorile mari ale coeficienților de corelare (situat peste 0,9) arată că modelul cinetic de pseudo-ordin I descrie cu acuratețe aceste procese.

Tabel 7.2. Parametrii cinetici și coeficienții de corelare corespunzători proceselor de degradare a PCP; concentrații inițiale: 10, 20, 50 mg·L⁻¹; timp de reacție: 120 minute

Concetrația inițială, mg·L ⁻¹	k_{app}, min^{-1}		R^2	
	Fotoliză	Fotocataliză	Fotoliză	Fotocataliză
10	0,0340	0,0380	0,967	0,985
20	0,0134	0,0146	0,998	0,996
50	0,0069	0,0070	0,988	0,998

Valorile apropiate ale constantelor aparente de viteză confirmă faptul că procesul de fotocataliză decurge cu viteză similară cu cel de fotoliză, aspect care se corelează cu concluziile deduse din evaluarea eficiențelor de degradare.

O imagine asupra mineralizării efective a compusului organic se poate obține din valoarea coeficientului de mineralizare, care se definește ca raportul între valoarea constantei de viteză corespunzătoare mineralizării și respectiv degradării (k_{TOC}/k_{app}), pentru un anumit timp de iradiere. O valoare a acestui raport cât mai apropiată de 1 indică atingerea unei mineralizări efective.

În tabelul 7.3 se prezintă raportul k_{TOC}/k_{app} calculat pentru procesul de fotoliză, respectiv fotocataliză, la un timp de reacție de 120 minute și pentru o concentrație inițială de $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ PCP.

Tabel 7.3. Raportul între constantele aparente de viteză ale proceselor de degradare și mineralizare; concentrația PCP: $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$

Tip de proces	k_{TOC}	k_{app}	k_{TOC}/k_{app}
Fotoliză	0,0018	0,0069	0,26
Fotocataliză	0,0025	0,0070	0,35

Raportul k_{TOC}/k_{app} de 0,26 și 0,35 obținut în cazul procesului de fotoliză respectiv fotocataliză, indică că în condițiile de lucru date (concentrație inițială, timp de reacție) aplicarea acestor procese nu permite atingerea unei mineralizări efective. Totuși, procesul de fotocataliză este puțin mai eficient în mineralizare comparativ cu cel de fotoliză.

Pe baza acestor studii se poate concluziona că procesul de fotoliză este potrivit pentru degradarea PCP, deși nu se obține o mineralizare efectivă a acestuia. Aplicarea proceselor de fotoliză și fotocataliză la concentrații mai ridicate de PCP conduce la eficiențe de degradare și mineralizare mai scăzute. Aportul catalizatorului în fotocataliză (catalizator fixat) nu a condus la o îmbunătățire semnificativă a proceselor de degradare și mineralizare, datorită suprafeței foarte mici a acestuia.

7.2. Aplicarea procesului de electrooxidare

Pentru evaluarea cât mai corectă a performanțelor materialelor de electrod în procesul de electrooxidare cu scopul degradării și mineralizării PCP, s-a considerat necesară studierea într-o primă etapă a proceselor de electrod prin aplicarea tehnicii de voltametrie ciclică (CV).

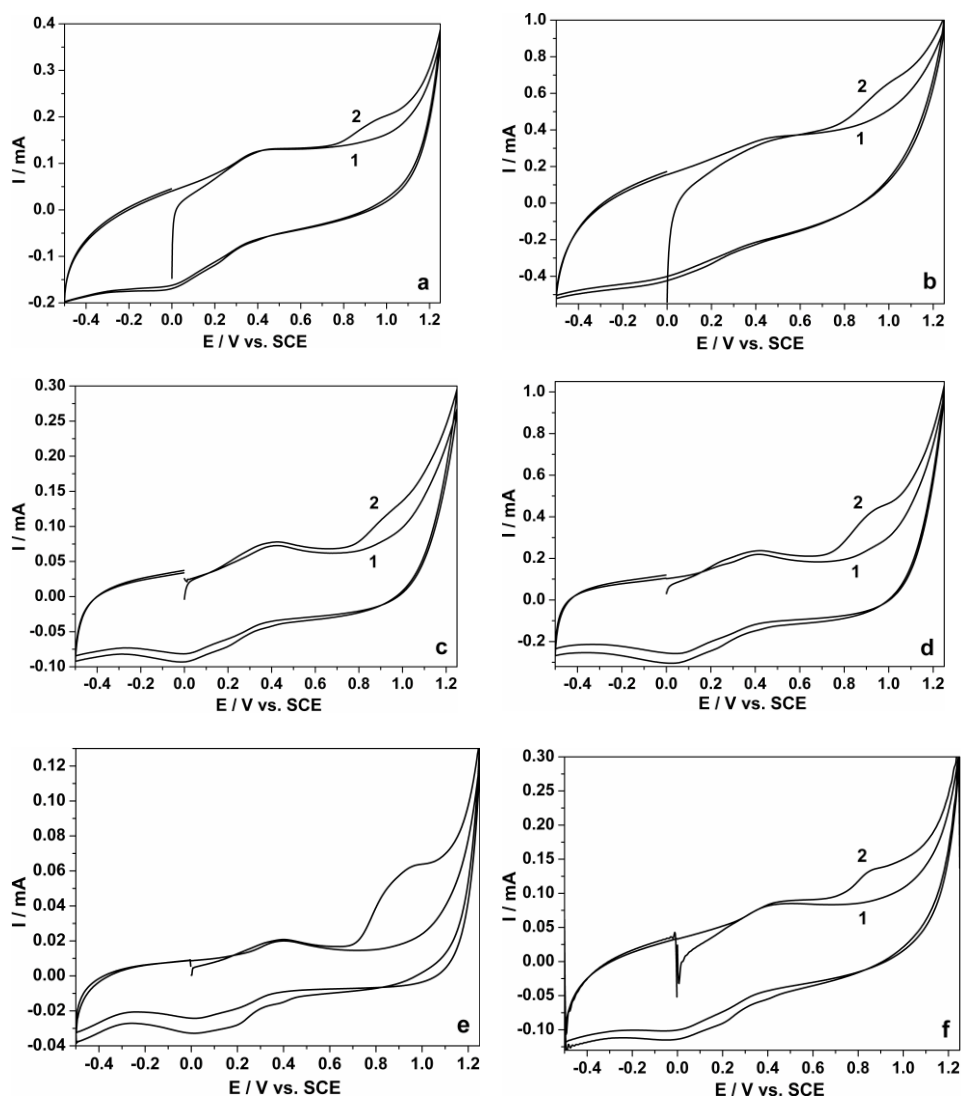
7.2.1. Caracterizarea procesului de electrod prin voltametrie ciclică

Studiul comportării electrochimice a materialului de electrod în prezența PCP, permite elucidarea unor aspecte privind mecanismul de oxidare, cu importanță deosebită în procesele de degradare a poluantului organic.

Tehnica de voltametrie ciclică (CV) a fost utilizată pentru studiul electrozilor compoziți pe bază de nanotuburi/nanofibre de carbon nemedificați sau modificați cu TiO_2 nedopat/dopat cu Ag, zeolit respectiv zeolit funcționalizat cu TiO_2 nedopat/dopat cu Ag comparativ cu electrodul comercial de diamant dopat cu bor (BDD), în soluție de electrolit suport de Na_2SO_4 0,1 M.

7.2.1.1. Comportarea electrochimică a materialelor de electrod compozit pe bază de nanotuburi de carbon

Figura 7.4 prezintă voltamogramele ciclice ale electrozilor compoziți pe bază de nanotuburi de carbon nemodificați/modificați și ale electrodului BDD înregistrate în electrolit suport de Na_2SO_4 0,1 M și în prezența a $60 \mu\text{M}$ PCP la viteza de scanare de $0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, în domeniul de potențial cuprins între $-0,5$ și $+1,25 \text{ V}$ vs. SCE.



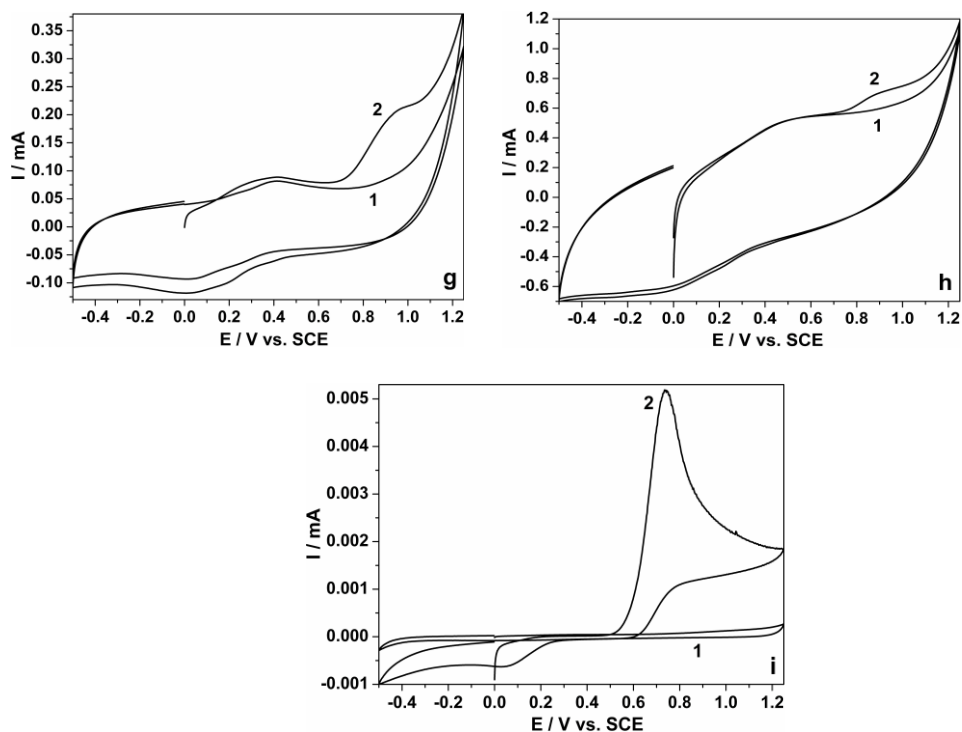


Figura 7.4. Voltamogramele ciclice ale electrozilor de: (a) CNT, (b) CNT-TiO₂(sg); (c) CNT-TiO₂; (d) CNT-TiO₂/Ag, (e) CNT-ZN, (f) CNT-Z-TiO₂(sg), (g) CNT-Z-TiO₂, (h) CNT-Z-TiO₂/Ag și (i) BDD; electrolit suport de Na₂SO₄ 0,1 M (1) concentrație PCP- 60 μM (2); domeniul de potențial -0,5 → +1,25 V vs. SCE; viteza de scanare: 0,05 V·s⁻¹

În cazul tuturor electrozilor analizați se observă prezența unui pic anodic corespunzător oxidării directe a PCP la valori de potențial de aproximativ $E_a = +0,90$ V vs. SCE pentru electrozii compoziți pe bază de nanotuburi de carbon, și respectiv un potențial $E_a = +0,74$ V vs. SCE pentru electrodul de BDD. Proprietățile electrocatalitice ale materialelor de electrod pentru oxidarea directă pe suprafața electrodului a PCP s-au evaluat pe baza rezultatelor obținute privind activitatea de electrooxidare directă (a) și prin valoarea potențialului de oxidare directă (E_a) pentru fiecare electrod în parte (tabelul 7.4). Activitatea de electrooxidare directă a fost evaluată prin valoarea curentului picului de oxidare corespunzător unei anumite concentrații de PCP [$\text{mA} \cdot \mu\text{M}^{-1}$].

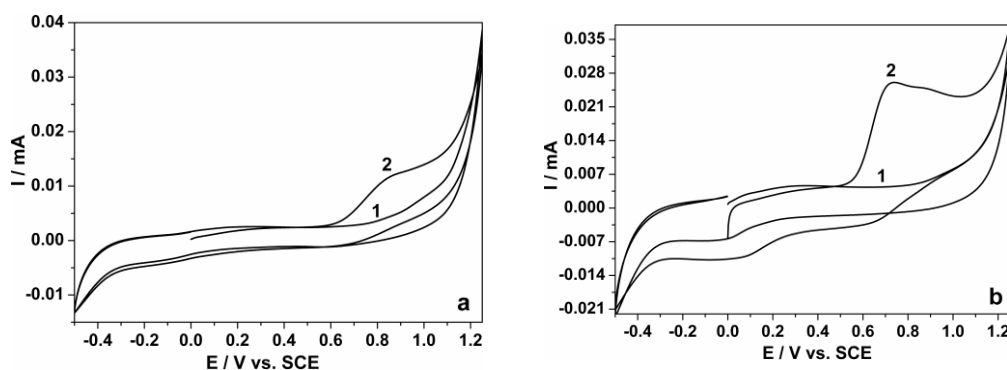
Tabel 7.4. Parametrii voltametrici ai oxidării PCP (60 μM), utilizând electrozii compoziți pe baza de nanotuburi de carbon și electrodul de BDD

Tip de electrod	$a \cdot 10^3 [\text{mA} \cdot \mu\text{M}^{-1}]$	$E_a [\text{V}]$
CNT	0,71	+ 0,94
CNT-TiO ₂ (sg)	2,33	+ 0,94
CNT-TiO ₂	0,55	+ 0,90
CNT-TiO ₂ /Ag	2,86	+ 0,90
CNT-ZN	0,70	+ 0,94
CNT-Z-TiO ₂ (sg)	0,76	+ 0,90
CNT-Z-TiO ₂	1,81	+ 0,90
CNT-Z-TiO ₂ /Ag	1,81	+ 0,90
BDD	0,085	+ 0,74

Se cunoaște faptul că cu cât activitatea de electrooxidare directă față de PCP este mai mare și valoarea potențialului de oxidare mai mică, cu atât electrodul prezintă proprietăți electrocatalitice mai ridicate. Din tabelul 7.4, se observă că din punctul de vedere al valorii potențialului corespunzător picului de oxidare electrodul comercial de BDD prezintă proprietăți electrocatalitice superioare, dar din punctul de vedere al activității electrocatalitice, electrodul de CNT-TiO₂/Ag este cel mai performant. Se observă de asemenea că prezența TiO₂ în compoziția materialului de electrod îmbunătățește proprietățile electrocatalitice, atât prin îmbunătățirea activității electrocatalitice cât și prin deplasarea potențialului de oxidare directă a PCP spre valori mai puțin pozitive (+0,90 V față de +0,94 V vs. SCE).

7.2.1.2. Comportarea electrochimică a materialelor de electrod compozit pe bază de nanofibre de carbon

Figura 7.5 prezintă voltamogramele ciclice ale electrozilor compoziți pe bază de nanofibre de carbon nemodificați/modificați înregistrate în electrolit suport de Na₂SO₄ 0,1 M și pentru o concentrație a PCP 60 μM , la viteza de scanare de 0,05 $\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$, în domeniul de potențial cuprins între -0,5 și +1,25 V vs. SCE.



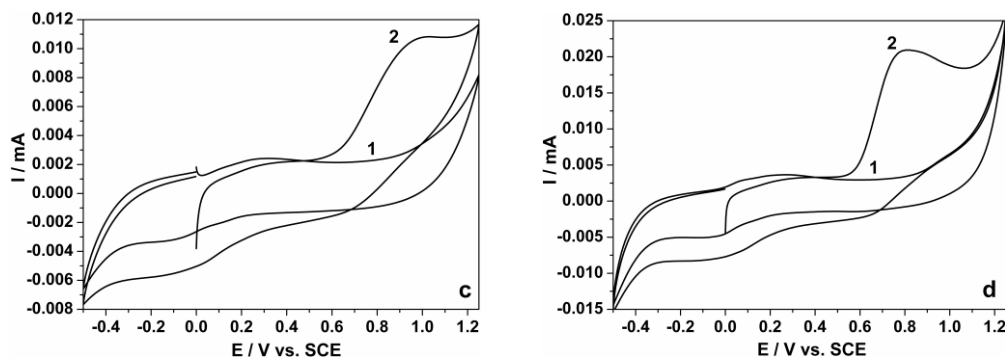


Figura 7.5. Voltamogramele ciclice ale electrozilor de (a) CNF; (b) CNF-TiO₂; (c) CNF-Z-TiO₂; (d) CNF-Z-TiO₂/Ag; electrolit suport Na₂SO₄ 0,1 M (1) și concentrație PCP de 60 μM (2); domeniul de potențial -0,5 → +1,25 V vs. SCE; viteza de scanare: 0,05 V·s⁻¹

Tabel 7.5. Parametrii voltametrici ai oxidării PCP (60 μM), utilizând electrozii compoziți pe bază de nanofibre de carbon

Tip de electrod	$a \cdot 10^3$ [mA·μM ⁻¹]	E_a [V]
CNF	0,13	+ 0,85
CNF-TiO ₂	0,35	+ 0,73
CNF-Z-TiO ₂	0,10	+ 0,85
CNF-Z-TiO ₂ /Ag	0,28	+ 0,80

Pentru electrozii compoziți pe bază de nanofibre de carbon se observă că aceștia prezintă activitate de electrooxidare directă a PCP puțin mai mică decât a electrozilor pe bază de nanotuburi de carbon, dar mai bună decât a electrodului de BDD. Totuși, valoarea potențialului corespunzător picului de electrooxidare este mai redusă.

7.2.2. Influența vitezei de scanare

Pentru elucidarea anumitor aspecte legate de mecanismul procesului de oxidare al PCP pe electrozii compoziți pe bază de carbon s-a urmărit influența vitezei de scanare asupra parametrilor voltametrici (I , E) pentru următorii electrozi: CNT, CNT-TiO₂, CNT-Z-TiO₂, CNT-Z-TiO₂/Ag, CNF-Z-TiO₂, CNF-Z-TiO₂/Ag.

Figurile 7.6-7.7 prezintă efectul vitezei de scanare asupra curentului de pic anodic a primei voltamograme ciclice a electrozilor de CNT și CNT-TiO₂, în electrolit suport de Na₂SO₄ 0,1 M și pentru o concentrație a PCP de 80 μM, domeniul de potențial fiind cuprins între -0,5 V → +1,25 V vs. SCE.

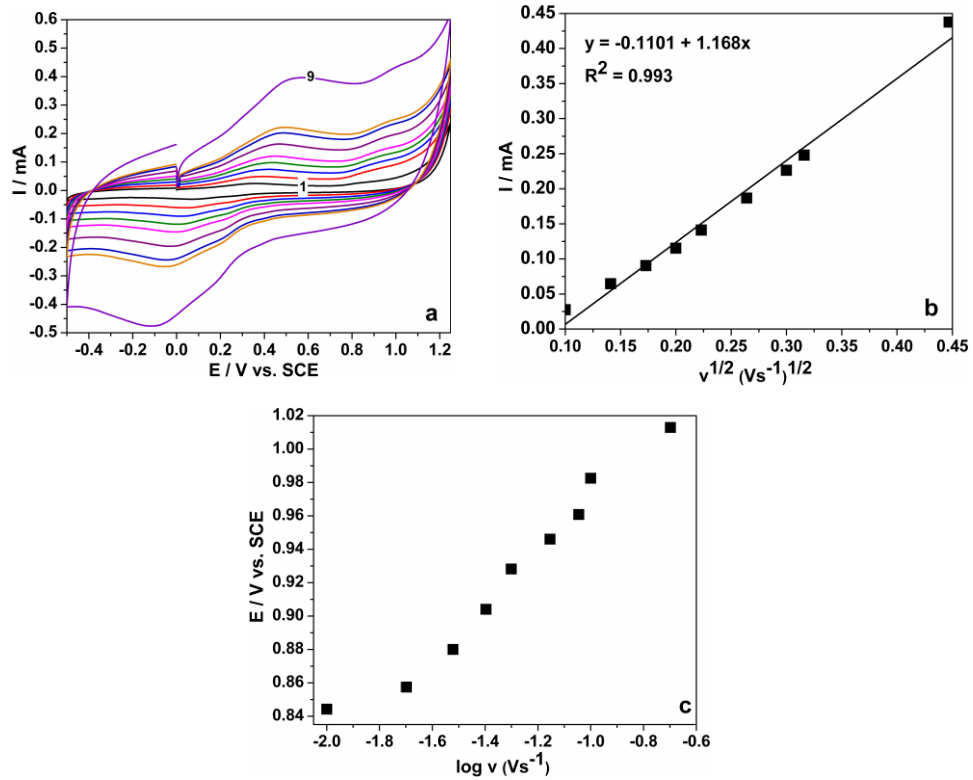
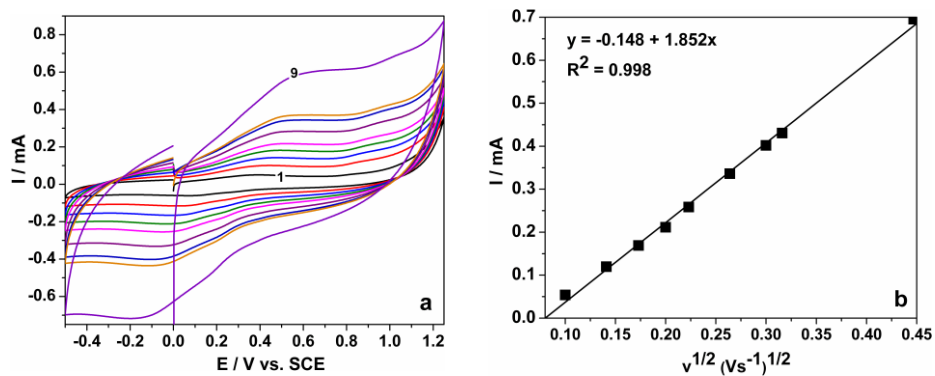


Figura 7.6. (a) Voltamogramele ciclice ale electrodului CNT în electrolit suport de Na_2SO_4 0,1 M și în prezența a 80 μM PCP la diferite viteze de scanare (curbele 1-9): 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05; 0,07; 0,09; 0,1; 0,2 $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$; domeniul de potențial: $-0,5 \text{ V} \rightarrow +1,25 \text{ V vs. SCE}$; (b) Reprezentarea curentului de pic anodic înregistrat la un potențial de $E = +0,94 \text{ V vs. SCE}$ funcție de rădăcină pătrată a vitezei de scanare; (c) Reprezentarea potențialului de pic anodic față de logaritmul vitezei de scanare.



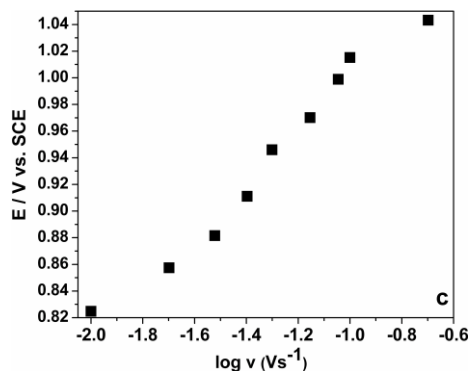
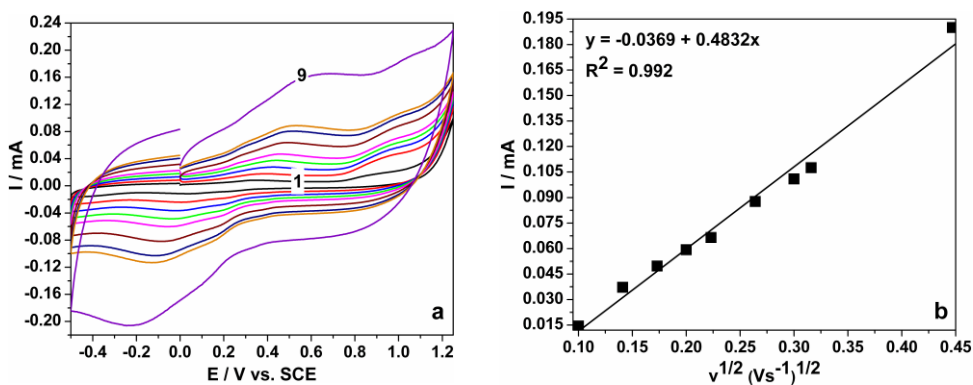


Figura 7.7. (a) Voltamogramele ciclice ale electrodului CNT-TiO₂ în electrolit suport de Na₂SO₄ 0,1 M și în prezența a 80 μM PCP la diferite viteze de scanare (curbele 1-9): 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05; 0,07; 0,09; 0,1; 0,2 V·s⁻¹; domeniul de potențial: -0,5 V → +1,25 V vs. SCE; (b) Reprezentarea curentului de pic anodic înregistrat la un potențial de E = +0,90 V vs. SCE funcție de rădăcină pătrată a vitezei de scanare; (c) Reprezentarea potențialului de pic anodic față de logaritmul vitezei de scanare.

Figurile 7.8-7.9 prezintă efectul vitezei de scanare asupra curentului de pic anodic a primei voltamograme ciclice a electrozilor de CNT-Z-TiO₂ și CNT-Z-TiO₂/Ag în electrolit suport de Na₂SO₄ 0,1 M și pentru o concentrație a PCP de 50 μM, domeniul de potențial fiind cuprins între -0,5 V → +1,25 V vs. SCE.



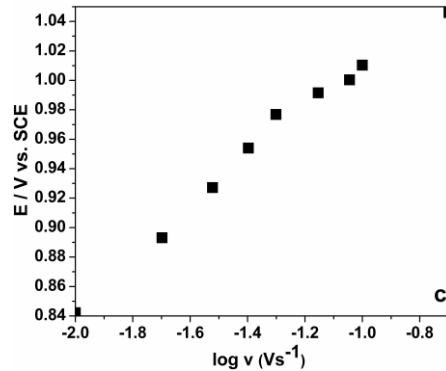


Figura 7.8. (a) Voltamogramele ciclice ale electrodului CNT-Z-TiO₂ în electrolit suport de Na₂SO₄ 0,1 M și în prezența a 50 μM PCP la diferite viteze de scanare (curbele 1-9): 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05; 0,07; 0,09; 0,1; 0,2 V·s⁻¹; domeniul de potențial: -0,5 V → +1,25 V vs. SCE; (b) Reprezentarea curentului de pic anodic înregistrat la un potențial de E = +0,90 V vs. SCE funcție de rădăcină pătrată a vitezei de scanare; (c) Reprezentarea potențialului de pic anodic față de logaritmul vitezei de scanare.

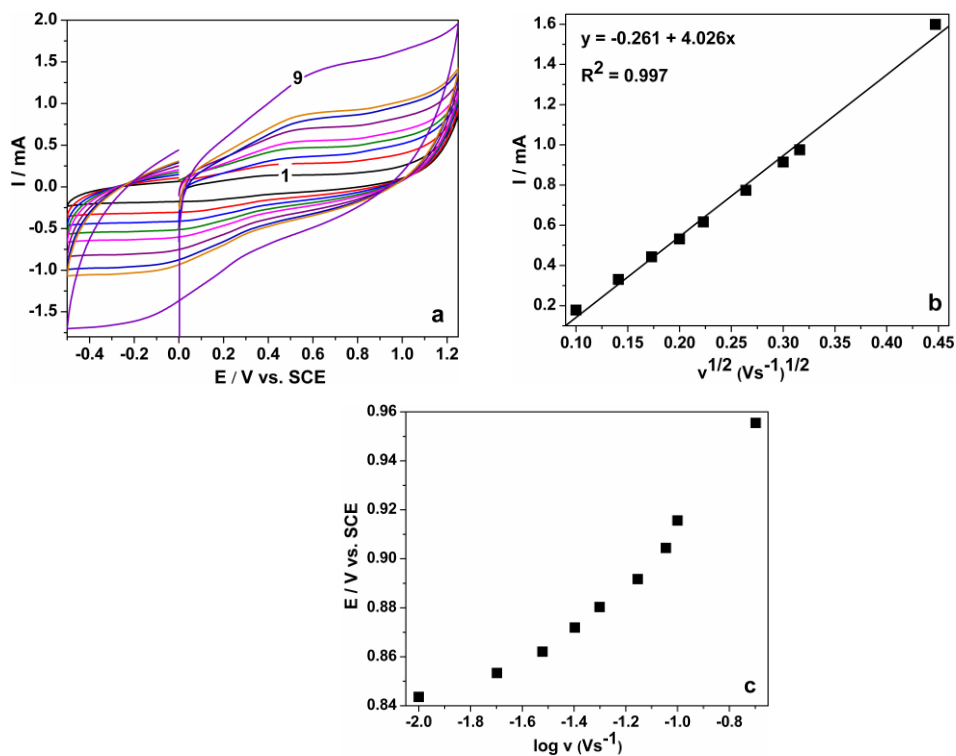


Figura 7.9. (a) Voltamogramele ciclice ale electrodului CNT-Z-TiO₂/Ag în electrolit suport de Na₂SO₄ 0,1 M și în prezența a 50 μM PCP la diferite viteze de scanare (curbele 1-9): 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05; 0,07; 0,09; 0,1; 0,2 V·s⁻¹; domeniul de potențial: -0,5 V → +1,25 V vs. SCE; (b) Reprezentarea curentului de pic anodic înregistrat la un potențial de E = +0,90 V vs. SCE funcție de rădăcină pătrată a vitezei de scanare; (c) Reprezentarea potențialului de pic anodic față de logaritmul vitezei de scanare.

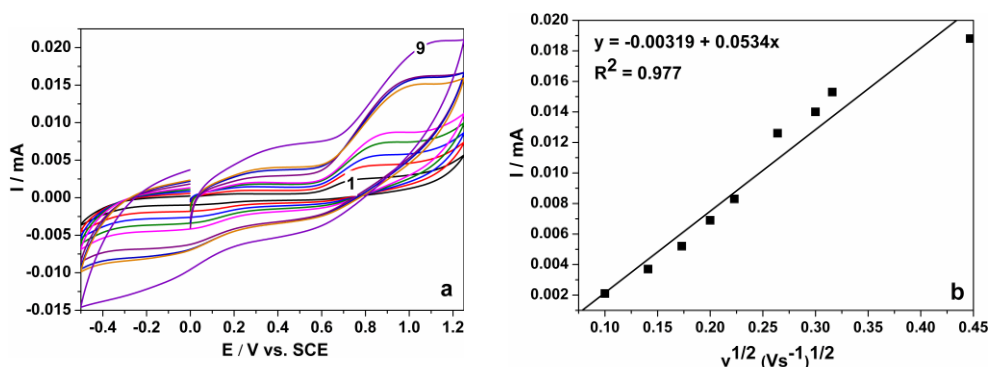
Din analiza voltamogramelor ciclice înregistrate pentru electrozii pe bază de nanotuburi de carbon se poate afirma că formele voltamogramelor sunt similare, observându-se lipsa picului catodic corespunzător celui anodic de oxidare directă a PCP, aspect care dă informații asupra ireversibilității procesului. De asemenea, pentru toți electrozii studiați se observă dependența liniară a curentului de pic anodic cu radicalul vitezei de scanare, aspect care arată că procesul de oxidare directă a PCP este guvernat de difuzie. Diferențele care apar între valorile pantelor dreptelor dau informații atât despre coeficientul de difuzie cât și despre aria suprafeței electroactive/activitatea electrocatalitică a materialului de electrod în procesul oxidării directe a PCP.

Analiza valorilor pantelor dreptelor (tabelul 7.6), arată că dintre electrozii prezentați electrodul de CNT-Z-TiO₂/Ag prezintă cea mai mare valoare a pantei, rezultat care se corelează cu parametrii voltametrici (tabel 7.4).

Tabel 7.6. Panta dreptei și coeficienții de corelare pentru electrozii compoziți pe bază de carbon

Tip de electrod	Valoarea de potențial V vs. SCE	$I = f(\sqrt{v})$ $\text{mA} / \sqrt{\text{V} \cdot \text{s}^{-1}}$	Coeficientul de corelare R^2
CNT	+0,94	1,168	0,993
CNT-TiO ₂	+0,90	1,852	0,998
CNT-Z-TiO ₂	+0,90	0,483	0,992
CNT-Z-TiO ₂ /Ag	+0,90	4,026	0,997
CNF-Z-TiO ₂	+0,85	0,063	0,977
CNF-Z-TiO ₂ /Ag	+0,80	0,060	0,992

Voltamogramele ciclice înregistrate pe electrozii compoziți pe bază de nanofibre de carbon modificate cu zeolit funcționalizat cu TiO₂ nedopat/dopat cu Ag, la diferite viteze de scanare cuprinse între 0,01-0,2 V•s⁻¹ în soluție de electrolit suport de Na₂SO₄ 0,1 M și în prezența a 50 μM PCP sunt prezentate în figurile 7.10 și 7.11.



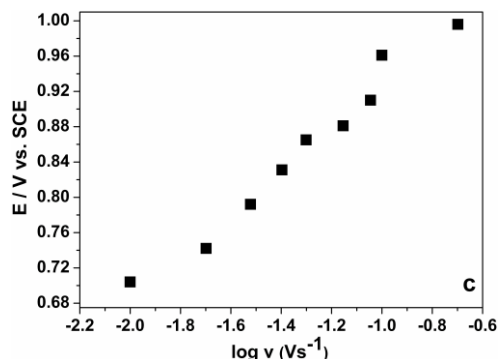


Figura 7.10. (a) Voltamogramele ciclice ale electrodului CNF-Z-TiO₂ în electrolit suport de Na₂SO₄ 0,1 M și în prezența a 50 μM PCP la diferite viteze de scanare (curbele 1-9): 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05; 0,07; 0,09; 0,1; 0,2 V·s⁻¹; domeniul de potențial: -0,5 V → +1,25 V vs. SCE; (b) Reprezentarea curentului de pic anodic înregistrat la un potențial de E = +0,85 V vs. SCE funcție de rădăcină pătrată a vitezei de scanare; (c) Reprezentarea potențialului de pic anodic față de logaritmul vitezei de scanare.

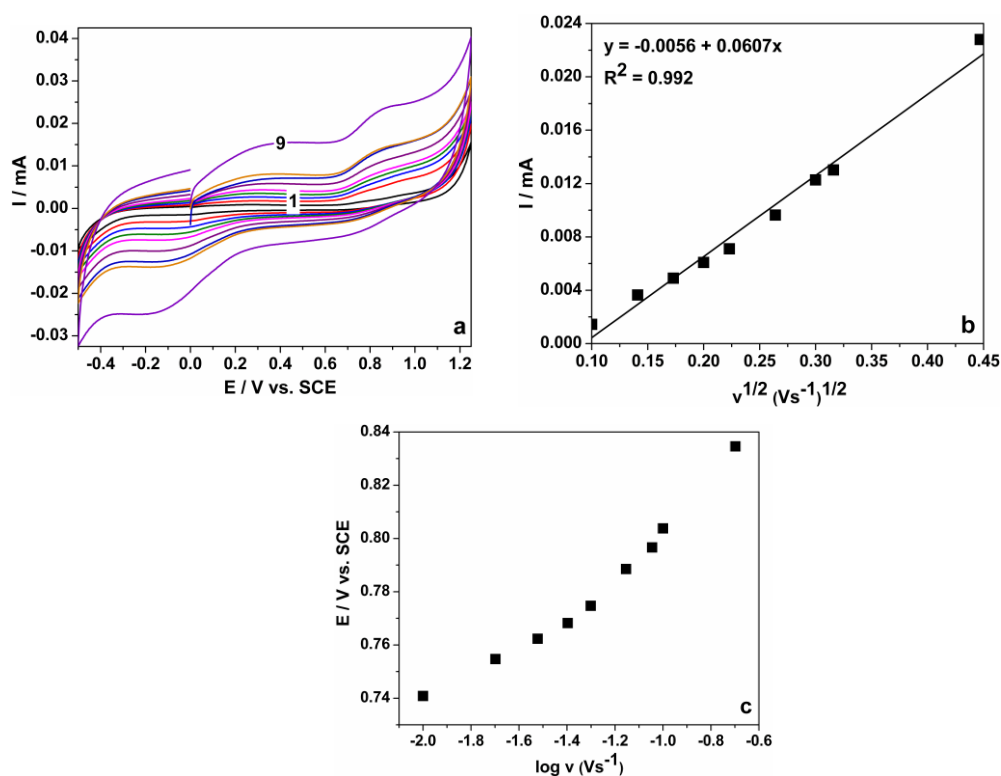


Figura 7.11. (a) Voltamogramele ciclice ale electrodului CNF-Z-TiO₂/Ag în electrolit suport de Na₂SO₄ 0,1 M și în prezența a 50 μM PCP la diferite viteze de scanare (curbele 1-9): 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05; 0,07; 0,09; 0,1; 0,2 V·s⁻¹; domeniul de potențial: -0,5 V → +1,25 V vs. SCE; (b) Reprezentarea curentului de pic anodic înregistrat la un potențial de E = +0,80 V vs. SCE funcție de rădăcină pătrată a vitezei de scanare; (c) Reprezentarea potențialului de pic anodic față de logaritmul vitezei de scanare.

Pentru electrozii pe bază de nanofibre de carbon, valorile pantelor dreptelor sunt mai mici așa cum era de așteptat pe baza rezultatelor anterioare privind activitatea de electrooxidare corespunzătoare.

Deoarece dreptele obținute nu trec prin origine se poate afirma că procesele de adsorbție de pe suprafața electrodului nu sunt neglijabile. De altfel, se cunoaște faptul că procesul de electrooxidare a derivaților fenolici clorurați este un proces complex, care implică și procese de adsorbție ale reactanților/produșilor de oxidare. Prin electropolimerizare ulterioară, produșii rezultați pot conduce la fenomenul de colmatare, pasivare a electrodului.

7.2.3. Oxidarea electrochimică a pentaclorfenolului

Ținând cont de rezultatele cu privire la comportarea materialelor de electrod, care vizează mecanismul de oxidare și cunoscut fiind faptul că în general, pentru electrodegradarea/mineralizarea derivaților fenolici se aplică un suprapotențial care să conducă la generarea O_2 și/sau a radicalilor hidroxili, s-au selectat condițiile de oxidare prezentate în tabelul 7.7.

Tabel 7.7. Condițiile de operare folosite pentru aplicarea tehnicilor electrochimice în scopul degradării PCP ($10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$); timp de reacție: 120 minute

Tehnici electrochimice	Abreviere
CA: $E_{\text{oxidare}} = +1,5 \text{ V}$	CA _I
CA: $E_{\text{oxidare}} = +1,75 \text{ V}$	CA _{II}
MPA: $E_{\text{oxidare}} = +1 \text{ V}$; $E_{\text{curățire}} = +1,5 \text{ V}$	MPA _I
MPA: $E_{\text{oxidare}} = +1,5 \text{ V}$; $E_{\text{curățire}} = +1,75 \text{ V}$	MPA _{II}

Prin aplicarea tehnicii CA se simulează condițiile de operare în regim potențiostatic. Pentru comparare s-au stabilit două valori ale suprapotențialului din domeniul descompunerii apei (descărcării O_2).

De asemenea, pentru identificarea tehnicii optime și implicit a condițiilor optime de operare a proceselor electrochimice în regim potențiostatic din punctul de vedere al eficiențelor de degradare și electrochimice, au fost realizate studii de amperometrie multi-puls (MPA) cu aplicarea alternativă a valorilor potențialului de oxidare și curățire.

Această tehnică oferă posibilitatea de curățire „in situ” a suprafeței electrodului prin baleierea potențialului la anumite valori impuse. În plus, având în vedere aspectul economic de reducere a consumului energetic, această tehnică a fost testată astfel încât să corespundă pentru două situații diferite: una corespunzătoare oxidării directe în domeniul de stabilitate al apei și cealaltă corespunzătoare descărcării O_2 și generării radicalilor hidroxil.

Evaluarea performanței electrodului de CNT-Z-TiO₂(sg) în electrooxidarea PCP s-a realizat pe baza eficiențelor de degradare a PCP (η_{PCP}) și a eficiențelor electrochimice (E_{PCP}) pentru diferite condiții de operare, prezentate în tabelul 7.7.

În cazul aplicării tehnicii MPA, chiar dacă valoarea potențialelor aplicate asigură condiții de oxidare, și respectiv curățire, acestea nu pot fi delimitate. La potențialul de curățire are loc de fapt tot un proces de oxidare (ca și la potențialul de oxidare), dar mai intens.

În tabelul 7.8 sunt prezentate eficiențele de degradare, precum și cele electrochimice (tabel 7.9) obținute prin procesul de electrooxidare utilizând electrodul de CNT-Z-TiO₂(sg) pentru degradarea PCP (10 mg•L⁻¹) prin aplicarea tehnicilor de lucru prezentate în tabelul 7.7.

Tabel 7.8. Eficiențele de degradare a PCP (10 mg•L⁻¹) obținute în procesele de electrooxidare, după 120 minute timp de reacție, utilizând electrodul de CNT-Z-TiO₂(sg), în electrolit suport de Na₂SO₄ 0,1 M

Timp, min	Tehnica electrochimică utilizată			
	CA _I	CA _{II}	MPA _I	MPA _{II}
	η _{PCP} , %			
30	3,14	9,24	0,028	0,045
60	3,60	15,59	4,97	7,54
90	12,49	22,59	10,11	14,65
120	18,49	25,41	15,30	26,64

Tabel 7.9. Eficiențele electrochimice obținute în urma procesului de electrooxidare, după 120 minute timp de reacție, utilizând electrodul de CNT-Z-TiO₂(sg), în electrolit suport de Na₂SO₄ 0,1 M

Timp, min	Tehnica electrochimică utilizată			
	CA _I	CA _{II}	MPA _I	MPA _{II}
	E _{PCP} , g•C ⁻¹ •cm ⁻²			
30	0,0124	0,0134	0	0
60	0,0047	0,0169	0,0045	0,0034
90	0,0419	0,0130	0,0060	0,0072
120	0,0268	0,0163	0,0070	0,0198

Se poate observa că cele mai bune eficiențe de degradare a PCP au fost obținute prin aplicarea tehnicii MPA_{II}, în condițiile aplicării pulsate a celor două potențiale de oxidare respectiv curățire, și care se plasează în domeniul descărcării a oxigenului. De asemenea, diferența între eficiențele de degradare a PCP obținute în urma aplicării tehnicilor CA_{II} și MPA_{II} sunt neesențiale. Totuși, ținând cont de consumul de sarcină eficiența electrochimică cea mai bună s-a obținut prin aplicarea tehnicii de CA_I la valoarea potențialului de +1,5 V vs. SCE. În această situație un aport ridicat de sarcină electrică a fost consumată pentru oxidare, în timp ce în cazul aplicării CA_{II} la valoarea potențialului de +1,75 V vs. SCE, un aport ridicat îl are consumul de sarcină electrică pentru descărcarea oxigenului.

În tabelele 7.10 și 7.11 sunt sintetizate comparativ rezultatele obținute privind degradarea PCP (concentrație inițială - 10 mg•L⁻¹) și respectiv, cele electrochimice în cazul utilizării schemei de operare CA_I, pentru diferite tipuri de electrozi, și anume: CNT, CNT-TiO₂(sg), CNT-ZN și CNT-Z-TiO₂(sg).

Tabel 7.10. Eficiențele de degradare a PCP ($10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) obținute în procesele de electrooxidare, după 120 minute timp de reacție, utilizând diferite tipuri de electrozi compoziți, în electrolit suport de Na_2SO_4 0,1 M, la valoarea potențialului de +1,5 V vs. SCE prin CA

Tip de electrod	$\eta_{\text{PCP}}, \%$			
	30/min	60/min	90/min	120/min
CNT	3,61	4,59	7,05	16,16
CNT-TiO ₂ (sg)	1,28	1,60	2,60	3,58
CNT-ZN	2,46	4,74	5,74	8,60
CNT-Z-TiO ₂ (sg)	3,14	3,60	12,49	18,49

Tabel 7.11. Eficiențele electrochimice obținute în urma procesului de electrooxidare, după 120 minute timp de reacție, utilizând diferite tipuri de electrozi compoziți, în electrolit suport de Na_2SO_4 0,1 M, la valoarea potențialului de +1,5 V prin CA

Tip de electrod	$E_{\text{PCP}}, \text{g}\cdot\text{C}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$			
	30/min	60/min	90/min	120/min
CNT	0,037	0,068	0,038	0,022
CNT-TiO ₂ (sg)	0,004	0,001	0,0008	0,0047
CNT-ZN	0,0013	0,0011	0,0073	0,0081
CNT-Z-TiO ₂ (sg)	0,012	0,040	0,041	0,026

Se poate observa că în cazul electrozilor CNT și CNT-Z-TiO₂(sg), eficiențele de degradare și cele electrochimice sunt comparabile. Prin aplicarea proceselor de electrooxidare eficiențele de degradare și electrochimice au fost nesatisfăcătoare, fapt care poate fi explicat prin colmatarea suprafeței electrodului.

Același mod de lucru a fost folosit pentru evaluarea performanței electrozilor compoziți pe bază de carbon în procesul de electrooxidare a PCP (concentrația inițială - $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), aplicând tehnica de CA la valoarea potențialului de +1,5 V vs. SCE. Rezultatele care vizează eficiența de degradare a PCP în urma procesului de electrooxidare, utilizând electrodul de BDD și electrozi compoziți pe baza de nanofibre/nanotuburi de carbon nemedificați sau modificați cu TiO₂ nedopat/dopat cu Ag și zeolit funcționalizat cu TiO₂ nedopat/dopat cu Ag sunt redată în tabelul 7.12.

Tabel 7.12. Eficiențele de degradare a PCP ($50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) obținute în procesele de electrooxidare, după 120 minute timp de reacție, utilizând diferite tipuri de electrozi, în electrolit suport de Na_2SO_4 $0,1 \text{ M}$, la valoarea potențialului de $+1,5 \text{ V}$; tehnica de lucru: CA

Tip de electrod	$\eta_{\text{PCP}}, \%$			
	30/min	60/min	90/min	120/min
BDD	0,10	2,20	4,33	4,34
CNT	2,68	6,40	4,34	4,33
CNT-TiO ₂	2,97	3,04	9,54	12,48
CNT-TiO ₂ /Ag	0,98	2,71	3,77	4,04
CNT-Z-TiO ₂	1,86	3,78	3,79	4,31
CNT-Z-TiO ₂ /Ag	2,30	3,00	3,09	3,84
CNF	4,73	4,94	5,37	7,84
CNF-TiO ₂	0,73	0,98	1,37	3,40
CNF-Z-TiO ₂	2,43	2,43	4,03	5,46
CNF-Z-TiO ₂ /Ag	0,01	0,52	3,92	4,68

Eficiențele de degradare a PCP s-au determinat pe baza concentrațiilor poluantului, înainte și după aplicarea procesului de electrooxidare. Exemple de spectre în domeniul lungimilor de undă $200\text{-}350 \text{ nm}$, caracteristice PCP înainte și după aplicarea tehnicii CA_T ($E_{\text{oxidare}} = +1,5 \text{ V}$) în cazul electrodului de CNT-TiO₂, pentru care s-au obținut cele mai bune eficiențe de degradare, sunt prezentate în figura 7.12. Forma nemodificată a spectrelor respectiv scăderea nesemnificativă a intensității picurilor ar putea da informații asupra faptului că aplicarea procesului de electrooxidare nu conduce la formarea intermediarilor de reacție [2].

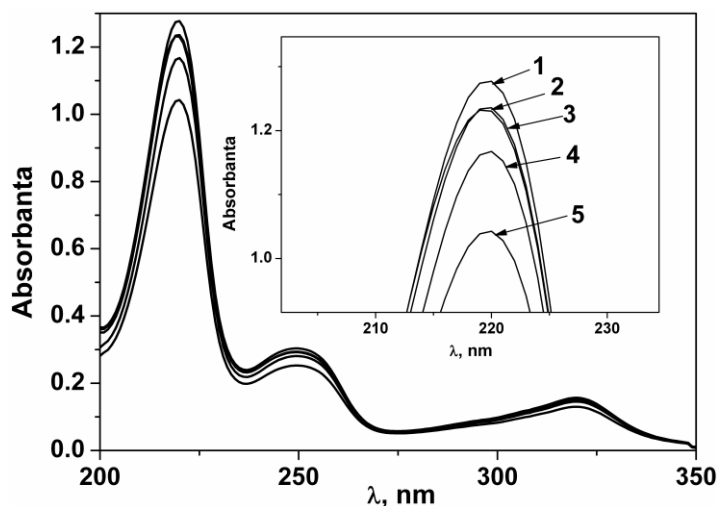


Figura 7.12. Profilul spectrelor UV-VIS înregistrate în urma aplicării tehnicii CA_T pentru procesul de electrooxidare, utilizând electrodul de CNT-TiO₂: curba 1 – spectrul PCP la $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; curba 2 – după 30 minute; curba 3 – după 60 minute; curba 4 – după 90 minute; curba 5 – după 120 minute timp de reacție

Au fost determinate și randamentele electrochimice de degradare a PCP, luând în considerare curentul consumat pentru a atinge o anumită eficiență de degradare (tabel 7.13).

Tabel 7.13. Eficiențele electrochimice obținute în urma electrooxidării PCP ($50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), timp de reacție 120 minute, utilizând diferite tipuri de electrozi, în electrolit suport de Na_2SO_4 0,1 M, la valoarea potențialului de 1,5 V; tehnica de lucru: CA

Tip de electrod	$E_{\text{PCP}}, \text{g}\cdot\text{C}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$			
	30/min	60/min	90/min	120/min
BDD	6,896	87,223	113,431	85,730
CNT	0,174	0,092	0,074	0,106
CNT-TiO ₂	0,092	0,039	0,062	0,050
CNT-TiO ₂ /Ag	0,013	0,017	0,014	0,009
CNT-Z-TiO ₂	0,009	0,009	0,005	0,004
CNT-Z-TiO ₂ /Ag	0,022	0,013	0,008	0,007
CNF	0,562	0,270	0,183	0,215
CNF-TiO ₂	0,528	0,391	0,322	0,517
CNF-Z-TiO ₂	4,569	3,275	4,496	4,827
CNF-Z-TiO ₂ /Ag	0,006	0,247	1,328	1,161

Se remarcă obținerea unor eficiențe de proces mai ridicate în cazul utilizării electrozilor pe bază de nanofibre de carbon, în special pentru electrodul compozit pe bază de nanofibre de carbon modificat cu zeolit funcționalizat cu dioxidul de titan comercial (CNF-Z-TiO₂) comparativ cu electrozii pe bază de nanotuburi de carbon. Se observă că electrodul de BDD prezintă o eficiență electrochimică ridicată chiar dacă eficiența de proces a fost la fel de scăzută ca și a electrozilor compoziți. Acest aspect se poate explica prin curentul de fond foarte mic prin care este caracterizat electrodul de BDD.

Figura 7.13 prezintă exemple de CA înregistrate funcție de timpul de oxidare, utilizând electrozii de CNT, CNT-Z-TiO₂/Ag, CNF și CNF-Z-TiO₂/Ag.

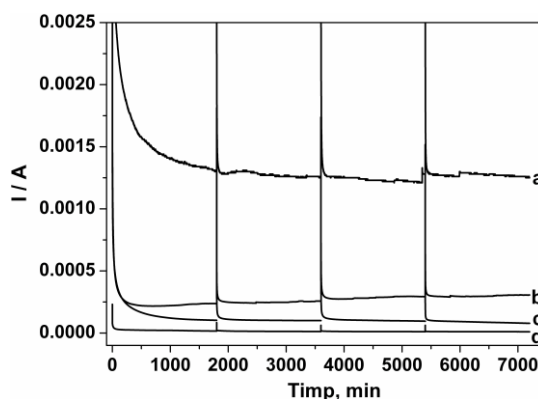


Figura 7.13. Cronoamperograme înregistrate funcție de timpul de oxidare în electrolit suport de Na_2SO_4 0,1 M, utilizând electrozii: a – CNT-Z-TiO₂/Ag; b – CNT; c – CNF; d – CNF-Z-TiO₂/Ag

Comparativ cu electrozii CNT, CNF și CNF-Z-TiO₂/Ag curenții înregistrați pentru electrozul CNT-Z-TiO₂/Ag sunt mai ridicați, ceea ce era de așteptat datorită activității fotocatalitice a acestuia.

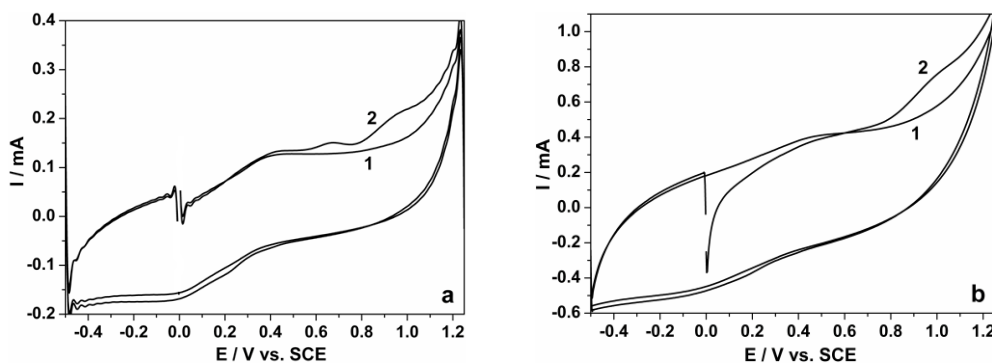
7.3. Aplicarea procesului de fotoelectrooxidare

7.3.1. Caracterizarea procesului de electrod prin voltametrie ciclică în prezența radiațiilor UV

Utilizând tehnica de voltametrie ciclică, au fost analizați electrozii compoziți pe bază de nanotuburi/nanofibre de carbon nemonificați sau modificați cu TiO₂ nedopat/dopat cu Ag respectiv zeolit funcționalizat cu TiO₂ nedopat/dopat cu Ag, în soluție de electrolit suport de Na₂SO₄ 0,1 M. În timpul aplicării voltametriei ciclice, electrozii compoziți pe bază de carbon au fost iradiați cu o lampă UV (putere 6W), cu lungimea de undă cuprinsă între 254-365 nm la temperatura camerei.

7.3.1.1. Comportarea electrochimică a materialelor de electrod compozit pe bază de nanotuburi de carbon în condițiile iradierii UV

Figura 7.14 prezintă voltamogramele ciclice ale electrozilor compoziți pe bază de nanotuburi de carbon nemonificați/modificați înregistrate în electrolit suport de Na₂SO₄ 0,1 M și în prezența a 60 μM PCP la viteza de scanare de 0,05 V•s⁻¹, în domeniul de potențial cuprins între -0,5 → +1,25 V vs. SCE și în condițiile iradierii UV.



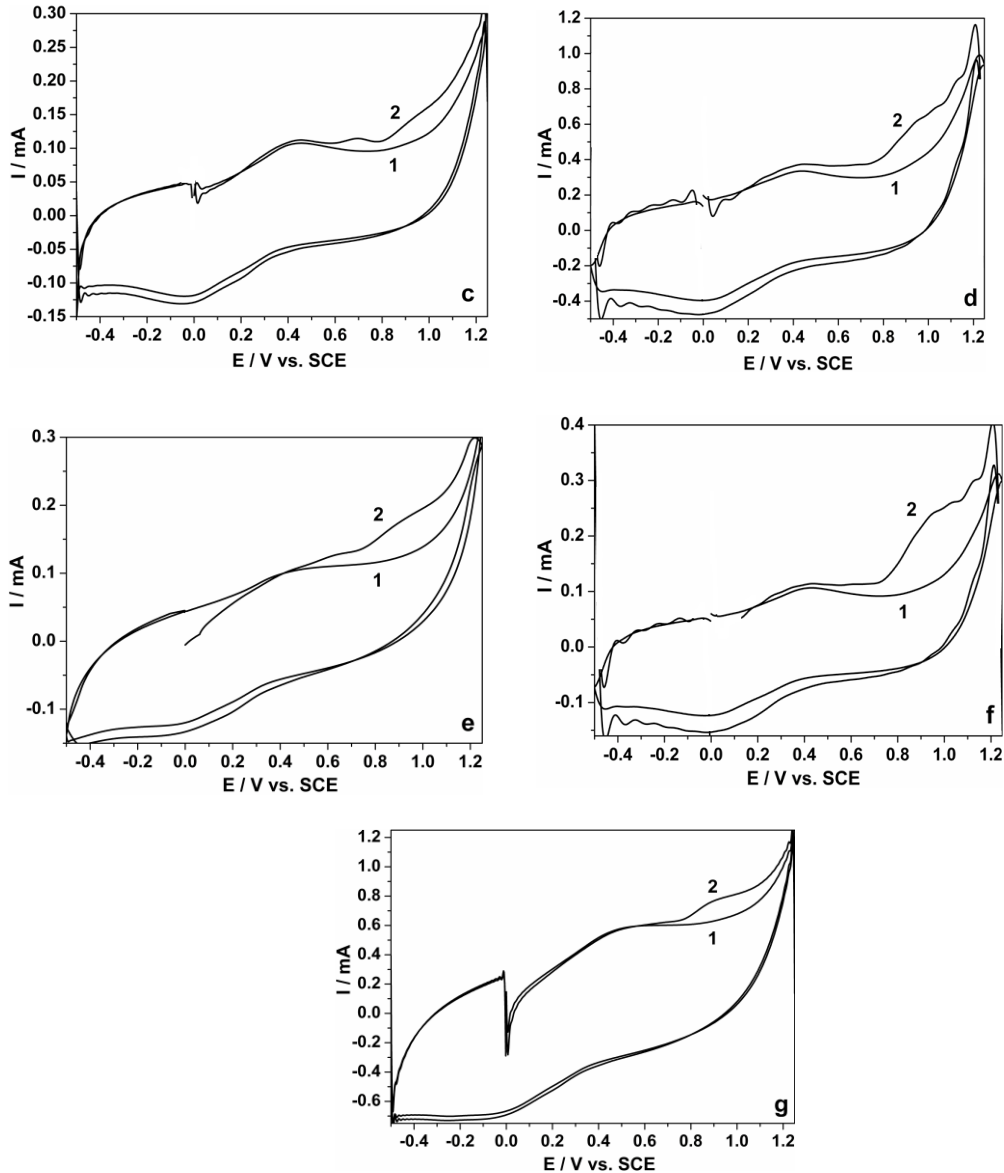


Figura 7.14. Voltamogramele ciclice ale electrozilor de (a) CNT, (b) CNT-TiO₂(sg); (c) CNT-TiO₂; (d) CNT-TiO₂/Ag, (e) CNT-Z-TiO₂(sg), (f) CNT-Z-TiO₂, (g) CNT-Z-TiO₂/Ag; în electrolit suport de Na₂SO₄ 0,1 M (1) și în prezența a 60 μM PCP (2); domeniul de potențial -0,5 → +1,25 V vs. SCE; viteza de scanare: 0,05 V·s⁻¹; iradiere UV.

Așa cum s-a arătat, activitatea electrocatalitică a materialelor de electrod se evidențiază prin picul anodic corespunzător oxidării directe a PCP pe suprafața electrodului înregistrate în jur de +0,90 V vs. SCE (tabel 7.14). În plus, în prezența radiațiilor UV, procesul de oxidare este ușor influențat de apariția unui pic nou corespunzător oxidării PCP, situat înaintea picului înregistrat la +0,90 V vs. SCE, în

absența radiațiilor UV. Apariția acestui pic nou de oxidare în jurul valorii de +0,68 V vs. SCE indică faptul că procesul de oxidare a PCP începe mai repede în prezența radiațiilor UV.

Activitatea electrocatalitică este îmbunătățită prin aportul fotocurentului corespunzător acestui pic și este denumită activitate electrofotocatalitică. Apariția acestui nou pic de oxidare a condus la evaluarea comportării materialelor de electrod în termeni de activitate electrocatalitică corespunzătoare celor două etape de fotoelectrooxidare. În tabelul 7.14 se prezintă parametrii voltametrici ai picului de oxidare corespunzător valorii mai mari a potențialului de electrod ($E = +0,90$ V), pentru a fi comparați cu parametrii proceselor de electrooxidare (tabel 7.4). În tabelul 7.15 sunt prezentați parametrii voltametrici corespunzători picului de oxidare înregistrat la valoarea potențialului de oxidare de aproximativ +0,68 V vs. SCE.

Tabel 7.14. Parametrii voltametrici ai oxidării PCP (60 μ M) în prezența electrozilor compoziți pe bază de nanotuburi de carbon. $E = +0,90$ V

Tip de electrod	$a \cdot 10^3$ [$\text{mA} \cdot \mu\text{M}^{-1}$]	E_a [V]
CNT	0,90	+ 0,94
CNT-TiO ₂ (sg)	2,71	+ 0,94
CNT-TiO ₂	0,50	+ 0,90
CNT-TiO ₂ /Ag	3,41	+ 0,90
CNT-Z-TiO ₂ (sg)	0,88	+ 0,90
CNT-Z-TiO ₂ -	1,91	+ 0,90
CNT-Z-TiO ₂ /Ag	2,36	+ 0,90

Tabel 7.15. Parametrii voltametrici ai oxidării PCP (60 μ M) în prezența electrozilor compoziți pe baza de nanotuburi de carbon. $E = +0,68$ V

Tip de electrod	$a \cdot 10^3$ [$\text{mA} \cdot \mu\text{M}^{-1}$]	E_a [V]
CNT	0,36	+ 0,67
CNT-TiO ₂ (sg)	0,30	+ 0,70
CNT-TiO ₂	0,30	+ 0,69
CNT-TiO ₂ /Ag	1,30	+ 0,69
CNT-Z-TiO ₂ (sg)	0,28	+ 0,65
CNT-Z-TiO ₂	0,33	+ 0,65
CNT-Z-TiO ₂ /Ag	0,36	+ 0,70

Din datele prezentate în tabelele 7.14 și 7.15 reiese că electrodul de CNT-TiO₂/Ag prezintă cele mai bune proprietăți electrofotocatalitice pentru oxidarea PCP, având activitatea de electrooxidare directă cea mai ridicată de $3,41 \cdot 10^{-3} \text{ mA} \cdot \mu\text{M}^{-1}$ la o valoare de potențial de $E = +0,90$ V vs. SCE și $1,30 \cdot 10^{-3} \text{ mA} \cdot \mu\text{M}^{-1}$ la $E = +0,69$ V vs. SCE.

7.3.1.2. Efectul iradierii UV asupra comportării electrochimice a materialelor de electrod compozit pe bază de nanofibre de carbon

Figura 7.15 prezintă voltamogramele ciclice ale electrozilor compoziți pe bază de nanofibre de carbon nemodificați/modificați înregistrate în electrolit suport de Na₂SO₄ 0,1 M și în prezența a 60 μ M PCP la viteza de scanare de $0,05 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$, în

domeniul de potențial cuprins între $-0,5 \rightarrow +1,25$ V vs. SCE, în condiții de iradiere UV.

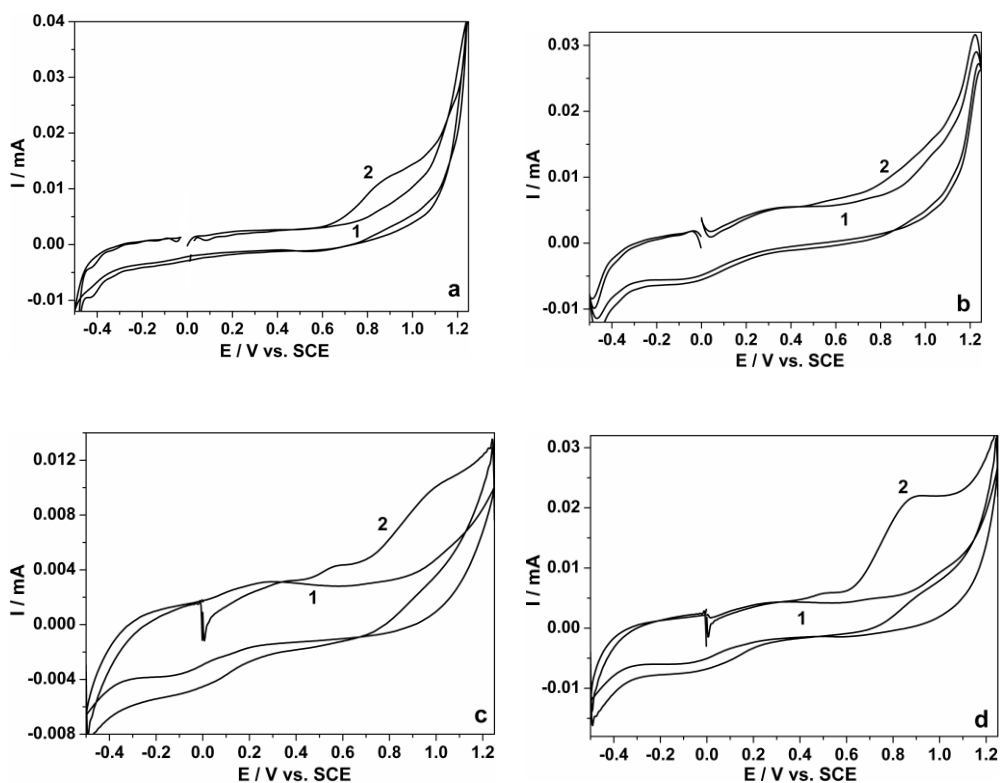


Figura 7.15. Voltamogramele ciclice ale electrozilor de (a) CNF; (b) CNF-TiO₂; (c) CNF-Z-TiO₂; (d) CNF-Z-TiO₂/Ag; în electrolit suport de Na₂SO₄ 0,1 M (1) și în prezența a 60 μM PCP (2); domeniul de potențial $-0,5 \rightarrow +1,25$ V vs. SCE; viteza de scanare: $0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$; iradiere UV

Spre deosebire de comportarea electrozilor compoziți pe bază de nanotuburi de carbon (fără prezența TiO₂), activitatea electrofotocatalitică determinată comparativ pentru picul de oxidare de la valoarea potențialului de $+0,85$ V vs. SCE nu este îmbunătățită, ceea ce denotă că nanofibrele de carbon nu prezintă proprietăți fotocatalitice. Prezența TiO₂ îmbunătățește valoarea activității electrocatalitice pentru acest proces de oxidare prin deplasarea valorii potențialului de oxidare spre valori puțin mai negative, și asigură prezența picului care apare la valoarea potențialului mai scăzută, aproximativ la $+0,57$ V vs. SCE.

În tabelele 7.16 și 7.17 sunt prezentați parametrii voltametrici corespunzători picului de oxidare înregistrat la valoarea potențialului de oxidare de aproximativ $+0,80$ V vs. SCE și respectiv, la $E = +0,57$ V vs. SCE.

Tabel 7.16. Parametrii voltametrici ai oxidării PCP (60 μM) utilizând electrozii compoziți pe baza de nanofibre de carbon

Tip de electrod	$a \cdot 10^4$ [$\text{mA} \cdot \mu\text{M}^{-1}$]	E_a [V]
CNF	0,82	+ 0,85
CNF-TiO ₂	2,39	+ 0,80
CNF-Z-TiO ₂	0,67	+ 0,85
CNF-Z-TiO ₂ /Ag	2,38	+ 0,80

Tabel 7.17. Parametrii voltametrici ai oxidării PCP (60 μM) utilizând electrozii compoziți pe baza de nanofibre de carbon

Tip de electrod	$a \cdot 10^5$ [$\text{mA} \cdot \mu\text{M}^{-1}$]	E_a [V]
CNF	-	-
CNF-TiO ₂	1,66	+ 0,57
CNF-Z-TiO ₂	2,38	+ 0,57
CNF-Z-TiO ₂ /Ag	2,66	+ 0,52

Se observă că dintre electrozii pe bază de nanofibre de carbon, electrodul de CNF-Z-TiO₂/Ag prezintă cele mai bune proprietăți electrocatalitice pentru oxidarea PCP în condiții de iradiere UV, având activitatea de electrooxidare directă cea mai ridicată, de $2,38 \cdot 10^{-4} \text{ mA} \cdot \mu\text{M}^{-1}$ la o valoare de potențial de $E = +0,80 \text{ V vs. SCE}$ și respectiv $2,66 \cdot 10^{-5} \text{ mA} \cdot \mu\text{M}^{-1}$ la $E = +0,52 \text{ V vs. SCE}$.

7.3.1.3. Influența vitezei de scanare

Pentru elucidarea unor aspecte referitoare la mecanismul procesului de oxidare a PCP pe suprafața electrodului, s-au realizat experimente privind influența vitezei de scanare asupra profilului voltamogramelor ciclice înregistrate pe electrozi compoziți: CNT, CNT-TiO₂, CNT-Z-TiO₂, CNT-Z-TiO₂/Ag, CNF-Z-TiO₂, CNF-Z-TiO₂/Ag, în prezență de PCP și în condiții de iradiere UV. S-a urmărit dependența picului de oxidare față de rădăcina pătrată a vitezei de scanare și a valorii potențialului (E) față de logaritmul vitezei de scanare.

În figurile 7.16-7.19 (a) sunt prezentate voltamogramele ciclice înregistrate la diferite viteze de scanare, (b) dependențele curenților de pic anodic față de rădăcina pătrată a vitezei de scanare și (c) evoluția valorii potențialului picurilor anodice cu logaritmul vitezei de scanare.

Creșterea liniară a picului anodic cu rădăcina pătrată a vitezei de scanare pentru toți electrozii studiați, indică faptul că fiecare etapă a procesului de oxidare a PCP este controlată de difuzie. Comparativ cu comportarea electrochimică a acestor materiale de electrod în absența iradierii UV, se observă că valorile pantelor dreptelor sunt mai mari, ceea ce înseamnă că cinetica procesului de oxidare este îmbunătățită în prezența iradierii UV. Cele mai bune rezultate au fost obținute în cazul materialelor de electrod pe bază de TiO₂ dopat cu Ag, rezultate care se corelează cu cele obținute electrochimic.

Faptul că și curentul primului pic anodic, care apare doar în prezența radiațiilor UV depinde liniar de radicalul vitezei de scanare, furnizează informații că acest proces este unul de oxidare fotoelectrocatalitică și nu fotocatalitică, fiind controlat de etapa de difuzie

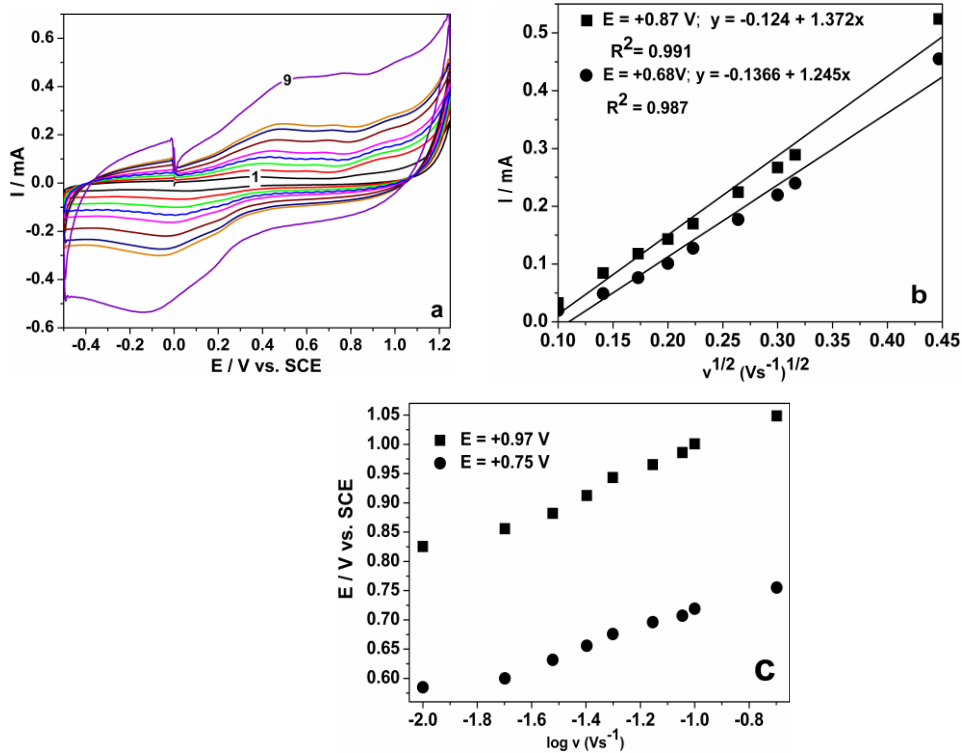
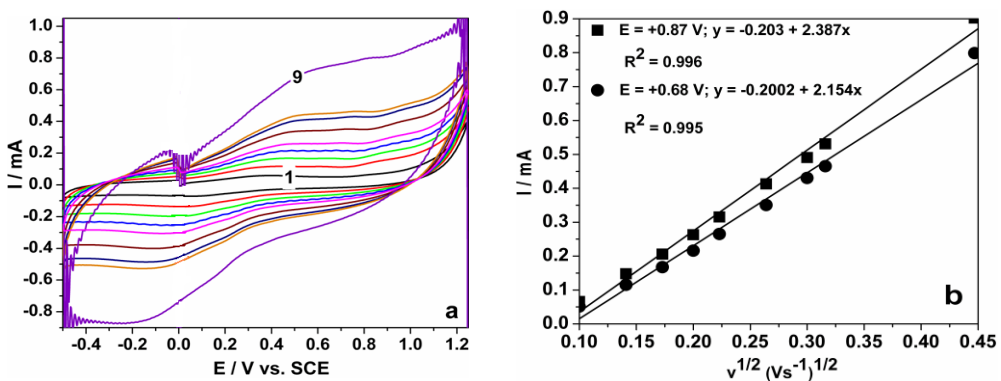


Figura 7.16. (a) Voltamogramele ciclice ale electrodului CNT în condiții de iradiere UV în electrolit suport de Na_2SO_4 0,1 M și în prezența a $80 \mu\text{M}$ PCP la diferite viteze de scanare (curbele 1-9): 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05; 0,07; 0,09; 0,1; 0,2 $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$; domeniul de potențial: $-0,5 \text{ V} \rightarrow +1,25 \text{ V vs. SCE}$; (b) Reprezentarea curentului de pic anodic înregistrat la un potențial de $E = +0,87 \text{ V}$ și $E = +0,68 \text{ V vs. SCE}$ funcție de rădăcină pătrată a vitezei de scanare; (c) Reprezentarea potențialului de pic anodic față de logaritmul vitezei de scanare.



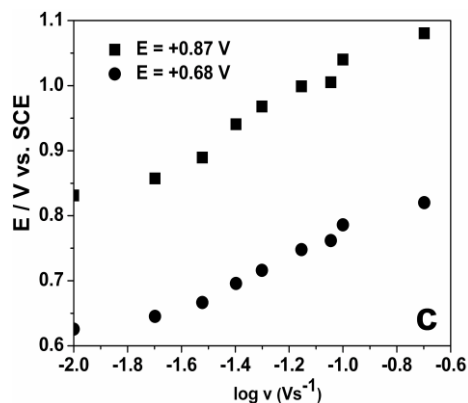
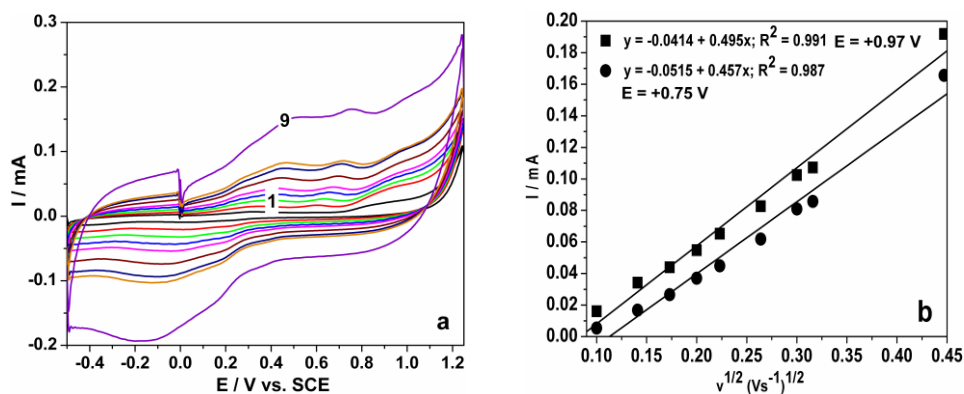


Figura 7.17. (a) Voltamogramele ciclice ale electrodului CNT-TiO₂ în electrolit suport de Na₂SO₄ 0,1 M și în prezența a 80 μM PCP la diferite viteze de scanare (curbele 1-9): 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05; 0,07; 0,09; 0,1; 0,2 V·s⁻¹; domeniul de potențial: -0,5 V → +1,25 V vs. SCE; (b) Reprezentarea curentului de pic anodic înregistrat la un potențial de E = +0,87 V și E = +0,68 V vs. SCE funcție de rădăcină pătrată a vitezei de scanare; (c) Reprezentarea potențialului de pic anodic față de logaritmul vitezei de scanare.

Din figura 7.18 se poate observa că picul apărut la valoarea de potențial de + 0,65 V vs. SCE este mai bine evidențiat la o viteză de scanare mai mare, ceea ce înseamnă că procesul de oxidare fotoelectrocatalitică are o cinetică foarte rapidă în prezența radiațiilor UV pe suprafața electrodului de CNT-Z-TiO₂. Se poate afirma că procesul de oxidare fotoelectrocatalitică pe electrod de CNT-Z-TiO₂ este foarte promițător pentru următoarele experimente de degradare fotoelectrocatalitice.



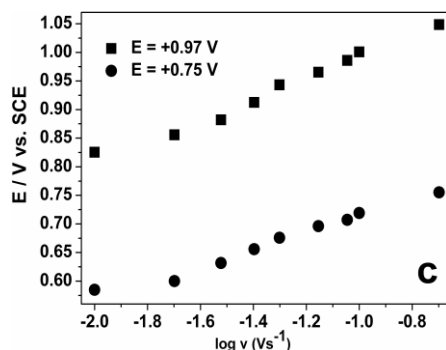


Figura 7.18. (a) Voltamogramele ciclice ale electrodului CNT-Z-TiO₂ în electrolit suport de Na₂SO₄ 0,1 M și în prezența a 50 μM PCP la diferite viteze de scanare (curbele 1-9): 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05; 0,07; 0,09; 0,1; 0,2 V·s⁻¹; domeniul de potențial: -0,5 V → +1,25 V vs. SCE; (b) Reprezentarea curentului de pic anodic înregistrat la un potențial de E = +0,97 și E = +0,75 V vs. SCE funcție de rădăcină pătrată a vitezei de scanare; (c) Reprezentarea potențialului de pic anodic față de logaritmul vitezei de scanare.

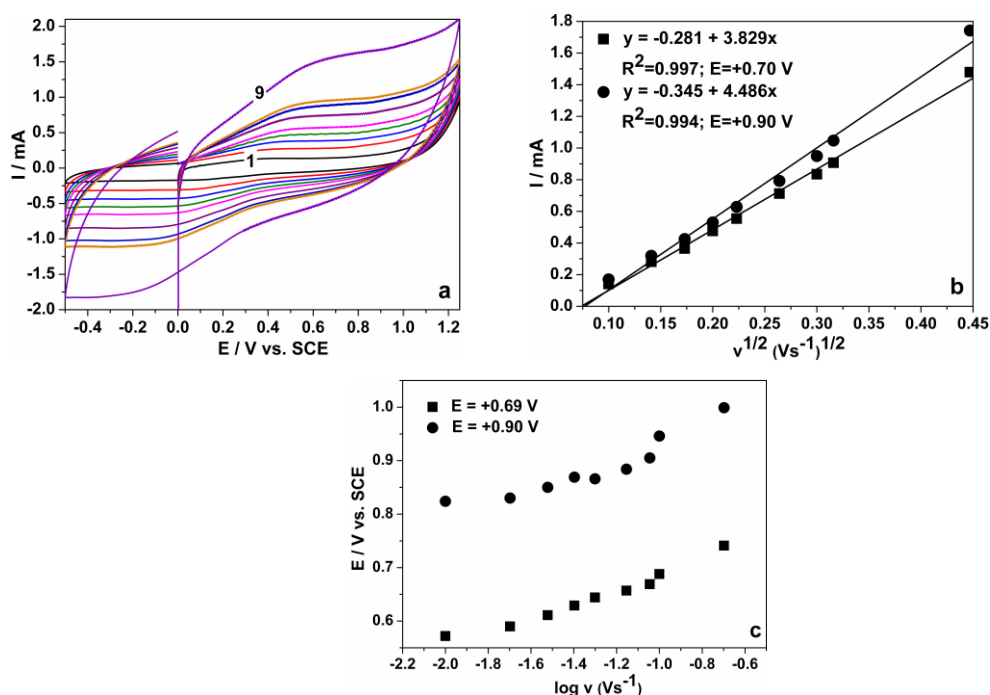


Figura 7.19. (a) Voltamogramele ciclice ale electrodului CNT-Z-TiO₂/Ag în condiții de iradiere UV în electrolit suport de Na₂SO₄ 0,1 M și în prezența a 50 μM PCP la diferite viteze de scanare (curbele 1-9): 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05; 0,07; 0,09; 0,1; 0,2 V·s⁻¹; domeniul de potențial: -0,5 V → +1,25 V vs. SCE; (b) Reprezentarea curentului de pic anodic înregistrat la un potențial de E = +0,90 V și E = +0,69 V vs. SCE funcție de rădăcină pătrată a vitezei de scanare; (c) Reprezentarea potențialului de pic anodic față de logaritmul vitezei de scanare.

Figurile 7.20 și 7.21 prezintă exemple de voltamograme ciclice înregistrate la diferite valori ale vitezelor de scanare în prezența iradierii UV pentru electrozii compoziți pe bază de nanofibre de carbon.

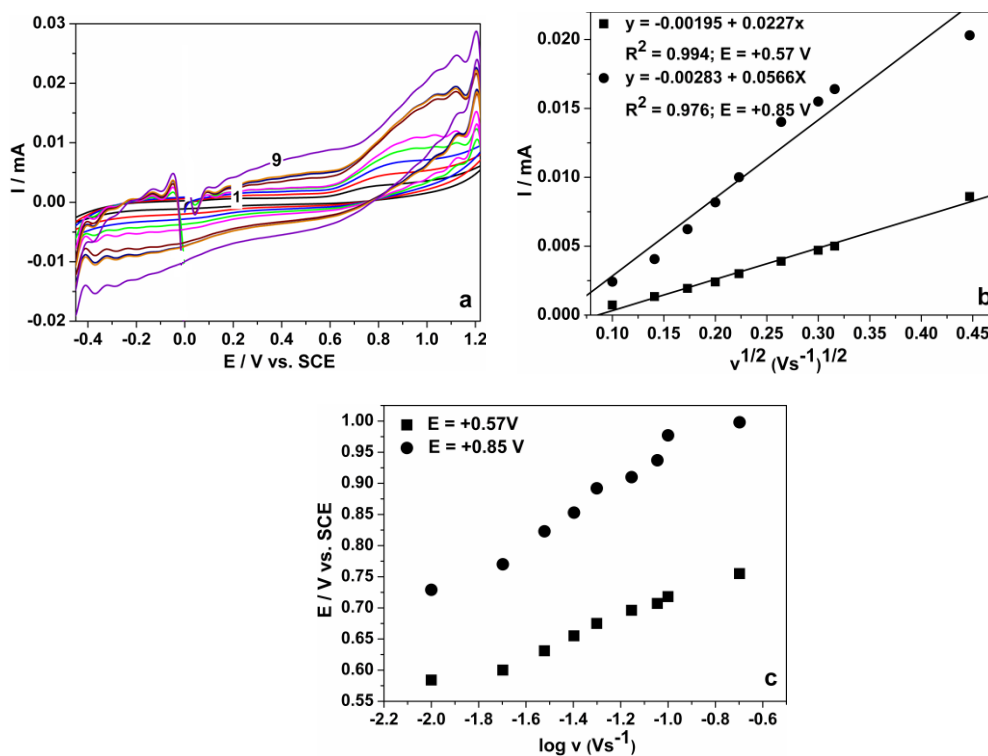


Figura 7.20. (a) Voltamogramele ciclice ale electrodului CNF-Z-TiO₂ în condiții de iradiere UV în electrolit suport de Na₂SO₄ 0,1 M și în prezența a 50 μM PCP la diferite viteze de scanare (curbele 1-9): 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05; 0,07; 0,09; 0,1; 0,2 V·s⁻¹; domeniul de potențial: -0,5 V → +1,25 V vs. SCE; (b) Reprezentarea curentului de pic anodic înregistrat la un potențial de $E = +0,85$ V vs. SCE funcție de rădăcină pătrată a vitezei de scanare; (c) Reprezentarea potențialului de pic anodic față de logaritmul vitezei de scanare.

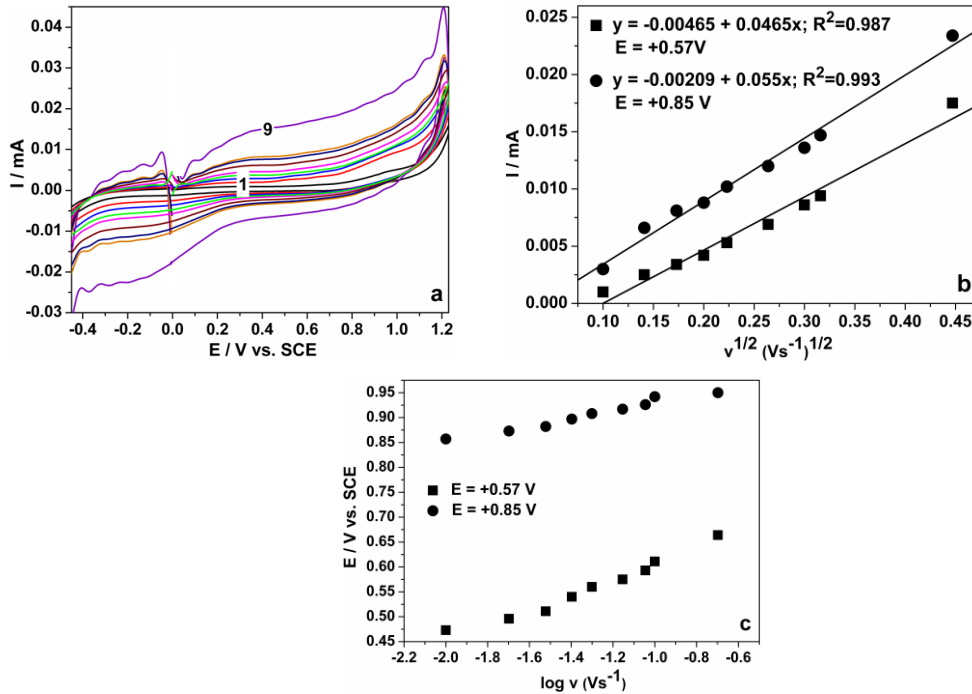


Figura 7.21. (a) Voltamogramele ciclice ale electrodului CNF-Z-TiO₂/Ag în condiții de iradiere în electrolit suport de Na₂SO₄ și în prezența a 50 μM PCP la diferite viteze de scanare (curbele 1-9): 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05; 0,07; 0,09; 0,1; 0,2 V·s⁻¹; domeniul de potențial: -0,5 V → +1,25 V vs. SCE; (b) Reprezentarea curentului de pic anodic înregistrat la un potențial de E = +0,80 V vs. SCE funcție de rădăcină pătrată a vitezei de scanare; (c) Reprezentarea potențialului de pic anodic față de logaritmul vitezei de scanare.

Tabel 7.18. Panta dreptei și coeficienții de corelare pentru electrozii compoziți pe bază de carbon

Tip de electrod	Valoare de potențial V/SCE	$I = f(\sqrt{v})$ $\text{mA} / \sqrt{\text{V} \cdot \text{s}^{-1}}$	Coeficientul de corelare R ²
CNT	+0,94	1,372	0,991
	+0,68	1,245	0,987
CNT-TiO ₂	+0,90	2,387	0,996
	+0,68	2,154	0,995
CNT-Z-TiO ₂	+0,90	0,495	0,991
	+0,68	0,457	0,987
CNT-Z-TiO ₂ /Ag	+0,90	4,486	0,994
	+0,68	3,829	0,997
CNF-Z-TiO ₂	+0,85	0,0566	0,976
	+0,56	0,0227	0,994
CNF-Z-TiO ₂ /Ag	+0,85	0,0550	0,993
	+0,56	0,0465	0,987

Prin comparare cu comportarea electrochimică în absența iradierii UV, se observă o scădere a pantei dreptei $I = f(v^{1/2})$ în prezența iradierii UV pentru materialele de electrod pe bază de CNF, ceea ce informează despre o scădere a activității electrocatalitice a materialului de electrod pe bază de nanofibre de carbon în prezența iradierii UV, în comparație cu materialul de electrod pe bază de nanotuburi de carbon. Totuși, dependența liniară a curentului de pic care apare la potențial mai mic, arată și în acest caz că este vorba despre un proces fotoelectrochimic, dar cu o cinetică mai lentă.

7.3.2. Oxidarea fotoelectrochimică a pentaclorfenolului

Pentru procesele de fotoelectrooxidare s-au utilizat tehnicile alternative electrochimice de cronoamperometrie (CA) la un potențial de oxidare de +1,5 V vs. SCE și amperometria de tip multi-puls (MPA) folosită în aceleași condiții ca și CA, precum și la un potențial mai mare de curățire ($E_{\text{curățire}} = +1,75$ V).

7.3.2.1. Influența concentrației inițiale

Influența concentrației inițiale a PCP asupra eficienței fotoelectrodegradării a fost investigată în domeniul cuprins între 10-50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, utilizând electrodul de CNT-Z-TiO₂(sg). Evaluarea performanței electrodului de CNT-Z-TiO₂(sg) în scopul utilizării în procesele de fotoelectrooxidare a PCP s-a realizat pe baza eficiențelor de degradare a PCP (η_{PCP}) și a eficiențelor electrochimice (E_{PCP}) pentru diferite condiții de operare, prezentate în tabelul 7.19.

Tabel 7.19. Condițiile de operare folosite pentru aplicarea tehnicilor electrochimice în scopul fotoelectrodegradării PCP; concentrație inițială: 10, 20, 50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; timp de reacție 120 minute

Tehnici electrochimice	Abreviere
CA: $E_{\text{oxidare}} = +1,5$ V	CA
MPA: $E_{\text{oxidare}} = +1,5$ V; $E_{\text{curățire}} = +1,75$ V	MPA

În tabelele 7.20 și 7.21 sunt prezentate eficiențele de degradare, precum și cele electrochimice obținute în urma proceselor de fotoelectrooxidare prin diferite tehnici electrochimice, utilizând electrodul de CNT-Z-TiO₂(sg) pentru degradarea a 10, 20, 50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ PCP.

Tabel 7.20. Eficiențele de degradare a 10, 20, 50 mg•L⁻¹ PCP obținute în procesele de fotoelectrooxidare, utilizând electrodul de CNT-Z-TiO₂(sg) și respectiv diferite tehnici electrochimice, în electrolit suport de Na₂SO₄ 0,1 M; timp de reacție: 120 minute.

Timp, min	$\eta_{PCP}, \%$					
	10 mg•L ⁻¹		20 mg•L ⁻¹		50 mg•L ⁻¹	
	CA	MPA	CA	MPA	CA	MPA
30	55,99	59,25	42,63	46,87	33,60	42,44
60	89,29	89,84	75,05	75,77	51,24	55,63
90	97,98	100	86,88	86,96	58,02	67,43
120	100	100	91,11	94,33	72,97	75,35

Tabel 7.21. Eficiențele electrochimice obținute în urma procesului de fotoelectrooxidare, utilizând electrodul de CNT-Z-TiO₂(sg), și respectiv diferite tehnici electrochimice, în electrolit suport de Na₂SO₄ 0,1 M; timp de reacție: 120 minute.

Timp, min	$E_{PCP}, g \cdot C^{-1} \cdot cm^{-2}$					
	10 mg•L ⁻¹		20 mg•L ⁻¹		50 mg•L ⁻¹	
	CA	MPA	CA	MPA	CA	MPA
30	0,134	0,096	0,129	0,118	0,426	0,111
60	0,097	0,066	0,101	0,085	0,275	0,075
90	0,070	0,051	0,074	0,062	0,192	0,058
120	0,053	0,041	0,057	0,048	0,177	0,051

În figura 7.22a sunt prezentate eficiențele de degradare a PCP, precum și eficiențele electrochimice (figura 7.22b) obținute în urma procesului de fotoelectrooxidare, utilizând electrodul de CNT-Z-TiO₂(sg) la degradarea soluțiilor cu diferitele concentrații de PCP, prin aplicarea tehnicilor de lucru prezentate în tabelul 7.21.

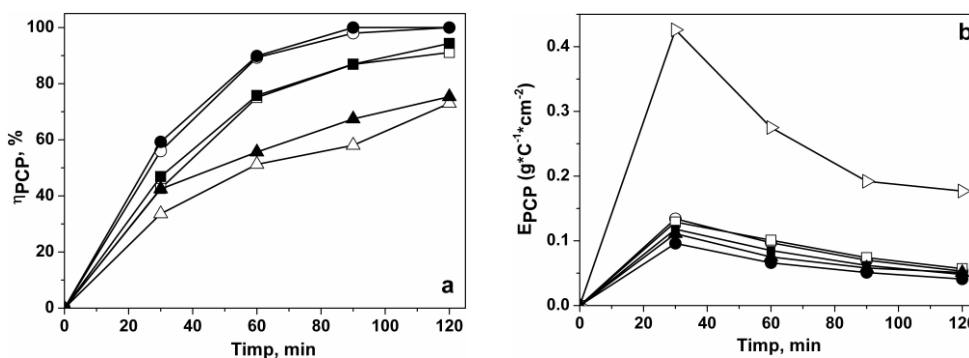


Figura 7.22. Eficiența de degradare (a) și eficiența electrochimică (b) obținute în procesul de fotoelectrooxidare, utilizând electrodul de CNT-Z-TiO₂(sg) în electrolit suport de Na₂SO₄ 0,1 M: ○ - CA la 10 mg•L⁻¹; ● - MPA la 10 mg•L⁻¹; □ - CA la 20 mg•L⁻¹; ■ - MPA la 20 mg•L⁻¹; Δ - CA la 50 mg•L⁻¹; ▲ - MPA la 50 mg•L⁻¹

Pe baza rezultatelor prezentate în figura 7.22 se observă că din punctul de vedere al randamentului de proces, creșterea concentrației inițiale a PCP a condus la scăderea randamentelor de proces. Aplicarea condițiilor de operare specifice tehnicii MPA prin aplicarea consecutivă a unui potențial de oxidare mai ridicat, care ar trebui să asigure curățirea suprafeței materialului de electrod a condus la randamente mai bune în cazul unei concentrații mai ridicate de PCP, în timp ce pentru concentrații mai scăzute rezultatele au fost similare. Rezultate similare privind efectul MPA, s-au obținut și în cazul evaluării performanței electrozilor prin eficiență electrochimică. Totuși, cele mai bune eficiențe electrochimice s-au obținut în cazul aplicării CA la concentrații mai ridicate de PCP, ceea ce susține utilizarea acestei metode în aceste condiții.

Pentru studiile cinetice s-a apelat la modelul cinetic Langmuir-Hinshelwood (7.1) aplicat și în procesul de fotoliză/fotocataliză, ceea ce a permis o comparare a proceselor studiate și din punct de vedere cinetic. Figura 7.23 prezintă rezultatele cinetice descrise de acest model pentru electrodul de CNT-Z-TiO₂.

Constantele aparente de viteză și coeficienții de corelare au fost calculate din datele experimentale, pe baza dependențelor $-\ln(C_t/C_0)$ funcție de timp.

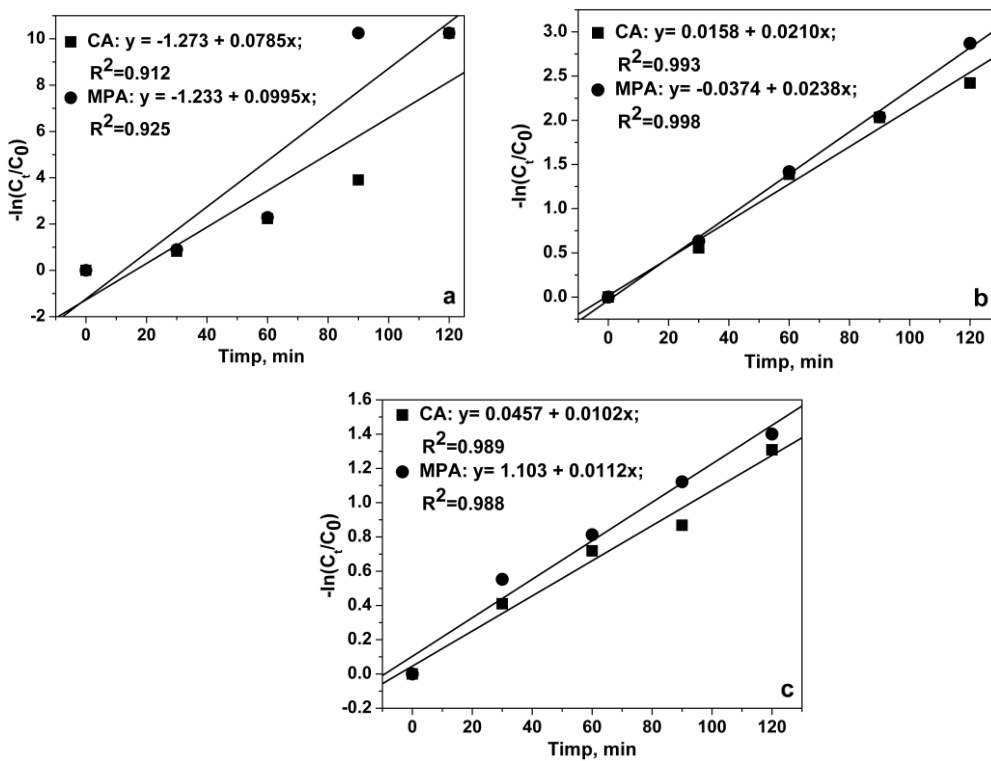


Figura 7.23. Dependențele $-\ln(C_t/C_0)$ funcție de timp la degradarea soluțiilor de PCP cu diferite concentrații inițiale tehnicile de CA și MPA: (a) ● – CA /10 mg·L⁻¹; ■ – MPA/10 mg·L⁻¹; (b) ● – CA /20 mg·L⁻¹; ■ – MPA/20 mg·L⁻¹; (c) ● – CA /50 mg·L⁻¹; ■ – MPA/50 mg·L⁻¹

Din valorile constantelor aparente de viteză calculate pentru procesele de fotoelectrooxidare operate în condiții diferite de lucru și în funcție de concentrația inițială a PCP (tabel 7.22) a rezultat că procesul depinde și din punct de vedere cinetic de parametrii de proces.

Tabel 7.22. Parametrii cinetici și coeficienții de corelare corespunzători proceselor de degradare a 10, 20, 50 mg•L⁻¹ PCP; timp de reacție 120 minute

Concentrația inițială, mg•L ⁻¹	$k_{app,Ct}$, min ⁻¹		R ²	
	CA	MPA	CA	MPA
10	0,0785	0,0995	0,912	0,925
20	0,0210	0,0238	0,993	0,998
50	0,0102	0,0112	0,989	0,988

Valorile constantelor aparente de viteză arată că procesele de fotoelectrooxidare a PCP sunt favorizate cinetic la concentrații scăzute. Utilizarea tehnicii MPA nu se justifică nici din punct de vedere cinetic.

7.3.2.2. Evaluarea comparativă a performanței materialelor de electrod compozite în fotoelectrodegradarea PCP

Performanța materialelor de electrod compozite pe bază de carbon s-a evaluat în procesul de fotoelectrooxidare pentru degradarea PCP de concentrația inițială de 50 mg•L⁻¹, aplicând tehnica de CA la valoarea potențialului de +1,5 V vs. SCE. Rezultatele obținute privind eficiența de degradare a PCP în urma procesului de fotoelectrooxidare, utilizând electrozi compoziți pe baza de nanofibre/nanotuburi de carbon nemodificați sau modificați cu TiO₂ nedopat/dopat cu Ag respectiv zeolit funcționalizat cu TiO₂ nedopat/dopat cu Ag sunt redată în tabelele 7.23 și 7.24.

Tabel 7.23. Eficiențele de degradare a PCP (50 mg•L⁻¹) obținute în procesele de fotoelectrooxidare, utilizând diferite tipuri de electrozi compoziți, în electrolit suport de Na₂SO₄ 0,1 M, la valoarea potențialului de +1,5 V; timp de reacție: 120 minute.

Tip de electrod	η_{PCP} , %			
	30/min	60/min	90/min	120/min
CNT	24,70	53,61	66,46	75,93
CNT-TiO ₂	27,07	49,81	67,65	77,34
CNT-TiO ₂ /Ag	23,60	53,41	70,52	79,94
CNT-Z-TiO ₂	22,85	49,28	66,11	77,61
CNT-Z-TiO ₂ /Ag	31,42	57,04	71,88	80,52
CNF	26,06	53,13	68,28	78,12
CNF-TiO ₂	28,06	52,81	66,55	74,90
CNF-Z-TiO ₂	22,01	49,49	64,29	73,80
CNF-Z-TiO ₂ /Ag	25,71	51,12	65,17	75,08

Tabel 7.24. Eficiențele electrochimice obținute în urma fotoelectrooxidării PCP ($50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), utilizând diferite tipuri de electrozi compoziți, în electrolit suport de Na_2SO_4 $0,1 \text{ M}$, la valoarea potențialului de $+1,5 \text{ V}$; timp de reacție: 120 minute.

Tip de electrod	$E_{\text{PCP}}, \text{g}\cdot\text{C}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$			
	30/min	60/min	90/min	120/min
CNT	0,688	0,553	0,351	0,241
CNT-TiO ₂	0,639	0,449	0,312	0,212
CNT-TiO ₂ /Ag	0,216	0,197	0,144	0,104
CNT-Z-TiO ₂	1,164	1,030	0,797	0,587
CNT-Z-TiO ₂ /Ag	0,134	0,114	0,082	0,059
CNF	12,46	10,07	6,550	4,681
CNF-TiO ₂	12,61	11,16	8,192	6,189
CNF-Z-TiO ₂	38,84	50,93	45,83	36,99
CNF-Z-TiO ₂ /Ag	16,07	17,22	13,71	10,81

Figurile 7.24 și 7.25 prezintă exemple de CA înregistrate funcție de timpul de oxidare în absența/prezența radiațiilor UV, utilizând electrozii compoziți de CNT, CNT-Z-TiO₂/Ag, CNF și CNF-Z-TiO₂/Ag.

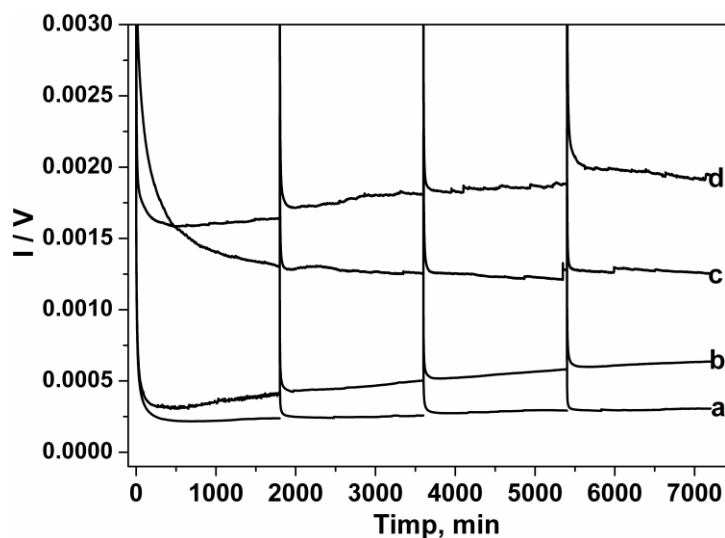


Figura 7.24. Cronoamperograme înregistrate în electrolit suport de Na_2SO_4 $0,1 \text{ M}$ și în diferite condiții: a – CNT; b – CNT/UV; c – CNT-Z-TiO₂/Ag; d – CNT-Z-TiO₂/Ag/UV

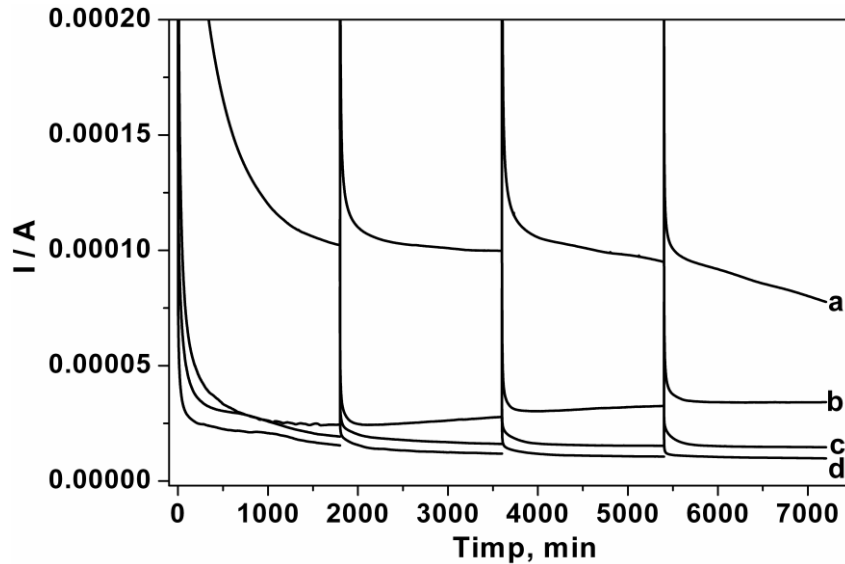


Figura 7.25. Cronoamperograme înregistrate în electrolit suport de Na_2SO_4 0,1 M și în diferite condiții: a – CNF; b – CNF/UV; c – CNF-Z-TiO₂/Ag/UV; d – CNF-Z-TiO₂/Ag

Rezultatele privind evaluarea proceselor de fotoelectrooxidare prin eficiență de proces și eficiență electrochimică arată că toți electrozii testați permit fotoelectrooxidarea PCP în condițiile aplicării unor condiții de descărcare a O₂ și radicalilor hidroxil prin descompunerea apei. Astfel, prin compararea rezultatelor eficiențelor de proces cu cele obținute prin fotocataliză, se observă apariția unui efect sinergic prin aplicarea procesului de fotoelectrooxidare, cuantificat prin comparare cu suma eficiențelor obținute pentru procesele de fotocataliză și electrochimice după 120 minute timp de reacție (tabel 7.25).

Tabel 7.25. Efectul sinergic al proceselor de fotocataliză și electrochimice

Tip de electrod	$\eta_{\text{PCP}}, \%$ 120/min			
	Fotocataliză	Electrooxidare	Fotoelectrooxidare	*Efect sinergic (%)
CNT	63,05	4,34	75,93	8,54
CNT-TiO ₂	63,08	4,33	77,34	9,93
CNT-TiO ₂ /Ag	58,54	12,48	79,94	8,92
CNT-Z-TiO ₂	60,98	4,04	77,61	12,59
CNT-Z-TiO ₂ /Ag	63,43	4,31	86,34	18,6
CNF	64,27	7,84	78,12	6,01
CNF-TiO ₂	63,09	3,84	74,90	7,97
CNF-Z-TiO ₂	61,62	5,46	75,99	8,91
CNF-Z-TiO ₂ /Ag	60,34	6,68	79,19	12,17

* Efect sinergic = $\eta_{\text{fotoelectrooxidare}} - (\eta_{\text{electrooxidare}} + \eta_{\text{fotocataliză}})$

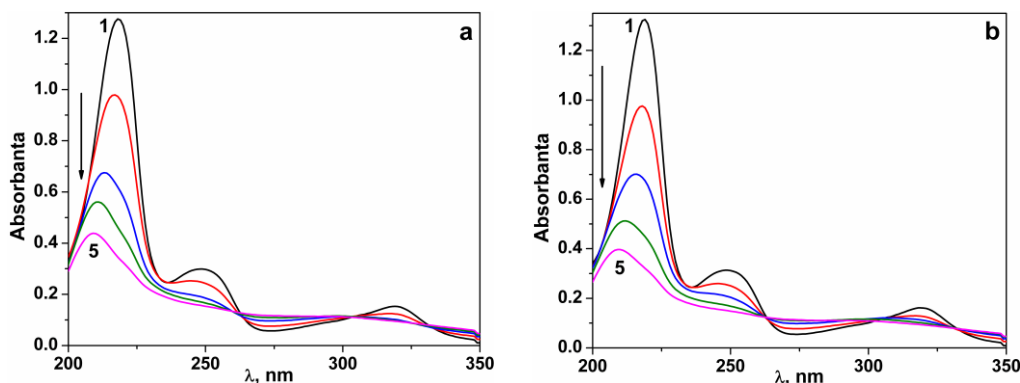
Cuantificarea efectului sinergic a permis propunerea seriei de creștere a activității fotoelectrocatalitice pentru degradarea PCP: CNF < CNF-TiO₂ < CNF-Z-TiO₂ < CNT < CNT-TiO₂/Ag < CNT-TiO₂ < CNF-Z-TiO₂ < CNT-Z-TiO₂ < CNT-Z-TiO₂/Ag.

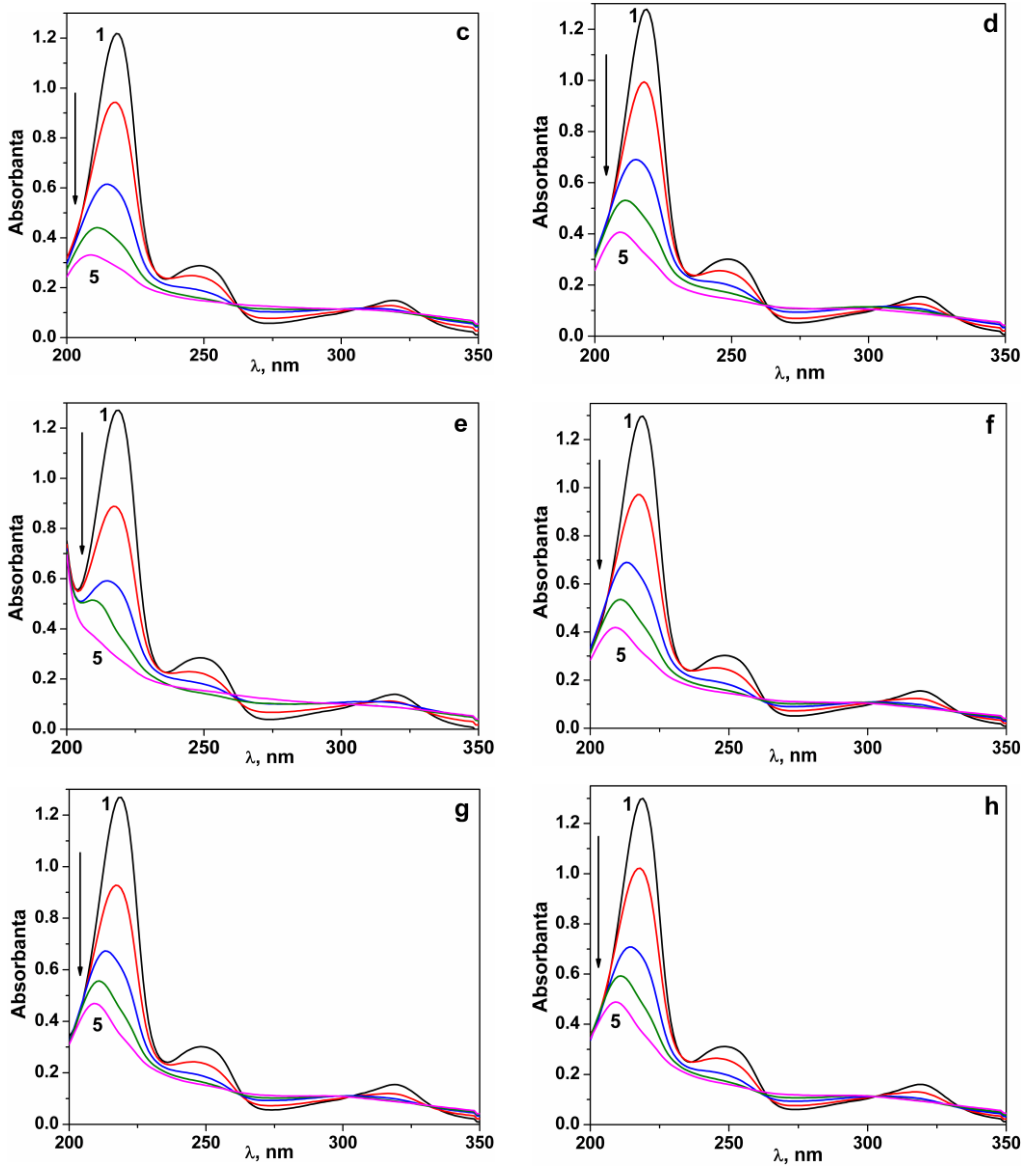
Trebuie semnalat faptul că deși activitățile fotoelectrocatalitice determinate pentru electrozii compoziți pe bază de nanofibre de carbon au fost mult mai mici (de aproximativ 10 ori), totuși s-au obținut randamente de proces comparabile cu cele obținute utilizând electrozii pe bază de nanotuburi de carbon. Acest aspect poate fi explicat prin faptul că activitățile electrocatalitice s-au determinat pe baza (foto)curenților înregistrați, care au fost mult mai mici pentru CNF decât pentru CNT, datorită aportului componentei capacitive și nu faradaice. Aspectele cinetice au fost determinate pentru toți electrozii testați în procesele fotoelectrochimice, constantele de viteză prezentând valori similare (tabel 7.26).

Tabel 7.26. Parametrii cinetici și coeficienții de corelare corespunzători proceselor de degradare a PCP (50 mg•L⁻¹), utilizând diferite tipuri de electrozi compoziți pe bază de carbon. Timp de reacție: 120 minute

Tip de electrod	k_{app}, min^{-1}	R^2
CNT	0,0121	0,997
CNT-TiO ₂	0,0126	0,998
CNT-TiO ₂ /Ag	0,0138	0,996
CNT-Z-TiO ₂	0,0127	0,996
CNT-Z-TiO ₂ /Ag	0,0138	0,999
CNF	0,0129	0,998
CNF-TiO ₂	0,0117	0,998
CNF-Z-TiO ₂	0,0115	0,997
CNF-Z-TiO ₂ /Ag	0,0117	0,998

Exemple de spectre în domeniul lungimilor de undă 200-350 nm, caracteristice PCP obținute înainte și după aplicarea procesului de fotodegradare în cazul electrozilor compoziți pe baza de nanotuburi și nanofibre de carbon, sunt prezentate în figura 7.26. Se observă o scădere semnificativă a intensității picurilor și respectiv, o ușoară modificare în forma spectrelor, ceea ce ar putea informa asupra prezenței intermediarilor în procesul de fotoelectrooxidare.





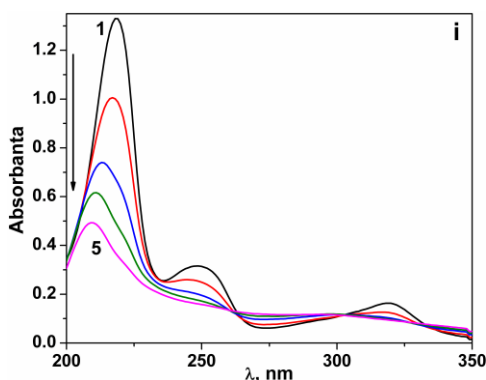


Figura 7.26. Profilul spectrelor UV-VIS înregistrate în urma fotoelectrooxidării PCP ($50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), utilizând electrozii de (a) CNT, (b) CNT-TiO₂; (c) CNT-TiO₂/Ag, (d) CNT-Z-TiO₂, (e) CNT-Z-TiO₂/Ag, (f) CNF; (g) CNF-TiO₂; (h) CNF-Z-TiO₂; (i) CNF-Z-TiO₂/Ag: curba 1 - inițial; curba 2 - după 30 minute; curba 3 - după 60 minute; curba 4 - după 90 minute; curba 5 - după 120 minute timp de reacție

7.3.2.3. Influența potențialului

Așa cum s-a mai precizat, cronoamperometria este considerată o tehnică simplă în electrochimie, care poate fi utilizată pentru simularea aplicațiilor practice de electroliză în regim potențiosstatic. Aplicarea unui potențial extern asupra fotoanodului în timpul procesului fotoelectrocatalitic, contribuie în mare parte la separarea electronilor și respectiv, a golurilor fotogenerate. De asemenea, prin creșterea potențialului aplicat se realizează o separare mai bună a acestora, având ca rezultat o viteză de degradare mai mare. În plus, prin aplicarea unui potențial mai ridicat, este favorizată formarea radicalilor hidroxil. Totuși, literatura de specialitate raportează faptul că cele mai bune randamente de fotoelectrooxidare se obțin când se aplică valori scăzute de potențial, pentru a nu afecta mecanismul procesului fotocatalitic [3]. Astfel, s-au selectat valori de potențial care să asigure conducerea procesului în condiții de oxidare directă în domeniul de stabilitate al apei (+1 V vs. SCE), în condiții de descărcare a O₂/O₃ și în domeniul de descompunere a apei (+1,5 V vs. SCE). Eficiențele de degradare și respectiv, electrochimice obținute în urma aplicării celor trei valori de potențial, +1; +1,5 și +2 V vs. SCE, utilizând electrodul de CNT-Z-TiO₂ sunt prezentate în tabelele 7.27 și 7.28.

Tabel 7.27. Eficiențele de fotoelectrodegradare a PCP ($50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) în urma procesului fotoelectrocatalitic, la diferite valori ale potențialului. Timp de reacție: 120 minute.

Timp, min	$\eta_{\text{PCP, \%}}$		
	1 V	1,5 V	2 V
30	28,84	27,08	32,91
60	55,97	53,84	60,03
90	70,13	68,46	73,67
120	70,68	75,99	77,14

Tabel 7.28. Eficiențele fotoelectrochimice atinse în procesul de degradare a PCP ($50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), la diferite valori ale potențialului. Timp de reacție: 120 minute.

Timp, min	$E_{\text{PCP}}, \text{g}\cdot\text{C}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$		
	1 V	1,5 V	2 V
30	23,593	1,222	0,165
60	17,524	0,928	0,166
90	11,229	0,664	0,137
120	7,273	0,486	0,122

În figura 7.27 este ilustrată reprezentarea grafică a eficiențelor de degradare a PCP și a celor electrochimice atinse prin procesul de fotoelectrooxidare, utilizând electrodul de CNT-Z-TiO₂. Se poate observa că eficiențele de degradare nu au crescut semnificativ în cazul aplicării unui potențial mai mare de +1,5 V, dar creșterea potențialului aplicat determină scăderea eficiențelor electrochimice.

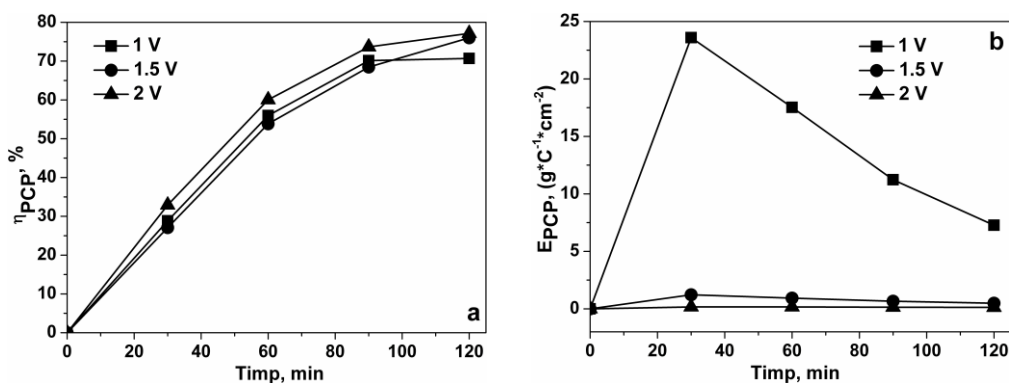


Figura 7.27. Eficiență de degradare (a) și eficiență electrochimică (b) obținută în procesul de fotoelectrooxidare utilizând electrodul de CNT-Z-TiO₂ în electrolit suport de Na₂SO₄ 0,1 M: ■ - +1 V; ● - +1,5 V; ▲ - +2 V

Totodată, prin creșterea potențialului crește și consumul de sarcină, ceea ce conduce și la scăderea randamentului de curent. Ținând cont de acest aspect economic se limitează aplicarea unui potențial foarte ridicat.

Pe baza datelor cinetice au fost trasate dependențele $-\ln(C_t/C_0)$ în funcție de timp (figura 7.28) și s-au determinat constantele aparente de viteză pentru condițiile studiate (tabelul 7.29).

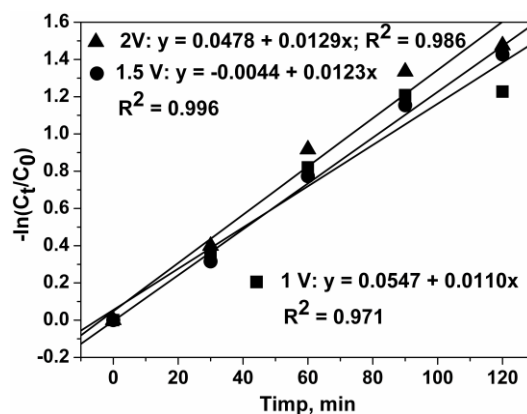


Figura 7.28. Dependențele $-\ln(C_t/C_0)$ funcție de timp la degradarea a $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ PCP, la diferite valori de potențial: ■ – +1 V; ● – +1,5 V; ▲ – +2 V

Tabel 7.29. Constantele aparente de viteză pentru procesul de degradare PCP ($50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) și coeficienții de corelare pentru diferite valori de potențial aplicat. CA; proces fotoelectrocatalitic

Valoarea de potențial, V	k_{app} , min^{-1}	R^2
+1	0,0110	0,971
+1,5	0,0123	0,996
+2	0,0129	0,986

Valorile apropiate ale constantelor aparente de viteză, indică faptul că din punct de vedere cinetic nu apar diferențe semnificative în cazul în care se aplică un potențial mai mare decât +1,5 V vs. SCE.

7.4. Concluzii parțiale

Studiul privind procesul de fotoelectrooxidare a PCP a fost condus astfel încât să permită evaluarea performanțele materialelor de electrod compozite. Pentru atingerea acestui scop s-a impus studiul preliminar al proceselor de degradare avansată individuale: fotoliză, fotocataliză și electrooxidare.

Pentru o concentrație inițială de $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ PCP și la un timp de iradiere de 120 minute, s-a atins un randament ridicat de degradare de 100%, atât prin aplicarea procesului de fotoliză, cât și prin fotocataliză. Cu creșterea concentrației inițiale a PCP ($20, 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) eficiențele de degradare au prezentat o scădere, până la aproximativ 55%. Procesul de fotoliză este potrivit degradării PCP, dar fără mineralizarea efectivă a acestuia ($k_{TOC}/k_{app}=0,26$). Datorită suprafeței foarte mici a catalizatorului (catalizator fixat), prezența acestuia nu a condus la o îmbunătățire semnificativă a proceselor de degradare și mineralizare ($k_{TOC}/k_{app}=0,35$).

În vederea testării materialelor de electrod în procese de electrooxidare și fotoelectrooxidare, procesele de electrod au fost caracterizate prin voltametrie ciclică. Proprietățile electrocatalitice ale materialelor de electrod pentru oxidarea directă pe suprafața electrodului a PCP s-au evaluat pe baza rezultatelor obținute în

termeni de activitate de electrooxidare directă (a) și prin valoarea potențialului de oxidare directă (E_a) pentru fiecare electrod pe bază de carbon, comparativ cu electrodul comercial de BDD. Din punct de vedere al valorii potențialului corespunzător picului de oxidare electrodul de BDD a prezentat proprietăți superioare electrocatalitice, dar din punct de vedere al activității electrocatalitice, electrodul de CNT-TiO₂/Ag a fost cel mai performant. Pentru electrozii pe bază de CNF s-a observat că aceștia prezintă activitate de electrooxidare directă a PCP puțin mai mică decât a electrozilor pe bază de CNT, dar mai bună decât a electrodului de BDD. Valoarea potențialului corespunzător picului de electrooxidare a fost mai mică.

În prezența iradierii UV, comportarea electrozilor pe bază de carbon (CNT și CNF) a fost diferită față de cea electrochimică, procesul de oxidare fiind ușor influențat de apariția unui pic nou corespunzător oxidării PCP. În acest caz, procesul de oxidare a PCP s-a declanșat mai devreme, activitatea electrocatalitică fiind îmbunătățită prin aportul fotocurentului corespunzător acestui pic. În aceste condiții, activitatea electrocatalitică a fost denumită activitate fotoelectrocatalitică.

Prin studiul influenței vitezei de scanare asupra procesului de oxidare directă pe materialele de electrod s-a găsit că procesul este guvernat de treapta de difuzie și că procesele de adsorbție nu sunt neglijabile. De asemenea, în prezența iradierii UV, procesul de oxidare care este mai rapid, fiind un proces fotoelectrochimic, este controlat tot de difuzie.

În procesele de degradare electrochimică s-au utilizat tehnicile de cronoamperometrie (CA) și amperometrie multi-puls (MPA) la diferite valori de potențial aplicat. Ținând cont de consumul de sarcină eficiența electrochimică cea mai bună s-a obținut prin aplicarea tehnicii de CA la valoarea potențialului de +1,5 V vs. SCE.

În urma aplicării proceselor de electrooxidare pentru soluția de PCP cu concentrația de 50 mg•L⁻¹, utilizând tehnica de cronoamperometrie la potențial aplicat de +1,5 V vs. SCE, s-a remarcat obținerea unor eficiențe de proces mai ridicate în cazul utilizării electrozilor pe bază de nanofibre de carbon, în special pentru electrodul de CNF-Z-TiO₂ față de electrozii pe bază de nanotuburi de carbon. De asemenea, electrodul de BDD a prezentat o eficiență electrochimică ridicată chiar dacă eficiența de proces a fost la fel de scăzută ca și a electrozilor compoziți. Acest aspect se poate explica prin curentul de fond foarte mic prin care este caracterizat electrodul de BDD.

Totuși, performanțele electrozilor pentru electrodegradarea PCP exprimate prin eficiența de proces au fost foarte mici, acest aspect putând fi explicat pe de o parte prin suprafața electrodului foarte mică (0,196 cm²) și pe de o altă parte prin posibilitatea colmatării materialului de electrod.

Performanțele electrochimice ale materialelor de electrod nu au fost îmbunătățite semnificativ nici prin aplicarea tehnicii MPA, datorită limitării valorilor potențialelor de curățire in-situ, urmare a aspectelor economice privind consumul specific de energie.

Rezultatele privind evaluarea proceselor de fotoelectrooxidare prin eficiență de proces și eficiență electrochimică au arătat că toți electrozii testați permit fotoelectrooxidarea PCP în condițiile aplicării unor condiții de descărcare a O₂ și generării radicalilor hidroxil, adică în domeniul descompunerii apei, pentru a evita colmatarea suprafeței electrozilor. De asemenea, comparând eficiențele de proces obținute în urma proceselor de electrooxidare și fotocataliză, s-a observat apariția unui efect sinergic prin aplicarea procesului de fotoelectrooxidare. Pe baza acestor rezultate, s-a propus o serie a creșterii activității fotoelectrocatalitice pentru degradarea PCP, și anume: CNF < CNF-TiO₂ < CNF-Z-TiO₂ < CNT < CNT-TiO₂/Ag <

CNT-TiO₂ < CNF-Z-TiO₂ < CNT-Z-TiO₂ < CNT-Z-TiO₂/Ag. Trebuie semnalat faptul că deși activitățile fotoelectrocatalitice determinate pentru electrozii compoziți pe bază de nanofibre de carbon au fost mult mai mici (de aproximativ 10 ori), totuși s-au obținut randamente de proces comparabile cu cele obținute utilizând electrozii pe bază de nanotuburi de carbon. Acest aspect se explică prin faptul că procesul este condus în condiții de operare caracteristice descărcării O₂ și generării radicalilor HO• și nu fotoelectrooxidării directe.

În scopul optimizării procesului de fotoelectrodegradare, s-au efectuat studii privind influența potențialului aplicat asupra randamentului de proces. Astfel, procesele de fotoelectrooxidare au fost conduse la trei valori diferite ale potențialului aplicat (+1; +1,5 și +2 V vs. SCE), utilizând electrodul de CNT-Z-TiO₂, pentru un timp de reacție fiind 120 minute. Prin creșterea potențialului aplicat a crescut și consumul de sarcină, în timp ce randamentul de curent a scăzut. Ținând cont de acest aspect economic se limitează aplicarea unui potențial foarte ridicat. În plus, valorile apropiate ale constantelor aparente de viteză au indicat faptul că nici din punct de vedere cinetic nu apar diferențe semnificative în cazul în care se aplică un potențial mai mare decât +1 V vs. SCE.

Astfel, condițiile optime de operare a procesului de fotoelectrodegradare a pentaclorfenolului în regim potențiostatic presupun utilizarea electrozilor pe bază de carbon modificați cu TiO₂ la E = +1 V vs. SCE .

7.5. Bibliografie

- [1] A.K. Gupta, A. Pal, C. Sahoo. Photocatalytic degradation of a mixture of Crystal Violet (Basic Violet 3) and Methyl Red dye in aqueous suspensions using Ag⁺ doped TiO₂. *Dyes Pigment.*, (2006)69, 224-232.
- [2] M.A. Quiroz, S. Reyna, J.L. Sanchez. Anodic oxidation of pentachlorophenol at Ti/SnO₂ electrodes. *J Solid State Electrochem.*, (2003)7, 277 – 282.
- [3] X. Quan, X. Ruan, H. Zhao, S. Chen, Y. Zhao. Photoelectrocatalytic degradation of pentachlorophenol in aqueous solution using a TiO₂ nanotube film electrode. *Environ. Poll.*, (2007)147, 409-414.

CAPITOLUL 8. DETECȚIA VOLTAMETRICĂ A PCP UTILIZÂND ELECTROZI COMPOZIȚI PE BAZĂ DE CARBON

8.1. Comportarea electrochimică a materialelor de electrod în electrolitul suport de Na₂SO₄ 0,1 M

Comportarea electrochimică a materialelor de electrozi de tip compozit a fost urmărită în soluție de electrolit suport de Na₂SO₄ 0,1 M, utilizând tehnica de voltametrie ciclică în domeniul de potențial cuprins între -0,5 V → +1,25 V vs. SCE, la viteza de scanare de 0,05 V•s⁻¹.

Pe baza voltamogramelor prezentate în figurile 8.1 și 8.2 s-a stabilit valoarea potențialului de descărcare a oxigenului pentru fiecare tip de electrod studiat, determinându-se astfel fereastra de potențial pentru electrozii compoziți pe bază de nanotuburi respectiv nanofibre de carbon. Curentul de fond și fereastra de potențial sunt caracteristici foarte importante în electroanaliză, privind utilizarea materialelor de electrod pentru procesele de electrooxidare directă ale poluanților țintă, care impun mecanismul procesului de oxidare, fiind de dorit ca acesta să fie guvernat de difuzie.

Se cunoaște că pentru aplicații de electroanaliză, materialele de electrod ar trebui să fie caracterizate prin curenți de fond mici și ferestre de potențial largi pentru a facilita un proces de oxidare directă și în consecință, apariția semnalului electric corespunzător procesului de oxidare a PCP. Pe de altă parte, se știe că materialele de electrod care posedă proprietăți electrocatalitice sunt caracterizate prin curenți de fond mai mari, descărcarea O₂ decurge la o valoare mai scăzută a suprapotențialului, și ca atare posedă o fereastră de potențial mai îngustă.

În figurile 8.1. și 8.2 sunt prezentate voltamogramele ciclice ale electrozilor pe bază de nanotuburi/nanofibre de carbon înregistrate în electrolit suport de Na₂SO₄ 0,1 M, în domeniul de potențial cuprins între -0,5 V → +1,25 V vs. SCE și la o viteză de scanare de 0,05 V•s⁻¹.

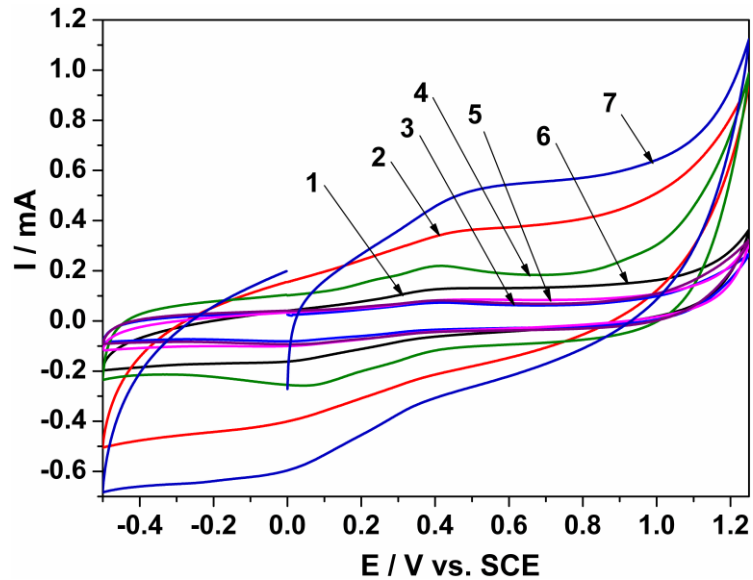


Figura 8.1. Voltamogramele ciclice ale electrozilor compoziți pe bază de nanotuburi de carbon în electrolit suport de Na_2SO_4 0,1 M; domeniul de potențial: $-0,5 \text{ V} \rightarrow +1,25 \text{ V}$ vs. SCE; viteza de scanare: $0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$: 1 - CNT; 2 - CNT- $\text{TiO}_2(\text{sg})$; 3 - CNT- TiO_2 ; 4 - CNT- TiO_2/Ag ; 5 - CNT-Z- $\text{TiO}_2(\text{sg})$; 6 - CNT-Z- TiO_2 ; 7 - CNT-Z- TiO_2/Ag

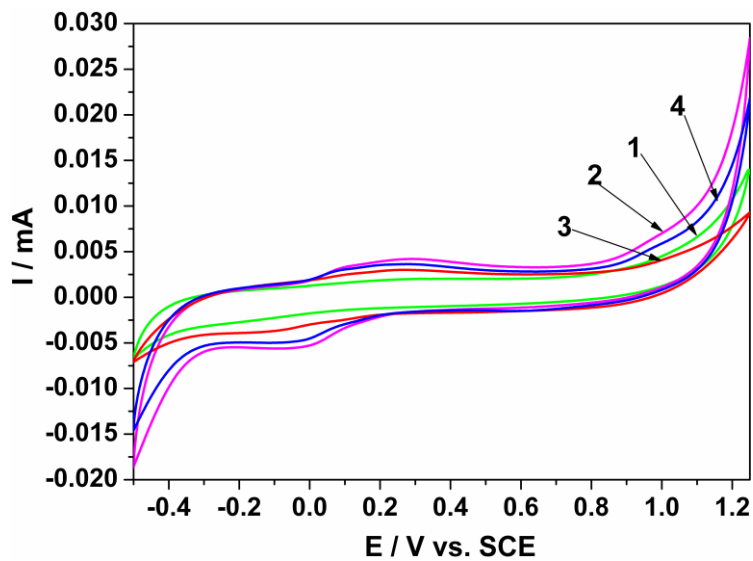


Figura 8.2. Voltamogramele ciclice ale electrozilor compoziți pe bază de nanofibre de carbon în electrolit suport de Na_2SO_4 0,1 M; domeniul de potențial: $-0,5 \text{ V} \rightarrow +1,25 \text{ V}$ vs. SCE; viteza de scanare: $0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$: 1 - CNF; 2 - CNF- TiO_2 ; 3 - CNF-Z- TiO_2 ; 4 - CNF-Z- TiO_2/Ag

Atât pentru electrozii pe bază de nanotuburi de carbon cât și pentru cei pe bază de nanofibre de carbon, se observă că prezența TiO_2 în compoziție le îmbunătățește proprietățile electrocatalitice, electrozii fiind caracterizați prin curenți de fond mai mari respectiv ferestre de potențial mai înguste (tabel 8.1).

Figura 8.3 prezintă comparativ voltamogramele ciclice înregistrate pentru electrodul de CNF și CNT în electrolitul suport de Na_2SO_4 0,1 M. Se observă o diferență semnificativă între curenții de fond înregistrați. În cazul electrodului compozit pe bază de nanotuburi de carbon curentul de fond este aproximativ de 40 de ori mai mare decât în cazul electrodului compozit pe bază de nanofibre de carbon, datorită activității electrocatalitice mai ridicate a materialului pe bază de CNT față de CNF.

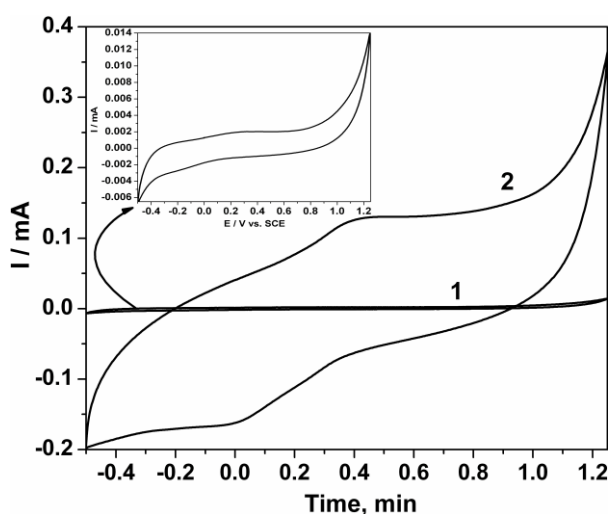


Figura 8.3. Voltamogramele ciclice ale electrozilor de (1) CNF și (2) CNT în electrolit suport de Na_2SO_4 0,1 M; domeniul de potențial: $-0,5 \text{ V} \rightarrow +1,25 \text{ V vs. SCE}$; viteza de scanare: $0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$

În tabelul 8.1 sunt prezentate valorile potențialului de descărcare a oxigenului pentru fiecare tip de electrod compozit pe bază de carbon.

Tabel 8.1. Valoarea potențialului de descărcare a oxigenului

Material de electrod	E / V vs. SCE
CNT	1,20
CNT- TiO_2 (sg)	1,00
CNT- TiO_2	1,14
CNT- TiO_2/Ag	1,04
CNT-Z- TiO_2 (sg)	1,17
CNT-Z- TiO_2	1,14
CNT-Z- TiO_2/Ag	1,08
CNF	1,18
CNF- TiO_2	1,14
CNF-Z- TiO_2	1,15
CNF-Z- TiO_2/Ag	1,14

Din rezultatele obținute se evidențiază faptul că majoritatea electrozilor studiați prezintă o fereastră de potențial relativ largă ($E > +1,1$ V) comparativ cu electrodul CNT-TiO₂(sg), CNT-TiO₂/Ag și CNT-Z-TiO₂/Ag, care au prezentat ferestre de potențial mai înguste, aspect care este specific comportării electrocatalitice.

8.2 Comportarea electrochimică a materialelor de electrod compozit pe bază de carbon în prezența PCP

8.2.1. Studii de voltametrie ciclică privind comportarea electrochimică a materialelor de electrod pe bază de nanotuburi de carbon

Ținând cont de rezultatele obținute la caracterizarea proceselor de electrod prezentate în capitolul 7, au fost efectuate teste pentru fiecare tip de electrod compozit pe bază de nanotuburi de carbon (CNT), care au vizat influența concentrației PCP, domeniul de concentrație fiind cuprins între 10 și 60 μM PCP. În acest sens s-a aplicat tehnica de voltametrie ciclică în domeniul de potențial cuprins între -0,5 V → +1,25 V vs. SCE, la viteză de scanare de 0,05 V•s⁻¹.

În figurile 8.4-8.11 (a) sunt prezentate voltamogramele ciclice obținute pentru electrozii de tip compozit pe bază de nanotuburi de carbon nemodificați sau modificați cu TiO₂ nedopat/dopat cu Ag, zeolit funcționalizat cu TiO₂ nedopat/dopat cu Ag în prezența a diferite concentrații de PCP. Figurile 8.4-8.11 (b) prezintă dependențele liniare ale curenților picurilor anodice corespunzătoare oxidării PCP în raport cu concentrația acestuia în soluție.

În general, procesul de electrooxidare a derivaților fenolici pe suprafața electrozilor pe bază de carbon este unul foarte complex, care presupune adsorbția și electropolimerizarea produșilor de oxidare. Din acest motiv, creșterea concentrației inițiale conduce la inhibarea procesului de oxidare a PCP, datorită fenomenului de colmatare a electrozilor pe bază de carbon [1,2]. Pe de altă parte, dacă procesul electrochimic este controlat de difuzie (transferul de masă), cu creșterea concentrației PCP în soluție crește și viteza de oxidare a acestuia. Astfel, creșterea curentului corespunzător picului anodic odată cu creșterea concentrației inițiale a PCP conferă următoarele informații, și anume: (1) pentru acest domeniu de concentrație (10-60 μM) nu apare o colmatare semnificativă a electrozilor; (2) procesul de oxidare a PCP este probabil controlat de difuzie, acesta fiind un aspect dorit pentru electroanaliză.

Prin studiile privind efectul vitezei de scanare asupra formelor voltamogramelor discutate în capitolul anterior, s-a demonstrat că procesul de oxidare este controlat de difuzie, aceste rezultate fiind foarte promițătoare pentru detecție.

Voltamogramele ciclice înregistrate în prezența PCP pentru fiecare tip de electrod compozit arată că procesul de oxidare a PCP începe în jurul valorii de +0,75 V vs. SCE. Pentru electrozii de CNT (figura 8.4), CNT-TiO₂(sg) (figura 8.5) maximul picului anodic a fost înregistrat la valoarea potențialului de circa +0,94 V vs. SCE.

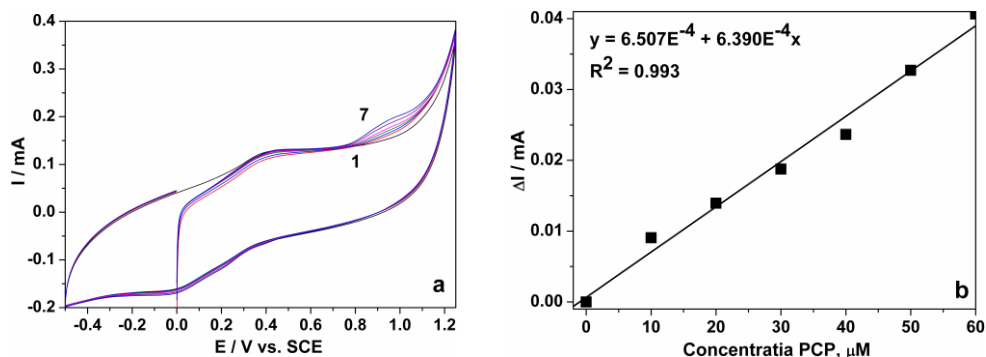


Figura 8.4. (a) Voltamogramele ciclice înregistrate pentru electrodul de CNT în electrolit suport de Na₂SO₄ 0,1 M și în prezența de PCP la diferite concentrații: 1-0 μM; 2-10 μM; 3-20 μM; 4-30 μM; 5-40 μM; 6-50 μM; 7-60 μM; domeniul de potențial: -0,5 V → +1,25 V vs. SCE; viteza de scanare: 0,05 V·s⁻¹. (b) Reprezentările curentului de pic anodic înregistrat la un potențial de E = +0,94 V vs. SCE

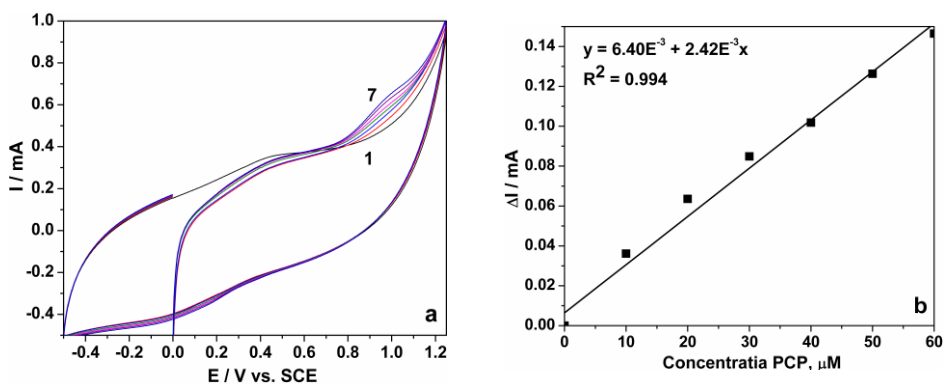


Figura 8.5. (a) Voltamogramele ciclice înregistrate pentru electrodul de CNT-TiO₂(sg) în electrolit suport de Na₂SO₄ 0,1 M și în prezența de PCP la diferite concentrații: 1-0 μM; 2-10 μM; 3-20 μM; 4-30 μM; 5-40 μM; 6-50 μM; 7-60 μM; domeniul de potențial: -0,5 V → +1,25 V vs. SCE; viteza de scanare: 0,05 V·s⁻¹. (b) Reprezentările curentului de pic anodic înregistrat la un potențial de E = +0,94 V vs. SCE

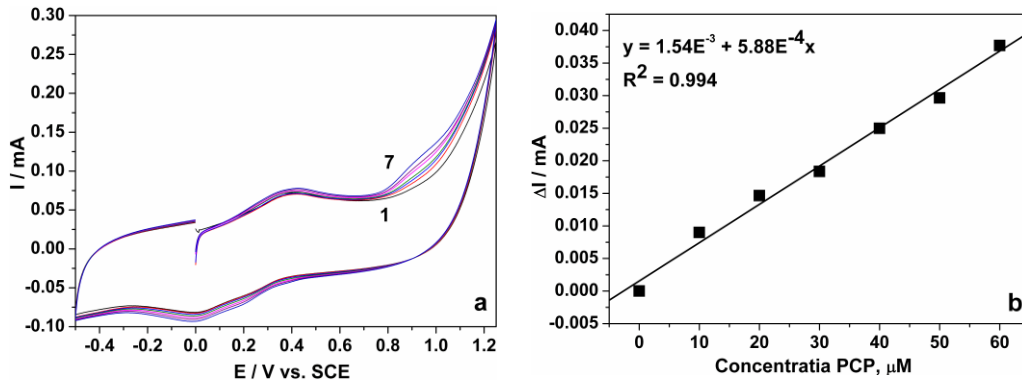


Figura 8.6. (a) Voltamogramele ciclice înregistrate pentru electrodul de CNT-TiO₂ în electrolit suport de Na₂SO₄ 0,1 M și în prezența de PCP la diferite concentrații: 1-0 μM ; 2-10 μM ; 3-20 μM ; 4-30 μM ; 5-40 μM ; 6-50 μM ; 7-60 μM ; domeniul de potențial: -0,5 V \rightarrow +1,25 V vs. SCE; viteza de scanare: 0,05 V \cdot s⁻¹. (b) Reprezentările curentului de pic anodic înregistrat la un potențial de E = +0,90 V vs. SCE

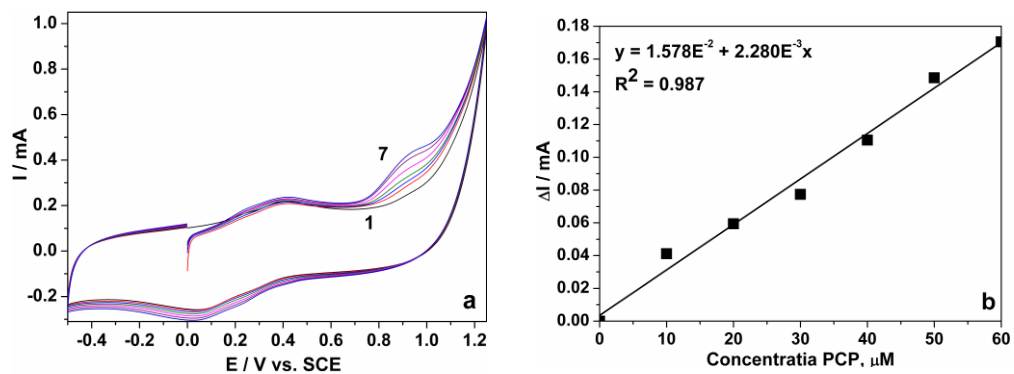


Figura 8.7. (a) Voltamogramele ciclice înregistrate pentru electrodul de CNT-TiO₂/Ag în electrolit suport de Na₂SO₄ 0,1 M și în prezența de PCP la diferite concentrații: 1-0 μM ; 2-10 μM ; 3-20 μM ; 4-30 μM ; 5-40 μM ; 6-50 μM ; 7-60 μM ; domeniul de potențial: -0,5 V \rightarrow +1,25 V vs. SCE; viteza de scanare: 0,05 V \cdot s⁻¹. (b) Reprezentările curentului de pic anodic înregistrat la un potențial de E = +0,90 V vs. SCE

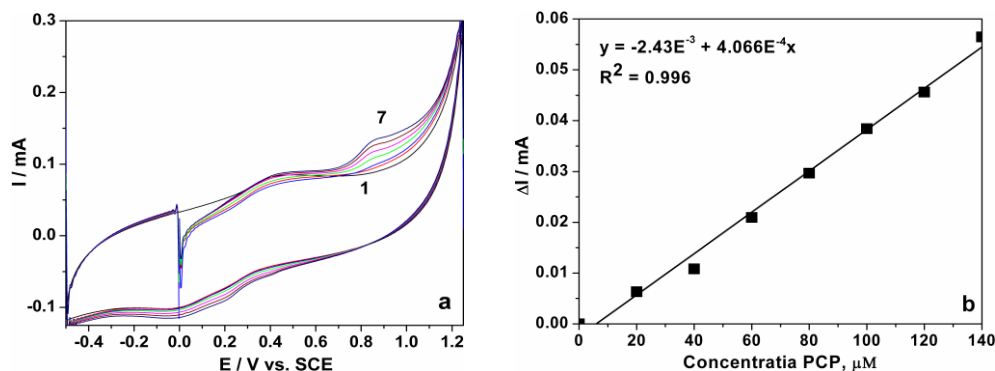


Figura 8.8. (a) Voltamogramele ciclice înregistrate pentru electrodul de CNT-Z-TiO₂(sg) în electrolit suport de Na₂SO₄ 0,1 M și în prezență de PCP la diferite concentrații: 1-0 μM ; 2-10 μM ; 3-20 μM ; 4-30 μM ; 5-40 μM ; 6-50 μM ; 7-60 μM ; domeniul de potențial: -0,5 V \rightarrow +1,25 V vs. SCE; viteza de scanare: 0,05 V·s⁻¹. (b) Reprezentările curentului de pic anodic înregistrat la un potențial de E = +0,90 V vs. SCE

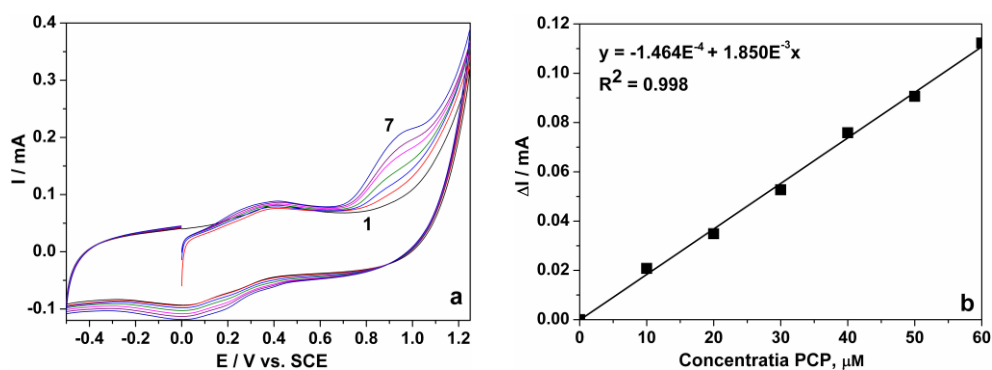


Figura 8.9. (a) Voltamogramele ciclice înregistrate pentru electrodul de CNT-Z-TiO₂ în electrolit suport de Na₂SO₄ 0,1 M și în prezență de PCP la diferite concentrații: 1-0 μM ; 2-10 μM ; 3-20 μM ; 4-30 μM ; 5-40 μM ; 6-50 μM ; 7-60 μM ; domeniul de potențial: -0,5 V \rightarrow +1,25 V vs. SCE; viteza de scanare: 0,05 V·s⁻¹. (b) Reprezentările curentului de pic anodic înregistrat la un potențial de E = +0,90 V vs. SCE.

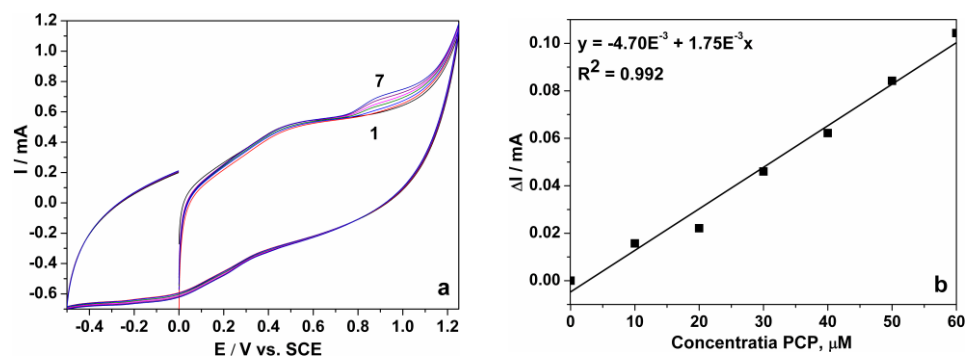


Figura 8.10. (a) Voltamogramele ciclice înregistrate pentru electrodul de CNT-Z-TiO₂/Ag în electrolit suport de Na₂SO₄ 0,1 M și în prezență de PCP la diferite concentrații: 1-0 μM; 2-10 μM; 3-20 μM; 4-30 μM; 5-40 μM; 6-50 μM; 7-60 μM; domeniul de potențial: -0,5 V → +1,25 V vs. SCE; viteza de scanare: 0,05 V·s⁻¹. (b) Reprezentările curentului de pic anodic înregistrat la un potențial de E = +0,90 V vs. SCE

Pentru determinarea parametrilor electroanalitici cu privire la limita de detecție (LD) și a limitei de cuantificare (LC) s-au utilizat relațiile (8.1) și (8.2) [3]:

$$LD = 3S/b \quad (8.1)$$

$$LC = 10S/B \quad (8.2)$$

unde: S reprezintă abaterea standard asupra valorii medii a curentului de fond, b este panta drepte de etalonare (sensibilitate). Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 8.2.

Tabel 8.2. Performanțele electroanalitice ale electrozilor compoziți pe bază de nanotuburi de carbon pentru detectarea PCP în soluție de electrolit suport de Na₂SO₄ 0,1 M

Material de electrod	Valoarea de potențial V/SCE	Sensibilitate (μA/μM)	Coeficientul de corelare R ²	LD (μM)	LC (μM)	RSD (%)
CNT	+0,94	0,639	0,993	1,65	5,50	0,22
CNT-TiO ₂ (sg)	+0,94	2,420	0,994	0,99	3,33	0,17
CNT-TiO ₂	+0,94	0,588	0,994	1,15	3,85	0,23
CNT-TiO ₂ /Ag	+0,90	2,280	0,987	0,94	3,14	0,37
CNT-Z-TiO ₂ (sg)	+0,90	0,406	0,996	2,60	8,68	2,65
CNT-Z-TiO ₂	+0,90	1,850	0,998	1,62	5,40	1,20
CNT-Z-TiO ₂ /Ag	+0,90	1,750	0,992	0,51	1,71	0,50

8.2.2. Studii de voltametrie ciclică privind comportarea electrochimică a materialelor de electrod pe bază de nanofibre de carbon

Figurile 8.11-8.15 prezintă voltamogramele ciclice la viteză de scanare de $0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, în electrolitul suport de Na_2SO_4 de concentrație $0,1 \text{ M}$ și în prezența PCP la diferite concentrații ($10\text{-}60 \text{ }\mu\text{M}$) ale electrozilor compoziți pe baza de nanofibre de carbon: CNF, CNF-TiO₂, CNF-Z-TiO₂ și CNF-Z-TiO₂/Ag, comparativ cu electrodul comercial de BDD.

Activitatea electrocatalitică față de oxidarea PCP se evidențiază prin picurilor anodice corespunzătoare oxidării directe a PCP pe suprafața electrodului înregistrate în jurul valorii de $+0,85 \text{ V vs. SCE}$ pentru electrozii compoziți pe baza de nanofibra de carbon, și respectiv la $+0,70 \text{ V vs. SCE}$ pentru electrodul BDD. Pentru toți electrozii studiați, se observă o dependență liniară a curentului de pic anodic corespunzător procesului de oxidare a PCP cu concentrația acestuia, din panta dreptei determinându-se sensibilitatea metodei de detecție.

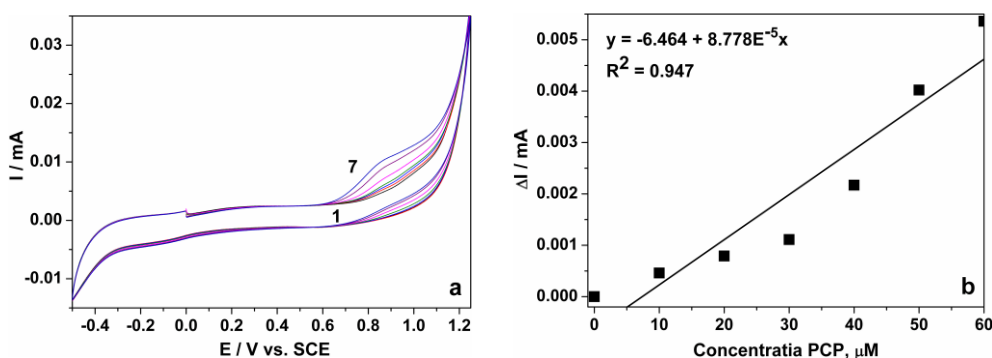


Figura 8.11. (a) Voltamogramele ciclice înregistrate pentru electrodul de CNF în electrolit suport de Na_2SO_4 $0,1 \text{ M}$ și în prezență de PCP la diferite concentrații: 1- $0 \text{ }\mu\text{M}$; 2- $10 \text{ }\mu\text{M}$; 3- $20 \text{ }\mu\text{M}$; 4- $30 \text{ }\mu\text{M}$; 5- $40 \text{ }\mu\text{M}$; 6- $50 \text{ }\mu\text{M}$; 7- $60 \text{ }\mu\text{M}$; domeniul de potențial: $-0,5 \text{ V} \rightarrow +1,25 \text{ V vs. SCE}$; viteza de scanare: $0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$. (b) Reprezentările curentului de pic anodic înregistrat la un potențial de $E = +0,85 \text{ V vs. SCE}$.

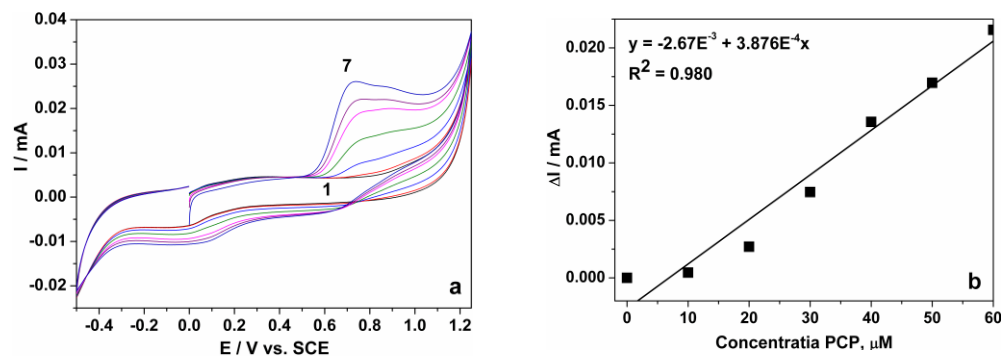


Figura 8.12. (a) Voltamogramele ciclice înregistrate pentru electrodul de CNF-TiO₂ în electrolit suport de Na₂SO₄ 0,1 M și în prezență de PCP la diferite concentrații: 1-0 μM ; 2-10 μM ; 3-20 μM ; 4-30 μM ; 5-40 μM ; 6-50 μM ; 7-60 μM ; domeniul de potențial: -0,5 V \rightarrow +1,25 V vs. SCE; viteza de scanare: 0,05 V·s⁻¹. (b) Reprezentările curentului de pic anodic înregistrat la un potențial de $E = +0,73$ V vs. SCE

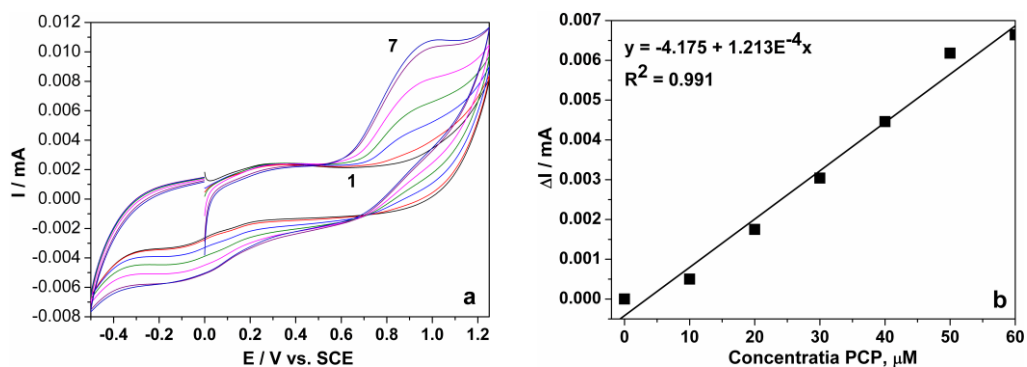


Figura 8.13. (a) Voltamogramele ciclice înregistrate pentru electrodul de CNF-Z-TiO₂ în electrolit suport de Na₂SO₄ 0,1 M și în prezență de PCP la diferite concentrații: 1-0 μM ; 2-10 μM ; 3-20 μM ; 4-30 μM ; 5-40 μM ; 6-50 μM ; 7-60 μM ; domeniul de potențial: -0,5 V \rightarrow +1,25 V vs. SCE; viteza de scanare: 0,05 V·s⁻¹. (b) Reprezentările curentului de pic anodic înregistrat la un potențial de $E = +0,85$ V vs. SCE

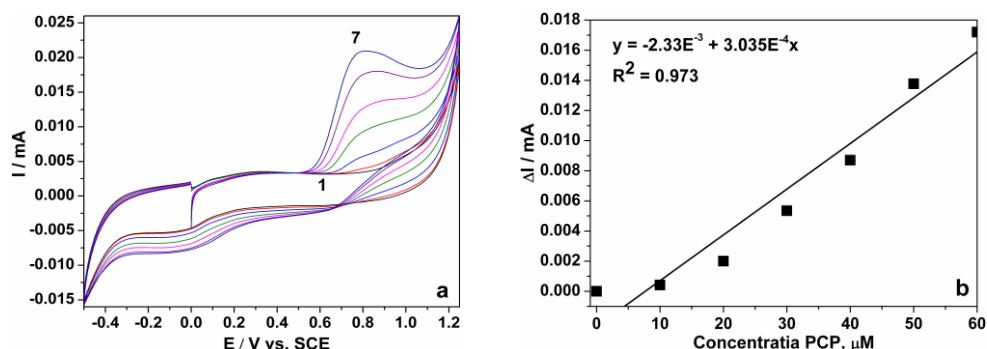


Figura 8.14. (a) Voltamogramele ciclice înregistrate pentru electrodul de CNF-Z-TiO₂/Ag în electrolit suport de Na₂SO₄ 0,1 M și în prezență de PCP la diferite concentrații: 1-0 μM; 2-10 μM; 3-20 μM; 4-30 μM; 5-40 μM; 6-50 μM; 7-60 μM; domeniul de potențial: -0,5 V → +1,25 V vs. SCE; viteza de scanare: 0,05 V·s⁻¹. (b) Reprezentările curentului de pic anodic înregistrat la un potențial de E = +0,80 V vs. SCE.

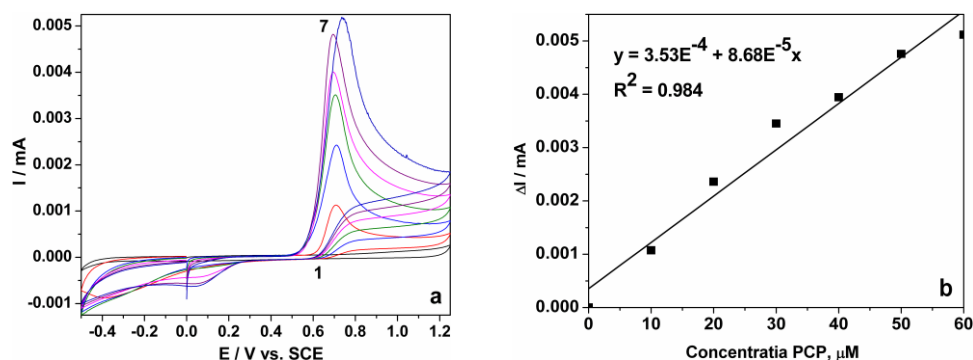


Figura 8.15. (a) Voltamogramele ciclice înregistrate pentru electrodul de BDD în electrolit suport de Na₂SO₄ 0,1 M și în prezență de PCP la diferite concentrații: 1-0 μM; 2-10 μM; 3-20 μM; 4-30 μM; 5-40 μM; 6-50 μM; 7-60 μM; domeniul de potențial: -0,5 V → +1,25 V vs. SCE; viteza de scanare: 0,05 V·s⁻¹. (b) Reprezentările curentului de pic anodic înregistrat la un potențial de E = +0,74 V vs. SCE.

Tabel 8.3. Performanțele electroanalitice ale electrozilor compoziți pe bază de nanofibre de carbon și a electrodului de BDD pentru detectarea PCP în soluție de electrolit suport de Na₂SO₄ 0,1 M

Material de electrod	Valoarea de potențial V/SCE	Sensibilitate (μA/μM)	Coeficientul de corelare R ²	LD (μM)	LC (μM)	RSD (%)
CNF	+0,85	0,0877	0,947	1,96	6,54	1,24
CNF-TiO ₂	+0,73	0,3876	0,973	0,54	1,80	1,34
CNF-Z-TiO ₂	+0,85	0,1213	0,980	0,95	3,19	1,61
CNF-Z-TiO ₂ /Ag	+0,80	0,3035	0,991	0,17	0,56	0,42
BDD	+0,74	0,0868	0,984	0,034	0,11	1,77

8.2.2.1. Experimente de detecție pentru domeniul de concentrație 1-10 μM PCP utilizând electrozi compoziți pe bază de nanofibre de carbon

Figurile 8.16-8.19 prezintă voltamogramele ciclice la viteză de scanare de $0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, în electrolitul suport de Na_2SO_4 de concentrație $0,1 \text{ M}$ și în prezența PCP la diferite concentrații (1-10 μM) ale electrozilor compoziți pe bază de nanofibre de carbon: CNF, CNF-TiO₂, CNF-Z-TiO₂ și CNF-Z-TiO₂/Ag.

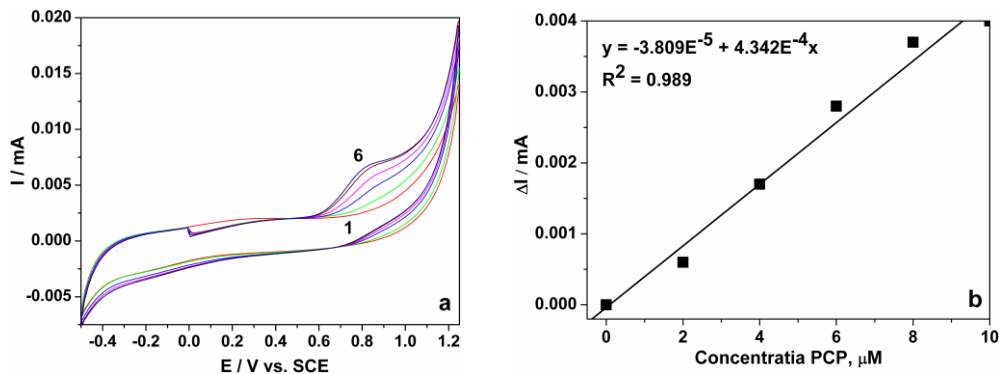


Figura 8.16. (a) Voltamogramele ciclice înregistrate pentru electrodul de CNF în electrolit suport de Na_2SO_4 $0,1 \text{ M}$ și în prezență de PCP la diferite concentrații: 1-0 μM ; 2-2 μM ; 3-4 μM ; 4-6 μM ; 5-8 μM ; 6-10 μM ; domeniul de potențial: $-0,5 \text{ V} \rightarrow +1,25 \text{ V}$ vs. SCE; viteza de scanare: $0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$. (b) Reprezentările curentului de pic anodic înregistrat la un potențial de $E = +0,85 \text{ V}$ vs. SCE

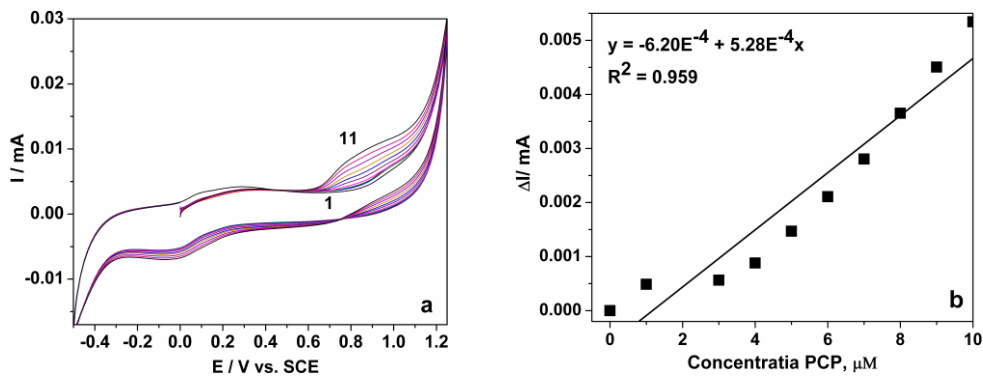


Figura 8.17. (a) Voltamogramele ciclice înregistrate pentru electrodul de CNF-TiO₂ în electrolit suport de Na_2SO_4 $0,1 \text{ M}$ și în prezență de PCP la diferite concentrații: 1-0 μM ; 2-1 μM ; 3-2 μM ; 4-3 μM ; 5-4 μM ; 6-5 μM ; 7-6 μM ; 8-7 μM ; 9-8 μM ; 10-9 μM ; 11-10 μM ; domeniul de potențial: $-0,5 \text{ V} \rightarrow +1,25 \text{ V}$ vs. SCE; viteza de scanare: $0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$. (b) Reprezentările curentului de pic anodic înregistrat la un potențial de $E = +0,73 \text{ V}$ vs. SCE

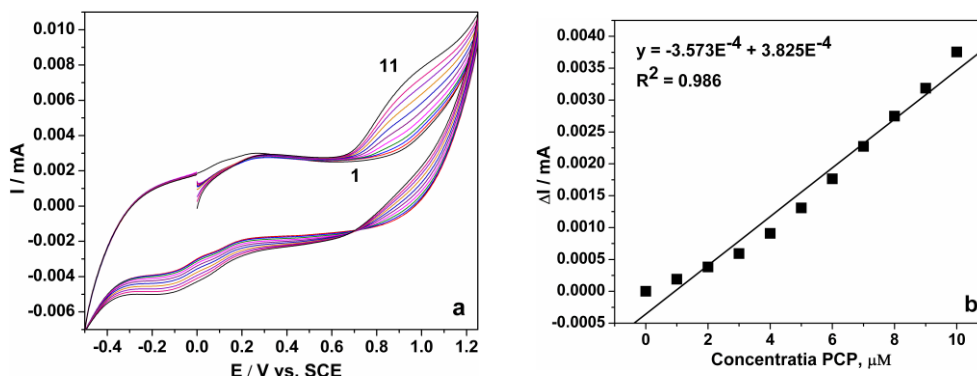


Figura 8.18. (a) Voltamogramele ciclice înregistrate pentru electrodul de CNF-Z-TiO₂ în electrolit suport de Na₂SO₄ 0,1 M și în prezență de PCP la diferite concentrații: 1-0 μM; 2-1 μM; 3-2 μM; 4-3 μM; 5-4 μM; 6-5 μM; 7-6 μM; 8-7 μM; 9-8 μM; 10-9 μM; 11-10 μM; domeniul de potențial: -0,5 V → +1,25 V vs. SCE; viteza de scanare: 0,05 V·s⁻¹. (b) Reprezentările curentului de pic anodic înregistrat la un potențial de E = +0,85 V vs. SCE.

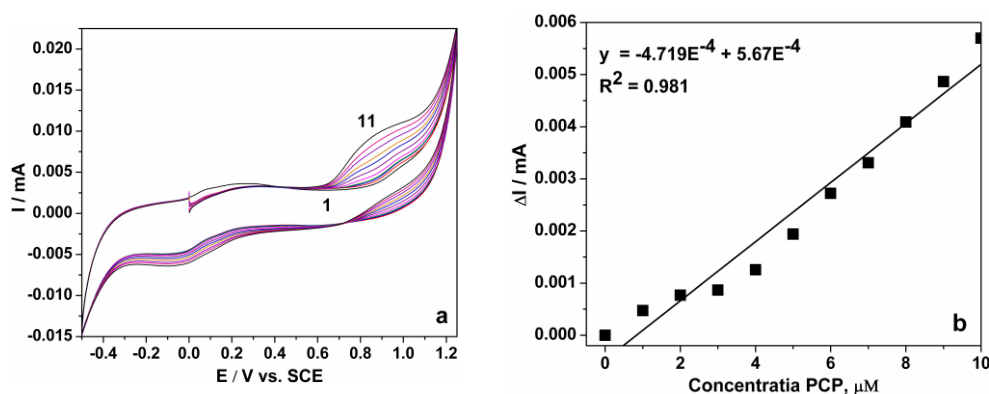


Figura 8.19. (a) Voltamogramele ciclice înregistrate pentru electrodul de CNF-Z-TiO₂/Ag în electrolit suport de Na₂SO₄ 0,1 M și în prezență de PCP la diferite concentrații: 1-0 μM; 2-1 μM; 3-2 μM; 4-3 μM; 5-4 μM; 6-5 μM; 7-6 μM; 8-7 μM; 9-8 μM; 10-9 μM; 11-10 μM; domeniul de potențial: -0,5 V → +1,25 V vs. SCE; viteza de scanare: 0,05 V·s⁻¹. (b) Reprezentările curentului de pic anodic înregistrat la un potențial de E = +0,80 V vs. SCE

Tabel 8.4. Performanțele electroanalitice ale electrozilor compoziți pe bază de nanofibre de carbon pentru detectarea PCP în soluție de electrolit suport de Na₂SO₄ 0,1 M

Material de electrod	Valoarea de potențial V/SCE	Sensibilitate (μA/μM)	Coeficientul de corelare R ²	LD (μM)	LC (μM)	RSD (%)
CNF	+0,85	0,4342	0,989	0,39	1,32	1,24
CNF-TiO ₂	+0,73	0,5280	0,953	0,33	1,11	1,34
CNF-Z-TiO ₂	+0,85	0,3825	0,986	0,30	1,01	1,61
CNF-Z-TiO ₂ /Ag	+0,80	0,5670	0,981	0,09	0,30	0,47

Din analiza rezultatelor comparative obținute pentru cele două domenii de concentrații, (tabelele 8.3 și 8.4) se observă că pentru domeniul de concentrații mai scăzute se obțin și sensibilități mai ridicate și limite de detecție mai bune.

În ceea ce privește rezultatele comparative obținute pentru cele două tipuri de materiale de electrod (CNT și CNF), deși electrozii pe bază de nanotuburi de carbon prezintă sensibilitate mai ridicată, electrozii pe bază de nanofibre de carbon prezintă limită de detecție mai scăzută.

Aceste rezultate se pot corela și explica cu cele obținute pentru caracterizarea materialelor de electrod: curent de fond scăzut înseamnă limită de detecție scăzută, dar sensibilitate mai mică față de electrozii caracterizați prin curenți de fond ridicați, adică proprietăți electrocatalitice îmbunătățite.

8.3. Comportarea fotoelectrochimică a materialelor de electrod compozit pe bază de carbon în electrolitul suport de Na_2SO_4 0,1 M

Comportarea fotoelectrochimică a materialelor de electrozi de tip compozit a fost urmărită în soluție de electrolit suport de Na_2SO_4 0,1 M, utilizând tehnica de voltametrie ciclică în domeniul de potențial $-0,5 \text{ V} \rightarrow 1,25 \text{ V}$ vs. SCE, la viteză de scanare de $0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ în condiții de iradiere UV.

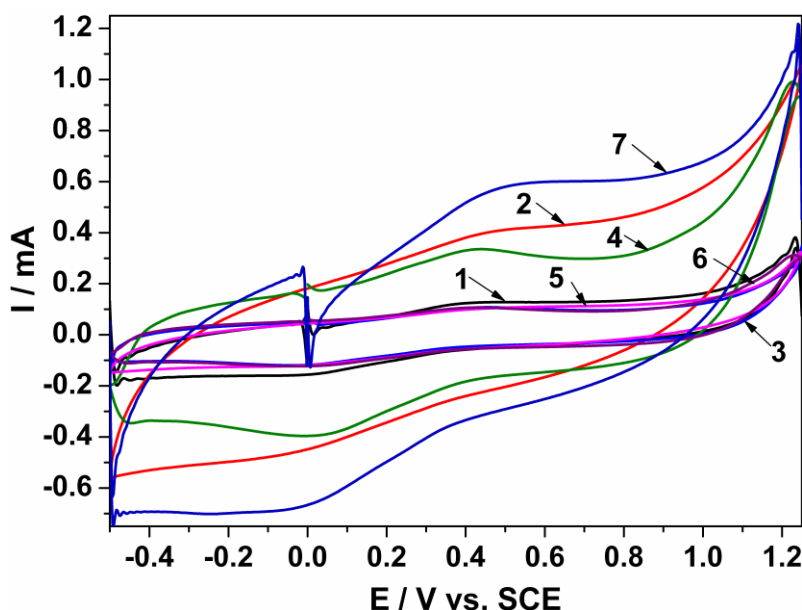


Figura 8.20. Voltamogramele ciclice ale electrozilor compoziți pe bază de nanotuburi de carbon: 1 - CNT; 2 - CNT-TiO₂(sg); 3 - CNT-TiO₂; 4 - CNT-TiO₂/Ag; 5 - CNT-Z-TiO₂(sg); 6 - CNT-Z-TiO₂; 7 - CNT-Z-TiO₂/Ag în electrolit suport de Na_2SO_4 0,1 M, în condiții de iradiere UV; domeniul de potențial: $-0,5 \text{ V} \rightarrow +1,25 \text{ V}$ vs. SCE; viteza de scanare: $0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$

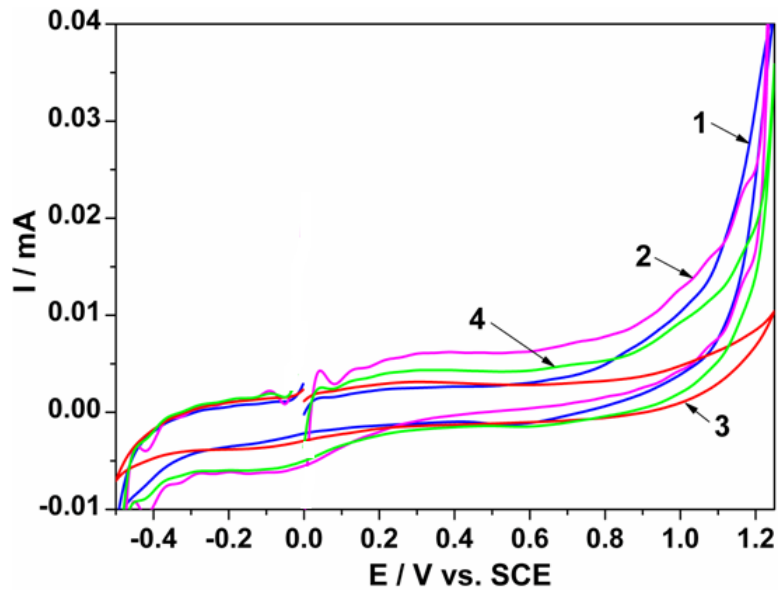


Figure 8.21. Voltamogramele ciclice ale electrozilor compoziți pe bază de nanotuburi de carbon în electrolit suport de Na_2SO_4 0,1 M în condiții de iradiere UV; domeniul de potențial: -0,5 V \rightarrow +1,25 V vs. SCE; viteza de scanare: $0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$: 1 - CNF; 2 - CNF-TiO₂; 3 - CNF-Z-TiO₂; 4 - CNF-Z-TiO₂/Ag

Tabel 8.5. Valoarea potențialului de descărcare a oxigenului în condiții de iradiere UV

Material de electrod	E / V vs. SCE
CNT	1,14
CNT-TiO ₂ (sg)	0,99
CNT-TiO ₂	1,17
CNT-TiO ₂ /Ag	1,01
CNT-Z-TiO ₂ (sg)	1,17
CNT-Z-TiO ₂	1,12
CNT-Z-TiO ₂ /Ag	1,05
CNF	1,07
CNF-TiO ₂	1,11
CNF-Z-TiO ₂	1,14
CNF-Z-TiO ₂ /Ag	1,11

Sub efectul iradierii UV se observă o creștere a curentului de fond prin aportul fotocurentului, iar valoarea mai mică a suprapotențialului de descărcare a oxigenului, indică faptul că materialele prezintă activitate foto-electrochimică.

8.4. Comportarea fotoelectrocatalitică a materialelor de electrod compozit pe bază de carbon în prezența PCP

8.4.1. Studii de voltametrie ciclică privind comportarea electrochimică a materialelor de electrod pe bază de nanotuburi de carbon sub iradiere UV

În figurile 8.22-8.27 sunt prezentate voltamogramele ciclice înregistrate în electrolit suport de Na_2SO_4 0,1 M în prezența diferitelor concentrații de PCP (10-60 μM) ale electrozilor compoziți pe bază de nanotuburi de carbon nemodificați/modificați cu TiO_2 nedopat/dopat cu Ag și zeolit funcționalizat cu TiO_2 nedopat/dopat cu Ag în prezența iradierii UV.

Activitatea fotoelectrocatalitică față de oxidarea PCP, la fel ca și în cazul detecției electrochimice, se evidențiază prin picurile anodice corespunzătoare oxidării directe a PCP pe suprafața electrodului, înregistrate în jurul valorii de +0,94 V vs. SCE pentru electrozii CNT, CNT- $\text{TiO}_2(\text{sg})$, și respectiv la +0,90 V vs. SCE pentru CNT- TiO_2 , CNT- TiO_2/Ag , CNT-Z- TiO_2 și CNT-Z- TiO_2/Ag . Pentru toți electrozii studiați, se observă o dependență liniară a curentului anodic corespunzător procesului de oxidare a PCP cu concentrația acestuia, fapt care sugerează că procesul este controlat de difuzie și potrivit pentru detecție.

De asemenea, sub iradiere UV, procesul de oxidare a PCP este ușor influențat de apariția unui pic nou corespunzător oxidării PCP. Acest pic de oxidare înregistrat în jurul potențialului de +0,65 V vs. SCE în cazul majorității electrozilor studiați, prezintă o dependență liniară a curentului anodic corespunzător procesului de oxidare a PCP cu concentrația acestuia. În plus valorile pantelor dreptelor dependenți curentului picului anodic înregistrat la +0,94 V cu radicalul vitezei de scanare sunt mai ridicați, indicând astfel că în prezența iradierii UV oxidarea PCP decurge mai rapid [4].

Apariția acestui nou pic de oxidare al cărui curent de pic anodic este dependent liniar de concentrația PCP la o valoare de potențial mai mică reprezintă un aspect pozitiv, cu un potențial foarte ridicat de exploatare pentru detecția selectivă a PCP.

De asemenea, faptul că acest pic apare doar în condițiile iradierii UV, dar depinde liniar de concentrația PCP și de asemenea de viteza de scanare (aspect indicat în capitolul 7) arată că acest pic se datorează unui proces de fotoelectrooxidare a PCP.

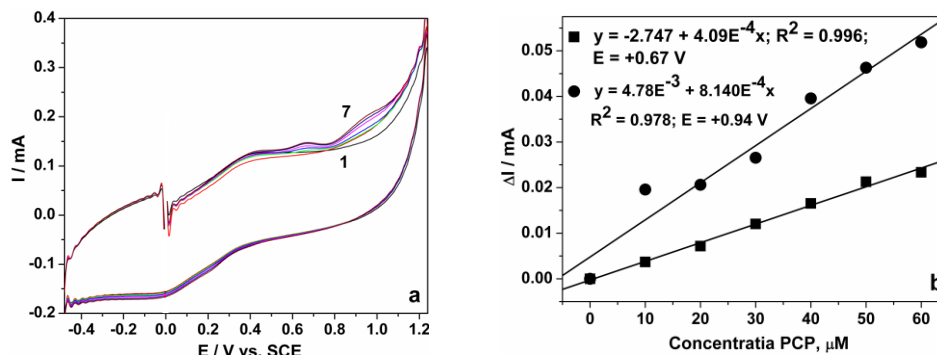


Figura 8.22. (a) Voltamogramele ciclice înregistrate pentru electrodul de CNT în electrolit suport de Na₂SO₄ 0,1 M și în prezență de PCP la diferite concentrații: 1-0 μM; 2-10 μM; 3-20 μM; 4-30 μM; 5-40 μM; 6-50 μM; 7-60 μM; domeniul de potențial: -0,5 V → +1,25 V vs. SCE; viteza de scanare: 0,05 V·s⁻¹. (b) Reprezentările curentului de pic anodic înregistrat la un potențial de E = +0,94 V și E = +0,67 V vs. SCE

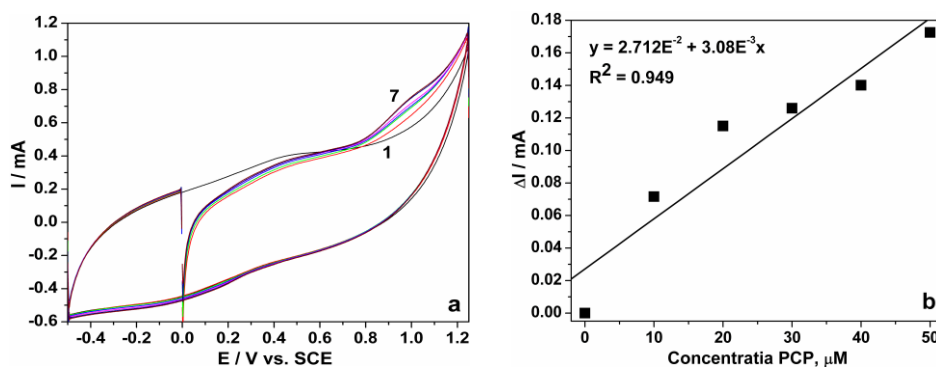


Figura 8.23. (a) Voltamogramele ciclice înregistrate pentru electrodul de CNT-TiO₂(sg) în electrolit suport de Na₂SO₄ 0,1 M și în prezență de PCP la diferite concentrații: 1-0 μM; 2-10 μM; 3-20 μM; 4-30 μM; 5-40 μM; 6-50 μM; 7-60 μM; domeniul de potențial: -0,5 V → +1,25 V vs. SCE; viteza de scanare: 0,05 V·s⁻¹. (b) Reprezentările curentului de pic anodic înregistrat la un potențial de E = +0,94 V și E = +0,70 V vs. SCE

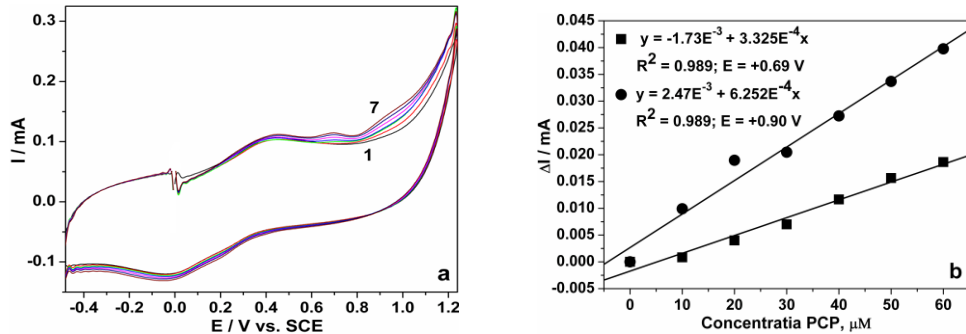


Figura 8.24. (a) Voltamogramele ciclice înregistrate pentru electrodul de CNT-TiO₂ în electrolit suport de Na₂SO₄ 0,1 M și în prezență de PCP la diferite concentrații: 1-0 μM ; 2-10 μM ; 3-20 μM ; 4-30 μM ; 5-40 μM ; 6-50 μM ; 7-60 μM ; domeniul de potențial: -0,5 V \rightarrow +1,25 V vs. SCE; viteza de scanare: 0,05 V·s⁻¹. (b) Reprezentările curentului de pic anodic înregistrat la un potențial de E = +0,90 V și E = +0,69 V vs. SCE

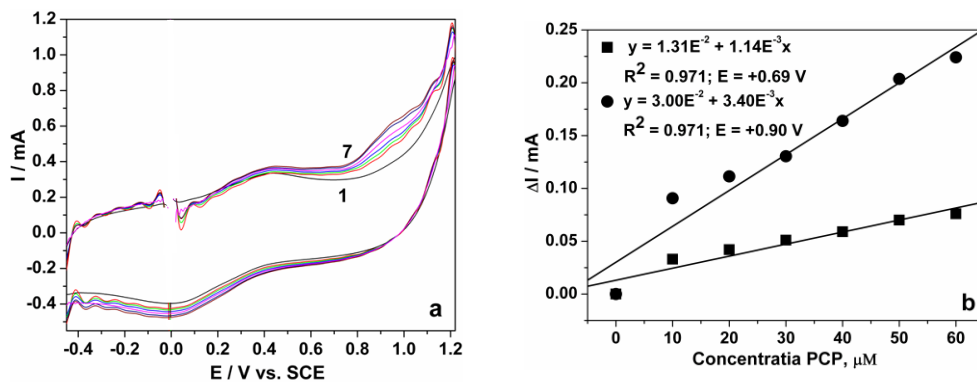


Figura 8.25. (a) Voltamogramele ciclice înregistrate pentru electrodul de CNT-TiO₂/Ag în electrolit suport de Na₂SO₄ 0,1 M și în prezență de PCP la diferite concentrații: 1-0 μM ; 2-10 μM ; 3-20 μM ; 4-30 μM ; 5-40 μM ; 6-50 μM ; 7-60 μM ; domeniul de potențial: -0,5 V \rightarrow +1,25 V vs. SCE; viteza de scanare: 0,05 V·s⁻¹. (b) Reprezentările curentului de pic anodic înregistrat la un potențial de E = +0,90 V și E = +0,69 V vs. SCE

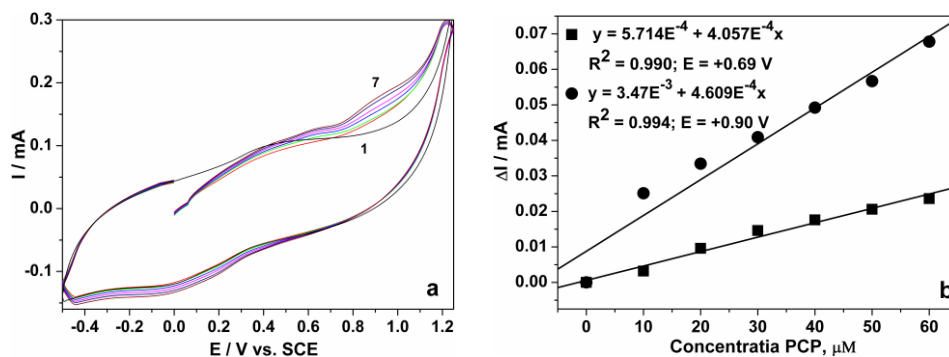


Figura 8.26. (a) Voltamogramele ciclice înregistrate pentru electrodul de CNT-Z-TiO₂(sg) în electrolit suport de Na₂SO₄ 0,1 M și în prezență de PCP la diferite concentrații: 1-0 μM ; 2-10 μM ; 3-20 μM ; 4-30 μM ; 5-40 μM ; 6-50 μM ; 7-60 μM ; domeniul de potențial: -0,5 V \rightarrow +1,25 V vs. SCE; viteza de scanare: 0,05 V \cdot s⁻¹. (b) Reprezentările curentului de pic anodic înregistrat la un potențial de $E = +0,90 \text{ V}$ și $E = +0,65 \text{ V}$ vs. SCE

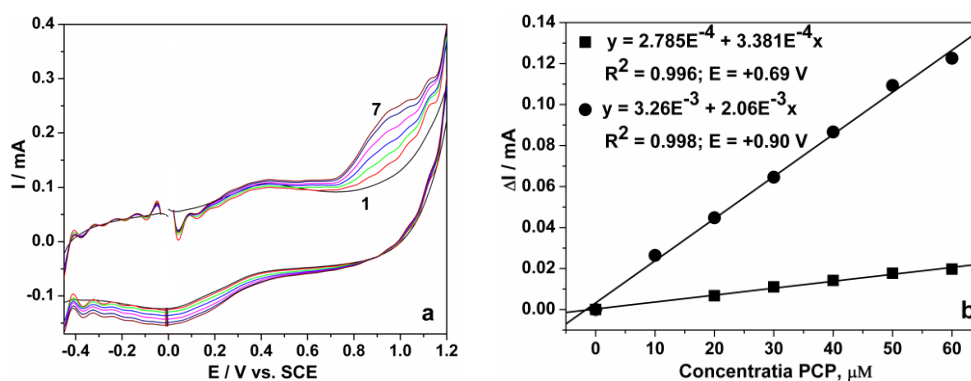


Figura 8.27. (a) Voltamogramele ciclice înregistrate pentru electrodul de CNT-Z-TiO₂ în electrolit suport de Na₂SO₄ 0,1 M și în prezență de PCP la diferite concentrații: 1-0 μM ; 2-10 μM ; 3-20 μM ; 4-30 μM ; 5-40 μM ; 6-50 μM ; 7-60 μM ; domeniul de potențial: -0,5 V \rightarrow +1,25 V vs. SCE; viteza de scanare: 0,05 V \cdot s⁻¹. (b) Reprezentările curentului de pic anodic înregistrat la un potențial de $E = +0,90 \text{ V}$ și $E = +0,65 \text{ V}$ vs. SCE

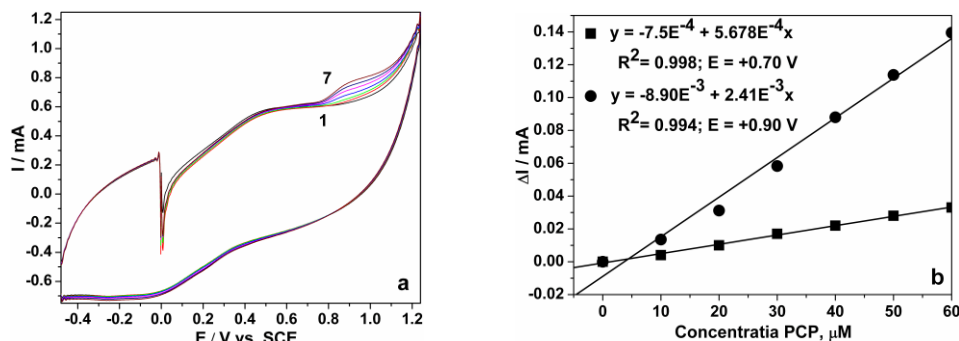


Figura 8.28. (a) Voltamogramele ciclice înregistrate pentru electrodul de CNT-Z-TiO₂/Ag în electrolit suport de Na₂SO₄ 0,1 M și în prezență de PCP la diferite concentrații: 1-0 μM; 2-10 μM; 3-20 μM; 4-30 μM; 5-40 μM; 6-50 μM; 7-60 μM; domeniul de potențial: -0,5 V → +1,25 V vs. SCE; viteza de scanare: 0,05 V·s⁻¹. (b) Reprezentările curentului de pic anodic înregistrat la un potențial de E = +0,90 V și E = +0,70 V vs. SCE

Parametrii fotoelectroanalitici prezentați în tabelul 7.6. arată că aplicarea acestei metode de detecție care presupune voltametrie ciclică sub iradiere UV conduce la îmbunătățirea parametrilor de detecție în special în ceea ce privește sensibilitatea și posibilitatea detecției la o valoare de potențial mai mică.

Se remarcă de asemenea, că cele mai bune performanțe fotoelectroanalitice le-au prezentat electrozii care au în compoziție TiO₂ dopat cu Ag, datorită activității fotocatalitice îmbunătățite a acestuia.

Tabel 8.6. Performanțele fotoelectroanalitice ale electrozilor compoziți pe bază de nanotuburi de carbon pentru detectarea PCP în soluție de electrolit suport de Na₂SO₄ 0,1 M

Material de electrod	Valoarea de potențial V/SCE	Sensibilitate (μA/μM)	Coefficientul de corelare R ²	LD (μM)	LC (μM)	RSD (%)
CNT	+0,94	0,814	0,978	1,20	4,00	1,858
	+0,67	0,409	0,996	2,50	8,34	1,858
CNT-TiO ₂ (sg)	+0,94	3,080	0,949	1,21	4,05	2,42
	+0,70	-	-	-	-	-
CNT-TiO ₂	+0,90	0,625	0,989	1,51	5,04	2,644
	+0,69	0,332	0,989	3,01	9,04	2,644
CNT-TiO ₂ /Ag	+0,90	3,400	0,971	2,64	8,82	0,84
	+0,69	1,100	0,958	1,94	3,14	1,15
CNT-Z-TiO ₂ (sg)	+0,90	0,460	0,994	2,94	9,80	2,46
	+0,65	0,405	0,994	4,11	13,70	3,41
CNT-Z-TiO ₂	+0,90	2,060	0,998	5,82	19,41	3,92
	+0,65	0,338	0,996	4,93	16,44	6,39
CNT-Z-TiO ₂ /Ag	+0,90	2,410	0,994	6,33	21,12	0,81
	+0,70	0,567	0,998	2,37	7,92	0,75

8.4.2. Studii de voltametrie ciclică privind comportarea electrochimică a materialelor de electrod pe bază de nanofibre de carbon în condiții de iradiere UV

În figurile 8.29-8.32 sunt prezentate voltamogramele ciclice înregistrate în electrolit suport de Na_2SO_4 0,1 M în prezența a diferitelor concentrații de PCP (10-60 μM) ale electrozilor compoziți pe bază de nanofibre de carbon nemodificați/modificați cu TiO_2 nedopat/dopat cu Ag și zeolit funcționalizat cu TiO_2 nedopat/dopat cu Ag în prezența iradierii UV.

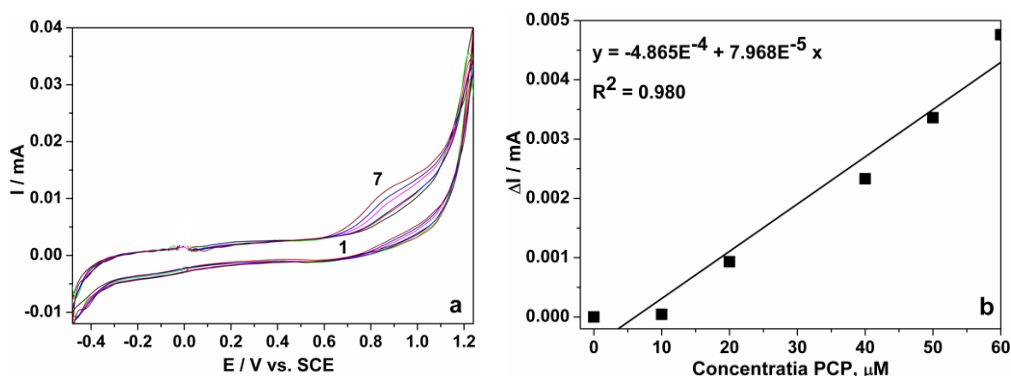


Figura 8.29. (a) Voltamogramele ciclice înregistrate pentru electrodul de CNF în electrolit suport de Na_2SO_4 0,1 M și în prezență de PCP la diferite concentrații: 1-0 μM ; 2-10 μM ; 3-20 μM ; 4-30 μM ; 5-40 μM ; 6-50 μM ; 7-60 μM ; domeniul de potențial: -0,5 V \rightarrow +1,25 V vs. SCE; viteza de scanare: 0,05 $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$. (b) Reprezentările curentului de pic anodic înregistrat la un potențial de $E = +0,85$ V vs. SCE

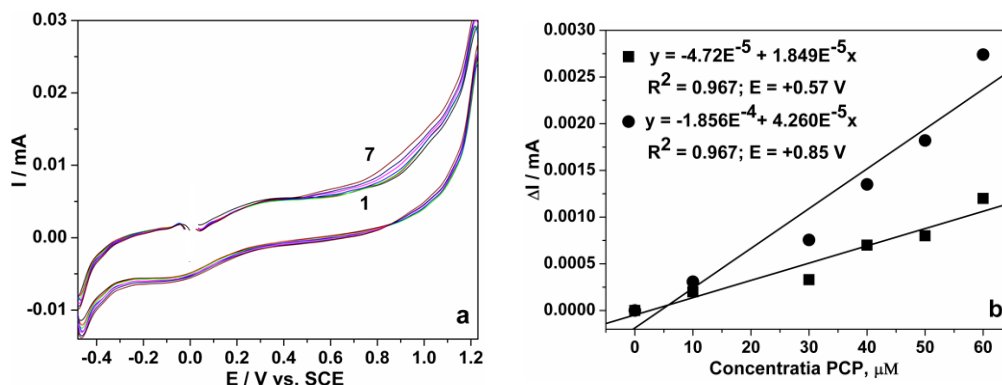


Figura 8.30. (a) Voltamogramele ciclice înregistrate pentru electrodul de CNF- TiO_2 în electrolit suport de Na_2SO_4 0,1 M și în prezență de PCP la diferite concentrații: 1-0 μM ; 2-10 μM ; 3-20 μM ; 4-30 μM ; 5-40 μM ; 6-50 μM ; 7-60 μM ; domeniul de potențial: -0,5 V \rightarrow +1,25 V vs. SCE; viteza de scanare: 0,05 $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$. (b) Reprezentările curentului de pic anodic înregistrat la un potențial de $E = +0,80$ V și $E = +0,57$ V vs. SCE

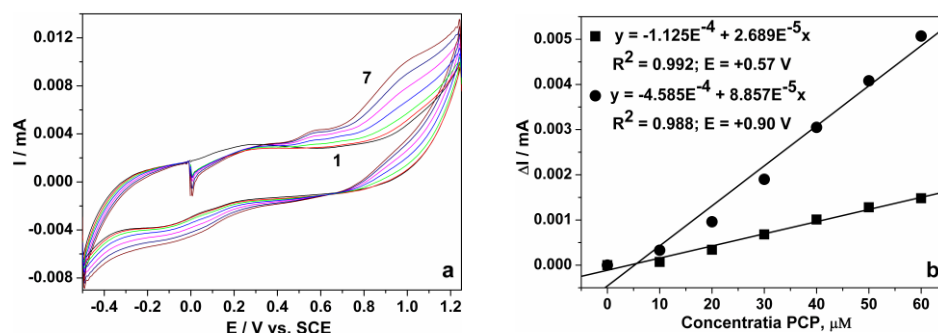


Figura 8.31. (a) Voltamogramele ciclice înregistrate pentru electrodul de CNF-Z-TiO₂ în electrolit suport de Na₂SO₄ 0,1 M și în prezență de PCP la diferite concentrații: 1-0 μM; 2-10 μM; 3-20 μM; 4-30 μM; 5-40 μM; 6-50 μM; 7-60 μM; domeniul de potențial: -0,5 V → +1,25 V vs. SCE; viteza de scanare: 0,05 V·s⁻¹. (b) Reprezentările curentului de pic anodic înregistrat la un potențial de E = +0,85 V și E = +0,57 V vs. SCE

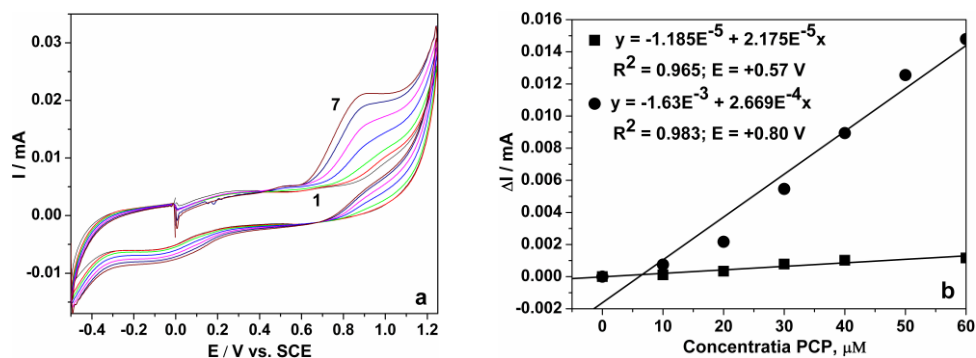


Figura 8.32. (a) Voltamogramele ciclice înregistrate pentru electrodul de CNF-Z-TiO₂/Ag în electrolit suport de Na₂SO₄ 0,1 M și în prezență de PCP la diferite concentrații: 1-0 μM; 2-10 μM; 3-20 μM; 4-30 μM; 5-40 μM; 6-50 μM; 7-60 μM; domeniul de potențial: -0,5 V → +1,25 V vs. SCE; viteza de scanare: 0,05 V·s⁻¹. (b) Reprezentările curentului de pic anodic înregistrat la un potențial de E = +0,80 V și E = +0,57 V vs. SCE

Tabel 8.7. Performanțele fotoelectroanalitice ale electrozilor compoziți pe bază de nanofibre de carbon pentru detectarea PCP în soluție de electrolit suport de Na₂SO₄ 0,1 M

Material de electrod	Valoare de potențial V/SCE	Sensibilitate (μA/μM)	Coeficientul de corelare R ²	LD (μM)	LC (μM)	RSD (%)
CNF	+0,85	0,0796	0,980	3,73	12,46	2,95
	+0,57	-	-	-	-	-
CNF-TiO ₂	+0,80	0,0426	0,967	3,35	12,60	1,25
	0,57	0,0184	0,967	1,52	5,08	1,50
CNF-Z-TiO ₂	+0,85	0,0857	0,988	1,43	4,78	1,25
	+0,57	0,0268	0,992	5,04	16,8	1,64
CNF-Z-TiO ₂ /Ag	+0,80	0,2669	0,980	1,50	5,02	2,42
	+0,57	0,0217	0,965	3,29	12,32	1,29

Prin compararea performanțelor fotoelectroanalitice ale electrozilor pe bază de nanofibre de carbon (tabelul 8.7) cu cele corespunzătoare performanțelor electrocatalitice ale electrozilor pe bază de nanotuburi de carbon (tabelul 8.4), se poate concluziona că aplicarea acestei metode de detecție fotoelectrochimică nu este adecvată pentru electrozii compoziți pe bază de nanofibre de carbon. Trebuie remarcat faptul că aplicarea iradierii UV pentru materialul pe bază de nanofibre de carbon fără aportul TiO_2 nu conduce la apariția picului anodic de la valoarea mai scăzută a potențialului de detecție. Acest rezultat poate fi explicat prin faptul că nanofibrele de carbon nu prezintă activitate fotocatalitică.

8.5. Concluzii parțiale

În scopul aplicării electrozilor compoziți în detecția electrochimică și fotoelectrochimică a PCP a fost evaluată comportarea electrochimică a acestora în electrolitul suport de Na_2SO_4 0,1 M. Prin aplicarea voltametriei ciclice s-a determinat fereastra de potențial și curentul de fond pentru fiecare tip de electrod.

Majoritatea electrozilor studiați au prezentat o fereastră de potențial largă ($E > 1,1$ V), cu excepția electrozilor CNT- TiO_2 (sg), CNT- TiO_2 /Ag și CNT-Z- TiO_2 /Ag care au prezentat ferestre de potențial mai înguste, aspect specific comportării electrocatalitice. În plus, prezența TiO_2 în compoziție a condus la îmbunătățirea proprietăților electrocatalitice, atât pentru materialele pe bază de CNT cât și pentru cele pe bază de CNF. De asemenea, în prezența iradierii UV se observă o creștere a curentului de fond prin aportul fotocurentului, iar valoarea suprapotențialului de descărcare a oxigenului este mai mică, indicând faptul că materialele prezintă activitate foto-electrochimică.

Pe baza studiilor privind comportarea electrochimică a materialelor de electrod în prezența a diferite concentrații de PCP, s-a concluzionat că electrozii pe bază de CNT prezintă proprietăți electrocatalitice mai ridicate față de materialele pe bază de CNF. Aceste rezultate se pot corela și explica cu cele obținute pentru caracterizarea materialelor de electrod: curent de fond scăzut înseamnă limită de detecție scăzută dar sensibilitate mai mică față de electrozii caracterizați prin curenți de fond ridicați, adică proprietăți electrocatalitice îmbunătățite.

Activitatea fotoelectrocatalitică față de oxidarea PCP, la fel ca și în cazul detecției electrochimice, se evidențiază prin prezența picurilor anodice corespunzătoare oxidării directe a PCP pe suprafața electrodului înregistrate în jurul valorii de +0,90 V vs. SCE. Pentru toți electrozii studiați, s-a observat o dependență liniară a curentului anodic corespunzător procesului de oxidare a PCP cu concentrația acestuia, fapt care sugerează că procesul este controlat de difuzie și este deci potrivit pentru detecție.

De asemenea, în condiții de iradiere UV, procesul de oxidare a PCP este influențat de apariția unui pic nou corespunzător oxidării PCP. Acest pic de oxidare înregistrat în jurul potențialului de +0,65 V vs. SCE pentru majoritatea electrozilor studiați, prezintă o dependență liniară a curentului anodic corespunzător procesului de oxidare a PCP cu concentrația acestuia, valoarea pantelor dreptelor fiind mai ridicată, indicând astfel că în prezența iradierii UV oxidarea PCP decurge mai rapid. Apariția acestui nou pic de oxidare a cărui curent anodic este dependent liniar de concentrația PCP la o valoare de potențial mai mică reprezintă un aspect pozitiv cu un potențial foarte ridicat de exploatare pentru detecția selectivă a PCP.

De asemenea, faptul că acest pic apare doar în condițiile iradierii UV, depinzând liniar de concentrația PCP și de asemenea de viteza de scanare arată că acest pic se datorează unui proces de fotoelectrooxidare a PCP.

Obținerea acestui nou pic de oxidare la valori mai mici ale potențialului de oxidare s-a remarcat pentru toți electrozii pe bază de CNT și pentru toți electrozii pe bază de CNF care au în compoziție TiO_2 , excepție făcând electrodul de CNF prins în matricea epoxi. Acest rezultat arată că nanotuburile de carbon posedă proprietăți fotocatalitice în timp ce nanofibrele de carbon nu prezintă aceste proprietăți.

Aplicarea voltametriei ciclice în prezența iradierii UV pentru detectarea PCP, utilizând electrozi pe bază de nanotuburi de carbon, conduce la îmbunătățirea parametrilor de detecție în special în ceea ce privește sensibilitatea și posibilitatea detecției la o valoare de potențial mai mică. Cele mai bune performanțe fotoelectroanalitice le-au prezentat electrozii care au în compoziție TiO_2 dopat cu Ag, datorită activității fotocatalitice a acestuia. În cazul materialelor pe bază de CNF fără aportul TiO_2 , aplicarea metodei de detecție fotoelectrochimică nu este adecvată, datorită faptului că nanofibrele de carbon nu prezintă activitate fotocatalitică.

Pe baza acestor rezultate se poate concluziona că toți electrozii compoziți pe bază de CNT și CNF testați sunt potriviți pentru detecția electrochimică voltametrică a PCP. De asemenea, cu excepția electrodului de CNF, toți electrozii sunt potriviți și pentru detecția fotoelectrochimică voltametrică a PCP.

Selectarea metodei și a electrodului în scopul elaborării unui protocol de detecție concret se realizează în funcție de cerințele specifice fiecărei tip de aplicație, pentru care sunt necesare studii detaliate (de exemplu, interferența).

8.6. Bibliografie

- [1] C. Rațiu, F. Manea, C. Lăzău, L. Nagy, G. Burtică, I. Grozescu, G. Nagy, J. Schoonman. Proceed. XVth Symp. Anal. Environ. Probl., (2008), 288.
- [2] A. Bebeșelea, F. Manea, R. Radovan, G. Burtică, C. Teodosiu, A. Pop, C. Proca, I. Corb. Water Poll. IX, WIT Press. Trans. Ecol. Environ., (2008)111, 432.
- [3] A. Baci, F. Manea, A. Remes, S. Motoc, G. Burtica, R. Pode. Anodic determination of pentachlorophenol from water using carbon nanofiber-based composite electrode. EEMJ, (2010)9(11).
- [4] **Á. Jakab**, F. Manea, C. Badas, A. Remes, A. Pop, R. Pode, Joop Schoonman. Unmodified/ TiO_2 -modified carbon nanotubes composite electrodes for pentachlorophenol detection from water. EEMJ, (2013)12(5), 999-1005.

CAPITOLUL 9.

EXPLOATAREA CARACTERULUI DUAL AL MATERIALELOR DE ELECTROD PE BAZĂ DE CARBON ÎN APLICAȚII DE FOTOELECTRODEGRADARE A PCP ȘI CONTROLUL PROCESULUI PRIN DETECȚIE VOLTAMETRICĂ

9.1. Introducere

Așa cum s-a mai menționat anterior, îndepărtarea/distrugerea poluanților prioritar periculoși precum și evaluarea cantitativă a acestora sunt considerate ca fiind probleme urgente și critice în domeniul apei.

În ultimii peste 10 ani, tehnologia electrochimică a cunoscut o dezvoltare amplă privind utilizarea alternativă în remedierea și monitorizarea calității apei, în special pentru apa uzată.

Una dintre strategiile privind asigurarea calității apei prin aplicarea electrochimiei s-ar putea baza pe exploatarea caracterului dual atât al proceselor electrochimice cât și al materialului de electrod pentru aplicații de remediere integrate cu monitorizarea calității apei, ținându-se cont de specificitatea fiecărui proces. Astfel, aplicarea procesului de electrodegradare presupune conducerea procesului fie în regim potențiostatic, fie în regim galvanostatic în domeniul descompunerii apei, în timp ce procesul de detecție este operat în domeniul stabilității apei. Pentru ambele tipuri de procese, materialul de electrod reprezintă cheia performanței procesului electrochimic în aplicații concrete.

Materialele de electrod pe bază de carbon sunt larg utilizate în procesele electrochimice, datorită proprietăților care le fac potrivite acestei aplicații, cât și datorită aspectelor economice pe care le oferă.

Materialele noi pe bază de nanotuburi și nanofibre de carbon prezintă sub multe aspecte proprietăți fizico-chimice similare [1,2] cum ar fi stabilitatea chimică [3] și conductivitate electrică bună [4,5]. Materialele compozite pe bază de carbon au atras un interes considerabil în mai multe domenii ale tratării apei, cum ar fi detecția electrochimică și degradarea fotoelectrocatalitică a compușilor fenolici [6,7]. Pe de altă parte, zeoliții naturali prezintă un interes semnificativ în aplicații electrochimice [8], datorită proprietăților lor excelente, cum ar fi structura microporoasă unică, stabilitate termică și o bună conductivitate [9,10]. Prin combinarea caracteristicilor selectate ale zeoliților cu cele ale dioxidului de titan [11] poate fi crescută performanța fotoelectrocatalitică a electrozilor compoziți pe bază de carbon.

9.2. Controlul procesului de degradare a PCP prin detecție voltametrică

Pe baza evaluării performanței materialelor de electrod aplicate în procesul de fotoelectrodegradare și a parametrilor (foto)electroanalitici obținuți în experimentele de detecție, au fost selectați electrozii compoziți pe bază de nanotuburi/nanofibre de carbon modificate cu zeolit funcționalizat cu dioxid de titan dopat cu Ag (CNT-Z-TiO₂/Ag și CNF-Z-TiO₂/Ag). Așa cum s-a menționat și în paragraful 7.3.2.2, aplicarea potențialului de electrod în procesul fotoelectrocatalitic contribuie în mare parte la separarea electronilor respectiv gurilor fotogenerate, împiedicând recombinația acestora și având ca rezultat creșterea eficienței de proces. Influența potențialului aplicat asupra eficienței fotoelectrodegradării și mineralizării PCP a fost investigată la diferite valori ale potențialului +1; +1,25 și +1,5 V vs. SCE pentru electrodul de CNT-Z-TiO₂/Ag, respectiv +0,8; +1 și +1,5 V pentru electrodul de CNF-Z-TiO₂/Ag, selectați pe baza comportării materialelor de electrod în prezența PCP, caracterizat prin voltametria ciclică.

Figura 9.1 reprezintă eficiențele de degradare a PCP și eficiențele electrochimice atinse prin aplicarea procesului de fotoelectrodegradare a 50 mg•L⁻¹ PCP, utilizând electrodul de CNT-Z-TiO₂/Ag, după 90 minute timp de reacție.

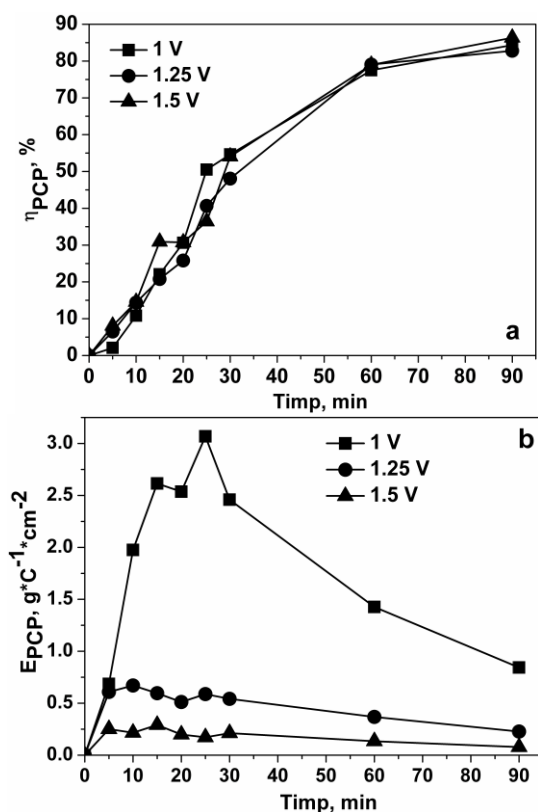


Figura 9.1. Eficiență de degradare (a) și eficiența electrochimică (b) obținute în procesul de fotoelectrooxidare utilizând electrodul de CNT-Z-TiO₂/Ag în electrolit suport Na₂SO₄ 0.1 M: ■ - +1 V; ● - +1,25 V; ▲ - +1,5 V

Se observă că eficiențele de proces sunt foarte apropiate; în ceea ce privește eficiența electrochimică, se observă diferențe semnificative pentru cele trei valori de potențial. Cea mai bună eficiență electrochimică s-a obținut pentru $E = +1$ V vs. SCE.

Totuși, în ceea ce privește evoluția în timp a randamentului de mineralizare la diferite valori ale potențialului, se observă că procesul de mineralizare a PCP depinde de valoarea potențialului aplicat. Astfel, utilizând electrodul de CNT-Z-TiO₂/Ag la un potențial de 1,5 V s-a obținut randamentul maxim de mineralizare (~48%) (figura 9.2) dar eficiența electrochimică de mineralizare a fost de asemenea mai mică.

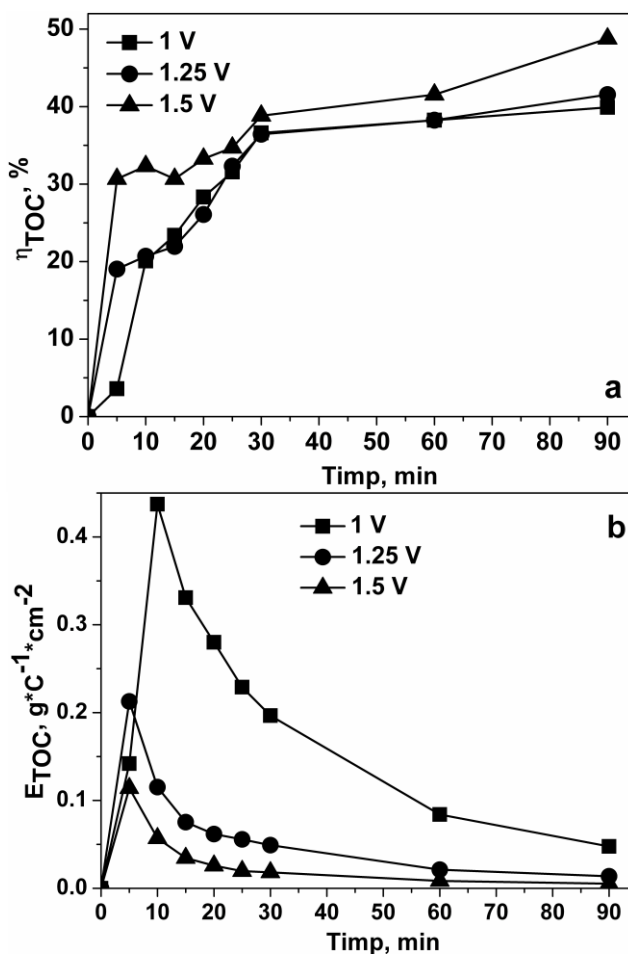


Figura 9.2. Eficiență de mineralizare (a) și eficiență electrochimică de mineralizare (b) obținute în procesul de fotoelectrooxidare utilizând electrodul de CNT-Z-TiO₂/Ag în electrolit suport Na₂SO₄ 0.1 M: ■ - +1 V; ● - +1,25 V; ▲ - +1,5 V

Posibilitatea aplicării metodei de detecție voltametrică a PCP utilizând electrodul CNT-Z-TiO₂/Ag a fost testată prin comparare cu evoluția spectrelor UV-VIS.

În acest scop s-au înregistrat voltamogramele ciclice și spectrele UV-VIS pentru o soluție de PCP cu concentrație inițială intermediară ($70 \mu\text{M}$ înainte) și la sfârșitul procesului de fotoelectrodegradare, la diferite valori ale potențialului aplicat (figurile 9.3-9.5).

Pentru fiecare valoare de potențial aplicat în procesul de fotoelectrodegradare se observă atât scăderea semnificativă a intensității absorbției după 90 minute, cât și dispariția absorbției corespunzătoare lungimii de undă 249 și 319 nm. Scăderea concentrației de PCP este confirmată și prin voltamogramele ciclice înregistrate înainte și respectiv, în urma procesului de fotoelectrodegradare.

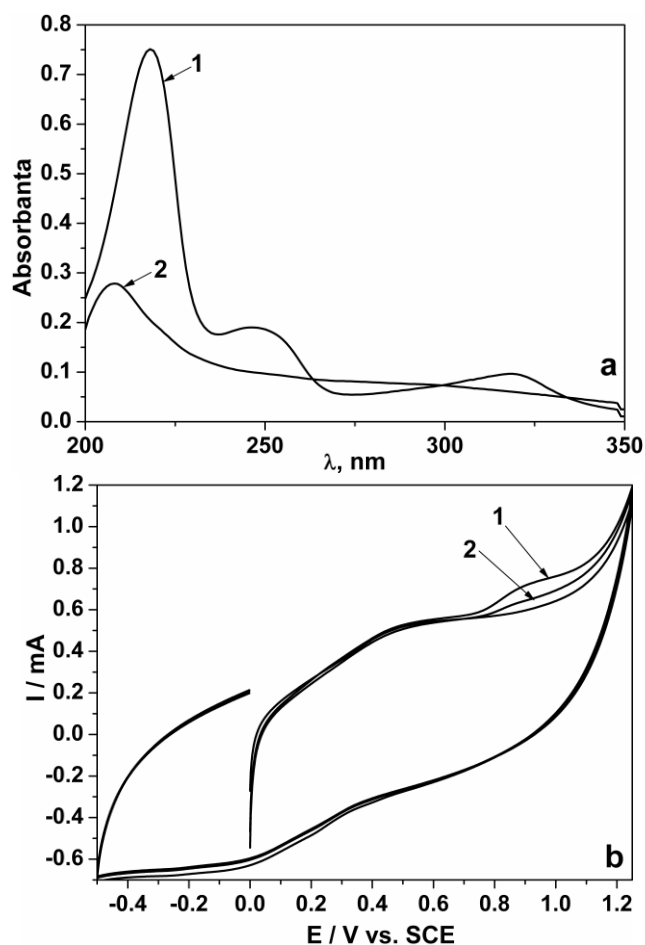


Figura 9.3. (a) Profilul spectrelor UV-VIS și (b) voltamogramele ciclice înregistrate (1) la $70 \mu\text{M}$ PCP și (2) după 90 minute fotodegradare la $+1 \text{ V vs. SCE}$

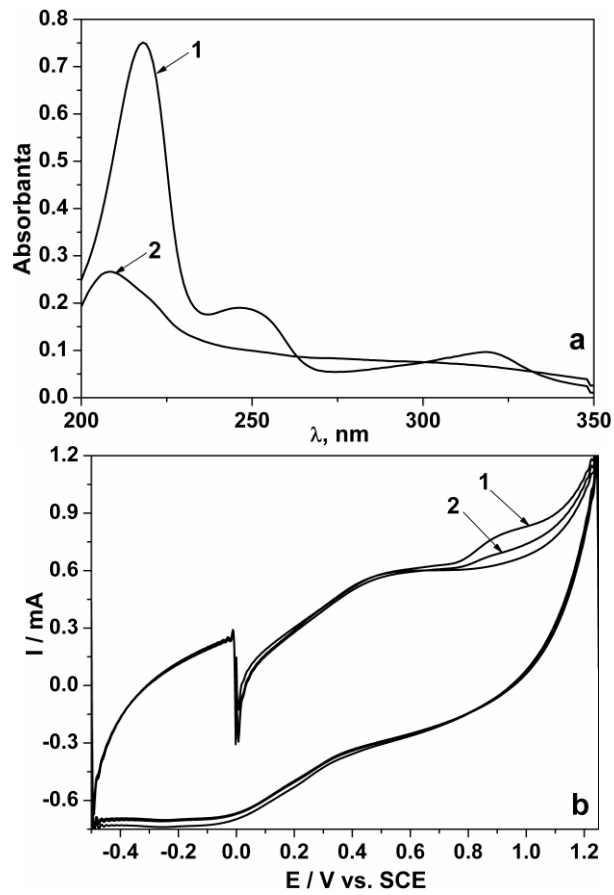


Figura 9.4. (a) Profilul spectrelor UV-VIS și (b) voltamogramele ciclice înregistrate (1) la 70 μ M PCP și (2) după 90 minute fotodegradare la +1,25 V vs. SCE

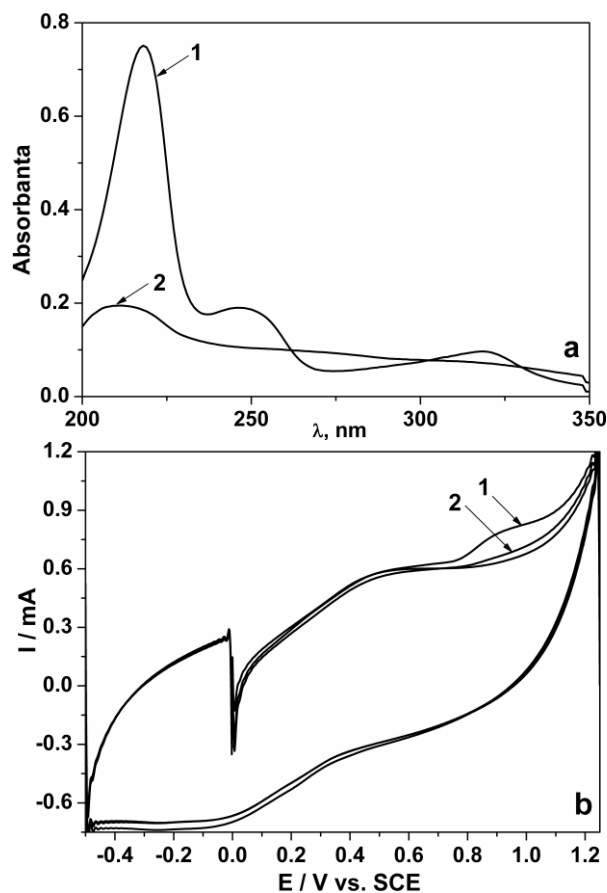


Figura 9.5. (a) Profilul spectrelor UV-VIS și (b) voltamogramele ciclice înregistrate (1) la 70 μ M PCP și (2) după 90 minute fotodegradare la +1,5 V vs. SCE

Evaluarea comparativă a procesului de fotoelectrodegradare prin eficiențe de proces determinate pe baza evaluării cantitative a PCP prin metoda spectrofotometrică și metoda de detecție voltametrică (tabelul 9.1), dovedește acuratețea metodei voltametrice și potențialul utilizării acesteia în controlul procesului de fotoelectrodegradare.

Tabel 9.1. Eficiențele procesului de fotoelectrodegradare determinate spectrofotometric și voltametric

Potențial aplicat, V	η_{PCP} , %	$\eta_{\text{detectie voltametrică}}$, %
+1	82,79	81,06
+1,25	84,34	83,81
+1,5	86,34	86,91

Aceleași studii au fost efectuate și pentru electrodul pe bază de nanofibră de carbon modificat cu zeolit funcționalizat cu TiO₂ dopat cu Ag (CNF-Z-TiO₂/Ag), pentru care s-a evaluat performanța de mineralizare.

Figura 9.6 prezintă eficiențele de degradare a PCP și cele electrochimice obținute în urma procesului de fotoelectrodegradare pentru electrodul de CNF-Z-TiO₂/Ag, la diferite valori ale potențialului +0,8; +1 și +1,5 V, pentru un timp de reacție 90 minute.

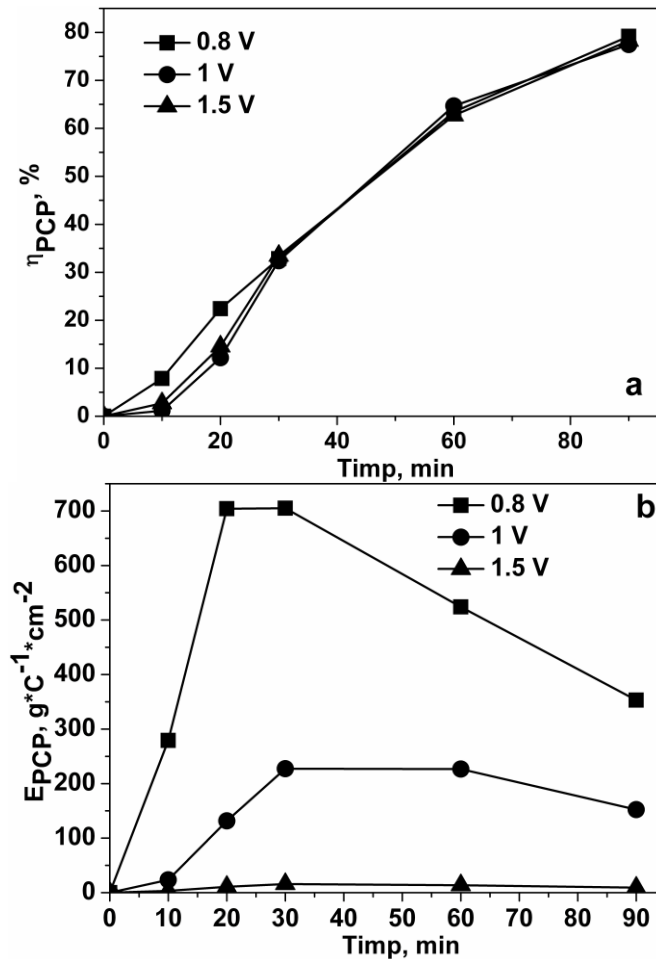


Figura 9.6 Eficiența de degradare (a) și eficiența electrochimică (b) obținute în procesul de fotoelectrooxidare utilizând electrodul de CNF-Z-TiO₂/Ag în electrolit suport Na₂SO₄ 0.1 M: ■ - +0,8 V; ● - +1 V; ▲ - +1,5 V

Se poate observa că cele mai bune eficiențe electrochimice au fost obținute la un potențial de +0,8 V. Randamentul de mineralizare a crescut cu creșterea potențialului aplicat, atingând valoarea de aproximativ 33% (figura 9.7), pentru un potențial de +1,5 V vs. SCE.

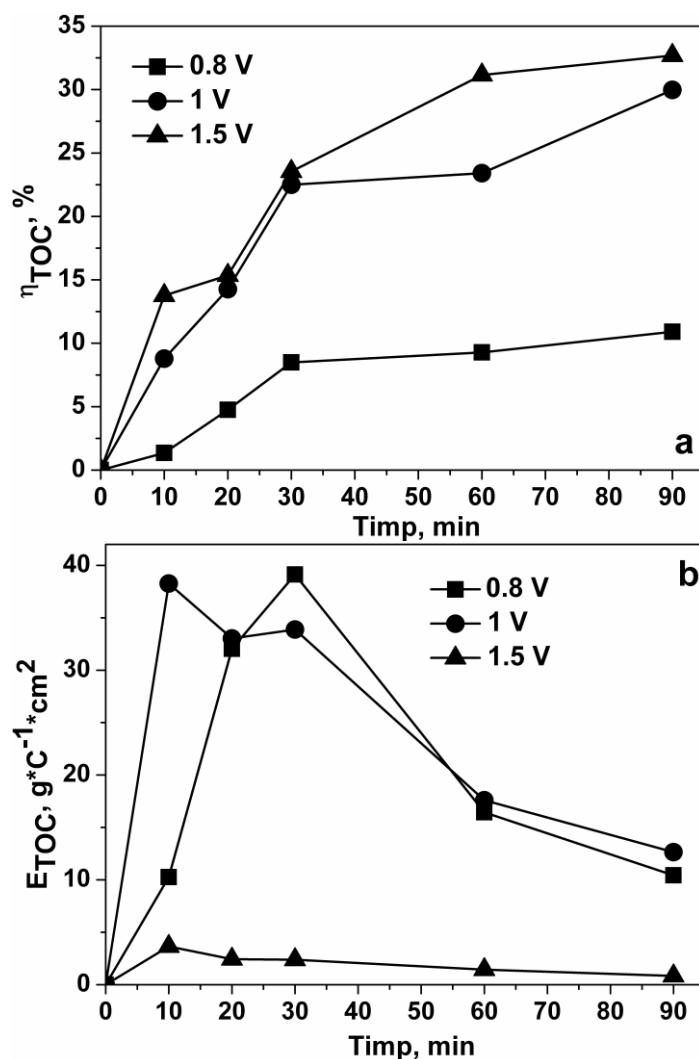


Figura 9.7. Randamentul de mineralizare (a) și randamentul electrochimic de mineralizare (b) obținute în procesul de fotoelectrooxidare utilizând electrodul de CNF-Z-TiO₂/Ag în electrolit suport Na₂SO₄ 0.1 M: ■ - +0,8 V; ● - +1 V; ▲ - +1,5 V

Viteza fotoelectrooxidării și mineralizării PCP în procesul fotoelectrocatalitic, utilizând electrodul CNF-Z-TiO₂/Ag, la diferite valori ale potențialului poate fi determinată prin modelul cinetic Langmuir-Hinshelwood simplificat la un model de pseudo-ordin întâi (paragraf 7.1.2, ecuația 7.1). Pe baza datelor cinetice au fost trasate dependențele $-\ln(C_t/C_0)$ și $-\ln(TOC/TOC_0)$ funcție de timp (figura 9.8a,b) și s-au determinat constantele aparente de viteză (tabel 9.2).

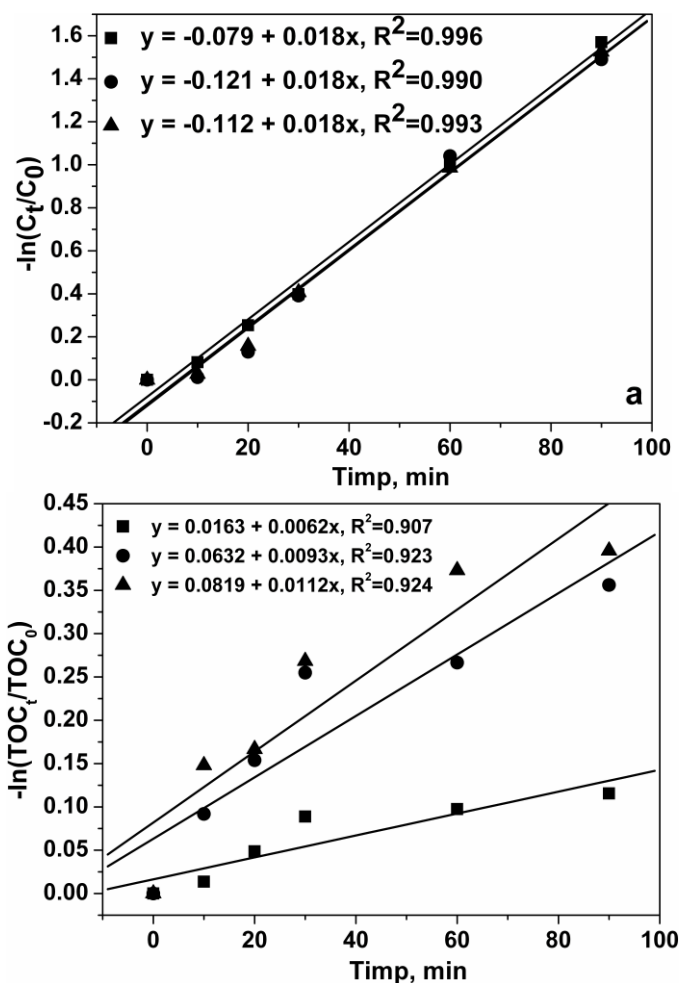


Figura 9.8. Randamentul de mineralizare (a) și randamentul electrochimic de mineralizare (b) obținute în procesul de fotoelectrooxidare utilizând electrodul de CNF-Z-TiO₂/Ag în electrolit suport Na₂SO₄ 0.1 M: ■ - +0,8 V; ● - +1 V; ▲ - +1,5 V

Tabel 9.2. Parametrii cinetici și coeficienții de corelare corespunzători proceselor de degradare la valori de potențial +0,8; +1; +1,5 V vs. SCE; timp de reacție - 90 minute.

Valoare de potențial, V	Constante aparente de viteză, min ⁻¹		R ²	
	k _{app}	k _{TOC}	Degradare	Mineralizare
+0,8	0,018	0,0062	0,996	0,907
+1	0,018	0,0093	0,990	0,923
+1,5	0,018	0,0112	0,993	0,924

O imagine asupra mineralizării efective a compusului organic se poate obține din valoarea coeficientului de mineralizare, care se definește ca raportul între valoarea constantei de viteză TOC și cea de degradare (k_{TOC}/k_{app}), corespunzător

unui anumit timp de iradiere. O valoare a acestui raport cât mai apropiată de 1 indică atingerea unei mineralizări efective.

În tabelul 9.3 se prezintă raportul $k_{\text{TOC}}/k_{\text{app}}$ corespunzător unui timp de reacție de 120 min, aplicând procesul de fotoelectrooxidare, la concentrația inițială de $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ PCP.

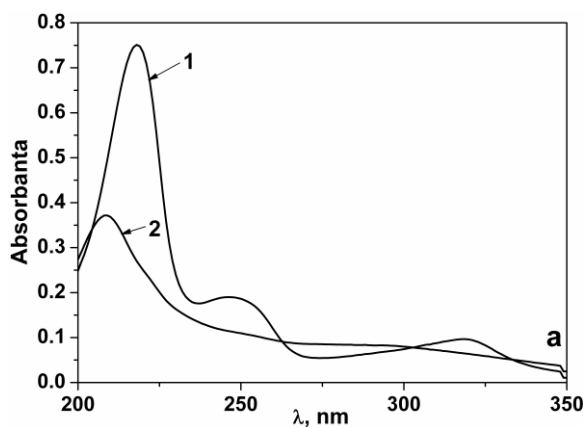
Tabel 9.3. Raportul între constantele aparente de viteză pentru procesele de degradare și mineralizare pentru $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ PCP

Valoarea de potențial, V	k_{TOC}	k_{app}	$k_{\text{TOC}}/k_{\text{app}}$
+0,8	0,018	0,0062	0,34
+1	0,018	0,0093	0,51
+1,5	0,018	0,0112	0,62

Raportul $k_{\text{TOC}}/k_{\text{app}}$ de 0,63 obținut la un potențial de +1,5 V vs. SCE indică că pentru o mineralizare mai bună a poluantului organic este necesară aplicarea unui potențial mai mare.

Procedura folosită pentru testarea utilizării duale (detecție și degradare) a electrodului pe bază de CNT a fost utilizată și pentru electrodul pe bază de CNF. Figurile 9.9-9.11 prezintă exemple de control ale procesului de fotoelectrodegradare condus la valoarea potențialului de +0,8; +1,25 și +1,5 V vs. SCE.

S-au înregistrat voltamogramele ciclice comparativ cu spectrele de absorbție UV pentru soluția de PCP înainte și după aplicarea procesului de fotoelectrodegradare.



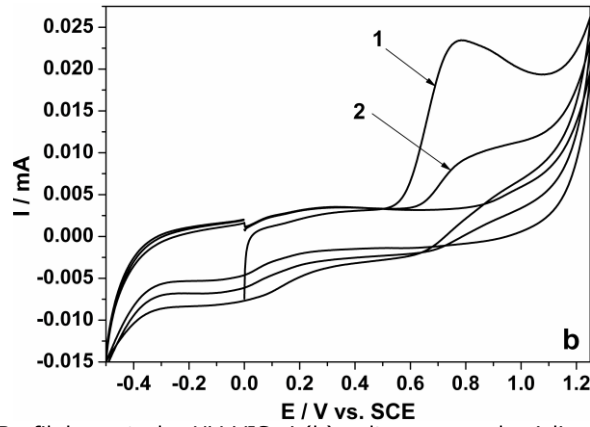


Figura 9.9. (a) Profilul spectrelor UV-VIS și (b) voltamogramele ciclice înregistrate (1) la 70 μ M PCP și (2) după 90 minute fotodegradare la +0,8 V vs. SCE

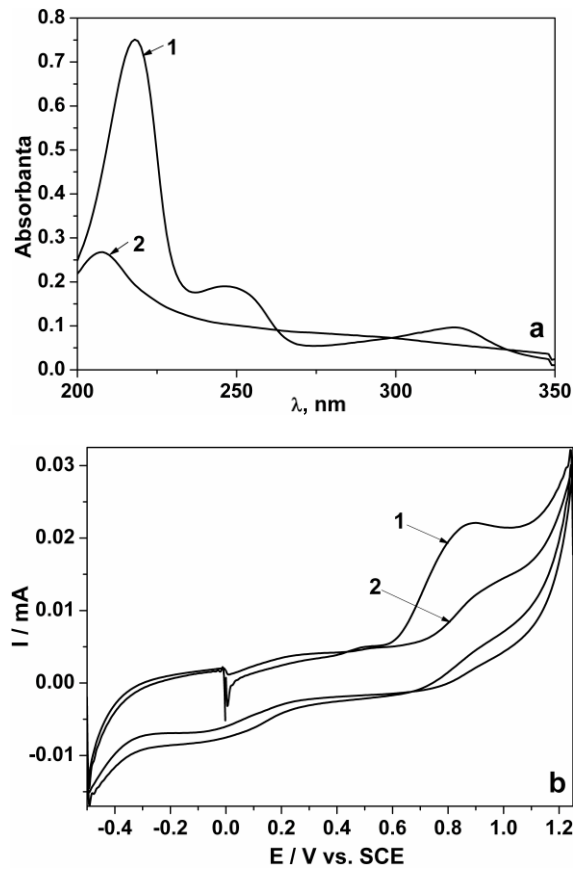


Figura 9.10. (a) Profilul spectrelor UV-VIS și (b) voltamogramele ciclice înregistrate (1) la 70 μ M PCP și (2) după 90 minute fotodegradare la 1,25 V vs. SCE

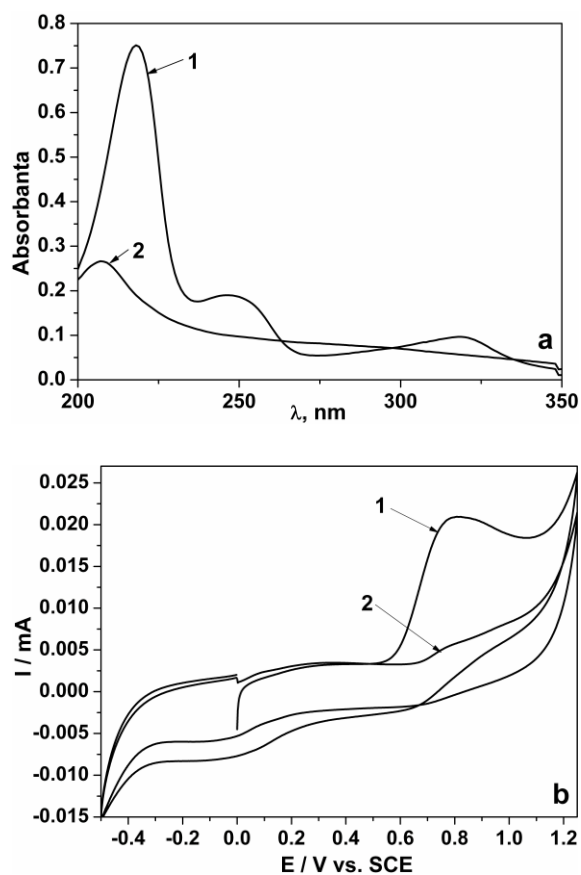


Figura 9.11. (a) Profilul spectrelor UV-VIS și (b) voltamogramele ciclice înregistrate (1) la 70 μ M PCP și (2) după 90 minute fotodegradare la 1,5 V vs. SCE

Rezultatele prezentate în tabelul 9.4 arată și în acest caz acuratețea și potențialul utilizării metodei de detecție voltametrică la controlul procesului de fotoelectrodegradare.

Tabel 9.4. Eficiențele procesului de fotoelectrodegradare determinate spectrofotometric și voltametric

Potențial aplicat, V	η_{PCP}	$\eta_{\text{detecție voltametrică}}$
+0,8	77,46	76,08
+1,25	78,25	77,87
+1,5	79,19	78,24

9.3. Concluzii parțiale

Pe baza rezultatelor obținute se poate concluziona că materialele de electrod compozite pe bază de CNT și CNF modificate cu zeolit funcționalizat cu TiO₂ dopat cu Ag sunt potrivite pentru aplicații duale de fotoelectrodegradare ale poluanților

organici și controlul integrat al acestui proces prin detecție electrochimică de tip voltametric.

S-a demonstrat că o creștere a potențialului anodic aplicat în procesul fotoelectrocatalitic nu a permis o îmbunătățire a eficienței de proces, ba chiar a condus la obținerea unor eficiențe electrochimice mai mici în ceea ce privește degradarea PCP. Totuși procesul de mineralizare este favorizat de valori mai ridicate ale potențialului aplicat.

Selectarea potențialului de electrod se va realiza în funcție de aplicația concretă, fie în procese de conversie prin degradarea incompletă a PCP la compuși intermediari biodegradabili și mai puțin toxici când potențialul aplicat este mic, fie în procese de mineralizare prin degradarea completă a PCP când se impune un potențial mai ridicat, dar care este dezavantajos din punct de vedere economic.

9.4. Bibliografie

- [1] Y. Wu. Nano-TiO₂/dihexadecylphosphate based electrochemical sensor for sensitive determination of pentachlorophenol. *Sens. Actuat. B: Chem.*, (2009)137, 180-184.
- [2] Y.H. Qin, H.H. Yang, X.S. Zhang, P. Li, C.A. Ma. Effect of carbon nanofibers microstructure on electrocatalytic activities of Pd electrocatalysts for ethanol oxidation in alkaline medium. *Int. J. Hydrogen Energy*, (2010)35, 7667-7674.
- [3] Y. Xie, H. Qian, Y. Zhong, H. Guo, Y. Hu. Facile low-temperature synthesis of carbon nanotube/TiO₂ nanohybrids with enhanced visible-light-driven photocatalytic activity. *Int. J. Photoenergy*, (2012), 1-6.
- [4] A. Allaoui, S.V. Hoa, M.D. Pugh. The electronic transport properties and microstructure of carbon nanofiber/epoxy composites. *Comp. Sci. Techn.*, (2008)68, 410-416.
- [5] M.L. Chen, K.Y. Cho, W.C. Oh. Synthesis and photocatalytic behaviors of Cr₂O₃-CNT/TiO₂ composite materials under visible light. *J. Mat. Sci.*, (2010)45, 6611-6616.
- [6] W. Liu, X. Quan, Q. Ciu, M. Ma, S. Chen, Z.J. Wang. Ecotoxicological characterization of photoelectrocatalytic process for degradation of pentachlorophenol on titania nanotubes electrode. *Ecotox. Environ. Safety*, (2008)71, 267-273.
- [7] W.Q. Zhang, G.B. Zhu, J.Y. Ma, X.H. Zhang, J.H. Chen. A new electrochemical sensor based on W-doped titania-CNTs composites for detection of pentachlorophenol. *Indian J. Chem.*, (2011)50A, 15-21.
- [8] R.H. Carvalho, M.A.N.D.A. Lemos, F. Lemos, J.M.S. Cabral, F.R. Riberio. Electro-oxidation of phenol on zeolite/graphite composite electrodes Part 2. Influence of zeolite type and composition. *J. Molec. Cat. A: Chemical*, (2006)253, 170-175.
- [9] R.H. Carvalho, M.A.N.D.A. Lemos, F. Lemos, J.M.S. Cabral, F.R. Riberio. Electro-oxidation of phenol on zeolite/graphite composite electrodes Part 3. Influence of the electrolyte and of nonelectroactive cations. *Cat. Today*, (2006)133-135, 855-862.
- [10] J. Li, K. Pfanner, G. Calzaferri. Silver-zeolite modified electrodes: an intrazeolite electron transport mechanism. *J. Phys. Chem.*, (1995)99, 2119-2126.
- [11] J. Qiu, S. Zhang, H. Zhao. Recent applications of TiO₂ nanomaterials in chemical sensing in aqueous media. *Sensors and Actuators B: Chemical*, (2011)160, 875-890.

CAPITOLUL 10 CONCLUZII FINALE

Tematica acestui studiu de cercetare se încadrează în domeniul de cercetare care vizează managementul resurselor de apă, adresându-se componentei tehnice de epurare/tratare și protecție a resurselor de apă.

În acest sens este vizată atât tratarea/prevenirea poluării apei cu poluanți prioritar periculoși cât și monitorizarea calității apei prin determinarea cantitativă a poluanților.

Studiile efectuate în cadrul tezei de doctorat și-au propus să exploateze caracterul dual al materialelor de electrod, care prezintă cheia performanței proceselor electrochimice prin aplicarea atât în procese de degradare/mineralizare oxidativă a unor poluanți organici prioritari din ape uzate industriale, cât și în cele de detecție electrochimică a poluanților, permițând astfel un control integrat al procesului de degradare.

Pe baza datelor din literatura care raportează combinarea a două procese de oxidare avansată (fotocataliză și oxidarea anodică) ca metodă eficientă de degradare/mineralizare a poluanților organici refractari, tematica abordată vizează proiectarea, operarea și controlul unui proces avansat de fotoelectrooxidare pentru epurarea avansată a apelor uzate industriale. Atât pentru proiectarea și operarea procesului de fotoelectrooxidare cât și pentru controlul acestuia prin monitorizarea concentrației poluantului utilizând detecție electrochimică se impune găsirea unor materiale de electrod cu proprietăți (foto)electrocatalitice îmbunătățite. Dezvoltarea unor materiale de electrod cu proprietăți de electrooxidare și fotocatalitice aplicabile într-un proces de (foto)electrooxidare ar trebui să permită îmbunătățirea procesului de degradare/mineralizare din punct de vedere tehnico-economic, dar și a parametrilor electroanalitici de detecție.

Pentru atingerea scopului propus a fost ales ca poluant țintă pentaclorfenolul (PCP), compus cuprins în lista „poluanților organici prioritari” din legislația europeană, transpusă în legislația românească prin Directiva Cadru pentru Apă.

Obiectivele generale formulate în cadrul tezei au fost:

- Obținerea și caracterizarea morfostructurală, electrică și electrochimică a unor materiale de electrod compozite pe bază de carbon nanostructurat și TiO_2 , care să posede activitate electrocatalitică și respectiv, fotoelectrocatalitică în procesul de oxidare a PCP.
- Testarea și selectarea materialelor de electrod compozite potrivite pentru:
 - procesele de degradare electrochimică și fotoelectrochimică ale PCP;
 - experimente de detecție a PCP;
 - posibilitatea conducerii unui proces de degradare electrochimică și fotoelectrochimică și controlul integrat al acestui proces prin monitorizarea electrochimică a concentrației PCP – considerat ca și parametru de proces.

Atingerea obiectivelor generale a impus proiectarea unui plan de activități pe baza unui scheme logice care a cuprins următoarele etape:

- Sinteza unor materiale noi de electrod de tip compozit pe bază de nanotuburi și nanofibre de carbon nemodificați sau modificați cu TiO_2 dopat/nedopat cu Ag, zeolit și zeolit funcționalizat cu TiO_2 dopat/nedopat cu Ag.

- Caracterizarea morfostructurală, electrică și electrochimică în vederea determinării ariei suprafeței electroactive a materialelor de electrod pe bază de carbon.
 - Caracterizarea electrochimică a materialelor de electrod pe bază de carbon în electrolit suport în absența/prezența radiațiilor UV, care furnizează informații asupra ferestrei de potențial, potențialului de descărcare a O₂ și a curentului de fond/fotocurent.
 - Evaluarea comportării materialelor de electrod pe bază de carbon în electrolit suport și în prezența pentaclorfenolului în absența/prezența radiațiilor UV, care permite stabilirea relației dintre materialul de electrod și tipul reacției de oxidare (directă, indirectă, mediată).
 - Evaluarea performanței proceselor de fotoliză și fotocataliză pentru degradarea și mineralizarea pentaclorfenolului.
 - Evaluarea performanței materialelor de electrod în procesul de electrooxidare și fotoelectrooxidare, selectarea condițiilor de operare adecvate proceselor de degradare.
 - Realizarea experimentelor de detecție a PCP, care furnizează informații despre domeniul de concentrație, valoare de potențial, sensibilitate, stabilitate, limita de detecție.
 - Testarea caracterului dual al electrozilor selectați prin aplicarea simultană în procesul de degradare și de detecție a pentaclorfenolului
- În ceea ce privește obținerea, caracterizarea morfostructurală, electrică și electrochimică a materialelor de electrod pe bază de carbon nanostructurat și TiO₂ nedopat/dopat, au rezultat următoarele concluzii:
- Prin aplicarea metodei cu două mori rulante (TRM) s-au obținut următoarele tipuri de electrozi compoziți în matrice epoxi: CNT, CNT-TiO₂(sg), CNT-TiO₂, CNT-TiO₂/Ag, CNT-ZN, CNT-Z-TiO₂(sg), CNT-Z-TiO₂, CNT-Z-TiO₂/Ag, CNF, CNF-TiO₂, CNF-Z-TiO₂, CNF-Z-TiO₂/Ag.
 - Metoda de obținere a materialelor compozite și utilizarea N,N-dimetilformamidei (DMF) și a tetrahidrofuranului (THF) ca agenți de dispersie a fillerului de carbon în condiții de ultrasonare au asigurat o bună dispersie și distribuție atât a fillerului de carbon cât și a celorlalte componente în matricea epoxi, aspecte dovedite prin imaginile SEM.
 - Prezența TiO₂ nu a modificat semnificativ morfologia suprafeței electrozilor în timp ce zeolitul funcționalizat cu TiO₂ a mărit porozitatea.
- Valorile conductivității electrice obținute prin metoda măsurării rezistenței în patru puncte au fost mai mari în cazul electrozilor compoziți pe bază de nanofibră de carbon, aspect datorat distribuției mai uniforme în matricea epoxi a nanofibrelor de carbon față de nanotuburile de carbon.
- Așa cum era de așteptat pentru toate materialele de electrod compozite aria suprafeței electroactive a fost mai mare decât cea geometrică. Prezența TiO₂ nu a modificat semnificativ suprafața electroactivă, în timp ce introducerea zeolitului a determinat scăderea ușoară a acesteia. S-a remarcat diferența semnificativă între ariile suprafețelor electroactive ale materialelor de electrod pe bază de CNT care au fost mult mai mari comparativ cu cele ale materialelor de electrod pe bază de CNF.
- Cele mai mari arii ale suprafeței electroactive au fost obținute pentru materialele de electrod: CNT-TiO₂/Ag, CNT-Z-TiO₂/Ag și CNF-Z-TiO₂/Ag.
- Studiul privind procesul de fotoelectrooxidare a PCP a fost condus astfel încât să permită evaluarea performanțelor materialelor de electrod compozite. Pentru atingerea acestui scop s-a impus studiul preliminar al proceselor de degradare avansată individuale: fotoliză, fotocataliză și electrooxidare.

Pentru o concentrație inițială de $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ PCP, s-a atins randamentul maxim de degradare (100%) atât prin aplicarea procesului de fotoliză, cât și prin fotocataliză, la un timp de iradiere de 120 minute. Cu creșterea concentrației inițiale a PCP ($20, 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) eficiențele de degradare au prezentat o scădere, până la aproximativ 55%. Procesul de fotoliză este potrivit degradării PCP, dar nu permite mineralizarea efectivă a acestuia ($k_{\text{TOC}}/k_{\text{app}}=0,26$). Datorită suprafeței foarte mici a catalizatorului (catalizator fixat), contribuția acestuia la îmbunătățirea proceselor de degradare și mineralizare nu a fost semnificativă ($k_{\text{TOC}}/k_{\text{app}}=0,35$).

În vederea testării materialelor de electrod în procese de electrooxidare și fotoelectrooxidare, procesele de electrod au fost caracterizate prin voltametrie ciclică. Proprietățile electrocatalitice ale materialelor de electrod pentru oxidarea directă pe suprafața electrodului a PCP s-au evaluat pe baza rezultatelor obținute în termeni de activitate de electrooxidare directă (a) și prin valoarea potențialului de oxidare directă (E_a) pentru fiecare electrod pe baza de carbon, comparativ cu electrodul comercial de BDD. Din punct de vedere al valorii potențialului corespunzător picului de oxidare electrodul de BDD a prezentat proprietăți superioare electrocatalitice, dar din punct de vedere al activității electrocatalitice, electrodul de CNT-TiO₂/Ag a fost cel mai performant. Pentru electrozii pe bază de CNF s-a observat că aceștia prezintă activitate de electrooxidare directă a PCP puțin mai mică decât a electrozilor pe bază de CNT, dar mai bună decât a electrodului de BDD. În plus, valoarea potențialului corespunzător picului de electrooxidare a fost mai mică.

În prezența iradierii UV, comportarea electrozilor pe bază de carbon (CNT și CNF) a fost diferită față de cea electrochimică, procesul de oxidare fiind ușor influențat de apariția unui pic nou corespunzător oxidării PCP. În acest caz, procesul de oxidare a PCP s-a declanșat mai devreme, activitatea electrocatalitică fiind îmbunătățită prin aportul fotocurentului corespunzător acestui pic. În aceste condiții, activitatea electrocatalitică a fost denumită activitate fotoelectrocatalitică.

Prin studiul influenței vitezei de scanare asupra procesului de oxidare directă pe materialele de electrod s-a găsit că procesul este guvernat de treapta de difuzie și că procesele de adsorbție nu sunt neglijabile. De asemenea, în prezența iradierii UV, procesul de oxidare mai rapid (proces fotoelectrochimic), este controlat tot de difuzie.

În procesele de degradare electrochimică s-au utilizat tehnicile de cronoamperometrie (CA) și amperometrie multi-puls (MPA) la diferite valori de potențial aplicat. Ținând cont de consumul de sarcină eficiența electrochimică cea mai bună s-a obținut prin aplicarea tehnicii de CA la valoarea potențialului de +1,5 V vs. SCE.

În urma aplicării proceselor de electrooxidare pentru $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ soluție de PCP, utilizând tehnica de cronoamperometrie la potențial aplicat de +1,5 V vs. SCE, s-a remarcat obținerea unor eficiențe de proces mai ridicate în cazul utilizării electrozilor pe bază de nanofibre de carbon, în special pentru electrodul de CNF-Z-TiO₂ față de electrozii pe bază de nanotuburi de carbon. De asemenea, electrodul de BDD a prezentat o eficiență electrochimică ridicată chiar dacă eficiența de proces a fost la fel de scăzută ca și a electrozilor compoziți. Acest aspect se poate explica prin curentul de fond foarte mic prin care este caracterizat electrodul de BDD.

Totuși, performanțele electrozilor pentru electrodegradarea PCP exprimate prin eficiența de proces au fost foarte mici, acest aspect putând fi explicat pe de o parte prin suprafața foarte mică a electrodului ($0,196 \text{ cm}^2$) și pe de o altă parte prin posibilitatea colmatării materialului de electrod.

Performanțele electrochimice ale materialelor de electrod nu au fost îmbunătățite semnificativ nici prin aplicarea tehnicii MPA, datorită limitării valorilor potențialelor de curățire in-situ, ca urmare a aspectelor economice privind consumul specific de energie.

Rezultatele privind evaluarea proceselor de fotoelectrooxidare prin eficiență de proces și eficiență electrochimică au arătat că toți electrozii testați permit fotoelectrooxidarea PCP în condițiile aplicării unor condiții de descărcare a O₂ și generării radicalilor hidroxil, adică în domeniul descompunerii apei, corespunzător minimizării colmatării suprafeței electrozilor. De asemenea, comparând eficiențele de proces obținute în urma proceselor de electrooxidare și fotocataliză, s-a observat apariția unui efect sinergic prin aplicarea procesului de fotoelectrooxidare. Pe baza acestor rezultate, s-a propus o serie a creșterii activității fotoelectrocatalitice pentru degradarea PCP, și anume: CNF < CNF-TiO₂ < CNF-Z-TiO₂ < CNT < CNT-TiO₂/Ag < CNT-TiO₂ < CNF-Z-TiO₂ < CNT-Z-TiO₂ < CNT-Z-TiO₂/Ag. Trebuie semnalat faptul că deși activitățile fotoelectrocatalitice determinate pentru electrozii compoziți pe bază de nanofibre de carbon au fost mult mai mici (de aproximativ 10 ori), totuși s-au obținut randamente de proces comparabile cu cele obținute utilizând electrozii pe bază de nanotuburi de carbon. Acest aspect se explică prin faptul că procesul este condus în condiții de operare caracteristice descărcării O₂ și generării radicalilor HO• și nu fotoelectrooxidării directe.

În scopul optimizării procesului de fotoelectrodegradare, s-au efectuat studii privind influența potențialului aplicat asupra randamentului de proces. Astfel, procesele de fotoelectrooxidare au fost conduse la trei valori diferite ale potențialului aplicat (+1; +1,5 și +2 V vs. SCE), utilizând electrodul de CNT-Z-TiO₂, pentru un timp de reacție de 120 minute. Prin creșterea potențialului aplicat a crescut și consumul de sarcină, în timp ce randamentul de curent a scăzut. Ținând cont de acest aspect economic se limitează aplicarea unui potențial foarte ridicat. În plus, valorile apropiate ale constantelor aparente de viteză la degradarea PCP, au indicat faptul că nici din punct de vedere cinetic nu apar diferențe semnificative în cazul în care se aplică un potențial mai mare decât +1 V vs. SCE.

Astfel, condițiile optime de operare a procesului de fotoelectrodegradare a pentaclorfenolului în regim potențiosstatic presupun utilizarea electrozilor pe bază de carbon modificali cu TiO₂ la E = +1 V vs. SCE .

În scopul aplicării electrozilor compoziți în detecția electrochimică și fotoelectrochimică a PCP, a fost evaluată comportarea electrochimică a acestora în electrolitul suport de Na₂SO₄ 0,1 M. Prin aplicarea voltametriei ciclice s-a determinat fereastra de potențial și curentul de fond pentru fiecare tip de electrod.

Majoritatea electrozilor studiați au prezentat o fereastră de potențial largă (E > +1,1 V), cu excepția electrozilor CNT-TiO₂(sg), CNT-TiO₂/Ag și CNT-Z-TiO₂/Ag, care au prezentat ferestre de potențial mai înguste, aspect specific comportării electrocatalitice. În plus, prezența TiO₂ în compoziție a condus la îmbunătățirea proprietăților electrocatalitice, atât pentru materialele pe bază de CNT cât și pentru cele pe bază de CNF. De asemenea, în prezența iradierii UV se observă o creștere a curentului de fond prin aportul fotocurentului, iar valoarea suprapotențialului de descărcare a oxigenului este mai mică, indicând faptul că materialele prezintă activitate foto-electrochimică.

Pe baza studiilor privind comportarea electrochimică a materialelor de electrod în prezența a diferite concentrații de PCP, s-a concluzionat că electrozii pe bază de CNT prezintă proprietăți electrocatalitice mai ridicate față de materialele pe bază de CNF. Aceste rezultate se pot corela și explica cu cele obținute pentru caracterizarea materialelor de electrod: curent de fond scăzut înseamnă limită de

detecție scăzută dar sensibilitate mai mică față de electrozii caracterizați prin curenți de fond ridicați, adică proprietăți electrocatalitice îmbunătățite.

Activitatea fotoelectrocatalitică față de oxidarea PCP, la fel ca și în cazul detecției electrochimice, se evidențiază prin prezența picurilor anodice corespunzătoare oxidării directe a PCP pe suprafața electrodului, înregistrate în jurul valorii de +0,90 V vs. SCE. Pentru toți electrozii studiați, s-a observat o dependență liniară a curentului anodic corespunzător procesului de oxidare a PCP cu concentrația acestuia, fapt care sugerează că procesul este controlat de difuzie și este deci potrivit pentru detecție.

De asemenea, în condiții de iradiere UV, procesul de oxidare a PCP este influențat de apariția unui pic nou corespunzător oxidării PCP. Acest pic de oxidare înregistrat în jurul potențialului de +0,65 V vs. SCE pentru majoritatea electrozilor studiați, prezintă o dependență liniară a curentului anodic corespunzător procesului de oxidare a PCP cu concentrația acestuia, valoarea pantelor dreptelor fiind mai ridicată, indicând astfel că în prezența iradierii UV oxidarea PCP decurge mai rapid. Apariția acestui nou pic de oxidare a cărui curent anodic este dependent liniar de concentrația PCP la o valoare de potențial mai mică reprezintă un aspect pozitiv cu un potențial foarte ridicat de exploatare pentru detecția selectivă a PCP.

De asemenea, faptul că acest pic apare doar în condițiile iradierii UV, depinzând liniar de concentrația PCP și de asemenea de viteza de scanare arată că acest pic se datorează unui proces de fotoelectrooxidare a PCP.

Obținerea acestui nou pic de oxidare la valori mai mici ale potențialului de oxidare s-a remarcat pentru toți electrozii pe bază de CNT și pentru toți electrozii pe bază de CNF care au în compoziție TiO_2 , excepție făcând electrodul de CNF prins în matricea epoxi. Acest rezultat arată că nanotuburile de carbon posedă proprietăți fotocatalitice în timp ce nanofibrele de carbon nu prezintă aceste proprietăți.

Aplicarea voltametriei ciclice în prezența iradierii UV pentru detectarea PCP, utilizând electrozi pe bază de nanotuburi de carbon, conduce la îmbunătățirea parametrilor de detecție în special în ceea ce privește sensibilitatea și posibilitatea detecției la o valoare de potențial mai mică. Cele mai bune performanțe fotoelectroanalitice le-au prezentat electrozii care au în compoziție TiO_2 dopat cu Ag, datorită activității fotocatalitice a acestuia. În cazul materialelor pe bază de CNF fără aportul TiO_2 , aplicarea metodei de detecție fotoelectrochimică nu este adecvată, datorită faptului că nanofibrele de carbon nu prezintă activitate fotocatalitică.

Pe baza acestor rezultate se poate concluziona că toți electrozii compoziți pe bază de CNT și CNF testați sunt potriviți pentru detecția electrochimică voltametrică a PCP. De asemenea, cu excepția electrodului de CNF, toți electrozii sunt potriviți și pentru detecția fotoelectrochimică voltametrică a PCP.

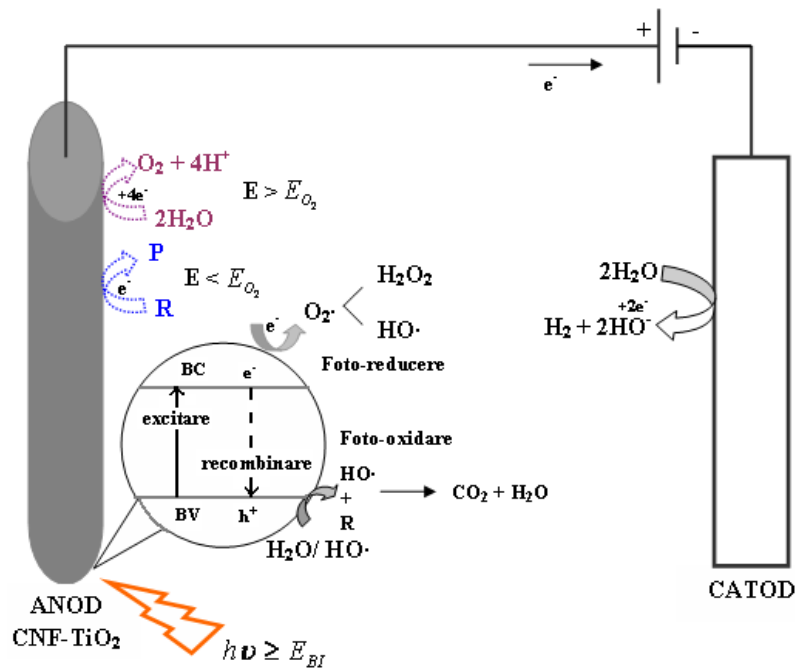
Cele mai bune performanțe electroanalitice au fost obținute pentru materialele de electrod: CNT- TiO_2 (sg), CNT- TiO_2 (Ag), CNT-Z- TiO_2 , CNT-Z- TiO_2 (Ag), CNF- TiO_2 și CNF-Z- TiO_2 (Ag).

Selectarea metodei și a electrodului în scopul elaborării unui protocol de detecție concret se realizează în funcție de cerințele specifice fiecărei tip de aplicație, pentru care sunt necesare studii detaliate (de exemplu, interferența).

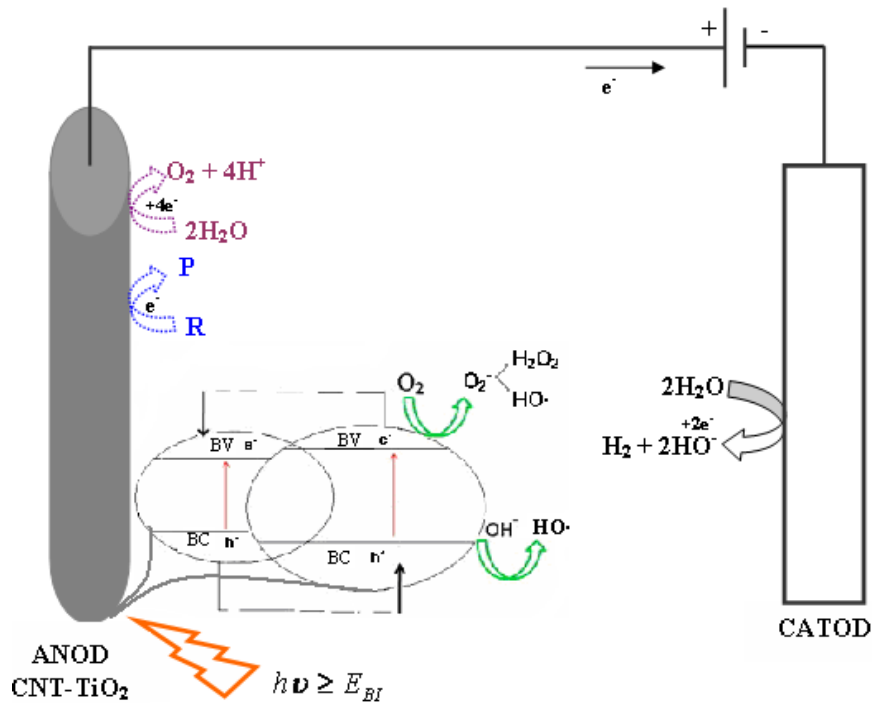
Pe baza rezultatelor obținute se poate concluziona că materialele de electrod compozite pe bază de CNT și CNF modificate cu zeolit funcționalizat cu TiO_2 dopat cu Ag sunt potrivite pentru aplicații duale de fotoelectrodegradare a poluanților organici și controlul integrat al acestui proces prin detecție electrochimică de tip voltametric.

S-a demonstrat că deși creșterea potențialului anodic de aplicare asupra procesului fotocatalitic prin operarea procesului fotoelectrocatalitic nu a permis o îmbunătățire a eficienței de proces, a determinat chiar obținerea unor eficiențe electrochimice mai mici. Totuși procesul de mineralizare este favorizat de valori mai ridicate ale potențialului aplicat, deoarece se mărește concentrația radicalilor hidroxil și împiedică recombinarea e^- și h^+ , O_2 fiind un acceptor de electroni.

Ținând cont de datele raportate în literatură și de rezultatele obținute, se poate propune următorul mecanism de fotoelectrooxidare a PCP utilizând electrodul compozit CNF-TiO₂:



În cazul utilizării electrodului compozit CNT-TiO₂, se propune următorul mecanism de fotoelectrooxidare, diferența constând în activitatea fotocatalitică pe care o exercită și CNT:



Selectarea tipului de electrod și a potențialului de electrod în procesul de fotoelectrooxidare se va realiza în funcție de aplicația concretă, fie în procese de conversie prin degradarea incompletă a PCP la compuși intermediari biodegradabili și mai puțin toxici când potențialul aplicat este mic, fie în procese de mineralizare prin degradarea completă a PCP când se impune un potențial mai ridicat, dar care este dezavantajos din punct de vedere economic.

**LISTA PUBLICAȚIILOR REZULTATE ÎN URMA TEZEI DE
DOCTORAT,
PUBLICATE SUB AFILIERE UPT**

Ing. Ágnes JAKAB

1. Lucrări științifice publicate în reviste indexate ISI

1. **Á. Jakab**, L.A. Colar, R. Pode, L. Cocheci and F. Manea, "Catalytic Photodegradation and Mineralization of Cationic Dye Methylene Blue from Aqueous Solution onto Copper Doped Zeolite", Rev. Chim. Vol.63 (10), October 2012.
2. E.C. Ilinoiu, R. Pode, F. Manea, L.A. Colar, **Á. Jakab**, C. Orha, C. Rațiu, C. Lazău and P. Sfârloagă, "Photocatalytic activity of a nitrogen-doped TiO₂ modified zeolite in the degradation of Reactive Yellow 125 azo dye", J. Taiwan Inst. Chem. Engrs., Vol. 44 (2), pp. 270-278, March 2013.
3. **Á. Jakab**, F. Manea, C. Bandas, A. Remes, A. Pop, R. Pode and Joop Schoonman, "Unmodified/TiO₂-modified carbon nanotubes composite electrodes for pentachlorophenol detection from water", EEMJ, Vol. 12 (5), pp. 999-1005, May 2013.

2. Lucrări științifice publicate în volumele unor manifestări științifice (Proceedings) indexate ISI Proceedings

1. E.C. Ilinoiu, A. Pop, C. Orha, **Á. Jakab**, F. Manea, R. Pode and P.A. Serra, "Amperometric detection of dopamine and ascorbic acid with zeolite-graphite composite microelectrodes", Brebia-WIT Press Trans.on Ecol. And The Environ., Vol.164, pp. 451-463, July 2012, UK.
2. L. A. Colar, **Á. Jakab**, F. Manea, R. Pode and C. Orha, "Photocatalytic performance of Ag-modified natural zeolite catalyst for photocatalysis degradation of Methylene Blue (MB) under VIS irradiation", Brebia-WIT Press Trans. on Ecol. and The Environ., Vol.164, pp. 335-344, July 2012, UK.

3. Lucrări științifice publicate în volumele unor manifestări științifice internaționale (Proceedings) din străinătate

1. **Á. Jakab**, L.A. Colar, L. Cocheci, R. Pode and F. Manea, "Photocatalytic Degradation of Methylene Blue from Water using UV Irradiation", Proceed. of 17th Intern. Symp. Anal. Environ. Probl., Vol. 17, pp. 375-378, September 2011, Szeged, Hungary.
2. L.A. Colar, **Á. Jakab**, C. Bandas (Ratiu), F. Manea, L. Cocheci and R. Pode, "Synthesis, Characterization and Photocatalytic Application of Copper-Modified Zeolite", Proceed. of 17th Intern. Symp. Anal. Environ. Probl., Vol. 17, pp. 388-391, September 2011, Szeged, Hungary.
3. **Á. Jakab**, F. Manea, C. Bandas, A. Remes, A. Pop, R. Pode and J. Schoonman, "TiO₂-Modified Zeolite-Carbon Nanotube-Epoxy-Composite Electrode for Pentachlorophenol Degradation, Proceed. of 18th Intern. Symp. Anal. Environ. Probl., Vol 18, pp. 153-156, September 2012, Szeged, Hungary.

4. L. Colar, **Á. Jakab**, R. Pode and F. Manea, "Comparative Assessment of Photocatalytic Activity of Cu/Ag Modified Zeolites for Methylene Blue Degradation", Proceed. of 18th Intern. Symp. Anal. Environ. Probl., Vol 18, pp. 157-160, September 2012, Szeged, Hungary.

4. Lucrări științifice publicate în volumele unor manifestări științifice

1. **Á. Jakab**, "Advanced Oxidation Processes Applied to the Treatment of Industrial Wastewater", „Interdisciplinaritatea și managementul cercetării” POSDRU/CPP107/DMI1.5/S/77265, Noiembrie 2011, Timisoara, România.
2. **Á. Jakab**, "Natural Zeolite For A Novel Multiwalled Carbon Nanotube Based Composite Electrode", Workshop nr. 2 „Interdisciplinaritate și managementul cercetării în studiile doctorale” POSDRU/CPP107/DMI1.5/S/77265, Iunie 2012, Oradea, România.
3. **Á. Jakab**, F. Manea, A. Pop, A. Remes, R. Pode and J. Schoonman, "Dual Applications of TiO₂-zeolite Modified Nanostructured Carbon Composite Electrodes For Determination and Degradation of Pentachlorophenol from Wastewater", IWA Regional Conference on Waste and Wastewater Management, Science and Technology, June 2013, Lemessos, Cyprus.
4. **Á. Jakab**, A. Pop, C. Orha, F. Manea, R. Pode, „Electrochemical degradation of pentachlorophenol from water at undoped/silver-doped TiO₂-modified zeolite-carbon nanofibers composite electrodes”, 7th international Conference Environmental Engineering and Management. Integration Challenges for Sustainability, 18-21 September, Vienna, Austria, 2013.
5. **Á. Jakab**, F. Manea, A. Pop, C. Orha, R. Pode, "Electro(photo)chemical degradation and detection of pentachlorophenol from aqueous solutions using carbon-based electrodes", ECOIMPULS, International Conference on Environmental Research and Technology, 25-26 October, Timisoara, Romania, 2013.