STUDII PRIVIND APLICAREA UNOR PROCESE DE OXIDARE ELECTROCHIMICĂ ȘI ASISTATE FOTOCATALITIC UTILIZÂND ZEOLIT FUNCȚIONALIZAT CU TiO2 PENTRU DEGRADAREA p-AMINOFENOLULUI DIN APĂ

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

Ing. Cornelia Elena Rațiu

Conducător științific: Referenți științifici: Prof.univ.dr.ing Georgeta Burtică Prof.univ.dr. dr.h.c. Joop Schoonman C.S. I dr.fiz. Ioan Grozescu Conf.univ.dr.ing. Florica Manea

Ziua susținerii tezei: 13.11.2009

Seriile Teze de doctorat ale UPT sunt:

- 1. Automatică
- 2. Chimie
- 7. Inginerie Electronică și Telecomunicații 8. Inginerie Industrială
- 3. Energetică
- 9. Inginerie Mecanică
- 4. Ingineria Chimică 5. Inginerie Civilă
- 10. Ştiinţa Calculatoarelor 11. Știința și Ingineria Materialelor
- 6. Inginerie Electrică

Universitatea "Politehnica" din Timisoara a initiat seriile de mai sus în scopul diseminării expertizei, cunoștințelor și rezultatelor cercetărilor întreprinse în cadrul scolii 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 – Timisoara, 2006

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" din Timișoara. Toate încălcările acestor drepturi vor fi penalizate potrivit Legii române a drepturilor de autor.

> România, 300159 Timișoara, Bd. Republicii 9, tel. 0256 403823, fax. 0256 403221 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 a Universității "Politehnica" din Timișoara.

Finalizarea acestei teze de doctorat, prin care se încheie o etapă importantă din pregătirea mea profesională, nu reprezintă doar munca și efortul meu, ci se datorează și celor care m-au ajutat și mi-au fost alături, cu care, pot să spun că am format o echipă, o familie pe plan profesional.

Pe tot parcursul efectuării acestei lucrări am beneficiat de sprijinul permanent al doamnei **Prof. dr. ing. GEORGETA BURTICĂ**, conducătorul științific al tezei mele de doctorat, căreia îi aduc pe această cale, cele mai sincere mulţumiri pentru îndrumarea activității mele științifice precum și pentru posibilitatea de dezvoltare într-un domeniu așa frumos și interesant.

Cele mai alese gânduri de recunoștință și mulţumire se îndreaptă către doamna **Conf. dr. ing. FLORICA MANEA** care m-a sprijinit necondiționat în întreaga mea activitate științifică, îi mulţumesc pentru ajutorul, răbdarea și înțelegerea de care a dat dovadă pe tot parcursul acestei perioade.

Mulţumesc colegilor mei de la Institutul Naţional de Cercetare-Dezvoltare pentru Electrochimie şi Materie Condensată, Timişoara, Departamentul de Materie Condensată pentru tot ajutorul şi sprijinul acordat de-a lungul timpului; de asemenea adresez alese mulţumiri şi adâncă recunoştiinţă domnului director **CS I Dr. fiz. IOAN GROZESCU** pentru încrederea, sprijinul şi suportul acordat în ultimii ani.

Aceeași adâncă recunoștință și mulţumire se îndreaptă către **CARMEN LĂZĂU**, o adevărată prietenă și colegă care mi-a fost aproape în toată perioada aceasta, care cu generozitate, răbdare și profesionalism, a încurajat permanent conţinutul științific al cercetarii mele și mai ales pentru sprijinul personal și încrederea pe care mi le acordă în viață și mai ales în carieră.

În cele din urmă aș dorii să exprim recunoștiință și mulţumire mamei, tatalui și fratelui meu pentru susținerea, înțelegerea și liniștea pe care mi-au acordat-o pe parcursul acestor ani de studiu, dar și prietenului meu pentru sprijinul moral și încrederea acordată.

De aceea pot să spun că succesul meu este și succesul dumneavoastră.

Timişoara, noiembrie 2009

Ing. Cornelia Elena RAŢIU

Rațiu, Cornelia Elena

Studii privind aplicarea unor procese de oxidare electrochimică și asistate fotocatalitic utilizând zeolit funcționalizat cu TiO₂ pentru degradarea p-aminofenolului din apă

Teze de doctorat ale UPT, Seria 4, Nr. 31, Editura Politehnica, 2009, 248 pagini, 76 figuri, 39 tabele.

ISSN:1842-8223

ISBN: 978-606-554-002-6;

Cuvinte cheie: p-aminofenol, procese de oxidare electrochimice, procese de oxidare electrochimice asistate fotocatalitic, zeolit natural românesc funcționalizat cu TiO_2

Rezumat,

Nevoia evitării efectelor adverse pe care poluanții solubili le exercită asupra sănătăți umane reclamă necesitatea purificării apelor naturale și potabile, precum și epurarea efluenților industriali și a apelor reziduale pentru restaurarea calității acestora.

Principalul scop al acestui studiu îl reprezintă degradarea și mineralizarea p-aminofenolului din ape prin aplicarea unor metode electrochimice și fotocatalitice. Cheia atingerii unor performanțe ridicate ale metodelor electrochimice ca procese de degradare presupune utilizarea unor materiale de electrod adecvate, care necesită caracterizarea și comportarea electrochimică a acestora, reclamând utilizarea unor tehnici electrochimice de caracterizare a proprietatățiilor de suprafața a electrozilor.

Degradarea prin fotocataliză impune utilizarea unui catalizator cu eficiență ridicată pentru degradarea compușilor organici. Pentru a evita unul din dezavantajele utilizării TiO_2 sub forma de pudră, catalizator bine-cunoscut pentru degradarea unei varietăți largi de poluanți, s-a încercat fixarea acestuia într-o matrice zeolitică.

Combinarea celor două procese de degradare, oxidare electrochimică și fotocatalitică necesită stabilirea condițiilor de operare a celor două procese în vederea obținerii unui efect sinergic. Astfel, această combinare poate fi privită ca un instrument foarte promițător de îmbunătățire a performanțelor procesului electrochimic, atât din punct de vedere tehnic cât și economic.

CUPRINS

Listă de abrevieri	i
Listă de figuri	ii
Listă de tabele	хіі
Extended abstract	Ι
Partea I	
Introducere	11
Capitolul I. Procese de oxidare avansată utilizate în tratarea apei	13
1.1.Introducere	13
1.2. Principalele procese de oxidare avansată	14
1.2.1.Procese Fenton	16
1.2.2.Procese Fenton foto-asistate	16
1.2.3. UV / Fe ³⁺ - Oxalat / H ₂ O ₂ 1	17
1.2.4.Fotocataliză	17
1.2.5.0zonul	17
1.2.6. Mn ²⁺ / acid oxalic / ozon	18
1.2.7. Fotoliza H_2U_2	18
1.2.8. U ₃ / UV	18
1.2.40. Electroliza	19
1.2. Duesedes de suiders fatasstalités utiliséed satalisates de suiders	19
1.3. Procedee de oxidare rotocatalitica utilizand catalizator de zeolit	10
1.2.1 Matada da aintară a astalizatarului na bară da zaslit	19
1.3.1. Metode de sinteza a catalizatorului pe baza de zeolit	20
1.2.2 Matada da correctorizare structurală și marfalagică a	20
astalizatorului	าว
1 3 2 1 Diffractia do radiatio X (VPD)	23 22
1.3.2.1. Dillacya de l'adiage A (ARD)	25
1 3 2 3 Spectrosconia ET-IR	26
1 3 2 4 Metoda BET (Brunauer-Emmett-Teller)	26
1.3.2.5. Microsconia electronică de baleiai / spectrometru cu	20
energie dispersivă de raze X (SEM / EDAX)	7
1 3 3 Anlicatii ale materialelor hibride în procesul de oxidare	- /
fotocatalitică	29
Canitolul II. Procedee de oxidare electrochimică	31
2.1. Oxidarea anodică directă.	31
2.2. Oxidarea anodică indirectă.	34
2.3. Materiale de anod utilizate în oxidarea electrochimică	36
2.3.1. Clasificarea reactillor de electrod	38
2.3.2. Flectrozi "activi" si "ne-activi"	39
2.4. Parametrii globali - Calculul gradului de oxidare și al randamentului	
de curent	41
2.5. Tehnici electrochimice de caracterizare a materialului de electrod în	. –
scopul aplicării în procesele de oxidare electrochimică	47
2.5.1. Tehnici de voltametrie liniară și voltametrie ciclică	47
2.5.2. Cronoamperometrie	50
2.5.3. Amperometrie de tip multi-puls	52
Capitolul III. Procese combinate/hibride de oxidare electrochimică	
asistată fotocatalitic	54
3.1. Proprietățiile fotoelectrochimice ale TiO ₂	56

3.2. Procese combinate de oxidare electrochimică asistate fotocatalitic	
utilizând TiO ₂	58
Capitolul 4. Prezenta 4-aminofenolului în apă și impactul asupra	
mediului	62
Partea a-II-a	
Canitalul V. Mad da lucru, matariala si matada utilizata	66
E 1. Mativatia, aconul si principalale shinetiya ale tarai	66
5.1. Motivația, scopul și principalele oblective ale tezel	66
5.2. Materiale, metode și mod de lucru	69
5.2.1. Materiale de electrod utilizate în cercetările experimentale	69
5.2.1.1. Electrodul de glassy carbon	70
5.2.1.2. Electrozi compoziți	70
5.2.1.3. Electrodul de diamant dopat cu bor (BDD)	71
5.2.2. Materialele catalitice pe bază de zeolit natural românesc	
functionalizat cu TiO ₂ utilizate în cercetările experimentale	72
5.2.3. Metode utilizate în cercetările experimentale.	72
5.2.3.1. Metoda de sinteză a materialelor catalitice	72
5.2.3.2. Motodo do caractorizaro a materialelor catalítico	74
5.2.4 Mod do lucru	74
5.2.4. Mou de luciu	70
5.2.4.1. Objinerea electrozilor compoziți pe baza de grant	70
	76
5.2.4.2. Caracterizarea și testarea electrochimica a materialelor	
de electrod	77
5.2.4.3. Caracterizarea și testarea electrochimică asistată	
fotocatalitic a materialelor	78
5.2.4.4. Aplicarea materialelor la degradarea avansată,	
fotocatalitică, electrochimică și electrochimică asistată fotocatalitic a 4-AP	78
Capitolul VI. Caracterizarea electrochimică a electrozilor în scopul	
oxidării electrochimice a 4-AP în soluții apoase	80
6.1. Caracterizarea electrochimică a electrozilor în soluție de electrolit	
suport Britton-Robinson 0.04 M în sconul utilizării acestora la oxidarea	
anodică a 4-AP	80
6 1 1. Studii do voltomotrio ciclică	00
6.1.2. Studii de grandomnerometrie	80
6.1.2. Studii de cronoamperometrie	89
6.2. Caracterizarea electrochimica a electrozilor in soluție de electrolit	
suport Na ₂ SO ₄ 1 M in scopul utilizarii acestora la oxidarea anodica a 4-AP	91
6.2.1. Studii de voltametrie ciclică	91
6.2.2. Studii de cronoamperometrie	96
6.3. Stabilirea domeniului de concentrații în scopul aplicării materialului	
de electrod în procesul de degradare oxidativă electrochimică	100
6.4. Concluzii parțiale	102
Capitolul VII. Studii privind comportarea materialelor catalitice si de	
electrozi în procese de oxidare avansată a 4-AP	103
7.1. Caracterizarea materialelor catalitice obtinute	103
7.2 Anlicarea materialului catalitic si de electrod la degradarea 4-AP	110
7.2.1 Aplicarea materialului catalitic selectat în procesul de	110
fotocotoliză	117
TOLOCALAIIZA	112
7.2.2. Aplicarea electrodului de GC III procese de electrooxidare și	117
	113
7.2.2.1. Procese de electrooxidare	114
7.2.2.2. Procese de electrooxidare asistate fotocatalitic	116
7.2.3. Aplicarea electrodului de BDD în procese de degradare a 4-	

aminofenolului	119
7.2.3.1. Procese de electrooxidare	120
7.2.3.2. Procese de electrooxidare asistate fotocatalitic	122
7.2.3.2.1. Studiul comportării electrodului de BDD la potențial	
de circuit deschis	122
7.2.3.2.2. Efectul iradierii UV asupra comportării voltametrice a	
electrodului de BDD	125
7.2.4. Aspecte cinetice ale proceselor de fotocataliză, electrooxidare	
și electrooxidare asistată fotocatalitic	130
7.3. Influența concentrației 4-AP asupra performanțelor proceselor de	
fotocataliză, electrooxidare și electrooxidare asistată fotocatalitic	132
7.3.1. Proces de fotocataliză	132
7.3.2. Aplicarea electrodului de GC	133
7.3.2.1. Proces de electrooxidare	134
7.3.2.2. Proces de electrooxidare asistat fotocatalitic	135
7.3.3. Aplicarea electrodului de BDD	137
7.3.3.1. Proces de electrooxidare	137
7.3.3.2. Proces de electrooxidare asistat fotocatalitic	139
7.3.4. Aspecte cinetice ale proceselor de fotocataliză, electrooxidare	
și electrooxidare asistată fotocatalitic	141
7.4. Concluzii parțiale	143
Capitolul VIII. Aplicarea combinată a proceselor de oxidare	
electrochimice, fotocatalitice și electrochimice asistate fotocatalitic	
pentru degradarea 4-AP	145
8.1. Mod de lucru și metode de evaluare a performanței procesului de	
degradare a 4-AP prin electrooxidare și electrooxidare asistată fotocatalitic	145
8.2. Degradarea electrochimică a 4-AP din apă	149
8.3. Degradarea 4-AP prin procesul de electrooxidare asistat	
fotocatalitic	152
8.4. Concluzii parțiale	160
Capitolul IX. Concluzii finale	161
Bibliografie	165

CONTENTS

Abbravitions	i
List of figures	ii
List of tables	xii
Extended abstract	Ι
Part I	
Introduction	11
Chapter I. Advanced oxidation processes for water treatment	13
1.1.Introduction	13
1.2. The main advanced oxidation processes	14
1.2.1. Fenton processes	16
1.2.2. Photoassisted Fenton processes	16
1.2.3. UV / Fe ³⁺ - Oxalate / H ₂ O ₂	17
1.2.4. Photocatalysis	17
1.2.5. Ozone	17
1.2.6. Mn ²⁺ / oxalic acid / ozone	18
1.2.7. H_2O_2 photolysis	18
1.2.8. O ₃ / UV	18
1.2.9. Electrolysis	19
1.2.10. Electrophotocatalysis	19
1.3. Photocatalytical oxidation processes using natural zeolite	
functionalized with TiO ₂	19
1.3.1. Synthesis methods of catalyst based on zeolite functionalized	
with TiO ₂	20
1.3.2. Morphological and structural characterization methods of the	
catalysts	23
1.3.2.1. X-rays diffraction (XRD)	23
1.3.2.2. UV-VIS spectroscopy	25
1.3.2.3. FT-IR spectroscopy	26
1.3.2.4. BET analysis (Brauner-Emmett-Teller)	26
1.3.2.5. Scanning electron microscopy / energy disspersive X-	
rays analysis (SEM / EDAX)	27
1.3.3. Application of hybride materials in photocatalytical oxidation	
processes	29
Chapter II. Electrochemical oxidation processes	31
2.1. Direct anodic oxidation	31
2.2. Indirect anodic oxidation	34
2.3. Anode materials used in electrochemical oxidation	36
2.3.1. Clasification of electrode reactions	38
2.3.2. "Active" and "non-active" electrodes	39
2.4. Global parameters – Calculation of oxidation degree and current	
efficiency	41
2.5. Electrochemical techniques for electrode material characterization for	. –
the application in electrochemical oxidation process	47
2.5.1. Cyclic and linear voltammetry	47
2.5.2. Chronoamperometry	50
2.5.3. Multiple pulsed amperometry	52
chapter 111. Combined / hybride processes of photocatalysis-assisted	
	- 54

3.1. Photoelectrochemical properties of TiO ₂	56
3.2. Combined processes of photocatalysis-assisted electrochemical	
oxidation using TiO ₂	58
Chapter IV. 4-aminophenol presence in water and the environment	
Impact	62
Part II	~ ~
Chapter V. Working conditions, materials and methods	66
5.1. Thesis diffi diffu findin objectives	60
5.2. Working conditions, indeends dhu methods	69
5.2.1.1. Classy carbon electrode (CC)	70
5.2.1.2 Composites electrodes	70
5.2.1.2. Composites electrodes	70
5.2.2. Catalytic materials based on Romanian natural zeolite	/1
functionalized with TiO_2 used in experimental studies.	72
5.2.3. Methods used in experimental studies.	72
5.2.3.1. Synthesis methods for catalytic materials	72
5.2.3.2. Characterization methods for catalytic materials	74
5.2.4. Working conditions	76
5.2.4.1. Obtaining of composites electrodes based on expanded	
graphite	76
5.2.4.2. The electrochemical behavior of the electrode materials	77
5.2.4.3. The electrochemical behavior of the electrode materials	
under UV irradiation	78
5.2.4.4. Application of catalysts and BDD electrode by bulk	
electrolysis and assisted photocatalytically	70
	70
Chapter VI. Electrochemical characterization of the electrodes	70
Chapter VI. Electrochemical characterization of the electrodes in the presence of 4-AP in aqueous solutions	80
Chapter VI. Electrochemical characterization of the electrodes in the presence of 4-AP in aqueous solutions	80
Chapter VI. Electrochemical characterization of the electrodes in the presence of 4-AP in aqueous solutions	80
Chapter VI. Electrochemical characterization of the electrodes in the presence of 4-AP in aqueous solutions	80 80
Chapter VI. Electrochemical characterization of the electrodes in the presence of 4-AP in aqueous solutions 6.1. The electrochemical behavior in 0.04 M Britton-Robinson supporting electrolyte in the presence of 4-AP 6.1.1. Cyclic voltammetry studies 6.1.2. Amperometric studies	80 80 80 80 89
Chapter VI. Electrochemical characterization of the electrodes in the presence of 4-AP in aqueous solutions 6.1. The electrochemical behavior in 0.04 M Britton-Robinson supporting electrolyte in the presence of 4-AP 6.1.1. Cyclic voltammetry studies 6.1.2. Amperometric studies 6.2. The electrochemical behavior in 1M Na ₂ SO ₄ supporting electrolyte in	80 80 80 89
Chapter VI. Electrochemical characterization of the electrodes in the presence of 4-AP in aqueous solutions 6.1. The electrochemical behavior in 0.04 M Britton-Robinson supporting electrolyte in the presence of 4-AP 6.1.1. Cyclic voltammetry studies 6.1.2. Amperometric studies 6.2. The electrochemical behavior in 1M Na ₂ SO ₄ supporting electrolyte in the presence of 4-AP	80 80 80 89 91
Chapter VI. Electrochemical characterization of the electrodes in the presence of 4-AP in aqueous solutions 6.1. The electrochemical behavior in 0.04 M Britton-Robinson supporting electrolyte in the presence of 4-AP 6.1.1. Cyclic voltammetry studies 6.2. The electrochemical behavior in 1M Na ₂ SO ₄ supporting electrolyte in the presence of 4-AP	80 80 80 89 91 91
Chapter VI. Electrochemical characterization of the electrodes in the presence of 4-AP in aqueous solutions 6.1. The electrochemical behavior in 0.04 M Britton-Robinson supporting electrolyte in the presence of 4-AP 6.1.1. Cyclic voltammetry studies 6.2. The electrochemical behavior in 1M Na ₂ SO ₄ supporting electrolyte in the presence of 4-AP 6.2.1. Cyclic voltammetry studies 6.2.2. Amperometric studies 6.3. The establishment of concentration range for the application of the	80 80 80 89 91 91 96
Chapter VI. Electrochemical characterization of the electrodes in the presence of 4-AP in aqueous solutions 6.1. The electrochemical behavior in 0.04 M Britton-Robinson supporting electrolyte in the presence of 4-AP 6.1.1. Cyclic voltammetry studies 6.2. The electrochemical behavior in 1M Na ₂ SO ₄ supporting electrolyte in the presence of 4-AP 6.2.1. Cyclic voltammetry studies 6.2.2. Amperometric studies 6.3. The establishment of concentration range for the application of the electrodes in electrochemical oxidative degradation process of 4-AP.	80 80 80 89 91 91 96
Chapter VI. Electrochemical characterization of the electrodes in the presence of 4-AP in aqueous solutions 6.1. The electrochemical behavior in 0.04 M Britton-Robinson supporting electrolyte in the presence of 4-AP 6.1.1. Cyclic voltammetry studies 6.2. The electrochemical behavior in 1M Na ₂ SO ₄ supporting electrolyte in the presence of 4-AP 6.2.1. Cyclic voltammetry studies 6.2.1. Cyclic voltammetry studies 6.2.2. Amperometric studies 6.3. The establishment of concentration range for the application of the electrodes in electrochemical oxidative degradation process of 4-AP 6.4. Partial conclusions	 80 80 80 89 91 91 96 100 102
Chapter VI. Electrochemical characterization of the electrodes in the presence of 4-AP in aqueous solutions	 80 80 80 89 91 91 96 100 102
Chapter VI. Electrochemical characterization of the electrodes in the presence of 4-AP in aqueous solutions. 6.1. The electrochemical behavior in 0.04 M Britton-Robinson supporting electrolyte in the presence of 4-AP. 6.1.1. Cyclic voltammetry studies. 6.1.2. Amperometric studies. 6.2. The electrochemical behavior in 1M Na ₂ SO ₄ supporting electrolyte in the presence of 4-AP. 6.2.1. Cyclic voltammetry studies. 6.2.2. Amperometric studies. 6.3. The establishment of concentration range for the application of the electrodes in electrochemical oxidative degradation process of 4-AP. 6.4. Partial conclusions. Chapter VII. The behavior characterization of catalysts and electrodes for 4-AP oxidation	80 80 80 89 91 91 96 100 102 103
Chapter VI. Electrochemical characterization of the electrodes in the presence of 4-AP in aqueous solutions	 80 80 80 89 91 91 96 100 102 103
Chapter VI. Electrochemical characterization of the electrodes in the presence of 4-AP in aqueous solutions	80 80 89 91 91 96 100 102 103
 Chapter VI. Electrochemical characterization of the electrodes in the presence of 4-AP in aqueous solutions	80 80 89 91 91 96 100 102 103
Chapter VI. Electrochemical characterization of the electrodes in the presence of 4-AP in aqueous solutions	 80 80 80 89 91 91 96 100 102 103 110
Chapter VI. Electrochemical characterization of the electrodes in the presence of 4-AP in aqueous solutions	 80 80 80 89 91 91 96 100 102 103 110 112
 Chapter VI. Electrochemical characterization of the electrodes in the presence of 4-AP in aqueous solutions	 80 80 80 89 91 91 96 100 102 103 110 112
Chapter VI. Electrochemical characterization of the electrodes in the presence of 4-AP in aqueous solutions	 80 80 80 89 91 91 96 100 102 103 110 112 113
Chapter VI. Electrochemical characterization of the electrodes in the presence of 4-AP in aqueous solutions	80 80 80 80 89 91 96 100 102 103 110 112 113 114
Chapter VI. Electrochemical characterization of the electrodes in the presence of 4-AP in aqueous solutions	80 80 80 80 89 91 96 100 102 103 110 112 113 114 116

7.2.3.1. Electrooxidation processes 7.2.3.2. Photocatalysis-assisted electrooxidation process 7.2.3.2.1. Open circuit potential (OCP) behavior 7.2.3.2.2. Effect of UV irradiation on voltammetric	120 122 122
behaviour of BDD electrode	125
7.2.4 Kinetics studies regarding photocalysis electropyidation and	125
nhotocatalysis-assisted electropyidation processes	130
7.3 Influence of 4-AP concentration on the performances of the	150
nhotocalysis electropyidation and nhotocatalysis-assisted electropyidation	
processes	132
7 3 1 Photocatalysis process	132
7.3.2. GC electrode application	132
7 3 2 1 Electroovidation process	134
7.3.2.2. Photocatalysis-assisted electropyidation process	135
7 3 3 BDD electrode application	137
7 3 3 1 Electrooxidation process	137
7.3.3.2. Photocatalysis-assisted electropyidation process	139
7.3.4 Kinetics studies regarding photocalysis electropyidation and	100
nhotocatalysis-assisted electrooxidation processes	141
7.4. Partial conclusions	143
Chapter VIII Electrochemical degradation of 4-AP by bulk	1.0
electrolysis with boron-doned diamonds anodes and	
photocostalytically accisted using TiO ₂ -supported zealite	145
0.1. Working conditions and applytical methods for the accomment of 4	
AD degradation process by bulk electrolygic and assisted photoestalytically	145
AP degradation process by bulk electrolysis and assisted photocalalytically	140
8.2. Electrochemical degradation of 4-AP from water	149
o.s. Photocalarysis-assisted electrochemical degradation of 4-AP from	150
8 4 Dartial conclusions	160
Chapter IV Final conclusions	161
Deferences	165
Relei elices	103

ABREVIERI

AgZEG- electrod compozit de grafit expandat modificat cu zeolit dopat cu argint **4-AP** – p-aminofenol **BDD** – diamant dopat cu bor **CA** – cronoamaperometrie CCO – consum chimic de oxigen CV - voltametrie ciclică **COV** - compuşi organici volatili CuZEG- electrod compozit de grafit expandat modificat cu zeolit dopat cu cupru EDAX – spectrometru cu energie dispersivă de raze X EO-I – electrooxidare i=10 mA·cm⁻² EO – electrooxidare i=5 mA·cm⁻² EOFC - electrooxidare asistată fotocatalitic (i=5 mA·cm⁻²) FC - fotocataliză FT-IR – spectroscopie FT-IR GC – glassy carbon LSV - voltametrie de scanare liniară **MPA** – amperometrie de tip multi-puls MW- metodă hidrotermală în câmp de microunde POA – procese de oxidare avansată **SEM** – microscopie electronică de baleiaj SG – metodă sol-gel **UV**₂₉₇ – spectrofotometrie în domeniul UV la λ =297nm **TOC**- carbon organic total **XRD**- difractie de raze X Z-Na- zeolit în formă sodică

Z-TiO₂-SG - zeolit natural funcționalizat cu TiO₂ prin metoda sol-gel

 $\mbox{Z-TiO}_2\mbox{-}M\mbox{W}\mbox{-}$ zeolit natural funcționalizat cu TiO $_2$ prin metoda hidrotermală în câmp de microunde

LISTĂ DE FIGURI

Figura I.1. Domeniul de aplicare a diferitelor tehnologii de oxidare

Figura I.2. Clasificarea proceselor de oxidare avansată

Figura I.3. Principalele procese de oxidare avansată adaptat dupa [7]

Figura I.4. Încorporarea TiO₂ în Y-zeolit

Figura I.5. Absorbția luminii în cazul legii Lambert-Beer

Figura I.6. Forma exponențială a legii Lambert-Beer

Figura I.7. Reprezentarea schematică a diverselor tipuri de interacțiuni ale unui fascicul electronic

Figura II.1. Sistemul electrochimic - biologic de epurare a apei reziduale

Figura II.2. Modul de desfășurare al reacțiilor de electrod

Figura II.3. Reprezentarea schematică a mecanismului oxidării anodice a compuşilor organici cu descărcarea simultană a oxigenului

Figura II.4. Reprezentarea schematică a unei cronoamperograme

Figura II.5. Forma potențialului în cadrul tehnicii de amperometrie pulsată

Figura III.1. Benzile de energie raportate la potentialele de formare a speciilor oxidative

Figura III.2. Reprezentarea schematica a producerii radicalilor hidroxil in sistemul fotocatalitic cu TiO_2 asistat electrochimic

Figura V.1. Imaginile electrozilor utilizați în determinările experimentale: AgZEG si CuZEG (a), GC (b), BDD (c)

Figura V.2. Schemele protocolului de lucru pentru sinteza materialelor catalitice prin metodele SG (a) si MW (b)

Figura V.3. Imaginea unui difractometru de raze X de tipul X'Pert PRO MPD

Figura V.4. Imagine spectrofotometru UV-VIS-NIR Lambda 950

Figura V.5. Imaginea unui microscop electronic de baleiaj de tip Inspect S

Figura V.6. a) Imaginea unui potențiostat / galvanostat de tip PGSTAT 302 (EcoChemie); b) celulă de tip Metrohm cu 3 electrozi

Figura V.7. Celula de electroliză: a - contraelectrod de Pt; b – electrodul de lucru (BDD sau GC); c – electrodul de referință Ag / AgCl; d – agitator magnetic

Figura V.8. Schema experimentală de lucru pentru electrooxidare în scopul degradarii 4-AP; 1- sursă de tensiune DC, 2-catod, 3-anod, 4-celula de electroliză

Figura VI.1. Voltamogramele ciclice ale electrozilor de GC (a), AgZEG (b), CuZEG (c) în electrolit suport Britton-Robinson 0,04 M (1) și în prezența de 4-AP 0,2 mM: 2 - scan 1; 3- scan 2; 4- scan 3; domeniul de potențial: - 0,5 V \rightarrow + 1,25 V \rightarrow - 0,5 V vs. Ag / AgCl; viteză de scanare: 0,1 V·s⁻¹

Figura VI.2. Voltamogramele ciclice ale electrozilor de GC (a), AgZEG (b) și CuZEG (c) în electrolit suport Britton-Robinson 0,04 M și în prezența de 4-AP de diferite concentrații: 1-0 mM; 2-0,05 mM; 3-0,1 mM; 4-0,15 mM; 5-0,2 mM; 6-0,25 mM; 7-0,3 mM; 8-0,35 mM; 9-0,4 mM, domeniul de potențial: $-0,5 V \rightarrow +1,25 V \rightarrow -0,5$

vs. Ag / AgCl; viteză de scanare: 0,1 V·s⁻¹; curbele de etalonare a 4-AP în domeniul de concentrație 0,05 - 0,4 mM, pentru electrozii de GC (d), AgZEG (e) și CuZEG (f).

Figura VI.3. a) Voltamogramele ciclice ale electrodului GC în electrolit suport Britton-Robinson 0,04 M și în prezența de 4-AP 0,2 mM la diferite viteze de scanare: 1–0,03 V·s⁻¹; 2–0,04 V·s⁻¹; 3–0,05 V·s⁻¹; 4–0,06 V·s⁻¹; 5–0,07 V·s⁻¹; 6–0,08 V·s⁻¹; 7–0,09 V·s⁻¹; 8–0,1 V·s⁻¹; 9-0,2 V·s⁻¹; b) Reprezentarea potențialului de peak anodic față de logaritmul vitezei de scanare; c) Reprezentarile curentului de peak anodic înregistrat la un potențial de E= +0,16 V vs. Ag / AgCl pentru electrodul GC (curba 1) și la un potențial de E= -0,14 V vs. Ag / AgCl pentru electrodul GC (curba 2) față de rădăcina pătrată a vitezei de scanare.

Figura VI.4. a) Voltamogramele ciclice ale electrodului AgZEG în electrolit suport Britton-Robinson 0,04 M și în prezență de 4-AP 0,2 mM la diferite viteze de scanare: $1-0,03 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$; $2-0,04 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$; $3-0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$; $4-0,06 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$; $5-0.07 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$; $6-0,08 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$; $7-0,09 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$; $8-0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$; $9-0,2 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$; b) Reprezentarea potențialului de peak anodic față de logaritmul vitezei de scanare; c) Reprezentările curentului de peak anodic înregistrat la un potențial de E= +0,3 V vs. Ag / AgCl pentru electrodul AgZEG (curba 1) și la un potențial de E= -0,17 V vs. Ag / AgCl pentru electrodul AgZEG (curba 2) față de rădăcina pătrată a vitezei de scanare

Figura VI.5. a) Voltamogramele ciclice ale electrodului CuZEG în electrolit suport Britton-Robinson 0,04 M și în prezență de 4-AP 0,2 mM la diferite viteze de scanare: $1-0,03 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$; $2-0,04 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$; $3-0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$; $4-0,06 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$; $5-0,07 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$; $6-0,08 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$; $7-0,09 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$; $8-0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$; $9-0,2 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$; b) Reprezentarea potențialului de peak anodic față de logaritmul vitezei de scanare; c) Reprezentările curentului de peak anodic înregistrat la un potențial de E= +0,2 V vs. Ag / AgCl pentru electrodul CuZEG (curba 1) și la un potențial de E= -0,2 V vs. Ag / AgCl pentru electrodul CuZEG (curba 2) față de rădăcina pătrată a vitezei de scanare.

Figura VI.6. Răspunsul amperometric obținut la electrozii GC (a), AgZEG (b) și CuZEG (c) pentru adiții succesive de 4-AP 0,05 mM în soluție electrolit suport Britton Robinson 0,04 M; Curba de etalonare în domeniul de concentrație 0,05-0,4 mM 4-AP pentru electrozii de GC (d), AgZEG (e) și CuZEG (f)

Figura VI.7. Voltamogramele ciclice ale electrozilor de GC (a) și BDD (b) în electrolit suport Na₂SO₄ 1 M (1) și în prezență de 4-AP 0,2 mM: 2 - scan 1; 3- scan 2; 4- scan 3; domeniul de potențial: - 0,5 V \rightarrow + 1,25 V \rightarrow - 0,5 V vs. Ag / AgCl (GC) și - 0,5 V \rightarrow + 2 V \rightarrow - 0,5 V vs. Ag / AgCl (BDD); viteza de scanare: 0,1 V·s⁻¹.

Figura VI.8. Voltamogramele ciclice ale electrozilor de GC (a) și BDD (b) în electrolit suport Na₂SO₄ 1 M și în prezență de 4-AP la diferite concentrații: 1-0 mM; 2-0,05 mM; 3-0,1 mM; 4-0,15 mM; 5-0,2 mM; 6-0,25 mM; 7-0,3 mM; 8-0,35 mM; 9-0,4 mM, domeniul de potențial: - 0,5 V \rightarrow + 1,25 V \rightarrow - 0,5 V vs. Ag / AgCl; viteză de scanare: 0,1 V·s⁻¹; Curba de etalonare a 4-AP în domeniul de concentrație 0,05 - 0,4 mM pentru GC (c) și BDD (d).

Figura VI.9. a) Voltamogramele ciclice ale electrodului GC în electrolit suport Na₂SO₄ 1 M și în prezență de 4-AP 0,2 mM la diferite viteze de scanare: 1 –0,03 V·s⁻¹; 2– 0,04 V·s⁻¹; 3–0,05 V·s⁻¹; 4–0,06 V·s⁻¹; 5–0,07 V·s⁻¹; 6–0,08 V·s⁻¹; 7–0,09V·s⁻¹; 8– 0,1 V·s⁻¹; 9-0,2 V·s⁻¹; b) Reprezentarea potențialului de peak anodic față de logaritmul vitezei de scanare; c) Reprezentările curentului de peak anodic înregistrat la un potențial de E= +0,03 V vs. Ag / AgCl pentru electrodul GC (curba 1) și la un potențial de E= -0,04 V vs. Ag / AgCl pentru electrodul GC (curba 2) față de rădăcina pătrată a vitezei de scanare.

Figura VI.10. a) Voltamogramele ciclice ale electrodului BDD în electrolit suport Na₂SO₄ 1 M și în prezență de 4-AP 0,2 mM la diferite viteze de scanare: $1-0,03 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$; $2-0,04 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$; $3-0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$; $4-0,06 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$; $5-0,07 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$; $6-0,08 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$; $7-0,09 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$;

8-0,1 V·s⁻¹; 9-0,2 V·s⁻¹; b) Reprezentarea potențialului de peak anodic față de logaritmul vitezei de scanare;. c) Reprezentările curentului de peak anodic înregistrat la un potențial de E= +0,15 V vs. Ag / AgCl pentru electrodul BDD (curba 1) și la un potențial de E= -0,29 V vs. Ag / AgCl pentru electrodul BDD (curba 2) față de rădăcina pătrată a vitezei de scanare.

Figura VI.11. Răspunsul amperometric obținut la electrozii de GC (a) și BDD (b) pentru adiții succesive de 4-AP 0,05 mM în soluție electrolit suport Na_2SO_4 1 M; potențialul de lucru E= +0,6V vs. Ag / AgCl; Curba de etalonare în domeniul de concentrație 0,05 - 0,4 mM 4-AP pentru electrozii de GC (c) și BDD (d)

Figura VI.12. Voltamogramele ciclice ale electrozilor de GC (a) și BDD (b) în electrolit suport Na₂SO₄ 1 M și în prezența de 4-AP la diferite concentrații. Pentru GC: 1-0 mM; 2- 0,5 mM; 3- 1 mM; 4- 1,5 mM; 5- 2 mM; 6- 2,5 mM; 7- 3 mM; 8-3 mM (dupa curatare cu pudra de alumina); 9-4 mM (dupa curatare); 10-5 mM (dupa curatare). Pentru BDD: 1-0 mM; 2- 0,5 mM; 3- 1 mM; 4- 1,5 mM; 5- 2 mM; 6- 2,5 mM; 7- 3 mM; 8- 3,5 mM , 9- 3,5 mM (dupa curatare); 10- 4 mM (dupa curatare); 11-5 mM (dupa curatare); domeniul de potențial: - 0,5 V \rightarrow + 1,25 V \rightarrow - 0,5 V vs. Ag / AgCl; viteză de scanare: 0,1 V·s⁻¹.

Figura VII.1. Spectrele de difracție de raze X pentru TiO_2 (a), Z-Na (b), Z-TiO₂-MW (c) și Z-TiO₂-SG (d)

Figura VII.2. a) Spectrele de reflectanță difuză UV-VIS pentru Z-Na (curba 1), Z-TiO₂-SG (curba 2) și Z-TiO₂-MW (curba 3); b) calculul lungimii benzii interzise Figura VII.3. Spectrul FT-IR pentru TiO₂ (a), Z-TiO₂-MW (b), Z-Na (c) și Z-TiO₂-SG (d)

Figura VII.4. Morfologia suprafeței prin SEM pentru a) Z-Na, c) Z-TiO₂-SG și e) Z-TiO₂-MW; spectrele EDX pentru b) Z-Na, d) Z-TiO₂-SG și f) Z-TiO₂-MW

Figura VII.5. Randamentul de îndepărtare a 4-AP utilizând Z-TiO₂-MW sub acțiunea luminii UV în electrolit suport Na_2SO_4 1 M și în prezența a 64 mg·L⁻¹ de 4-AP prin procesul de fotocataliză

Figura VII.6. Cronoamperograme înregistrate pe electrodul de GC în electrolit suport Na₂SO₄ 1 M și în prezența a 64 mg·L⁻¹ 4-AP în procesul de electrooxidare (a-MPA_{Ioxidare},b-MPA_{Icurățire}, c- CA_{II}, d- CA_{III})

Figura VII.7. Randamentul de îndepărtare a 4-AP (a) și randamentul electrochimic (b) obținut în procesul de electrooxidare utilizând electrodul de GC în electrolit suport Na₂SO₄ 1 M și în prezența a 64 mg·L⁻¹ 4-AP: curba 1 – CA_{III}, curba 2 – CA_{II} și curba 3 – MPA_I

Figura VII.8 Cronoamperograme înregistrate pe electrodul de GC în electrolit suport Na_2SO_4 1 M și în prezența a 64 mg·L⁻¹ 4-AP în procesul de electrooxidare asistat fotocatalitic (a- MPA_{Ioxidare},b- MPA_{Icurațire}, c- CA_{II})

Figura VII.9. Randamentul de îndepărtare a 4-AP (a) și randamentul electrochimic (b) obținut în procesul de electrooxidare asistat fotocatalitic utilizând electrodul de GC în electrolit suport Na_2SO_4 1 M și în prezența a 64 mg·L⁻¹ 4-AP: curba 1 -MPA_I și curba 2 - CA_{II}

Figura VII.10. Spectre UV la lungimea de undă cuprinsă în domeniul 200-340 nm înregistrate în urma aplicării tehnicii MPA_I pentru procesul de electrooxidare (a) și electrooxidare asistat fotocatalitic (b): curba 1-inițial; curba 2- după 1h; curba 3- după 2h

Figura VII.11. Cronoamperogramele înregistrate pe electrodul de BDD în electrolit suport Na₂SO₄ 1 M și în prezența a 64 mg·L⁻¹ 4-AP în procesul de electrooxidare (MPA_{IIoxidare}, b-MPA_{Iicurățire}, c- CA_{II}, d- CA_I, e- CA_{II}, f- CA_{IV})

Figura VII.12. Randamentul de îndepărtare a 4-AP (a) și randamentul electrochimic

(b) obţinut în procesul de electrooxidare utilizând electrodul de BDD în electrolit suport Na_2SO_4 1 M și în prezența a 64 mg·L⁻¹ 4-AP:

curba 1 – CA_I, curba 2 – CA_{II}, curba 3 – CA_{III}, curba 4 – CA_{IV} și curba 5 - MPA_{II}

Figura VII.13. Evoluția OCP-ului pentru electrodul de BDD în electrolit suport Na₂SO₄ 1 M (\blacksquare) fără iradiere UV (\bullet) cu iradiere UV, în prezența a 0,5 mM 4-AP (\blacktriangle) fără iradiere UV (\blacktriangledown) cu iradiere UV

Figura VII.14. Evoluția OCP-ului pentru electrodul de BDD sub acțiunea iradierii UV în electrolit suport Na₂SO₄ 1 M (\blacksquare) fără Z-TiO₂-MW (\bullet) cu Z-TiO₂-MW, în prezența de 0,5 mM 4-AP (\blacktriangle) fără Z-TiO₂-MW (\blacktriangledown) cu Z-TiO₂-MW

Figura VII.15. Spectrul de absorbţie a solutiei de 4-AP 0,5 mM în timpul înregistrării OCP-ului pentru electrodul de BDD în electrolit suport Na₂SO₄ 1 M și a catalizatorului de Z-TiO₂-MW 1g·L⁻¹ în timpul iradierii UV (**1**-0 min, **2**-30min, **3**-60min, **4**-90min, **5**-120min); Interior: **a)** - Spectrul de absorbţie pentru 4-AP sub acţiunea luminii UV și în prezenţa catalizatorului de Z-TiO₂-MW 1g / L; **b)** - Spectrul de absorbţie a 4-AP în timpul înregistrării OCP-ului pentru electrodul de BDD în electrolit suport Na₂SO₄ 1 M Figura VII.16. Voltamogramele ciclice înregistrate pentru electrodul de BDD în: 0,5 mM 4-AP şi electrolit suport Na₂SO₄ 1 M (curba punctata); în electrolit suport Na₂SO₄ 1 M după înregistrarea OCP-ului în prezenţa 4-AP 0,5 mM și a electrolitului suport Na₂SO₄ 1 M, după spălarea electrodului cu apă distilată (curba continuă)

Figura VII.17. Voltamograma ciclica pentru electrodul de BDD în electrolit suport Na₂SO₄ 1 M fără iradiere UV (1) și sub acțiunea iradierii UV (2) și în prezența 0,5 mM 4-AP fără iradiere UV (3) și sub acțiunea iradierii UV (4) la viteză de scanare 0,1 V s⁻¹

Figura VII.18. Cronoamperogramele înregistrate pe electrodul de BDD în electrolit suport Na_2SO_4 1 M și în prezența a 64 mg·L⁻¹ 4-AP în procesul de electrooxidare asistat fotocatalitic (a- MPA_{IIoxidare}, b-MPA_{II curățire}, c- CA_I, d- CA_{III})

Figura VII.19. Randamentul de îndepărtare a 4-AP (a) și randamentul electrochimic (b) obținut în procesul de electrooxidare asistat fotocatalitic utilizând electrodul de BDD în prezența iradierii UV și a electrolitului suport Na_2SO_4 1 M și în prezența a 64 mg·L⁻¹ 4-AP: curba 1 – CA_{III}, curba 2 – MPA_{II} și curba 3 – CA_I

Figura VII.20. Spectre UV la lungimea de undă cuprinsă în domeniul 200-340 nm ale 4-AP înregistrate în urma aplicării CA_{III} pentru procesul de electrooxidare (a) și electrooxidare asistat fotocatalitic (b):curba 1-inițial;curba 2- după 1h;curba 3-după 2h.

Figura VII.21. Compararea proceselor de îndepărtare a 4-AP folosind a) electrodul de BDD (tehnica CA_{III}) și c) electrodul de GC (tehnica MPA_I) în electrolit suport Na_2SO_4 1M și în prezența a 64 mg·L⁻¹ 4-AP; Curbele cinetice pentru celor trei procese utilizate folosind electrodul de BDD (b) și GC (d).

Figura VII.22. Randamentul de îndepărtare a 4-AP utilizând Z-TiO₂-MW sub acțiunea iradierii UV în electrolit suport Na₂SO₄ 1 M și în prezența diferitelor concentrații de 4-AP prin procesul de fotocataliză

Figura VII.23. Randamentul de îndepărtare a 4-AP (a) și randamentul electrochimic (b) obținut în procesul de electrooxidare utilizând electrod de GC în electrolit suport Na₂SO₄ 1 M și în prezența diferitelor concentrații de 4-AP

Figura VII.24. Randamentul de îndepărtare a 4-AP (a) și randamentul electrochimic (b) obținut în procesul de electrooxidare asistat fotocatalitic utilizând electrodul de GC în electrolit suport Na_2SO_4 1 M și în prezența a diferitelor concentrații de 4-AP

Figura VII.25. Cronoamperogramele înregistrate pe electrodul de GC în electrolit suport Na₂SO₄ 1 M și în prezența a 276 mg·L⁻¹ 4-AP (a) și 528 mg·L⁻¹ 4-AP (b) prin tehnica electrochimică MPA_I în procese de electrooxidare și electrooxidare asistat fotocatalitic

Figura VII.26. Randamentul de îndepărtare a 4-AP (a) și randamentul electrochimic (b) obținut în procesul de electrooxidare utilizând electrod de BDD în electrolit suport Na_2SO_4 1 M și în prezența diferitelor concentrații de 4-AP

Figura VII.27. Randamentul de îndepărtare a 4-AP (a) și randamentul electrochimic (b) obținut în procesul de electrooxidare asistat fotocatalitic pe electrod de BDD în electrolit suport Na₂SO₄ 1 M și în prezența diferitelor concentrații de 4-AP

Figura.VII.28. Cronoamperograme înregistrate pe electrodul de BDD în electrolit suport Na₂SO₄ 1 M și în prezența a 276 mg·L⁻¹ 4-AP (a) și 528 mg·L⁻¹ 4-AP (b) prin tehnica electrochimică CA_{III} în procese de electrooxidare și electrooxidare asistat fotocatalitic

Figura VII.29. Compararea proceselor de îndepărtare a 4-AP prin utilizarea tehnicilor MPA_I pentru electrodul de GC (a) și CA_{III} pentru electrodului de BDD (c) în electrolit suport Na₂SO₄ 1 M și 4-AP 528 mg·L⁻¹; Curbele cinetice pentru celor trei procese utilizate folosind electrodul de GC (b) și electrodul de BDD (d)

Figura VIII.1. Evoluția randamentului de îndepărtare a 4-AP exprimat prin UV_{297} (stânga) și TOC (dreapta) prin electrooxidare la densitate de curent de 10 mA·cm⁻²(\blacksquare) și 5 mA·cm⁻²(\bullet)

Figura VIII.2. Evoluția randamentului electrochimic de îndepărtare a 4-AP exprimat prin UV_{297} (stânga) și TOC (dreapta) prin electrooxidare la densitate de curent de 10 mA·cm⁻²(\blacksquare) și 5 mA·cm⁻²(\bullet)

Figura VIII.3. Evoluția randamentului de îndepărtare a 4-AP exprimat prin UV_{297} (stânga) și TOC (dreapta) în funcție de sarcina electrică prin electrooxidare la densitate de curent de 10 mA·cm⁻²(\blacksquare) și 5 mA·cm⁻²(\bullet)

Figura VIII.4. Evoluția tensiunii celulei de electroliză (stânga) și a pH-ului (dreapta) la densitate de curent de 10 mA·cm⁻² (\blacksquare) și 5 mA·cm⁻² (\bullet) cu timpul de electroliză pentru electrooxidarea 4-AP în soluție apoasă de Na₂SO₄ 0,1 M

Figura VIII.5. Evoluția randamentului de curent de mineralizare (stânga) și a consumului specific de energie (dreapta) la densitate de curent de 10 mA·cm⁻² (\blacksquare) și 5 mA·cm⁻² (\bullet) cu timpul de electroliză pentru electrooxidarea 4-AP din soluție apoasă de Na₂SO₄ 0,1 M

Figura VIII.6. Spectrele UV ale soluției finale de 4-AP după aplicarea diferitelor procese de oxidare avansată: **1** – soluție inițială de 4-AP; **2** – FC; **3** – EO; **4** – EOFC; **5** - EO-I.

Figura VIII.7. Variația degradării 4-AP în funcție de timp, exprimată prin valori ale: a) TOC_t / TOC₀ si b) UV_{297,t} / UV_{297,0} pentru procesele de **1**- EO-I, **2** – EO, **3** – EOFC, **4** – FC

Figura VIII.8. Randamentele de proces (1- EO-I, 2 – EO, 3 – EOFC, 4 – FC) și randamentele electrochimice (1' - EO-I, 2' – EO, 3' – EOFC) de îndepărtare a 4-AP utilizând electrozi de BDD în soluție apoasă de Na₂SO₄ 0,1 M și în prezența a 276 mg L^{-1} 4-AP

Figura VIII.9. Evoluția randamentului de curent de mineralizare (stânga) și a consumului specific de energie (dreapta) cu timpul de electroliză în oxidarea electrochimică a 4-AP din soluție apoasă de Na₂SO₄ 0,1 M pentru aplicarea proceselor: **1**-EO-I; **2**-EO; **3**-EOFC

Figura VIII.10. Variația concentrației 4-AP determinată prin analize de (■) UV₂₉₇ și (●) TOC pentru procesele de degradare: a) EO, b) EO-I, c) EOFC, d) FC

Figura VIII.11. Determinarea constantelor aparente de viteză în funcție de sarcina electrică pentru valori de a) TOC_0 / TOC_t și b) $UV_{297,0} / UV_{297,t}$ pentru procesele (\blacksquare) – EO, (\bullet) – EOFC și (\blacktriangle) – EO-I.

Figura VIII.12. Evoluția randamentului de îndepărtare a 4-AP determinat prin TOC

(stânga) și a consumului specific de energie (dreapta) cu sarcina electrică în oxidarea electrochimică a 4-AP în soluție apoasă de Na_2SO_4 0,1 M pentru aplicarea proceselor: **1**-EO-I; **2**-EO; **3**-EOFC

LISTĂ DE TABELE

Tabelul I.1. Potențialul de oxidare al oxidanților în apă

Tabelul II.1. Potențialul de descărcare al oxigenului pentru diferiți anozi, V vs. NHE.

Tabelul II.2. Potențialul de formare al reactanților chimici

Tabelul II.3. Indicele de oxidabilitate al compuşilor aromatici

Tabelul IV.1. Sructurile chimice ale fenolilor prioritari

Tabelul V.1. Suprafețele geometrice ale electrozilor utilizați în studiu funcție de aplicație

Tabelul V.3. Condițiile de lucru și precursorii utilizați pentru metodele de sinteza SG și MW, pH=2,5

Tabelul VI.1. Valoarea potențialului de descărcare a oxigenului

Tabelul VI.2. Parametrii voltametrici ai oxidării 4-AP 0,2 mM utilizând electrozii de AgZEG, CuZEG și GC

Tabelul VI.3. Valoarea potențialului de descărcare a oxigenului

Tabelul VI.4. Parametrii voltametrici ai oxidării 4-AP 0,2 mM utilizând electrodul de GC și BDD în soluție electrolit suport Na_2SO_4 1 M

Tabelul VI.5. Performanțele electrochimice ale electrozilor pentru oxidarea 4-AP

Tabelul VI.6. Parametrii cinetici și de difuzie a electrozilor studiați pentru electrooxidarea 4-AP

Tabelul VII.1. Calculul energiei benzii interzise pentru materialele catalitice folosite

Tabelul VII.2. Cuantificarea elementelor pentru materialele catalitice utilizate

Tabelul VII.3. Proprietățiile suprafeței materialelor catalitice măsurate prin adsorbție fizica

Tabelul VII.4. Condițiile experimentale pentru procesele de fotocataliză, electrooxidare șielectrooxidare asistat fotocatalitic, utilizând electrozii de GC și BDD, t=2h, V_s=50mL

Tabelul VII.5. Valorile potențialului Zeta pentru catalizatorul de Z-TiO₂-MW

Tabelul VII.6. Condițiile de operare folosite pentru aplicarea tehnicilor electrochimice în scopul degradării a 64 mg \cdot L⁻¹ 4-AP, t=2h

Tabelul VII.7. Randament de îndepărtare (η_{AP} ,%) a 4-AP în cazul utilizării proceselor de electrooxidare și electrooxidare asistat fotocatalitic

Tabelul VII.8. Randament electrochimic (E_{AP} , $g \cdot C^{-1} \cdot cm^{-2}$) obţinut în procesele de electrooxidare și electrooxidare asistat fotocatalitic

Tabelul VII.9. Condițiile de operare folosite pentru îndepărtarea a 64 mg·L⁻¹ 4-AP pe o durata de 2 ore

Tabelul VII.10. Randament de îndepărtare a 4-AP (η_{AP} ,%) în cazul utilizării proceselor de electrooxidare și electrooxidare asistat fotocatalitic

Tabelul VII.11. Randament electrochimic $(E_{AP}, g \cdot C^{-1} \cdot cm^{-2})$ obținut în cazul utilizării proceselor de electrooxidare și electrooxidare asistat fotocatalitic

Tabel VII.12. Valorile constantelor de viteza exprimate în funcție de timp și de consumul de sarcină electrică, în funcție de materialul de electrod și procesele de degradare a 4-AP alese

Tabelul VII.13. Randamentele de îndepărtare a 4-AP de concentrație64, 276 și 528

mg·L⁻¹ 4-AP obținute prin aplicarea proceselor de fotocataliză

Tabelul VII.14. Randament de îndepărtare a 4-AP ($\eta_{AP\%}$) în cazul utilizării proceselor de electrooxidare și electrooxidare asistat fotocatalitic

Tabelul VII.15. Randament electrochimic $(E_{AP, g} \cdot C^{-1} \cdot cm^{-2})$ obținut în cazul utilizării proceselor de electrooxidare și electrooxidare asistat fotocatalitic

Tabelul VII.16. Randament de îndepărtare a 4-AP (η_{AP} , %) în cazul utilizării proceselor de electrooxidare și electrooxidare asistat fotocatalitic

Tabelul VII.17. Randament electrochimic $(E_{AP}, g \cdot C^{-1} \cdot cm^{-2})$ obținut în cazul utilizării proceselor de electrooxidare și electrooxidare asistat fotocatalitic

Tabel VII.18. Valorile constantelor de viteză exprimate în funcție timp și consumul de sarcină electrică, în funcție de materialul de electrod și concentrația de 4-AP

Tabel VIII.1. Condițiile experimentale de lucru pentru îndepărtarea 4-AP prin electroliza exhaustivă

Tabelul VIII.2. Evoluția procesului de degradare a 4-AP prin procesul de EO-I; TOC_i =155,54 mg C·dm⁻³, concentrație 4-AP 276 mg·dm⁻³, pH= 8,8; i=10 mA·cm⁻²

Tabelul VIII.3. Evoluția procesului de degradare a 4-AP prin procesul de EO; TOC_i =155,54 mg C·dm⁻³, concentrație 4-AP 276 mg·dm⁻³, pH= 8,8; i= 5 mA·cm⁻²

Tabelul VIII.4. Evoluția procesului de degradare a 4-AP prin procesul combinat EOFC; TOC_i =155,54 mg C·dm⁻³, concentrație 4-AP 276 mg·dm⁻³, pH= 8,8; i= 5 mA·cm⁻², iradiere UV, catalizator Z-TiO₂-MW (1g·dm⁻³)

Tabelul VIII.5. Evoluția procesului de degradare a 4-AP prin procesul de FC; TOC_i = 155,54 mg C·dm⁻³, concentrație 4-AP de 276 mg·dm⁻³

Tabelul VIII.6. Constantele cinetice aparente ale ecuației de ordinul 1 pentru degradarea 4-AP prin analize UV₂₉₇ si TOC

Tabelul VIII.7. Constantele de viteza aparente pentru degradarea 4-AP determinate prin analize de UV₂₉₇ si TOC în funcție de sarcina electrică

Tabelul VIII.8. Randamentul de curent de mineralizare în funcție de cantitatea de electricitate consumată

EXTENDED ABSTRACT

I. INTRODUCTION AND OBJECTIVES

Phenol derivates are toxic and non-biodegradable organic compounds included in the "priority pollutants" list, which are used/produced in several industrial processes, being commonly used as preservatives, the disinfectants, in pulp processing, in the manufacture of pesticides and intermediary products.

From the environmental and biomedical point of view, its toxicity requires the development of both degradation and determination methods.

The choice of the waste water treatment method depends on the economic possibility of the method as well as on the ease of control, reliability, and treatment efficiency. Due to the treatment of industrial effluents requires expansive physical or physicochemical pretreatment, electrochemical is becoming a new alternative for the wastewater treatment and is replacing the traditional processes. Also, electrochemical detection is very promising for process control because is very simple, fast and suitable for automation.

Because 4-AP shows excellent electrochemical behavior, such as a low oxidation potential, negligible electrode fouling, and exhibits reversible electrochemical properties, electrochemical processes should be very efficient for both its degradation and determination. Thus, the electrochemical oxidation processes can be regarded as dual technology used for the waste water monitoring and treatment, replacing the traditional processes.

The main purpose of this study is the degradation and mineralization of 4aminophenol (4-AP) from water by applying the electrochemical and photocatalytical methods.

The application of the electrochemical methods as degradation processes supposes the use of suitable electrode materials, which requires their electrochemical characterization and behavior, reclaiming the use of some electrochemical techniques for both characterization and application.

The main objectives to reach this purpose consist of:

- The electrochemical characterization of some electrode materials in different supporting electrolytes, which supplies the information about the potential window and O₂ evolution potential.
- The assessment of the behavior of the electrode materials in supporting electrolytes and in the presence of 4-aminophenol, which allows to establish the relationship between the electrode material and type of oxidation reaction (direct, indirect or mediated electrochemical oxidation).
- The accomplishment of oxidation experiments in small volume electrolysis cell with a three electrodes system for 4-aminophenol degradation, which supplies the information regarding to the operating conditions (electrode potential, current density), concentrations ranges, electroactivity, stability, electrode lifetime.
- The selection of the electrode materials suitable for the degradation processes and for the process control (their application for 4-aminophenol degradation, allowing the degradation process monitoring).

II Extended abstract

- The evaluation of photocatalysis process performance for 4-aminophenol degradation; the characterization of catalyst based on natural zeolite functionalized with TiO₂.
- The assessment of the electrode materials behavior selected for their application in degradation processes under UV irradiation and in the presence of photocatalyst based on TiO₂ supported in zeolitic matrix, and establishment of operating conditions.
- The application and assessment of the performance of photocatalysisassisted electrochemical process degradation in comparison with electrochemical and photocatalytical degradation processes for 4aminophenol mineralization.

One of the most useful electrochemical techniques for studying characterization and behavior of the electrode materials envisaging their use for the 4-aminophenol degradation and process control as quantitative determination of 4-AP from water is cyclic voltammetry. Cyclic voltammetry was used for the characterization of home-made composite electrodes (expanded graphite-silver-zeolite composite electrode and expanded graphite-copper-zeolite composite electrode) in comparison with the commercial electrodes like glassy carbon (GC) and boron-doped diamond (BDD) to study the electrootes like glassy carbon (GC) and boron-doped diamond (BDD) to study the electrodes for 4-AP. Using this technique, the kinetic and diffusion parameters were determined, allowing the establishment the electrochemical performance of the electrodes for 4-AP oxidation. Also, this technique supplies information for the selection of operating conditions of other techniques, e.g. chronoamperometry (CA) and multiple pulsed amperometry (MPA), which allow to study certain peculiarities of the electrooxidation conditions.

The key of the performance for the electrochemical processes application is given by the electrode material, which dictates the mechanism of the oxidation process:

-the direct oxidation by electron transfer at the electrode surface,

-via hydroxyl radicals under the oxygen evolution range,

-by redox species bounded at the electrode surface, which can act as electron transfer mediator.

Another important aspect is the sorption degree of reactant species on the electrode surface, which is more obvious during the direct oxidation leading to the electrode fouling and inactivation during the oxidation process. The process operating under oxygen evolution range solves the electrode fouling but the current efficiency is lower because of a pat of the electrical charge is consumed for the parallel oxygen evolution. To avoid this drawback, the following aspects were studied:

-the application of the electrochemical processes by the pulsation of the potential between the potential corresponding to direct oxidation and oxygen evolution for the short time periods, conditions get by multiple pulsed amperometry;

-the combination of the electrochemical and photocatalysis processes to reach a synergic effect regarding 4-AP degradation.

Using cronoamperometry (CA) and multiple pulsed amperometry (MPA) for maintaining the electrodes at controlled potential both for the degradation and the electrochemical detection experiments, presents interest like perspective preoccupation for further application at industrial pilot scale. For the detection experiments the response current was used for analytical aim and for the information about the electrode fouling, the last aspect being followed also for the degradation experiments, where these information were correlated with spectrophotometric (UV_{297}) data regarding 4-AP quantitative determination for the process monitoring. It was necessary the correlation utility as the objective of this study for the results obtained by CA and MPA with the results of CV, which supply supplementary details linked to the possibility of in-situ "reactivation" of the electrode.

Based on these results it was selected the electrode material for the application in the electrochemical and photocatalysis-assisted electrochemical processes for 4-AP degradation under galvanostatic regime.

Because of the complexity and novelty elements of the proposed issue for this study, it was conceptualized and tackled like a necessary and compulsory phase, prior to the effective implementation of the combined processes of electrochemical and photocatalytical oxidation in practice industrial conditions. The deep knowledge regarding the catalyst and electrode material characterization and behavior is a stage that conditions the fundamental criteria for concrete finalities.

II. MATERIALS AND METHODS

II.1. Materials

II.1.1. Electrodes used in the experimental study

The graphite based composite electrodes used in this study are: expanded graphite-silver-zeolite-epoxy composite electrode (AgZEG) and expanded graphitecooper-zeolite-epoxy composite electrode (CuZEG) were obtained from twocomponent epoxy resin, Araldite LY5052 (72.5% g/g) and Aradur 5052 (27.5% g/g). The glassy carbon (GC) and boron-doped diamond (BDD) electrodes were commercial types, provided by Metrohm, Switzerland, and respective, Windsor Scientific Ltd., UK.

In this study, it was used electrodes with different surface areas, function of electrode applications, and these values are presented in Table 1.

Electrode	Geometrical surface (cm ²)					
	Electrochemical	Application in				
	characterization	electrochemical				
		oxidation				
AgZEG	2	2				
CuZEG	2	2				
GC	0,07068	0,07068				
BDD	0,07068	0,07068				
BDD/Nb	-	280				

Table 1. Geometrical surfaces of the electrodes function of their applications





Figure 1. Electrodes images used in the experiment: AgZEG and CuZEG (a), GC (b), BDD (c)

The composite working electrodes were obtained from two-component epoxy resin (LY5052, Araldite) mixed with conductive expanded graphite (EG), filler powder (Conductograph, SGL Carbon), and silver or copper-doped zeolite (clinoptilolite). Silver and copper-modified zeolite (Z-Aq) with a content of 0.008 mg Ag /g zeolite and 0.005 Cu/g zeolite, respectively, were prepared using natural zeolite from Mirsid, Romania, with 68% wt. clinoptilolite as we previous described [267]. The ratio between the components was chosen to reach 20 weight percent (w/w) content of expanded graphite and 40 (w/w) content of silver or copper doped zeolite. It was not possible to add the full amount of EG and Z-Ag to the matrix resin directly, due to the high surface area of the graphite flakes. Therefore, the mixing was performed in a roll-mill at room temperature. The two parts of the epoxy were mixed together and the full amount of EG and Z-Ag or Z-Cu was added in steps forming a thick paste. Discs with a surface area of 19.63 mm2 were embedded in polyethylene and electrical contacts were made using a copper wire. Then the epoxy was treated in a hot press at 50 °C for 60 minutes. Simultaneously, the material was shaped in a plate of 1 mm thickness. The plate was cooled down in about 12 h to room temperature

4-aminophenol standard solution was prepared from analytical purity reactive from Merck, using double distilled water.

The supporting electrolytes used for electrodes characterization and application in oxidation processes were 0, 04 M Britton-Robinson and 1 M Na₂SO₄.

II.1.2. Catalysts based on natural zeolite functionalized with TiO₂ used in experiment

The used methods for catalysts synthesis were sol-gel (SG) and microwaveassisted hydrothermal (MW). The natural zeolite from the Mirşid-Romania area was used, with the composition (% wt) of: 62.20% SiO₂; 11.65% Al₂O₃; 1.30% Fe₂O₃; 3.74% CaO; 0.67% MgO; 3.30% K₂O; 0.72% Na₂O; 0.28% TiO₂.

For a more efficient ion exchange, the zeolite in the natural form (315-500 μ m) must be converted in the sodium form (Z-Na); the preparation of the chemically modified zeolite consisted of two stages: acid (2M HCl) and alkaline treatment (2M NaNO₃).

II.2. Methods

The quantitative determination of 4-AP was carried out by UV-VIS spectrophotometry, with a Jasco-530 device, and by total organic carbon (TOC) analysis.

The catalysts synthesis methods

The reactives used for SG method were titanium isopropoxide (TTIP), ehanol, distilled water, nitric acid (HNO₃) and sodium form zeolite (Z-Na). For MW method titanium isopropoxide (TTIP), distilled water and sodium form zeolite (Z-Na) were used.

In Figure 2 are presented the schemes for SG and MW methods.



Figure 2. Catalysts synthesis methods: SG (a) and MW (b)

The precursors, the quantities and working conditions are presented in Table 3.

VI Extended abstract

Table.3. Working conditions and the precursors used for SG and MW methods, pH=2,5

The synthesis precursors / Quantity	The drying temperature (°C)	<i>The</i> calcination temperature CO	The working temperature (°C)	The stirring time (hours)	The drying time (hours)	<i>The</i> <i>calcination</i> <i>time (hours)</i>	The working time (minutes)
		SG m	ethod				
TTIP / 5 ml							
Z-Na / 5 gr	60	250	-	1	2	2	-
Ethanol / 30 ml							
Distilled water /30ml							
MW method							
TTIP / 5ml							
Z-Na / 5 gr	60	-	180	1	2	-	15
Distilled water /45ml							

The catalysts based on natural zeolite functionalized with TiO2 were structurally and morphologically characterized by X-rays diffraction (X'Pert PRO MPD PANanalytical, *The Netherlands*), FT-IR spectroscopy (JASCO-430), UV-VIS diffuse spectroscopy (UV-VIS Perkin-Elmer 9500), BET analysis (ASAP 2020 Micromeritics), scanning electron microscopy coupled with energy dispersive x-ray analysis (Inspect S Fei Company, The Netherlands).

II.3. Working conditions

II.3.1. The electrochemical behavior of the electrode materials

All measurements were carried out using an Autolab potentiostat/galvanostat PGSTAT 302 (Eco Chemie, The Netherlands) controlled with GPES 4.9 software and a three-electrode cell, with a Ag/AgCl electrode as reference electrode, a platinum counter electrode, and a carbon-based composite as working electrode (Figure 3.).





Figure 3. a) Potentiostat/galvanostat PGSTAT 302 (Eco Chemie, The Netherlands); b) Metrohm cell with three electrodes

II.3.2. The electrochemical behavior of the electrode materials under UV irradiation

A three-electrode cell consisted of a boron-doped diamond electrode (BDD) or glassy carbon (GC) working electrodes, an Ag/AgCl reference electrode and a platinum counter electrode (Figure 4).



Figure 4. Set-up of the experiment: a-Pt counter electrode; b- BDD or GC working electrode; c-Ag/AgCl reference electrode; d-magnetic stirrer

The suspension was irradiated with a 6 W UV lamp emitting 254-365 nm wavelength at room temperature. For each experiment of p-aminophenol (4-AP) degradation, a solution containing known concentration of 4-AP in 1 M Na₂SO₄ supporting electrolyte was prepared. The effluent was continuously stirred during the treatment process using a magnetic stirrer. Experiments were carried out under batch conditions for 2 h, and the 4-AP concentration was determined periodically by UV method at the wavelength of 297 nm.

II.3.3. Application of catalysts and BDD electrode by bulk electrolysis and assisted photocatalytically

The experiments were carried out by batch processes in the experimental set-up (Figure 5) using undivided cell of 1 dm³ capacity, 276 mg dm⁻³ p-aminophenol (4-AP) in 0.1 M Na₂SO₄ as electrolyte under constant temperature conditions (room temperature) and 1g dm⁻³ TiO₂-supported zeolite catalyst.



Figure 5. Set-up of the experiment; 1-DC power supply, 2-cathod, 3-anod, 4-cell.

The suspension was illuminated with a 6 W UV lamp emitting 254-365 nm wavelengths. The BDD/Nb electrodes (100 mm x 50 mm x 1 mm) with the active geometric surface area of 280 cm² provided by CONDIAS, Germany were used as anodes and stainless steel plates (100 mm x 50 mm x 1 mm) were employed as cathodes. The solution volume of 0.7 dm⁻³ was constantly stirred at 200 rpm using a magnetic stirrer. A regulated DC power supply (HY3003, MASTECH) was used under the galvanostatic regime at the current density of 10 and respective, 5 mA cm⁻².

During the experiments, samples were drawn from the cell at every 30 minutes and were analyzed.

III. ELECTROCHEMICAL CHARACTERIZATION OF THE ELECTRODES IN THE PRESENCE OF 4-AP IN AQUEOUS SOLUTIONS

The electrochemical behavior of the electrodes was determined in two supporting electrolytes, 0.04 M Britton-Robinson and 1 M Na_2SO_4 .

III.1. The electrochemical behavior in 0.04 M Britton-Robinson supporting electrolyte in the presence of 4-AP

In 0.04 M Britton-Robinson supporting electrolyte solution were tested GC, AgZEG and CuZEG electrodes, using cyclic voltammetry (CV) and chronoamperometry (CA).

III.1.1. Cyclic voltammetry studies

Figure 6 shows the cyclic voltammograms of GC, AgZEG and CuZEG electrodes recorded in a 0.04 M Britton-Robinson supporting electrolyte and 0.2 mM 4-aminophenol at 0.1 V·s⁻¹. Figure 6 a) shows the cyclic voltammograms recorded for GC electrode. In the first scan (curve 2) an anodic limiting current corresponding to the oxidation of p-aminophenol was noticed at about +0.15 V vs. Ag/AgCl, which decreased slightly with number of cycles. On the reverse scanning, a cathodic peak corresponding to reduction process appeared at about -0.06V vs. Ag/AgCl. The potential difference of 0.1V and the ratio between anodic and cathodic peaks (E_a-E_c) of about 1 suggested a quasi-reversible redox process [268].

Figure 6 b) – c) presents the cyclic voltammograms recorded for AgZEG and CuZEG electrodes. The anodic limiting current corresponding to the oxidation of paminophenol was noticed at about +0.3 V vs. Ag/AgCl (Figure 6 b) and about +0.2 V vs. Ag/AgCl (Figure 6 c), which decreased slightly with the number of cycles. On the reverse scanning, two cathodic peaks corresponding to reduction processes appeared at about -0.024 and -0.2V vs. Ag/AgCl. The potential difference between anodic and cathodic peaks higher than 57 mV and the ratio between anodic and cathodic peaks different by 1 suggested a quasi-reversible redox process [96].





b)

Figure 6. Cyclic voltamograms for GC (a), AgZEG (b), CuZEG (c) in 0.04 M Britton-Robinson supporting electrolyte (1) and in the presence of 0.2 mM 4-AP: 2 - scan 1; 3scan 2; 4- scan 3; potential range: - 0.5 V \rightarrow + 1.25 V \rightarrow - 0.5 V vs. Ag/AgCl; scan rate: 0.1 V·s⁻¹

Based on the voltammograms presented in Figure 6, the potential value of oxygen evolution is determined for each electrode. These values and the potential windows for each electrode are gathered in Table 4, these results being important for the electrode materials used in the oxidation processes of organic pollutants, which impose the oxidation process mechanism and the current efficiency in the electrochemical degradation process.

Table 4. Potential value of oxygen evolution

c)

Electrode	E / V vs. Ag / AgCl
GC	1
AgZEG	0.8
CuZEG	0.8

From these results it can be concluded that GC electrode exhibit a larger potential window than the composite electrodes.

The voltammetric parameters of the oxidation of 4-AP at GC, AgZEG and CuZEG electrodes are gathered in Table 5.

Table 5. Voltammetric parameters of the oxidation of 0.2 mM 4-AP at GC, AgZEG and CuZEG electrodes

Electrode	Scan number	j*(mA*cm ⁻²)	Reducing degree of anodic peak (%)	E (V)
	1	0.0827	-	0.15
GC	2	0.0881	13.85	0.15
	3	0.1026	18.32	0.15
4-750	1	0.0534	-	0.3
Agzeg	2	0.0345	35.4	0.3
	3	0.0302	43.4	0.3
	1	0.0556	-	0.2
CuZEG	2	0.0411	26.1	0.2
	3	0.0364	34.5	0.2

III. Electrochemical characterization of the electrodes in the presence of 4-AP XI

* The component corresponding to charging effect has been subtracted from the current densities.

Based on these results, it is noticed that composites electrodes comparing to GC electrode did not present catalytic activity for 4-AP oxidation, this compound being easily oxidable.

Influence of 4-AP concentration

In figures 7 a) – c) are presented the voltammograms for GC, AgZEG and CuZEG electrodes in supporting electrolyte 0.04 M Britton-Robinson and in the presence of different 4-AP concentrations, the concentration range being 0.05 – 0.4mM. Figures 7 d) – f) presents the linear dependences of the anodic peak currents corresponding to 4-AP oxidation.



Figure 7. Cyclic voltammograms for GC (a), AgZEG (b), CuZEG (c)in 0,04 M Britton-Robinson supporting electrolyte and in the presence of different concentration of 4-AP: 1-0 mM; 2-0.05 mM; 3-0.1 mM; 4-0.15 mM; 5-0.2 mM; 6-0.25 mM; 7-0.3 mM; 8-0.35 mM; 9-0.4 mM, potential range: $-0.5 V \rightarrow +1.25 V \rightarrow -0.5 vs. Ag / AgCl; scan rate: 0.1 V \cdot s^{-1}; Calibration plots of 4-AP in the concentration range 0.05 - 0.4 mM, for GC (d), AgZEG (e) and CuZEG (f) electrodes.$

The linear dependence shows that GC electrode presented the best electrochemical activity for 4-AP oxidation (0.357 versus 0.206 for AgZEG and 0.228 for CuZEG).

The influence of scan rate

Figure 8 a) shows an example of the effect of the scan rate on the anodic peak current of the first CV of glassy carbon electrode tested in Britton-Robinson buffer solution, pH=7 and in the presence of 0.2 mM p-aminophenol.







The linear proportionality of the anodic/cathodic peaks current with the square root of the scan rate obtained for glassy carbon electrode indicated redox process control by mass transport [268]. No intercept at 0 suggested that the adsorption steps and specific surface reaction can not be neglected (Figure 8 c). Due to the peak potential is almost constant at different scan rates (Figure 8 b), and taking into account the difference between anodic and cathodic potential and the anodic/cathodic peak ratio of about 1 informed that the oxidation process of 4-aminophenol is cvasi-reversible.

III.1.2. Cronoamperometry studies

The amperometric response of the GC, AgZEG and CuZEG obtained for successive and continuous addition of 0.05 mM p-aminophenol in Britton-Robinson buffer solution at an applied potential of 0,6V vs. Ag/AgCl for GC electrode and 0,65V vs. Ag/AgCl for AgZEG and CuZEG electrodes are shown in Figure 9 a) – c). The response of the electrode is linear in the concentration range of 0.05 mM to 0.4 mM (Inset of Figure 9 d) – f)).

These results also confirm the GC superiority for 4-AP oxidation, for determination by detection and for degradation.

Based on results regarding to electrodes behavior in 0.04 M Britton-Robinson supporting electrolyte, it was established that GC electrode presented a better electrochemical activity comparing to composites electrodes. Also, the fouling effects more pregnant for composites electrodes did not explain the application of these electrodes in 4-AP oxidation.



III. Electrochemical characterization of the electrodes in the presence of 4-AP XV

Figure 9. Amperometric response for GC (a), AgZEG (b) and CuZEG (c) for the successive and continuous addition of 0.05 mM 4-AP; Calibration plots of useful signal vs. 4-AP for GC (d), AgZEG (e) and CuZEG (f)

III.2. The electrochemical behavior in 1M Na₂SO₄ supporting electrolyte in the presence of 4-AP

Based on the previous results it was selected GC electrode for the electrochemical characterization in 1M Na_2SO_4 supporting electrolyte. Also, in the same purpose it was used BDD electrode. In 1M Na_2SO_4 supporting electrolyte solution were tested GC and BDD electrodes. The cyclic voltammetry (CV) and chronoamperometry (CA) were the techniques used for electrodes characterization.

III.2.1. Cyclic voltammetry studies

Figure 10 shows the cyclic voltammograms of GC and BDD electrodes recorded in a 1M Na_2SO_4 supporting electrolyte and 0.2 mM 4-aminophenol at 0.1 $V{\cdot}s^{-1}$



Figure 10. Cyclic voltamograms for GC (a) and BDD (b) in 1M Na₂SO₄ supporting electrolyte (1) and in the presence of 0.2 mM 4-AP: 2 – scan 1; 3- scan 2; 4- scan 3; potential range: $-0.5 V \rightarrow +1.25 V \rightarrow -0.5 V vs. Ag/AgCl$; scan rate: 0.1 V·s⁻¹

Based on the voltammograms presented in Figure 10, the potential value of oxygen evolution is determined for each electrode. These values and the potential windows for each electrode are gathered in Table 6, these results being important for the electrode materials used in the oxidation processes of organic pollutants, which impose the oxidation process mechanism and the current efficiency.

Table 6. Potential value of oxygen evolution

Electrode	E / V vs. Ag / AgCl
GC	1.0
BDD	1.5

The voltammetric parameters of the oxidation of 4-AP at both GC and BDD electrodes are gathered in Table 7.

III. Electrochemical characterization of the electrodes in the presence of 4-AP XVII

Electrode	Scan number	j*(mA*cm ⁻²)	Reducing degree of anodic peak (%)	E (V)
	1	0.0598	-	0.04
GC	2	0.0576	0.19	0.04
	3	0.0569	0.86	0.04
	1	0.0715	-	0.07
BDD	2	0.0654	8.41	0.07
	3	0.0637	10.75	0.07

Table 7. Voltammetric parameters of the oxidation of 0.2 mM 4-AP at GC and BDD electrodes in $1M \text{ Na}_2\text{SO}_4$ supporting electrolyte

 \ast The component corresponding to charging effect has been subtracted from the current densities.

Based on the cyclic voltammetry results it is observed that BDD electrode exhibit a larger potential window, and the 4-AP oxidation proceeded at a more positive potential than for GC electrode.

Influence of 4-AP concentration

In Figure 11 a) is presented an example of the voltammograms for BDD electrode in $1M Na_2SO_4$ supporting electrolyte and in the presence of different 4-AP concentrations, the concentration range being 0.05 - 0.4mM. Figure 11 b) presents the linear dependence of the anodic peak current corresponding to 4-AP oxidation.



Figure 11. a) Cyclic voltammograms for BDD electrode in 1 M Na₂SO₄ supporting electrolyte and in the presence of different concentration of 4-AP: 1-0 mM; 2-0.05 mM; 3-0.1 mM; 4-0.15 mM; 5-0.2 mM; 6-0.25 mM; 7-0.3 mM; 8-0.35 mM; 9-0.4 mM, potential range: - 0.5 V \rightarrow + 1.25 V \rightarrow - 0.5 vs. Ag / AgCl; scan rate: 0.1 V·s⁻¹; b) Calibration plots of 4-AP in the concentration range 0.05 - 0.4 mM.
XVIII - Extended abstract

The separation between the anodic peak potential (Ep_a) and the cathodic peak potential (Ep_c) at BDD higher than 59 mV informed about the quasi-reversibility of the electrooxidation process of 4-AP (Figure 11 a). The both anodic and cathodic currents recorded at about +0.069 and respective, -0.189 vs. Ag/AgCl increase with increasing of 4-AP concentration in solution. The Figure 11 b) shows that the anodic current depends linearly on the 4-AP concentration in the range of 0.05-0.4 mM, with a correlation coefficient better than 0.990. This aspect informed about the direct electron-transfer reaction of 4-AP on BDD electrode and no fouling effect occurred for this 4-AP concentration range.

The influence of scan rate

Figure 12 a) shows an example of the effect of the scan rate on the anodic peak current of the first CV of BDD electrode tested in $1M Na_2SO_4$ and in the presence of 0.2 mM 4-AP.



Figure 12. (a) Cyclic voltammograms in 1M Na₂SO₄ supporting electrolyte and 0.2mM 4-AP at BDD electrode at different scan rates; 1 - 0.03 V·s⁻¹, 2 - 0.04V·s⁻¹, 3 - 0.05V·s⁻¹, 4 - 0.06 V·s⁻¹, 5 - 0.07 V·s⁻¹, 6 - 0.08 V·s⁻¹, 7 - 0.09V·s⁻¹, 8 - 0.1 V·s⁻¹, 9 -0.2 V·s⁻¹. (b) Plots of the anodic peak potential versus the logarithm of the scan rate(c) Plots of the anodic peak current recorded at +0.15 V vs. Ag/AgCl (curve 1) and at -0.29 V vs. Ag/AgCl (curve 2) for BDD electrode versus the square root of scan rate

The effect of the potential scan rate on the CV recorded on BDD in 1 M Na₂SO₄ and 0.2 mM 4-AP is shown in Figure 12. No electrode cleaning during CV running at different scan rates was performed. The cathodic peak corresponding to the reduction process on BDD is proportional to the square root of the scan rate but the anodic peak is not proportional (Figure 12 c), which indicates that the oxidation process of 4-AP by direct electron-transfer reaction is not controlled by mass transport, and could involve a surface process. It is known that phenol derivates are oxidised to form a radical cation that can be further oxidized and/or it can react to form an electrically insulating polyoxyphenylene film that adhere to the electrode surface [270]. The increase in the potential scan rate at scan rate higher than 0.07 V·s⁻¹changed the forward anodic branch by appearance of two additional anodic peaks at more positive potentials, about + 0.5 and +0.9 V vs. Ag/AgCl corresponding to further oxidation of 4-AP. The anodic peak potential shifted towards positive potential when increasing the potential scan rate indicating the irreversibility character of the electrooxidation process of 4-AP on BDD electrode (Figure 12 b).

III.2.2. Cronoamperometry studies

Figure 13 present an example of the amperometric response of the BDD electrode obtained for successive and continuous addition of 0.05 mM 4-AP to 1M Na_2SO_4 supporting electrolyte at an applied potential of 0.6V vs. Ag / AgCl.



Figure 13. a) Amperometric response for BDD electrode for the successive and continuous addition of 0.05 mM 4-AP; b) Calibration plots of useful signal vs. 4-AP

From the amperometric response it is observed that BDD electrode activity is higher than GC electrode (0.347 versus 0.025 mA⁻¹·cm⁻²).

Based on the characterization results of all the studied electrodes in two types of supporting electrolytes 0.04M Britton-Robinson and 1M Na_2SO_4 , in Table 8 are presented the electrodes electrochemical performances for 4-AP oxidation.

Table 8. The electrodes electrochemica	performances for 4-AP oxidation
----------------------------------------	---------------------------------

Peak potential (V / Ag / AgCl)	Electrode	Supporting electrolyte	Used technique	Concentration range (mM)	Sensitivity(mA·mM ⁻ ¹ ·cm ⁻²)	Correlation coeficient (R ²)
0.16	GC	0.04 M Britton-Robinson	CV	0.05-0.4	0.357	0.996
0.6	GC	0.04 M Britton-Robinson	CA	0.05-0.4	0.325	0.999
0.3	AgZEG	0.04 M Britton-Robinson	CV	0.05-0.4	0.206	0.986
0.65	AgZEG	0.04 M Britton-Robinson	CA	0.05-0.4	0.157	0.979
0.2	CuZEG	0.04 M Britton-Robinson	CV	0.05-0.4	0.228	0.994
0.65	CuZEG	0,04 M Britton-Robinson	CA	0.05-0.4	0.111	0.999
0.04	GC	1 M Na ₂ SO ₄	CV	0.05-0.4	0.277	0.999
0.6	GC	1 M Na ₂ SO ₄	CA	0.05-0.4	0.025	0.974
0.1	BDD	1 M Na ₂ SO ₄	CV	0.05-0.4	0.280	0.995
0.6	BDD	1 M Na ₂ SO ₄	CA	0.05-0.4	0.034	0.981

For this concentration range, all the tested electrodes presented the electrooxidation capacity of 4-AP from aqueous solutions with different electrochemical activities, the best results being obtained for BDD and GC electrodes. These electrodes were selected for further testing for degradation and even mineralization of 4-AP from water in supporting electrolyte 1M Na₂SO₄.

From CV data, and supposing that we have an quasi-reversible system it was calculated the diffusion coefficient for all electrodes based on relation (1) [139]: $i_p = (2.69 \times 10^5) n^{\frac{3}{2}} A C_{4-AP} D^{\frac{1}{2}} A C_{4-AP} v^{\frac{1}{2}}$

(1)

i_p – current peak (A); n - number of electrons (n=2);A – electrode surface (m²); C_{4-AP} – 4-AP concentration (mol m⁻³); $D_{4-AP} - 4-AP$ diffusion coefficient (m² s⁻¹); v – scan rate (0.1 V s⁻¹).

The transfer coefficient α for the anodic equation (equation 2) and the reaction rate constant k^0 (equation 3) were calculated with the following relations:

$$\left| E_{p} - E_{\frac{p}{2}} \right| = 1.857 \frac{RT}{n\alpha F} = 0.023/\alpha$$
⁽²⁾

III. Electrochemical characterization of the electrodes in the presence of 4-AP XXI

$$E_{p} = E^{0} + \frac{RT}{\alpha n F} \left(0.78 - \ln k^{0} + \ln \sqrt{D_{0} \frac{\alpha n F}{RT}} \right) - \frac{RT}{2\alpha F} \ln v$$

$$E^{0} = \frac{E_{a} + E_{c}}{2}$$
(4)

- E_p potential peak (V);
- E_{p/2} half-peak potential (V);
- E_a anodic potential peak;
- $E_{c}\xspace$ cathodic potential peak;
- R -Boltzmann constant (8,314 J mol⁻¹ K⁻¹);
- T temperature (298,15 \dot{K});
- α anodic coefficient transfer;
- F Faraday's constant (96485 C mol⁻¹);
- N number of electrons exchanged (n=2);
- k^0 standard electrochemical rate constant (m s⁻¹).

Table 9. Kinetic and diffusion parameters of the electrodes for 4-APelectrooxidation

Electrode	Supporting electrolyte	Apparent diffusion constant D _{4-AP} / X 10 ⁻⁶ cm ² s ⁻¹	Anodic coefficient transfer, α	Standard electrochemical rate constant, k ⁰ / x 10 ⁻⁴ m s ⁻¹
GC AgZEG CuZEG	0.04M Britton- Robinson	3.871 10.817 12.94	0.435 0.450 0.400	0.717 0.005 0.056
GC BDD	$1 \text{ M Na}_2 \text{SO}_4$	6.641 1.780	0.440 0.353	0.500 0.210

Comparing the 4-AP diffusion coefficient values with the literature (~ 8×10^{-6} cm²s⁻¹)[271], the informations about the active surface of the electrodes can determined during the 4-AP oxidation function of supporting electrolyte.

III.3. The establishment of concentration range for the application of the electrodes in the electrochemical oxidative degradation process of 4-AP

4-AP concentration represents one of the factors that influence significantly the reducing degree of the electrodes activity. In order to use GC and BDD electrodes for the electrooxidation application, we explored the effect of the 4-AP concentration for a larger concentration range on the shape of the voltammograms plotted in the same potential range of the water stability, and the results are shown in Figure 14. Figure 14 presents the cyclic voltammograms for GC and BDD electrodes in $1M Na_2SO_4$ supporting electrolyte and in the presence of different 4-AP concentrations between 0.5-3 mM.



Figure 14. Cyclic voltammograms for GC (a) and BDD (b) electrodes in 1 M Na₂SO₄ supporting electrolyte and in the presence of different concentration of 4-AP: For GC: 1-0 mM; 2- 0.5 mM; 3- 1 mM; 4- 1.5 mM; 5- 2 mM; 6- 2.5 mM; 7- 3 mM; 8-3 mM (after alumina cleaning); 9-4 mM (after cleaning); 10-5 mM (after cleaning); For BDD: 1-0 mM; 2-0.5 mM; 3- 1 mM; 4- 1.5 mM; 5- 2 mM; 6- 2.5 mM; 7- 3 mM; 8- 3.5 mM , 9- 3.5 mM (after cleaning); 10- 4 mM (after cleaning); 11-5 mM (after cleaning); potential range: - 0.5 V \rightarrow + 1.25 V \rightarrow - 0.5 vs. Ag / AgCl; scan rate: 0.1 V·s⁻¹

Up to 3 mM 4-AP (for BDD electrode), respectively 2.5 mM 4-AP (for GC electrode) concentrations the peaks current increased uppon the addition. Further addition at 3.5 mM 4-AP (BDD electrode), and 3 mM 4-AP (GC electrode) did not lead to peak current increase, indicating the loss of the electrode activity by the deposition of the passivation polymer film (curve 8 of Figure 14 b) and curve 7 of Figure 14 a)). The electrode celaning by mechanical polyshing using alumina powder allowed to peak current increase at the same 4-AP concentration. For the 4-AP concentration higher than 3.5 mM the results are similar.

III. Electrochemical characterization of the electrodes in the presence of 4-AP XXIII

III.4. Partial conclusions

The electrochemical performance of glassy carbon electrode, Ag-doped zeolite-expanded graphite-epoxy (AgZEG) and Cu-doped zeolite-expanded graphite-epoxy (CuZEG) composite electrodes were assessed comparatively in their application for the electrochemical degradation and determination of p-aminophenol. Aminophenol oxidation at all electrodes is a quasi-reversible process, mass-transfer controlled, involving an adsorption step and a specific surface reaction. No significant electrode fouling was noticed during applying the CV and CA techniques. The electrochemical determination of 4-AP on glassy carbon was achieved over the concentration range between 0.05 to 0.4 mM, with the sensitivity of about 0.3 mA*cm^{-2*}mM⁻¹. For the composite electrodes, the sensitivity depended on the electrochemical technique and the type of the electrode. Under the working conditions of CV, the sensitivity was about 0.2 mA*cm^{-2*}mM⁻¹ for both composite electrodes. By applying CA, the AgZEG electrode exhibited better sensitivity (0.16 versus 0.11 mA*cm^{-2*}mM⁻¹, for the CuZEG electrode).

The studies regarding to influence of 4-AP concentration and scan rate on the voltamogramms shape allowed the elucidating some aspects about the 4-AP oxidation mecanism. The direct oxidation process of 4-AP using for all electrodes is a quasi-reversible process. This global process is controlled by the mass transfer. Though, the BDD electrode presented a different behavior at high scan rates, on the cyclic voltammograms appeared some new peaks, which indicate the advanced oxidation of 4-AP.

BDD electrode presented superiority, both regarding to a large potential range and also about the electrochemical activity for 4-AP oxidation. Thus, GC and BDD electrodes present a potential for the degradation by direct oxidation of high concentration of 4-AP from water, while the composite electrodes are suitable only for detection of 4-AP from water.

IV. THE BEHAVIOR CHARACTERIZATION OF CATALYSTS AND ELECTRODES FOR 4-AP OXIDATION

Because the main purpose of this study is the improvement of the electrooxidation process performance by combining with an photocatalytic process using catalyst based on Romanian natural zeolite functionalized with TiO_2 , it is required an study of the catalyst and electrode behavior in oxidation processes of 4-AP.

IV.1. The catalysts characterization

a) X-rays diffraction

In Figure 15 are presented the diffraction patterns for sodium zeolite (Z-Na), TiO_2 -zeolite modified by sol-gel method (Z-TiO_2-SG), respectively TiO_2-zeolite modified by microwave-assisted hydrothermal method (Z-TiO_2-MW).



Figure 15. X-rays patterns for pure TiO₂ (a), Z-Na (b), Z-TiO₂-MW (c) and Z-TiO₂-SG(d)

b) UV-VIS-NIR diffuse reflectance spectroscopy

Figure 16 presents the dependence $(K.-M.\cdot E_{bi})^2$ by E_{bg} for the catalysts.



Figure 16. a) UV-VIS diffuse reflectance spectra for Z-Na (curve 1), Z-TiO₂-SG (curve 2) and Z-TiO₂-MW (curve 3); b) the determination of band-gap energy.

Table 10. Band-gap energy value for the catalyst materials

Catalyst	Band-gap energey value (eV)
Z-Na	3.4
Z-TiO ₂ -SG	3.4
Z-TiO ₂ -MW	3.30
TiO ₂	3.20

c) FT-IR spectroscopy

In Figure 17 is shown the FT-IR spectra for all the materials.



d) Scanning electron microscopy / energy dispersive X-rays analysis (SEM/EDAX)

Figure 18 a), c) and e) presents the morphological and structural characterization of the catalysts. For both synthesis methods, SEM analysis shows the TiO_2 presence uniformly distributed on the zeolite surface. There are no significant structural and morphological changes on the zeolite. The Ti presence in catalysts is confirmed by the EDX results (Figure 18. b), d), f)).



Figure 18. SEM morphology for a) Z-Na, c) Z-TiO₂-SG and e) Z-TiO₂-MW; EDX spectra for b) Z-Na, d) Z-TiO₂-SG and f) Z-TiO₂-MW

e) BET analysis

The analysis results show that the influence of the presence of TiO_2 can modifies the specific surface area of the zeolitic material depending of the synthesis method (Table 11).

Table 11. Properties of the catalysts surface measured by physical adsorption

XXVIII – Extended abstract

Catalyst	Adsorption pores size (nm)	Desorption pores size (nm)	<i>Specific</i> surface BET (m² / g)	Total pores volume (cm ³ /g)
Z-Na	7.82	3.81	58.88	0.075
Z-TiO ₂ -SG	11.16	9.04	64.64	0.012
Z-TiO ₂ -MW	4.19	6.04	130.59	0.222

IV.2. Catalyst and electrode material behavior during photocalysis, electrooxidation and photocatalysis-assisted electrooxidation processes application for 4-AP degradation

For 4-AP degradation it was tested the zeolite functionalized with TiO_2 synthesized by microwave-assisted hydrothermal method (Z-TiO₂-MW), based on characterization results previously presented and because of the simplicity, rapidity and economical aspect of the synthesis method.

The electrode materials used in oxidation process are BDD and GC electrodes.

The experimental conditions for simple oxidation processes (photocatalysis and electrooxidation) and also for combined process (photocatalysis-assisted electrooxidation) are presented in Table 12.

Table 12. The experimental condition for photocatalysis, electrooxidation and photocatalysis-assisted electrooxidation processes, using GC and BDD electrodes, t=2h, V_s=50mL

$\begin{array}{ c c c c c c } \hline \mbox{degradation} \\ \mbox{process} \\ \hline \mbox{locatalysis} \\ \mbox{Photocatalysis} \\ \mbox{Photocatalysis} \\ \hline \mbox{Photocatalysis} \\ \mbox{lectropyte} \\ \hline \mbo$	4-AP	Experiment	4-AP	Electrode	Applied	Applied
$\begin{array}{ c c c c c } \hline Process & conditions & conc. & (mg-1-2) & al techniques & (V) \\ \hline (mg-1-2) & 64 & - & - & - & - & - & - & - & - & - & $	degradation	, al	initial		electrochemic	potential
$\begin{array}{ c c c c c } \hline c c c \\ \hline c c -1 \\ c c $	process	conditions	conc.		al techniques	(V)
$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$			$(mg \cdot L^{-1})$			
$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$		Z-TiO ₂ -MW	64	_	_	_
$ \begin{array}{ c c c c } Photocatalysis \\ Photocatalysis \\ Photocatalysis \\ Photocatalysis \\ electrolyte \\ \hline 1 M Na_2SO_4 \\ supporting \\ electrolyte \\ \hline 1 M Na_2SO_4 \\ supporting \\ electrolyte \\ \hline 1 M Na_2SO_4 \\ supporting \\ electrolyte \\ \hline 1 M Na_2SO_4 \\ supporting \\ electrolyte \\ \hline 1 M Na_2SO_4 \\ supporting \\ electrolyte \\ \hline 1 M Na_2SO_4 \\ supporting \\ electrolyte \\ \hline 1 M Na_2SO_4 \\ supporting \\ electrolyte \\ \hline 1 M Na_2SO_4 \\ supporting \\ electrolyte \\ \hline 1 M Na_2SO_4 \\ supporting \\ electrolyte \\ \hline 1 M Na_2SO_4 \\ supporting \\ electrolyte \\ \hline 1 M Na_2SO_4 \\ supporting \\ electrolyte \\ \hline 1 M Na_2SO_4 \\ supporting \\ electrolyte \\ \hline 1 M Na_2SO_4 \\ electrolyte \\ \hline 1 M Na_2SO_4 \\ electrolyte \\ \hline 1 M Na_2SO_4 \\ supporting \\ electrolyte \\ \hline 1 M Na_2SO_4 \\ supporting \\ electrolyte \\ \hline 1 M Na_2SO_4 \\ supporting \\ electrolyte \\ \hline 1 M Na_2SO_4 \\ supporting \\ electrolyte \\ \hline 1 M Na_2SO_4 \\ supporting \\ electrolyte \\ \hline 1 M Na_2SO_4 \\ supporting \\ electrolyte \\ \hline 1 M Na_2SO_4 \\ supporting \\ electrolyte \\ \hline 1 M Na_2SO_4 \\ supporting \\ electrolyte \\ \hline 1 M Na_2SO_4 \\ supporting \\ electrolyte \\ \hline 1 M Na_2SO_4 \\ supporting \\ electrolyte \\ \hline 1 M Na_2SO_4 \\ supporting \\ \hline 1 M Na_2SO_4 \\ supporting \\ electrolyte \\ \hline 1 M Na_2SO_4 \\ supporting \\ \hline 1 M Na_2SO_4 \\ supporting \\ electrolyte \\ \hline 1 M Na_2SO_4 \\ supporting \\ \hline 1 M Na_2SO_4 \\ supporting \\ \hline 1 M Na_2SO_4 \\ \hline 1 M Na_2SO_$		1g·L ⁻¹				
Photocatalysis irradiation 254-365 276 - - - 1 M Na ₂ SO4 supporting electrolyte 528 - - - - 1 M Na ₂ SO4 supporting electrolyte 528 - - - - 64 And (MPA) (MPA-(MPA)) Eox.=0.6V Eq.=0.9V CA-(CA _{II}) Eox.=0.6V Eq.=1.25V CA-(CA _{II}) Eox.=1.25V Eox.=1.25V CA-(CA _{II}) Eox.=0.9V Eox.=1.25V CA-(CA _{II}) Eox.=0.9V Eox.=1.25V CA-(CA _{II}) Eox.=0.9V Eox.=0.9V CA-(CA _{II}) Eox.=0.9V Eox.=1.25V CA-(CA _{II}) Eox.=0.9V Eox.=1.25V CA-(CA _{II}) Eox.=0.9V Eox.=1.25V CA-(CA _{II}) Eox.=0.9V Eox.=1.25V CA-(CA _{II}) Eox.=0.9V Eox.=1.25V Eox.=0.6V Ed.=0.9V 276 GC MPA-(MPA) Eox.=1.25V Eox.=1.25V CA-(CA _{II}) Eox.=1.25V Eox.=1.25V Eox.=1.25V Photocatalysis assisted electrolyte 276 GC MPA-(MPA) Eox.=0.6V Ed.=0.9V Photocatalysis assisted electrolyte 276 GC MPA-(MPA) Eox.=0.5V Eox.=0.6V Ed.=0.9V 1 M Na ₂ SO4 supporting electrolyte 276 GC MPA-(MPA) Eox.=0.6V Ed.=0.9V 8DD CA-(CA _{II}) Eox.=1.25V Eox.=0.6V Eox.=0.6V Ed.=0.9V Eox.=0.6V Ed.=0.9V <td></td> <td>UV</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td>		UV				
$ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $		irradiation	276	-	-	-
$ \begin{array}{ c c c c c } \hline NM \ Na_2 S0_4 \\ supporting \\ electrolyte \end{array} \begin{array}{ c c c } \hline S28 \end{array} \begin{array}{ c c c } \hline F_{O} & - & & & & & & & & & & & & & & & & &$	Photocatalysis	254-365				
$ \begin{array}{ c c c c c } \hline I & M & Ma_2SO_4 \\ supporting \\ electrolyte \end{array} \begin{array}{ c c c } 528 & - & - & - & - & - & - & - & - & - & $						
$ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $		I M Na ₂ SO ₄	E 2 9			
$ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $		oloctrolyto	520	-	-	-
$ \begin{array}{c} \mbox{Electrooxidation} \\ \mbox{Electrooxidation} \\ \mbox{Electrooxidation} \\ \mbox{Electrooxidation} \\ \mbox{Electrolyte} \\ \m$		electionyte				E -0.6V
$ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $					$MPA-(MPA_I)$	$E_{0X} = 0.0V$ $E_{cl} = 0.9V$
$ \begin{array}{c cccc} \mbox{Idation} & 1 \mbox{M} Na_2SO_4 \\ \mbox{supporting} electrolyte \\ \mbox{electrolyte} \end{array} \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$				GC	CA- (CA _{II})	$E_{0.} = 0.9V$
$ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $					$CA - (CA_{III})$	$E_{0x} = 1.25V$
$ \begin{array}{c} \mbox{Electrooxidation} \\ \mbox{Electrooxidation} \\ \mbox{Electrolyte} \\ \mbox{I} & M \ Na_2 SO_4 \\ \mbox{supporting} \\ \mbox{electrolyte} \\ \mbox{I} & M \ Na_2 SO_4 \\ \mbox{supporting} \\ \mbox{electrolyte} \\ \mbox{I} & M \ Na_2 SO_4 \\ \mbox{I} & G \\ \mbox{I} & G \\ \mbox{I} & G \\ \mbox{I} & M \ Na_2 SO_4 \\ \mbox{I} & G \\ \mbox{I} & G \\ \mbox{I} & G \\ \mbox{I} & M \ Na_2 SO_4 \\ \mbox{I} & G \\ \mbox{I} & G \\ \mbox{I} & M \ Na_2 SO_4 \\ \mbox{I} & G \\ \mbox{I} & M \ Na_2 SO_4 \\ \mbox{I} & M \ Na_2 SO_4 \\ \mbox{Supporting} \\ \mbox{I} & M \ Na_2 SO_4 \\ \mbox{Supporting} \\ \mbox{I} & M \ Na_2 SO_4 \\ \mbox{Supporting} \\ \mbox{I} & M \ Na_2 SO_4 \\ \mbox{Supporting} \\ \mbox{I} & M \ Na_2 SO_4 \\ \mbox{Supporting} \\ \mbox{I} & M \ Na_2 SO_4 \\ \mbox{Supporting} \\ \mbox{I} & M \ Na_2 SO_4 \\ \mbox{Supporting} \\ \mbox{I} & M \ Na_2 SO_4 \\ \mbox{Supporting} \\ \mbox{I} & M \ Na_2 SO_4 \\ \mbox{Supporting} \\ \mbox{I} & M \ Na_2 SO_4 \\ \mbox{Supporting} \\ \mbox{I} & M \ Na_2 SO_4 \\ \mbox{Supporting} \\ \mbox{I} & M \ Na_2 SO_4 \\ \mbox{Supporting} \\ \mbox{I} & M \ Na_2 SO_4 \\ \mbox{Supporting} \\ \mbox{I} & M \ Na_2 SO_4 \\ \mbox{Supporting} \\ \mbox{I} & M \ Na_2 SO_4 \\ \mbox{Supporting} \\ \mbox{I} & M \ Na_2 SO_4 \\ \mbox{Supporting} \\ \mbox{I} & M \ Na_2 SO_4 \\ \mbox{Supporting} \\ \mbox{I} & M \ Na_2 SO_4 \\ \mbox{Supporting} \\ \mbox{I} & M \ Na_2 SO_4 \\ \mbox{I} & $		1 M Na ₂ SO ₄ supporting electrolyte	64		MPA -	$E_{0x} = 1.25V$
$ \begin{array}{c} \mbox{Electrooxidation} \\ \mbox{Electrooxidation} \\ \mbox{I} \mbox{M} Na_2SO_4 \\ \mbox{supporting} \\ \mbox{electrolyte} \\ \mbox{I} \mbox{M} \mbox{M} \mbox{I} \mbox{M} \mbox{I} \mbox{I}$			01		(MPA _{II})	$E_{cl} = 1.75V$
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$				BDD	$CA - (CA_1)$	$E_{ox} = 0.5V$
$ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $					$CA - (CA_{II})$	$E_{0x} = 0.9V$
$ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	Electrooxidation				CA –(CA _{III})	$E_{0x} = 1.25V$
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$					CA –(CA _{IV})	$E_{ox} = 1.75V$
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$			276	66		E _{ox.} =0.6V
$ \begin{array}{c c c c c c c c c } Photocatalysisasisted electrooxidation \\ electrooxidation \\ electrolyte \\ \end{array} \begin{array}{c c c c c c c c c c c } \hline & & & & & & & & & & & & & & & & & & $				GC	MPA-(MPAI)	E _{cl.} =0.9V
$ \begin{array}{c c c c c c c c } \hline & & & & & & & & & & & & & & & & & & $				BDD	CA-(CA _{III})	$E_{ox.} = 1.25V$
$ \begin{array}{c c c c c c c c c } \hline & 528 & GC & MPA-(MPA_I) & E_{cl.}=0.9V \\ \hline & BDD & CA-(CA_{III}) & E_{ox.}=1.25V \\ \hline & 1g\cdot L^{-1} & & \\ \hline & 1g\cdot L^{-1} & & \\ \hline & UV & 1g\cdot L^{-1} & & \\ \hline & UV & 1g\cdot L^{-1} & & \\ \hline & UV & 1g\cdot L^{-1} & & \\ \hline & UV & 1g\cdot L^{-1} & & \\ \hline & UV & 1g\cdot L^{-1} & & \\ \hline & & & 1g\cdot L^{-1} & & \\ \hline & & & & \\ \hline & & & & \\ \hline & & & &$			528	GC	ΜΡΑ-(ΜΡΑτ)	E _{ox.} =0.6V
$ \begin{array}{c c c c c c c } \hline & & & & & & & & & & & & & & & & & & $						E _{cl.} =0.9V
$ \begin{array}{c c} \begin{array}{c} Z-TiO_2-MW\\ 1g\cdot L^{-1} \end{array} \\ Photocatalysis- assisted electrooxidation \\ 1 \ M \ Na_2SO_4\\ supporting \\ electrolyte \end{array} \begin{array}{c} 64 \end{array} \\ \begin{array}{c} GC \end{array} \\ \begin{array}{c} GC \end{array} \\ \begin{array}{c} MPA-(MPA_I) \end{array} \\ \begin{array}{c} MPA-(MPA_I) \end{array} \\ \begin{array}{c} E_{ox.}=0.6V\\ E_{cl.}=0.9V \end{array} \\ \begin{array}{c} CA-(CA_{II}) \end{array} \\ \begin{array}{c} E_{ox.}=1.25V, \\ E_{cl.}=1.75V \end{array} \\ \begin{array}{c} CA-(CA_{II}) \end{array} \\ \begin{array}{c} E_{ox.}=0.5V \end{array} \\ \begin{array}{c} CA-(CA_{II}) \end{array} \\ \begin{array}{c} E_{ox.}=0.6V \\ E_{cl.}=1.75V \end{array} \\ \begin{array}{c} CA-(CA_{II}) \end{array} \\ \begin{array}{c} E_{ox.}=0.6V \\ E_{cl.}=1.75V \end{array} \\ \begin{array}{c} CA-(CA_{II}) \end{array} \\ \begin{array}{c} E_{ox.}=0.6V \\ E_{cl.}=0.9V \end{array} \end{array} \\ \end{array}$				BDD	CA-(CA _{III})	$E_{ox.} = 1.25V$
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $		Z-TiO ₂ -MW			MPA-(MPA ₁)	E _{ox.} =0.6V
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $		1g∙L ⁻¹		GC		E _{cl.} =0.9V
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $					CA- (CA _{II})	$E_{ox.} = 0.9V$
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $		UV	64		MPA -(MPA ₁₁)	$E_{ox} = 1.25V$,
Photocatalysis- assisted electrooxidation $1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ 276 GC $MPA-(MPA_I)$ $E_{ox.} = 0.5V$ BDD $CA-(CA_{III})$ $E_{ox.} = 1.25V$ BDD $CA-(CA_{III})$ $E_{ox.} = 0.6V$ $E_{cl.} = 0.9V$ $E_{ox.} = 1.25V$	Photocatalysis- assisted electrooxidation	irradiation		BDD		$E_{cl.} = 1.75V$
electrooxidation $Product matrix Product matrix Pr$		254-365			$CA - (CA_I)$	$E_{ox.} = 0.5V$
electrooxidation $1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ supporting electrolyte 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3276 3		nm			CA-(CA _{III})	$E_{ox.} = 1.25V$
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$			276	GC	$MPA-(MPA_I)$	$E_{ox.}=0.6V$
supporting GC $MPA-(MPA_1)$ $E_{ox.} = 1.25V$		$1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$	276			$E_{cl.}=0.9V$
electrolyte GC MPA-(MPA ₁) E _{ox} =0.6V		supporting		вии	CA-(CA _{III})	$E_{0X} = 1.25V$
		electrolyte	528	GC	$MPA-(MPA_I)$	$E_{0X} = 0.6V$
$\frac{520}{\text{BDD}} = \frac{1251}{25}$				BDD	$CA_{-}(CA_{-})$	$L_{cl.} = 0.9V$

In the first stage of the experiments, photocatalysis, electrochemical and photocatalysis-assisted electrochemical were applied for 64 mg L^{-1} 4-AP.

IV.2.1. Catalyst application in photocatalysis process

For photocatalytical degradation tests, the solutions based on 1 M Na₂SO₄ supporting electrolyte and 4-AP were irradiated with an UV lamp of 6W power, wavelength of 254-365 nm at the room temperature.

In Figure 19 is presented the removal efficiency of 64 mg L^{-1} 4-AP in 1 M Na_2SO_4 supporting electrolyte and in the presence of 1 g L⁻¹Z-TiO₂-MW presence by photocatalysis process.



Figure 19. 4-AP removal efficiency using 1 gL⁻¹ Z-TiO₂-MW under UV irradiation in 1 M Na₂SO₄ supporting electrolyte and in the presence of 64 mg·L⁻¹ de 4-AP by photocatalysis process

IV.2.2. GC electrode behavior in electrooxidation and photocatalysis-assisted electrooxidation processes

Evaluation of the GC electrode performance for using in 4-AP electrooxidation process it was accomplish based on the 4-AP removal efficiency and electrochemical efficiency for different operation conditions, presented in Table 13.

4-AP removal efficiency it was determined based on relation (5).

$$\eta_{AP} = \frac{4AP_0 - 4AP}{4AP_0} \times 100$$
 (%) (5)

 η_{AP} = process efficiency measured in UV at λ =297nm; $4AP_0 - 4AP =$ change of 4-AP concentration.

4-AP electrochemical efficiency equation is presented in relation (6) [180]:

$$E_{AP} = \frac{(4AP_0 - 4AP)}{C * S} \times V (g \cdot C^{-1} \cdot cm^{-2})$$
(6)

 E_{AP} = electrochemical efficiency; $4AP_0 - 4AP =$ change of 4-AP concentration (g); C = charge consumption (C);S = the area of the electrode (cm²); V = sample volume (50mL).

Table 13. The operation conditions for electrochemical techniques application for 64 $mg \cdot L^{-1}$ 4-AP degradation, t=2h.

Used electrochemical techniques	Abbreviation
MPA – $E_{\text{oxidation}} = 0.6V$, $E_{\text{cleaning}} = 0.9V$	MPAI
CA - E _{oxidation} = 0.9V	CAII
CA - E _{oxidation} = 1.25V	CAIII

These potentiostatic conditions were established according to the potential range of GC and BDD electrodes, which were in relation with water stability and oxygen evolution ranges.

Figure 20 presents an example of recorded chronoamperograms during the photocatalysis-assisted electrochemical process. Comparing with the recorded currents from the electrooxidation process (results are not shown), in combined process the currents are higher because of the photocatalysis contribution.



Figure 20. Recorded chronoamperograms on the GC electrode in 1 M Na₂SO₄ and in the presence of 64 mg·L⁻¹ 4-AP, in the photocatalysis-assisted electrochemical process (a-MPA_{Ioxidation},b-MPA_{Icleaning}, c- CA_{II})

In Figure 21 are presented the removal efficiencies of 4-AP in electrooxidation and photocatalysis-assisted electrooxidation processes, using GC electrode in 1 M Na₂SO₄ and in the presence of 64 mg·L⁻¹ 4-AP.



Figure 21. 4-AP removal efficiency in electrooxidation process (a) and photocatalysis-assisted electrooxidation process (c), and 4-AP electrochemical efficiency in electrooxidation process (b) and photocatalysis-assisted electrooxidation process (d) using GC electrode; the applied techniques: curve 1 – CA_{III}, curve 2 – CA_{II} and curve 3 – MPA_I

Based on the results, the operating parameters corresponding to $\ensuremath{\mathsf{MPA}}_{\ensuremath{\mathrm{I}}}$ technique were selected as optimum for GC electrode.

IV.2.3. BDD electrode application in 4-AP degradation processes

The assessment of the performance of BDD electrode for using in 4-AP electrooxidation process it was accomplish based on the 4-AP removal efficiency and electrochemical efficiency for different operation conditions, presented in Table 14.

Table 14. The operation conditions for electrochemical techniques application for 64 $mg \cdot L^{-1}$ 4-AP degradation, t=2h.

Used electrochemical techniques / Abbreviation				
MPA – E _{oxidation} = 1.25V, E _{cleaning} = 1.75V MPA _{II}				
CA - $E_{\text{oxidation}} = 0.5V$	CAI			
CA – $E_{oxidation} = 0.9V$	CAII			
CA - E _{oxidation} = 1.25V CAIII				
CA - E _{oxidation} = 1.75V CA _{IV}				

a) Electrooxidation process

In Figure 22 are presented the 4-AP removal efficiencies, respectively electrochemical efficiencies for the techniques presented in Table 17, applied in electrooxidation process.



Figure 21. 4-AP removal efficiency (a) and electrochemical efficiency (b) by electrooxidation process using BDD electrode in 1 M Na₂SO₄ and in the 64 mg·L⁻¹ 4-AP; the applied techniques are: curve 1 – CA₁, curve 2 – CA₁, curve 3 – CA₁, curve 4 – CA₁ and curve 5 - MPA₁₁

It is noticed higher 4-AP removal efficiencies for MPA_{II} technique versus the other electrochemical techniques, probably because of *in-situ* electrode cleaning during the 4-AP oxidation process, the cleaning potential being in the evolution O_2 range.

b) Photocatalytically-assisted electrooxidation process

Open circuit potential (OCP) behavior

The time dependences of the open circuit potential (OCP) for BDD electrode either during UV irradiation or in dark, in the presence/absence of Z-TiO₂-MW catalyst and in the presence/absence of 4-AP using 1 M Na_2SO_4 as supporting electrolyte, are shown in Figures 22 a) and b).







b)



Under UV irradiation, the potential of BDD electrode in 1 M Na₂SO₄ supporting electrolyte slightly increased due to the presence of very small amounts of oxidative species formed on BDD surface by the charge transfer reaction. In contrast, in the presence of 4-AP the potential of BDD upon UV irradiation slightly decreased (from -30 mV to -50 mV) during 60 minutes, when steady-state current was reached. This could be attributed to the presence of small amounts of 4-AP on BDD surface. The time dependence of the open circuit potential (OCP) upon UV irradiation in the supporting electrolyte (in the absence/presence of Z-TiO₂-MW) and in the presence of organic pollutant (4-AP) showed that the presence of Z-TiO₂ increased slightly the value of the potential of BDD both in the absence and the presence of Z-TiO₂ catalyst is due to increasing of the oxidation rate on the BDD surface and a possible accumulation of photogenerated holes on BDD surface, which charge it positively.

To follow the effect of open circuit potential (OCP) for BDD electrode during UV irradiation in the presence of Z-TiO₂ catalyst and in the presence of 4-AP using 1 M Na₂SO₄ supporting electrolyte, the absorption spectra of the solution is shown in Figure 23. Compared with the absorption spectra recorded during photocatalysis application under UV illumination in the presence of the same amount of catalyst but without electrochemical system (inset a of Figure 23), the spectra showed changes regarding the absorbance peak at ca. 300 nm. Experiments showed that under OCP application, even the absorbance peak is flattening, the absorbance value is larger than the initial value, which could be attributed to the conversion into the other organics. This aspect was not finding for photocatalysis application, when the absorbance peaks decreased during UV irradiation due to the degradation process without sub-products obtaining. Also, by recording the absorption spectra during OCP maintain for BDD electrode under dark and in the absence of Z-TiO₂, the same phenomena occurred but with the slow rate (see Inset b of Figure 23). This could explain by the effect of applying of a low potential on BDD electrode (flat band potential) on the 4-AP containing 1 M Na_2SO_4 supporting electrolyte as the electropolymerization process and further oxidation. This is proved by the results of the comparative cyclic voltammetry (CV) behavior of the BDD electrode in initial 4-AP containing 1 M Na₂SO₄ supporting electrolyte and only in 1 M Na₂SO₄ supporting electrolyte after OCP recording and BDD electrode washing with distilled water. These results are presented in the next section.



Figure 23. Absorption spectra of 4-AP during OCP recording of BDD electrode in 1M Na₂SO₄ supporting electrolyte and 1g/L Z-TiO2 catalyst upon UV irradiation (1-0 min, 2-30min, 3-60min, 4-90min, 5-120min); Insets: a)- Absorption spectra of 4-AP during UV irradiation in the presence of 1g / L Z-TiO₂ catalyst; b)-Absorption spectra of 4-AP during OCP recording of BDD electrode in 1M Na₂SO₄ supporting electrolyte

Figure 24 shows the comparative CVs recorded on BDD electrode in 0.5 mM 4-AP and 1 M Na₂SO₄ supporting electrolyte and only in supporting electrolyte after OCP recording in 0.5 mM 4-AP and 1 M Na₂SO₄ for duration of 2 hours. The UV absorption spectra during OCP recording are above-presented (see Figure 23). The modified shape of CV recorded only in 1 M Na₂SO₄ supporting electrolyte after OCP recording proved both 4-AP adsorption on BDD electrode and electropolimerization phenomena with further oxidation.



Figure 24. Cyclic voltammograms recorded on BDD electrode in: 0.5 mM 4-AP and 1 M Na₂SO₄ supporting electrolyte (dotted curve); only in 1M Na₂SO₄ supporting electrolyte after OCP recording in the presence of 0.5 mM 4-AP and 1 M Na₂SO₄ supporting electrolyte and electrode washing with distilled water (continuous curve)

Effect of UV irradiation on voltammetric behaviour of BDD electrode

Figure 25 shows the cyclic voltammograms of BDD electrode in the absence and in the presence of 4-AP without and under UV irradiation. In the absence of 4-AP no difference between the cyclic voltammograms was noticed, thus UV irradiation does not influence the BDD electrode's behaviour. In the presence of 4-AP without UV irradiation, the potential where the direct electrochemical oxidation of 4-AP is established. Under UV irradiation, the photoresponse of anodic current is higher and more two oxidation peaks at about +0.5 V and +0.9 V vs. Ag/AgCl appear. This aspect could be attributed to changing the mechanism of the electrochemical oxidation of 4-AP, involving the further oxidation occurring, which was similar with the above-mentioned results found at the high potential scan rate. Also, the higher current under UV irradiation could be attributed to increase in the degradation rate of 4-AP.





In Figure 26 are presented the 4-AP removal efficiencies, respectively electrochemical efficiencies using BDD electrode in 1 M Na_2SO_4 and in the presence of 64 mg·L⁻¹ 4-AP, applied in photocatalysis-assisted electrooxidation process.

Even MPA application as electrochemical process led to better results in terms of 4-AP degradation (Figure 26 a), which is explained by electrochemical cleaning, better electrochemical activity in terms of the electrochemical efficiency was reached for CA application (Figure 26 b). This is reasonable result because a part of current was consumed for cleaning and no for effective oxidation of 4-AP. The effect of the heterogeneous photocatalyis using TiO₂ supported zeolite catalyst applied during chronoamperometric and multiple pulsed amperometric tests on the 4-AP degradation rate was investigated, when Z-TiO₂-MW was added into electrochemical cell under UV irradiation. These tests should be regarded as photocatalytic-assisted electrodegradation of 4-AP. A more positive effect on increase in the degradation rate of 4-AP can be seen during CA application compared with MPA application. It is known that for the photoelectrochemical process the selection of applied potential is an important factor that affects the process efficiency. By applying an electrochemical potential, separation of photogenerated electrons and holes are accelerated and the recombination of electrons and holes are suppressed [281]. Though, a high potential applying led to oxygen evolution, which complicates the photocatalyis mechanism [282]. Our results showed that the application of hybrid process consisted of combination of photocatalytic and electrochemical process for 4-AP degradation exhibited the enhanced effect especial when the anodic potential was selected at +1.25 V vs. Ag/AgCl. By the application of MPA technique, when the anodic potential was pulsed from +1.25V to +1.75 V vs. Ag / AgCl a slight enhanced effect was reached. This could be attributed to the fact that the application of the potential value of +1.75 V vs. Ag/AgCl led to abundant oxygen evolution and beside of the in-situ electrode cleaning an indirect electrochemical oxidation occurred.

In terms of the electrochemical activity, it can be seen also that the highest electrochemical efficiency was reached for the hybrid process using CA technique within 30 minutes.



Figure 26. The 4-AP removal efficiency (a) and 4-AP electrochemical efficiency (b) in photocatalysis-assisted electrooxidation process using BDD electrode; the applied techniques are: curve 1 – CA_{III}, curve 2 – MPA_{II} and curve 3 – CA_I

Under these working conditions, $CA_{\rm III}$ technique led to the best removal efficiencies. Thus, it was not necessary to use MPA techniques because of the presence of TiO₂ based catalyst in the system.

IV.2.4. Kinetics studies

In Figure 27 are presented comparatively some examples of selected processes based on process and electrochemical efficiencies for 4-AP removal using GC and BDD electrodes. It can be observed that photocatalysis applying on the electrooxidation process lead to improved process performances. For BDD electrode, the best process efficiencies are obtain by combined process, while for GC electrode the electrochemical process performance is improved but lower than the process efficiency by photocatalysis.



Figure 27. 4-AP concentration profiles removal processes comparing using a) BDD (CA_{III} technique) and c) GC (MPA_I technique) electrodes in 1M Na₂SO₄ supporting electrolyte and in the presence of 64 mg·L⁻¹ 4-AP; Kinetic curves for all the processes using BDD (b) and GC (d) electrodes

Table 15 presents the values of apparent rate constants based on time and electrical charge consumed for all the 4-AP degradation processes for GC and BDD electrodes.

XL – Extended abstract

Table 15. The apparent rate constants with time and electrical charge consumed, according to electrode type and 4-AP degradation process

	4-AP	Used	Apparent rate	Apparent rate
Electrode	degradation	electrochemic	constant,	constant
	process	al techniques	k _{app} (x 10 ⁻³ min ⁻¹)	<i>k_{app}′ (C</i> ⁻¹)
-	Photocatalysis	-	8.67	-
60	Electrooxidation	MPA _I CA _{II} CA _{III}	5.46 3.42 4	60.14 76.77 95.09
GC	Photocatalysis- assisted electrooxidation	MPA _I CA _{II}	6.3 4.9	10.08 23.02
	Electrooxidation	CA _I CA _{II} CA _{III} CA _{IV} MPA _{II}	5.38 6.2 6.55 5.05 5.74	99.25 70.56 68.28 47.24 28.84
BDD	Photocatalysis- assisted electrooxidation	CA _I CAIII MPA _{II}	6.79 10.12 7.68	18.90 16.49 4.81

IV.3. Influence of 4-AP concentration

For the influence of 4-AP concentration over the studied processes performance it was chosen the 64, 276 and 528 mg·L⁻¹ 4-AP concentrations, for photocatalysis, electrooxidation and photocatalysis-assisted electrooxidation processes.

IV.3.1. Photocatalysis process

The photocatalysis application results for 4-AP degradation at different concentrations are presented in Table 16.

Table 16. 4-AP removal efficiencies for 64, 276 and 528 mg·L⁻¹ 4-AP concentrations by photocatalysis

Concentration 4-AP [mg·L ⁻¹]	Time / 30min	Time / 60min	Time / 90min	Time / 120min
64	31.98	42.81	55.47	53.21
276	14.57	22.5	24.36	22.5
528	14.27	21	23.82	25.94

In Figure 28 is presented the evolution in time of 4-AP removal efficiencies for 64, 276 and 528 mg·L⁻¹ 4-AP concentrations by photocatalysis.



Figure 28. The 4-AP removal efficiency using Z-TiO₂-MW under UV irradiation in 1 M Na₂SO₄ supporting electrolyte and in the presence of different 4-AP concentrations by photocatalysis process

IV.3.2. GC electrode application

Based on the 4-AP removal efficiencies and electrochemical efficiencies obtained to low 4-AP concentration, it was chosen the working scheme MPA_I ($E_{oxidation}=0.6V$, $E_{cleaning}=0.9V$ vs. Ag / AgCl) for concentration influence study in 4-AP degradation processes (electrooxidation and photocatalysis-assisted electrooxidation) using GC electrode.

In Figure 29 are presented the 4-AP efficiency in electrooxidation and photocatalysis-assisted electrooxidation processes, using GC electrode in 1 M Na_2SO_4 and in the presence of different 4-AP concentrations.



Figure 29. The 4-AP removal efficiency using GC electrode in electrooxidation process (a) and photocatalysis-assisted electrooxidation process (c), and 4-AP electrochemical efficiency in electrooxidation process (b) and photocatalysis-assisted electrooxidation process (d) in 1 M Na₂SO₄ and in the presence of different 4-P concentrations.

In the studied working conditions the photocatalysis application improves the electrooxidation process performance, but the cumulative effect of these two processes is manifest only in first 30 minutes at high 4-AP concentrations.

IV.3.3. BDD electrode application

The selection criteria for used technique for the study of the concentration influence by BDD electrode application were the same as in GC electrode case.

Moreover, it was taking into account also the economical aspects, and it was selected the CA_{III} ($E_{ox} = 1.25$ V vs. Ag / AgCl) technique. These conditions, also, are corresponding to direct oxidation on the electrode surface without the O₂ evolution.

In Figure 30 are presented the 4-AP efficiency in electrooxidation and photocatalysis-assisted electrooxidation processes, using BDD electrode in 1 M Na_2SO_4 and in the presence of different 4-AP concentrations.



Figure 30. The 4-AP removal efficiency using BDD electrode in electrooxidation process (a) and photocatalysis-assisted electrooxidation process (c), and 4-AP electrochemical efficiency in electrooxidation process (b) and photocatalysis-assisted electrooxidation process (d) in 1 M Na₂SO₄ and in the presence of different 4-P concentrations.

The results related to the improvement of electrochemical performance with the combination of photocatlysis are similar with those obtained for GC, the cumulative effect of the two processes were reached within first 30 minutes.

IV.3.4.Kinetics studies

In Figure 31 are presented some examples of determination of kinetics aspects for 4-AP removal using GC and BDD electrodes. The apparent rate constants versus time and with electrical charge consumed are presented in Table 17.



Figure 31. 4-AP concentration profiles using MPA_I for GC electrode (a) and CA_{III} for BDD electrode (c) a) in 1M Na₂SO₄ supporting electrolyte and in the presence of 528 mg·L⁻¹ 4-AP; Kinetic curves for all the processes using BDD (b) and GC (d) electrodes

Electrode	4-AP degradation process	Concentration 4-AP [mg·L ⁻¹]	Apparent rate constant, k _{app} (x 10 ⁻³ min ⁻¹)	Apparent rate constant k _{app} ' (C ⁻¹)
-	Photocatalysis	64 276 528	8.67 3.12 2.99	- -
C C	Electrooxidation	64 276 528	5.46 3.90 1.52	60.14 25.74 6.15
GC	Photocatalysis- assisted electrooxidation	64 276 528	6.30 5.32 4.48	10.08 21.25 12.92
BDD	Electrooxidation	64 276 528	6.55 2.84 2.82	68.28 56.45 36.63
	Photocatalysis- assisted electrooxidation	64 276 528	10.12 867 4.39	16.49 25.17 9.65

Table 17. The apparent rate constants versus time and electrical chargeconsumed, according to electrode type and 4-AP concentration

Regarding to the global oxidation process rate by photocatalysis-assisted electrooxidation process, an improving effect of the process rate was obtained for BDD electrode at 276 mg L⁻¹ 4-AP concentration.

IV.4. Partial conclusions

The characterization of zeolite functionalized with TiO_2 indicated that the catalytic material synthesized by microwave-assisted hydrothermal method present superiority regarding to UV absorbance and specific surface area.

A comparison of the oxidation processes, photocatalysis, electrooxidation and photocatalysis-assisted electrooxidation, was accomplished in the first stage at $64 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 4-AP concentration. For photocatalysis process it was obtain 4-AP removal efficiency of 55% for 90 minutes irradiation time.

The assessment of the GC electrode performance for 4-AP degradation in terms of removal and electrochemical efficiencies by each electrooxidation and photocatalysis-assisted electrooxidation process, allowed establishing that the best results were reached by CA_{II} application at 0.9V vs. Ag / AgCl, and MPA_I at 0.6V oxidation potential and 0.9V vs. Ag / AgCl cleaning potential. Even if the photocatalysis application improved the electrooxidation process, the performance of the electrochemical process was lower than photocatalysis one. At 276 mgL⁻¹ AP concentration, the performance of the electrochemical process is better than photocatalysis improved the performance of the electrochemical process, and a cumulative effect of both processes was reached during the first 30 minutes.

The electrochemical degradation of 4-AP on BDD electrode process was improved in terms of removal efficiency by the application of the pulsed potential, which allowed both in-situ electrochemical cleaning electrode and an indirect oxidation of 4-AP by the oxygen evolution. Nevertheless, better electrochemical efficiency was reached for CA_{III} application because by MPA_{II} application a part of current was consumed for cleaning and no for effective oxidation of 4-AP.

The application of photocatalysis using Z-TiO₂-MW on the 4-AP electrochemical degradation exhibited the enhanced effect when the anodic potential was selected at +1.25 V vs. Ag/AgCl under water stability, near to oxygen evolution potential. By MPA_{II} technique, when the anodic potential was pulsed from +1.25V to +1.75 V vs. Ag/AgCl a slight enhanced effect was reached, because at +1.75 V vs. Ag/AgCl abundant oxygen evolution occurred and beside of the in-situ electrode cleaning an indirect electrochemical oxidation occurred, and under these conditions the photocatalysis application was not justified. The highest electrochemical efficiency was reached for the hybrid process using CA_{III} technique at the selected potential of +1.25 V vs. Ag/AgCl within 30 minutes.

By a global analysis of the performance of GC and BDD electrodes in electrochemical and photocatalysis-assisted electrochemical application BDD electrodes were selected for a further application of photocatalysis-assisted electrochemical degradation of 276 mgL⁻¹ 4-AP by bulk electrolysis, which corresponds for practical application.

V. ELECTROCHEMICAL DEGRADATION OF 4-AP BY BULK ELECTROLYSIS WITH BORON-DOPED DIAMONDS ANODES AND PHOTOCATALYTICALLY ASSISTED USING TiO₂ – SUPPORTED ZEOLITE

V.1. Working conditions and analytical methods for the assessment of 4-AP degradation process by bulk electrolysis and assisted photocatalytically

For the improvement of the efficiency for 4-AP electrochemical oxidation using BDD anodes, it was applied the photocatalysis-assisted electrochemical process. The influence of TiO₂-supported zeolite (Z-TiO₂-MW) catalyst under UV irradiation in the electric field was assessed using an undivided electrolytic cell with BDD anodes and stainless steel cathodes. The synergetic effect of the photocatalysis-assisted electrochemical oxidation on the treatment performance was determined by comparison with electrochemical oxidation and photocatalysis using Z-TiO₂-MW catalyst, in terms of 4-AP removal and mineralization efficiencies, electrochemical efficiencies, degradation and mineralization rates, mineralization current efficiency and energy consumption. The experimental conditions for each experiment of the electrochemical, the photocatalytically-assisted electrochemical degradation and photocatalysis are summarized in Table 18.

Table 18. The experimental conditions for each applied oxidation process for 4-AP degradation

Process	Electrochemical working conditions	TiO_2 -supported zeolite (a dm ⁻³)	Presence of UV lamp
Electrochemical oxidation (EO-I)	i=10 mA cm ⁻²	<u>-</u>	no
Electrochemical oxidation (EO)	i=5 mA cm ⁻²	-	no
Photocatalysis-assisted electrochemical oxidation (PCEO)	i=5 mA cm ⁻²	1	yes
Photocatalysis (PC)	-	1	yes

During the experiments, samples were drawn from the cell at every 30 minutes and were analyzed.

Removal efficiency was determined as the percent of removed 4-AP reported at initial 4-AP concentration.

The mineralization current efficiency (MCE) for each electrolyzed solution was calculated based on the equation 7 [282]:

$$MCE = \frac{nFV_s \Delta(TOC)_{exp}}{4.32 \times 10^7 \, mIt} \times 100 \,(\%) \tag{7}$$

where n is the number of electrons consumed in the mineralization process of 4-AP, F is the Faraday constant (=96 487 C mol⁻¹), V_s is the solution volume (dm³), Δ (TOC)_{exp} is the experimental TOC decay (mg dm⁻³), 4.32 x 10⁷ is a conversion factor for units homogenization (=3 600 s h⁻¹ x 12 000 mg of carbon mol⁻¹), m is the number of carbon atoms in 4-AP, I is the applied current (A) and t is time (h).

Number of electrons consumed is determined based on the overall mineralization of 4-AP to CO_2 .

 $C_6H_7OH + 11 H_2O = 6 CO_2 + 30 H^+ + 24 e^-$

The electrochemical efficiency for 4-AP oxidation was determined based on the equation [167]:

$$E_{4-AP} = \frac{(4AP_0 - 4AP)}{C * S} \times V \quad (mg / C \cdot cm^2)$$
(8)

where $4AP_0 - 4AP$ is the change in the 4-AP concentration determined by UV_{297} during experiments for a charge consumption of C corresponding to various electrolysis time, V is the sample volume (700 ml) and S is the area of the electrode surface (cm²).

The electrochemical efficiency for 4-AP mineralization was determined based on equation (8) modified as (8') tacking into consideration the change in TOC measurements during experiments ($TOC_0 - TOC$)

$$E_{TOC} = \frac{(TOC_0 - TOC)}{C * S} \times V \text{ (mg / C·cm2)}$$
(8')

The specific energy consumption was calculated with the relation (9):

$$W_{sp} = C_{sp} \times U \quad (kWh \ dm^{-3}) \tag{9}$$

where C_{sp} represents specific charge consumption of C corresponding to 1 dm³ and U is cell voltage (V)

In Tables 19-22 are presented synthetic and comparative the conditions and results for application of electrochemical and combined processes.

Table 19. 4-AP degradation process evolution by EO-I process; $TOC_i = 155.54 \text{ mg} \text{ C} \cdot \text{dm}^{-3}$, 276 mg $\cdot \text{dm}^{-3}$ 4-AP concentration, pH= 8.8; i=10 mA $\cdot \text{cm}^{-2}$

Q (Ah)	Q/V (Ah∙dm⁻³)	t (min)	U (V)	<i>W_{sp} (kWh</i> ∙dm⁻ ³)	pН	TOC (mg C·dm ⁻³)	TOC removal efficiency (%)	C₄-൶ (mg 4-AP·dm⁻ ³)	UV removal efficiency (%)
28	4	60	5.0	14	6.3	115.56	25.70	143.40	48.04
5.6	8	120	5.0	28	8.4	42.36	72.76	50.25	81.79
7	10	150	5.0	35	8.4	20.93	86.54	26.99	90.22

Table 20. 4-AP degradation process evolution by EO process; $TOC_i = 155.54 \text{ mg C}\cdot\text{dm}^{-3}$, 276 mg·dm⁻³ 4-AP concentration, pH= 8.8; i= 5 mA·cm⁻²

Q (Ah)	Q/V (Ah∙dm⁻³)	t (min)	U (V)	W _{sp} (kWh∙dm⁻ ³)	рН	TOC (mgC·dm⁻³)	TOC removal efficiency (%)	C_{4-AP} (mg 4-AP ·dm ⁻ ³)	UV removal efficiency (%)	
1.4	2	60	4.4	6.16	6.86	123.80	20.4	209.07	24.25	
2.8	4	120	4.4	12.32	7.66	99.00	36.35	139.93	49.30	
3.5	5	150	4.4	15.4	7.66	75.43	51.6	121.96	55.81	

Table 21. 4-AP degradation process evolution by EOFC combined process; $TOC_i = 155.54 \text{ mg C}\cdot\text{dm}^{-3}$, 276 mg·dm⁻³ 4-AP concentration, pH= 8.8; i= 5 mA·cm⁻², UV irradiation, Z-TiO₂-MW catalyst (1g·dm⁻³)

Q (Ah)	Q/V (Ah∙dm ⁻ ³)	t (min)	U (V)	W _{sp} (kWh∙dm ⁻ ³)	рН	TOC (mgC·dm⁻³)	<i>TOC removal efficiency (%)</i>	<i>C₄₋₄₽</i> (<i>mg 4-AP</i> ∙dm⁻³)	UV removal efficiency (%)
1.4	2	60	4.3	6.02	7.36	95.57	38.55	107.08	59.66
2.8	4	120	4.3	12.04	7.78	42.77	72.50	56.52	79.52
3.5	5	150	4.3	15.05	7.78	25.10	83.86	33	88.04

XLIX

t (min)	<i>TOC</i> (<i>mgC</i> ∙dm⁻³)	TOC removal efficiency (%)	C _{4-AP} (mg 4-AP·dm ⁻³)	UV removal efficiency (%)
60	134.15	13.75	220.16	20.23
120	130.91	15.83	213.90	22.5
150	127.13	18.26	212.02	23.18

Table 22. 4-AP degradation process evolution by PC process; $TOC_i = 155.54$ mg C·dm⁻³, 276 mg·dm⁻³ 4-AP concentration

V.2. Electrochemical degradation of 4-AP from water

Figures 32 and 33 show the results of bulk electrolysis of aqueous solutions containing 276 mg dm⁻³ 4-AP in 0.1 M Na₂SO₄ electrolyte under galvanostatic regime at two different current densities of 5 and respective, 10 mA cm⁻² [283]. It can be observed that both 4-AP removal efficiencies expressed by UV₂₉₇ and TOC increase with electrolysis time and respective, with specific electrical charge passed in the electrochemical oxidation (Figure 32). Based on the literature data concerning the phenol based organics electrooxidation under water decomposition potential range, 4-AP electrooxidation occurred in two stages, e.g., the first stage of 4-AP transformation into carboxylic acids and the second stage of the further oxidation of carboxvlic acid to carbon dioxide. The difference between UV_{297} and TOC evolution with the electrolysis time for both applied current densities proved the existence of the two oxidation stages. Better results were obtained by application of higher current density (10 mA cm⁻²) for the same electrolysis time but it has to take in consideration that for lower current density lower specific electrical charge passed in the electrochemical oxidation. The results of the electrochemical performance presented in Figure 33 show that the electrolysis cell operating at the current density of 5 mA cm⁻² lead to the better results for 4-AP oxidation expressed both UV₂₉₇ and TOC. This aspect can be explained by a major part of electrical charge consumed for the abundant oxygen evolution. However, it can be noticed the best results are reached within 60 minutes of the bulk electrolysis.



Figure 32. Evolution of efficiency for 4-AP removal expressed as UV₂₉₇ (solid) and TOC (open) by electrooxidation at the current density of 10 mA cm⁻² (square) and 5 mA cm⁻² (circle).



Figure 33. Evolution of electrochemical efficiency for 4-AP removal expressed as UV_{297} (solid) and TOC (open) by electrooxidation at the current density of 10 mA cm⁻² (square) and 5 mA cm⁻² (circle).

During electrolysis the cell voltage remains constant and it can be observed that pH of the residual solution first decreases slightly and later increases to reach a value close to 8 (Figure 34). These changes can be attributed to the both anodic and cathodic processes that occur in the cell. On the cathode the main reaction is the water reduction with hydroxyl ions generation, which led to the alkaline pH. At the same time, on the anode several reactions coexist, e.g., organic oxidation and oxygen evolution. The organic oxidation with the carboxylic acids formation in the first stage and the further its oxidation into carbon dioxide is supported by pH evolution, thus, the carboxylic acids presence lead to pH decreases and by its conversion the pH is increased.


Figure 34. Variation of cell voltage (solid) and pH (open) at the current density of 10 mA cm⁻² (square) and 5 mA cm⁻²(circle) with the electrolysis time in the electrochemical oxidation of 4-AP in 0.1 M Na₂SO₄ electrolyte.

In Figure 35 the evolution of the mineralization current efficiency and the energy consumption with electrolysis time during the electrochemical treatment are presented. The values of mineralization current efficiencies are very low after 60 minutes for both current densities, and it can be said that the degradation during the first 60 minutes of the electrochemical treatment mainly contributes to the whole process. Also, the energy consumption was lower for the application of the current density of 5 mA cm⁻².



Figure 35. Evolution of the mineralization current efficiency (solid) and the energy consumption (open) at the current density of 10 mA cm⁻² (square) and 5 mA cm⁻² (circle) with the electrolysis time in the electrochemical oxidation of 4-AP in 0.1 M Na₂SO₄ electrolyte.

V.3. Photocatalysis assisted-electrochemical degradation of 4-AP from water

In order to improve the treatment performance of the 4-AP mineralization, the application of photocatalysis using TiO_2 -supported zeolite (Z-TiO_2-MW) catalyst on the bulk electrolysis was performed.

V.3.1. Synergetic degradation of 4-AP from water

UV spectra of 4-AP evolution presented in Figure 36 were recorded comparatively with initial 4-AP after the application of each oxidation process, i.e., electrooxidation at the current density of 10 mA cm⁻² (EO-I), electrooxidation at the current density of 5 mA cm⁻² (EO), photocatalysis using 1g dm⁻³ Z-TiO₂-MW catalyst (PC), photocatalysis-assisted electrooxidation at the current density of 5 mA cm⁻² using 1g dm⁻³ Z-TiO₂-MW catalyst (PCEO). The UV spectra indicated that the degradation of 4-AP by application of EO-I and PCEO were more efficient than the PC and EO processes.



Figure 36. UV spectra comparison of 4-AP degradation by PC (2), EO-I (3), EO (4), PCEO (5); initial 4-AP (1).

The progression of 4-AP degradation by above-presented processes indicated different oxidation efficiencies, and the profiles are presented in Figure 37 a. The degradation assessment at 60 minutes showed that the lowest 4-AP degradation efficiency was reached by photocatalysis. Almost similar results were achieved by the application of EO-I and PCEO processes. Thus, after the reaction time of 120 minutes, about 23, 90, 56 and 88 % of 4-AP was degraded in the PC, EO-I, EO and PCEO. Tacking into account the same current density of 5 mA cm⁻², it can be seen that the net efficiency of combined process was greater than the sum of both electrooxidation and photocatalysis processes. This can be regarded as a synergetic effect of the PCEO process.



Figure 37. Evolution of 4-AP degradation with the reaction time, expressed in terms of: a) UV_{297,t}/UV_{297,0} and b) TOCt/TOC₀; (■) PC; (•) EO-I; (▼) EO; (▲) PCEO.

To assess the 4-AP mineralization by all above-presented processes, the progression of 4-AP degradation expressed in terms of TOC is shown in Figure37 b. After the reaction time of 120 minutes, about 16, 73, 36 and 72 % of TOC was removed by the application of PC, EO-I, EO and PCEO. The lower values of TOC removal degrees compared with 4-AP removal ones supported the fact that for all applied oxidation processes the complete mineralization of 4-AP to CO_2 was occurred via intermediaries as carboxylic acids.

In general, the dependence of electrochemical reaction rates on the concentration of organic pollutants has been described by a pseudo first-order equation. Also, the photocatalysis reaction rate follows the Langmuir-Hinshelwood kinetic model, which can be simplified to a pseudo first-order equation [231]. For all applied oxidation processes the pseudo first-order equation was chosen to determine the apparent rate constant (k_{app}), which was calculated based on the relation of ln (C_0/C_t)= $k_{app}(t)$. The kinetic results were obtained by monitoring of changes in 4-AP concentration expressed by UV₂₉₇ and TOC analysis as a function of the reaction time. Table 23 shows the apparent rate constant for each applied oxidation process.

Type of 4-AP	Applied oxidation	Apparent rate	Correlation
determination	process	constant, k _{app} (x 10 ⁻³	factor, R ²
	•	min ⁻¹)	•
UV ₂₉₇	PC	1.68	0.9118
	EO-I	15.52	0.9917
	EO	5.6	0.9968
	PCEO	13.6	0.9961
TOC	PC	1.26	0.9353
	EO-I	13.37	0.9633
	EO	4.57	0.9821
	PCEO	12.1	0.9886

Table 23. The pseudo-first order kinetic apparent constant for the degradation of 4-AP determined by UV and TOC analysis

The apparent rate constant determined by UV analysis of PCEO was similar with EO-I and by 8.1 and 2.5 times higher than PC and EO, respectively. Also, the apparent rate constants determined by TOC analysis are almost similar for EO-I and PCEO, and the last is higher by 9.6 and 2.6 times versus PC and EO, respectively. The kinetics of TOC reduction in all applied processes showed that TOC reduction was slower in the photocatalytic process, suggesting that photocatalysis process was inefficient in the mineralization and quite degradation of 4-AP.

According to the definition of the synergetic effect (SF)= $k_{app,PCEO}$ -($k_{app,PC}+k_{app,EO}$) [231], the SF was calculated from the kinetic constants determined by UV and TOC analysis. Thus, (SF)_{UV} of 0.0068 min⁻¹ and (SF)_{TOC} of 0.00627 min⁻¹ indicated the apparent kinetic synergetic effects in the PCEO process for both degradation and mineralization of 4-AP.

For the electrochemical and combined processes, the apparent rate constant determined by UV and TOC analysis was calculated based on the relation of $ln(C_0/C_t)=k'_{app}(C)$, in which C represents the electrical charge passed during electrochemical and combined oxidation of 4-AP. The results are gathered in Table 24, and it can be noticed that the apparent rate constants determined for UV₂₉₇ and TOC measurements for PCEO process are the best. Also, the effective mineralization rate was assessed as the ratio between the apparent rate constant calculated for TOC analysis and the apparent rate constant calculated for UV analysis ($k'_{app,TOC}/k'_{app,UV}$). The value of this ratio closer to 1 indicated that the effective mineralization rate was achieved. The value of 0,88 compared with 0,86 and 0,82 for EO-I and respective, EO confirmed the enhancement effect of photocatalysis application on the electrooxidation process of 4-AP to reach the mineralization.

Table 24. The apparent rate constant for the degradation of 4-AP determined by UV and TOC analysis function of electrical charge

Type of 4-AP	Applied oxidation	Apparent rate	Correlation
determination	process	constant, $K'_{app}(C^{-1})$	factor, R ²
UV ₂₉₇	EO-I	0.333	0.9917
	EO	0.240	0.9968
	PCEO	0.586	0.9961
TOC	EO-I	0.286	0.9821
	EO	0.196	0.9633
	PCEO	0.518	0.9886

The enhancement effect of the combination of photocatalysis and electrooxidation processes operating at high voltage or current density may be attributed to two major factors, i.e., reducing the recombination of hole-electron pair resulted from photocatalysis, and indirect electrochemical oxidation of 4-AP. In according with literature data [231] it is supposed that the degradation mechanism is very complex, involving many oxidation pathways, e.g., anodic oxidation involving oxygen evolution, oxidation by electrogenerated H_2O_2 and OH•, oxidation by photogenerated hole and OH• and the photoelectrocatalytic synergetic effect.

It is well-known that the operating cost of an electrochemical oxidation depends strongly on the cell voltage as the specific energy consumption (W_{sp}). By the application of PCEO process for 4-AP degradation a higher mineralization current efficiency at low specific energy consumption was reached (Figure 38). Thus, both technical and economic aspects regarding degradation process of 4-AP from water suggested the superiority of PCEO process.



Figure 38. Evolution of the mineralization current efficiency (solid) and the specific energy consumption (open) with the electrolysis time in the electrochemical oxidation of 4-AP in 0.1 M Na₂SO₄ electrolyte for the application of: 1-EO-I; 2-EO; 3-PCEO.

V.4. Partial conclusions

The electrochemical oxidation and photocatalysis-assisted electrochemical oxidation using boron-doped diamond (BDD) anodes using TiO_2 -supported zeolite catalyst under UV irradiation was applied for the degradation and mineralization of 4-aminophenol from aqueous solution.

The application of the electrochemical oxidation using BDD anodes at the two current density of 10 mA cm⁻² and 5 mA cm⁻² for 4-AP degradation showed that the better results of the treatment performance were achieved at higher current density. Thus, the better electrochemical performance was achieved at the current density of 5 mA cm⁻².

The synergetic effect of the photocatalysis-assisted electrochemical oxidation operating at the current density of 5 mA cm⁻² on the treatment performance was determined in comparison with each electrochemical oxidation and

in addition, with photocatalysis using Z-TiO₂-MW catalyst. The treatment performance was assessed in terms of 4-AP removal and mineralization efficiencies, electrochemical efficiencies, degradation and mineralization rates, mineralization current efficiency and energy consumption. After the reaction time of 120 minutes, about 16, 36 and 72 % of TOC was removed in the photocatalysis, electrooxidation at the current density of 5 mA cm⁻² and respective, photocatalysis-assisted electrooxidation at the current density of 5 mA cm⁻² using 1g dm⁻³ Z-TiO₂-MW. Also, for the application of the combined process an apparent kinetic synergetic effect was achieved for 4-AP mineralization. The technical and economic assessment suggested the superiority of combined process for the degradation and mineralization of 4-AP from water.

VI. FINAL CONCLUSIONS

- The research and original contributions of the thesis are related to the detail characterization of certain home-made electrode materials, the Ag/Cu doped zeolite-expanded graphite-epoxy composite electrode in comparison with commercial glassy carbon and boron-doped diamond electrodes for their use in the degradation processes and/or electrochemical detection of 4-aminophenol from water. In this context, the main aim was to exploit the dual character of some electrode materials and electrochemical techniques in order to use them in both degradation processes of pollutants as pollution abatement of water, and water quality control by electrochemical detection. Thus, the electrochemical detection can be used for water quality control, which is treated or not, with a significant role in improving the management integrated system of the water resources.
- Another aspect aimed in this study, which represents a tool for improving the performances of electrochemical degradation processes by its combination with heterogeneous photocatalysis process.
- These objectives imposed to follow the stages:
 - -electrochemical characterization of the electrodes in order of their selection for the degradation processes and/or electrochemical detection of 4-AP form water; in addition, some mechanistic aspects were elucidated;

-the establishment and optimization of working conditions for application of electrooxidation and photocatalytically-assisted electrooxidation using GC and BDD, which were selected in previous stage, in the presence of TiO_2 supported in zeolite; it this stage the performances of both electrodes used in both advanced oxidation processes were determined in certain operating conditions given by the electrochemical techniques used;

-the application of BDD electrode with the best oxidation potential for the degradation and mineralization of 4-AP in the electrooxidation and photocatalytically-assisted electrooxidation processes using TiO_2 supported in zeolite.

LVIII– Extended abstract

Based on the obtained results and the partial conclusions presented at the end of each section result the **general conclusions**:

- The electrodes by type of composite based on Ag/Cu doped zeoliteexpanded graphite- epoxy are suitable only for the quantitative determination of 4-AP from water and not for 4-AP degradation;
- GC and BDD electrodes are appropriate for their application in the electrochemical degradation process of 4-AP under potential conditions corresponding to water stability/decomposition, function of 4-AP concentration. GC performance was improved by the application of pulsed potential, while BDD exhibited the best electrochemical activity independent of the electrochemical technique used;
- BDD electrode exhibited the superiority in its application both in the degradation processes and electrochemical detection, with the best potential for practical application by electrochemical activity, stability and life time;
- The combination of the electrochemical with photocatalytic processes should be regarded as a very promising tool for improving the electrochemical processes from the point of view of technical and economical point.
- The choice of coupling the advanced oxidation processes by the combination of both processes as hybrid one or by alternating the separated process from each to other is related to the type of wastewater to be treated.

INTRODUCERE

Consumul anual global de apă este aproximativ de $9x10^3$ km³ și la momentul actual cantitatea de apă potabilă disponibilă variază între $10 - 30x10^3$ km³ [1]. Aceste valori ilustrează clar faptul că și o mică criză de apă ar putea deveni o amenințare pentru omenire. În plus, lumea suferă datorită intensificării problemelor legate de sănătate și igienă, și un procent ridicat al bolilor se dezvoltă în țările ce se confrunta cu un deficit de apă.

Unul dintre cel mai alarmant fenomen este sporirea acumulării substanțelor antropogene greu biodegradabile, sub condițiile saturate de autoepurare ale ciclului perturbat și supraîncărcat. Situația se înrăutățește datorită lipsei sau insuficienței unor sisteme adecvate de tratare / epurare a apei, capabile să diminueze concentrația substanțelor toxice ce reprezintă un risc chimic cronic. Se poate spune că o tratare necorespunzătoare a apelor reziduale conduce la deteriorarea calității surselor de apă și în consecință a apei potabile.

Caracteristicile de deversare a apelor reziduale variază de la locație la locație depinzând de populație și de sectorul industrial deservit, terenul folosit, de nivelurile apei de adâncime / freatice și de gradul de separare dintre apa pluvială și deșeurile sanitare. Din punct de vedere chimic, apele reziduale sunt compuse din compuși organici și anorganici precum și numeroase gaze. Compușii organici pot conține carbohidrați, proteine, agenți grași și grăsimi, uleiuri, pesticide, fenoli, etc. Fenolul și substituenții fenolului prezintă valori de toxicitate de la moderat până la puternic toxici în funcție de numărul, poziția și natura substituției. Compușii anorganici prezenți în ape pot conține metale grele, azot, fosfor, pH, sulf, cloruri.

Tratarea efluenților reprezintă o problemă serioasă, în special pentru industria chimică. În ultimii 25 de ani, s-au facut eforturi uriașe pentru a limita de la sursă acest tip de poluare, prin îmbunătățirea proceselor, reciclarea produșilor reziduali și controlul tratării apelor reziduale la stadiul de producție. În orice caz, având în vedere cantitățile mari de efluenți ce trebuie tratați, spre exemplu pentru a recupera anumiți solvenți, în mod inevitabil se formează reziduuri ce necesită o transformare finală, etapă ce este adesea delicată. Metodele tradiționale de incinerare ridică probleme legate de coroziune, cost precum și probleme legate de emisii, în cazul în care procesul de incinerare nu este perfect controlat.

Din punctul de vedere al industriilor, problema trebuie să fie examinată ca un întreg, deoarece nu sunt metode simple și universale în acest domeniu. Marea varietate a deversărilor industriale impune o diversificare a metodelor de tratare, adaptând procedeul de tratare fiecărei situații pe cât posibil. în ciuda eforturilor făcute pentru a dezvolta *procese curate*, creșterea severității normativelor privind deversările efluenților în mediul înconjurător ar trebui să încurajeze cercetările pentru procese de tratare / epurare mai performante, astfel încât să fie posibil obținerea unor efluenți compatibili cu mediul înconjurător .

Procesele și tehnologiile folosite pentru îndepărtarea contaminanților din apă, pentru a îmbunătății calitatea apei sunt similare în toată lumea. Principala și cea mai des aplicată tehnologie de tratare a apei este defapt o combinație de mai multe metode cum sunt coagularea, flocularea și sedimentarea, plus filtrarea. Astfel, ultimele descoperiri în domeniul nanoștiinței și nanoingineriei sugerează că multe din problemele care implică calitatea apei ar putea fi rezolvate sau în mare parte

12 Introducere

ameliorate utilizând nanomateriale de tipul nanoadsorbanţi, nanocatalizatori, nanoparticule bioactive, membrane catalitice nanostructurate şi nanoparticule care îmbunătăţesc filtrarea, descompunerea şi inactivarea contaminanţilor din apă, alături de alte produse şi procese rezultate în urma dezvoltării nanotehnologiei.

CAPITOLUL I

PROCESE DE OXIDARE AVANSATĂ ÎN TRATAREA APEI

1.1. Introducere

Procesele de oxidare avansată au fost definite în 1987 de către Glaze [2] ca fiind "procesele de tratare a apei la o temperatură și presiune apropiată de a mediului ambiant, ce implică generarea de radicali hidroxili într-o cantitate suficientă pentru a determina purificarea apei". Radicalul hidroxil format este specia activă responsabilă de distrugerea poluanților [3, 4]. Acesta este un oxidant puternic, neselectiv, ce reacționează rapid cu majoritatea compușilor organici, pe care îi oxidează permițând mineralizarea acestora la CO_2 și H_2O .

Odată ce radicalii hidroxili sunt generați, ei atacă compușii organici. În funcție de speciile organice, sunt posibile două tipuri de interacțiuni: o primă posibilitate ar fi ca radicalul să separe un atom de hidrogen ducând la formarea de alcani și alcooli. A două posibilitate constă într-o adiție electrofilă a radicalului la dublă legătură, ca și în cazul olefinelor și compușilor aromatici. După adăugarea radicalului, sunt generați radicali organici liberi (R⁻) ce vor reacționa cu moleculele de oxigen generând radical peroxid, determinând inițierea sistemului de reacție în lanț, ce se va finaliza cu mineralizarea contaminanților.

Procesele de oxidare avansată sunt indicate pentru distrugerea contaminaților organici, precum hidrocarburi halogenate (tricloretan, tricloretilenă), compuși aromatici (benzen, toluen, xilen), pentaclorfenol (PCP), nitrofenoli, detergenți, pesticide, etc. Aceste procese pot fi de asemenea aplicate în vederea oxidării contaminanților anorganici, precum cianuri, sulfuri și nitriți [5].

În momentul actual există mai multe tehnologii care sunt considerate a fi procese de oxidare avansată, fiecare dintre aceste tehnologii aflându-se pe o anumită treaptă de dezvoltare și comercializare. Figura I.1. indică domeniul de aplicare a unor tehnologii de epurare a apelor reziduale în funcție de valoarea debitului și a conținutului de materii organice a efluentului care urmează a fi tratat. Conform cu această reprezentare, tehnologiile care se bazează pe radiația UV și ozonizarea sunt preferate la debite scăzute și conținut de materii organice scăzut ale influentului ce trebuie tratat. Când influentul prezintă un conținut ridicat de materii organice, este preferabil să se utilizeze procese precum incinerarea și oxidarea umedă, în funcție de debitul influentului. Pe de altă parte, procesele biologice sunt adecvate când debitul de alimentare este ridicat și conținutul de materii organice este scăzut. Totuși, aplicarea proceselor biologice este limitată de caracterul de biodegradabilitate al poluantului.



Figura I.1. Domeniul de aplicare a diferitelor tehnologii de oxidare [6]

1.2. Principalele procese de oxidare avansată

O clasificare generală a proceselor de oxidare avansată se bazează pe sursa ce permite formarea radicalilor. Această clasificare este prezentată în Figura I.2. și se pot distinge: procese de oxidare avansată bazate pe ozon, procese de oxidare avansată bazate pe H_2O_2 , fotocataliză, POA "fierbinți", tehnologii bazate pe ultrasunete, procese electrochimice de oxidare, procese de oxidare cu fascicul de electroni.



Figura I.2. Clasificarea proceselor de oxidare avansată

Deși procesele de oxidare avansată utilizează diferite sisteme de reacție, toate se caracterizează prin aceeași caracteristică chimică: producerea de radicali OH[•]. Acești radicali sunt specii foarte reactive, atacând cea mai mare parte a moleculelor organice, constanta de viteză fiind de $10^6 - 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Radicalii OH[•] sunt de asemenea caracterizați de o selectivitate scăzută a interacțiunilor, ceea ce este o caracteristică utilă unui oxidant care este utilizat în procesele de epurare a apelor reziduale și pentru rezolvarea problemelor legate de poluare. Multilateralitatea proceselor de oxidare avansată este dată și de faptul că acestea asigură diferite căi pentru producerea radicalilor hidroxil, ceea ce permite o bună compatabilitate cu cerințele specifice ale procesului de tratare.

Principalele procese de oxidare avansată care prezinta interes ridicat sunt prezentate în Figura I.3.



Figura I.3. Principalele procese de oxidare avansată adaptat după [7]

Tabelul I.1. indică faptul că radicalul hidroxil prezintă cel mai ridicat potențial de oxidare termodinamic, ceea ce a determinat ca procesele de oxidare bazate pe generarea acestui radical să câștige atenția tehnologiilor de oxidare avansată. În plus, cei mai mulți contaminanți ai mediului, reacționează de aproximativ 1 milion – 1 bilion de ori mai repede cu radicalul hidroxil decât cu ozonul, un oxidant convențional.

Oxidant	Potențial de oxidare (eV)
·OH	2,80
O(1D)	2,42
O ₃	2,07
H ₂ O ₂	1,77
Ion MnO₄⁻	1,67
Cl⁻	1,36
O ₂	1,23

Tabelul I.1. Potențialul de oxidare al oxidanților în apă

Reacțiile de oxidare, ce implică radicalul hidroxil și un substrat organic (RH sau PhX) în soluții apoase, pot fi clasificate în funcție de caracterul lor în [8]:

a) reacții cu cedare de hidrogen

$$^{\bullet}OH + RH \to R^{\bullet} + H_2O \tag{I.1}$$

b) reacții de adiție

$$^{\bullet}OH + PhX \rightarrow HOPhX \tag{I.2}$$

c) reacții cu transfer de electron

$$^{\bullet}OH + RH \rightarrow \left[R - H\right]^{+\bullet} + HO^{-} \tag{I.3}$$

1.2.1. Procese Fenton

Sistemul clasic, descoperit de Fenton la sfârșitul secolului trecut [9], este astăzi utilizat de un număr mare de cercetători în procesele de epurare a apelor reziduale. A fost demonstrat că reactivul Fenton este capabil să distrugă compuși toxici din apele reziduale, precum fenoli și ierbicide.

Producerea radicalilor OH de către reactivul Fenton, decurge prin adiția apei oxigenate la sărurile de Fe²⁺:

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + OH^{\bullet}$$
(I.4)

Acesta este un mod foarte simplu de a produce radicali OH, nefiind necesare reactivi sau aparatură specială. Acest reactant este un sistem oxidativ atractiv pentru epurarea apelor reziduale datorită faptului că fierul este un element răspândit și nu este toxic, iar peroxidul de hidrogen este ușor de manevrat și sigur pentru mediul înconjurător. Trebuie menționat faptul că, comportarea sistemului nu poate fi complet explicată pe baza reacției (I.4).

De fapt, așa cum a fost subliniat în multe studii recente [10] stabilirea unui domeniu potrivit de pH (2.7 - 2.8) poate determina reducerea Fe³⁺ la Fe²⁺ (legătură Fenton) într-un procent ridicat, în aceste condiții fierul putând fi considerat un catalizator.

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \to H^+ + FeOOH^{2+} \tag{I.5}$$

$$FeOOH^{2+} \to HO_2^{\bullet} + Fe^{2+} \tag{I.6}$$

1.2.2. Procese Fenton foto-asistate

Procentul de degradare al poluanților organici cu reactiv Fenton este puternic accelerată prin iradierea cu o lampă UV-VIS [11]. Aceasta este o extindere a procesului Fenton, ce prezintă avantajul iradierii UV-VIS la o lungime de undă mai mare de 300 nm. În aceste condiții, fotoliza complexului de Fe³⁺ permite regenerarea Fe²⁺ și apariția reacțiilor Fenton datorită prezenței apei oxigenate.

În ciuda volumului mare de lucru dedicat de cercetători acestor procese, indicațiile sunt insuficiente în vederea aplicării lor la scară industrilă. Acest lucru nu

este surprinzător, deoarece aplicarea proceselor Fenton necesită un control strict al pH-ului și nămolurile formate pot crea reale probleme de depozitare.

1.2.3. UV / Fe³⁺ - Oxalat / H₂O₂

O îmbunătățire a proceselor Fenton foto-asistate este dată sistemul UV-VIS/ ferioxalat / H_2O_2 [12], ce s-a dovedit a fi mult mai eficient decât sistemul foto-Fenton pentru reducerea poluanților organici: ferioxalatul este cel mai vechi și mai cunoscut foto-activ exemplu al complexului Fe³⁺-policarboxilat. Iradierea ferioxalatului în soluții acide generează dioxid de carbon și ioni feroși Fe²⁺ liberi sau complecși cu oxalat, care, în combinație cu apa oxigenată, reprezintă o sursă continuă de reactivi Fenton.

1.2.4. Fotocataliza

/ \

 $\langle \rangle$

Procesele fotocatalitice se bazează pe un oxid de metal semiconductor ca şi catalizator şi pe oxigen ca şi agent de oxidare. Deşi au fost testați mai mulți catalizatori, numai TiO₂ s-a dovedit a avea caracteristici bune în ceea ce privește stabilitatea și performanța ridicată [13]. Prima etapă în procesul fotocatalic este absorbția radiației cu formarea perechei electron-gol. Puterea de reducere a electronilor formați permite acestora să reducă anumite metale și să dizolve oxigen cu formare de radical superoxid O_2 .⁻, în timp ce golurile rămase sunt capabile să oxideze H_2O adsorbită sau OH⁻ la radicali reactivi HO·:

$$TiO_2(h^+) + H_2O_{ad} \rightarrow TiO_2 + HO^{\bullet}_{ad} + H^+$$
(I.7)

$$TiO_2(h^+) + HO^-{}_{ad} \to TiO_2 + HO^{\bullet}{}_{ad}$$
(I.8)

Aceste reacții au o mare importanță în procesele de degradare oxidativă, datorită concentrațiilor ridicate de H_2O și OH^- adsorbite pe suprafața particulei. Din nefericire, o mare parte din perechile electron – gol se recombină, determinând reducerea câmpului cuantic. În marea majoritate a lucrărilor dedicate fotocatalizei, se pune accent pe utilizarea lungimilor de undă ale spectrului solar. În orice caz, acest lucru este numai parțial adevărat deoarece spectrul de absorbție al TiO₂ și cel al soarelui la nivelului solului se suprapun doar parțial [13]. Din acest motiv se încearcă a se obține TiO₂ dopat cu un spectru de adsobție și cu un câmp cuantic ridicat. În ciuda tuturor eforturilor dedicate studiului proceselor fotocatalitice, nu s-a găsit în literatură nici o indicație legată de aplicarea acestui proces la scară industrială.

1.2.5. Ozonul

În vederea ilustrării proceselor ce caracterizează sistemele O_3/H_2O_2 și O_3/UV , este necesar să se facă referire la chimia ozonului în soluții apoase alcaline. Acest argument a fost studiat de către Hoigne și colaboratorii săi [14] cu scopul de a da o explicație referitoare la timpul de viață scurt al ozonului în soluții alcaline. Hoigne a arătat că ozonul se descompune în soluții apoase, ducând la formare de radicali OH[.] Mecanismul elucidează de altfel și rolul exercitat de către H₂O₂, deoarece aceasta se formează în timpul descompunerii ozonului în soluții apoase.

Astfel, adăugarea de apă oxigenată la ozonul prezent în soluția apoasă va intensifica descompunerea ozonului cu formare de radicali OH·. Influența pH-ului este deasemenea evidentă, deoarece în mecanismul de descompunere al ozonului, specia activă este baza conjugată HO_2^- , a cărei concentrație este strict dependentă de valoarea pH-ului. Creșterea pH-ului și adăugarea de H_2O_2 la soluția apoasă de O_3 va avea ca rezultat creșterea vitezei de producere a radicalilor OH· și atingerea unor concentrații stabile ridicate ale radicalilor OH· în lanțul fundamental al procesului de descompunere.

Trebuie remarcat faptul că adoptarea procesului H_2O_2 / O_3 nu implică schimbări semnificative ale aparatului adoptat când este utilizat numai ozonul, deoarece este necesar a se adăga numai H_2O_2 în sistem.

1.2.6. Mn²⁺ / acid oxalic / ozon

Sistemul Mn²⁺/acid oxalic poate fi utilizat pentru a crește viteza de descompunere a ozonului pentru a produce radicali HO·. Cataliza Mn²⁺ a procesului de ozonizare a acidului oxalic a condus la dezvoltarea unui mecanism fundamental la pH>4, la care se formează Mn(III)-dioxalat și Mn(III)-trioxalat. În aceste condiții, procesul de oxidare continuă cu formarea de radicali OH ca rezultat a reacției dintre complecșii manganului și ozon. Sistemul a dovedit a fi eficient în eliminarea unor poluanți refractari, precum pirazină și piridină [15].

1.2.7. Fotoliza H₂O₂

Acest proces este realizat prin iradierea soluției poluante, ce conține H_2O_2 , cu raze UV, ce au o lungime de undă mai mică de 280 nm. Aceasta determină scindarea homolitică a H_2O_2 [16]:

$$H_2O_2 \xrightarrow{h\gamma} 2OH^{\bullet}$$
 (I.9)

Deoarece H_2O_2 este "atacată" de către radicalii OH, câmpul cuantic global devine unul singur. Gradul fotolizei soluției de H_2O_2 depinde de valoarea pH-ului și este cu atât mai ridicat cu cât condițiile de lucru sunt mai alcaline [17]. Aceasta se datorează în primul rând coeficientului de absorbție molar ridicat al anionului peroxid HO_2^- , a cărui valoare este 240 M⁻¹cm⁻¹ la 254 nm.

1.2.8. O3 / UV

Procesul O₃ / UV este un proces avansat de epurare a apelor, în vederea oxidării și distrugerii compușilor organici toxici și refractari din apă. Sistemele apoase saturate cu ozon sunt iradiate cu lumină UV la 254 nm într-un reactor adecvat acestui mediu heterogen. Coeficientul de extincție al O₃ la 254 nm este 3600 M⁻¹cm⁻¹, mult mai ridicat decât cel al apei oxigenate. Procesul de oxidare O₃/UV este mai complex decât celelalte procese menționate, deoarece radicalii OH sunt produși prin diferite căi de reacție; în aceste condiții sistemul are comportarea chimică a sistemelor O₃/ H₂O₂ și H₂O₂/UV [18]. Din punct de vedere fotochimic, spectrul de absobție al ozonului furnizează o absobție mult mai ridicată în secțiune decât H₂O₂, și efectele de filtru intern sunt mai puțin problematice, de exemplu pentru compușii aromatici [18].

1.2.9. Electroliza

Aplicarea electrolizei ca și proces de oxidare avansată se referă la conducerea procesului electrochimic pentru oxidarea anodică a poluanților din ape. Cheia performanței procesului de electrooxidare anodică pentru generarea radicalilor OH• o constituie materialul de electrod, în funcție de care se stabilesc condițiile de operare.

1.2.10. Electrofotocataliza

Generarea radicalilor OH• prin electrofotocataliză are loc la un material de electrod care conține în compoziție semiconductor cu proprietăți fotocatalitice. În această categorie de procese ar putea fi incluse și procesele hibride de fotocataliză asistată electrochimic. Aplicarea unui câmp electric asupra procesului de fotocataliză duce la îmbunătățirea performanței procesului de fotocataliză în condițiile operării procesului în condiții bine stabilite de potențial.

1.3. Procedee de oxidare fotocatalitică utilizând catalizator de zeolit natural funcționalizat cu TiO₂

Fotocataliza este cataliza unei reacții fotochimice pe o suprafață solidă, de obicei un semiconductor. Această definiție simplă, dar în același timp corectă și folositoare, ascunde faptul că acolo trebuie să existe cel puțin două reacții care să se întâmple simultan, prima implicând oxidarea, din golurile fotogenerate, iar a doua implicând reducerea, din electronii fotogenerați.

Semiconductori oxidici metalici, cum sunt TiO₂, ZnO, ZnS şi SnO₂, au fost studiați și aplicați ca și fotocatalizatori pentru îndepărtarea poluanților foarte toxici și nebiodegradabili prezenți în aer și în apele uzate [19, 20]. Dintre aceștia dioxidul de titan (TiO₂) a fost ales ca fiind cel mai promițător fotocatalizator datorită activității sale puternic fotocatalitice, a stabilității chimice / fotocorozive, a costului scăzut și siguranței privind impactul cu mediul înconjurător și sănătatea umană [21-24]. În scopul îmbunătățirii fotoactivității acestora, particulele de TiO₂ trebuie să aibă dimensiuni suficient de mici pentru a oferi un număr ridicat de locuri active ("sites") [25]. Așadar, în majoritatea cazurilor, probele de dioxid de titan sunt pudre ultrafine cu o arie a suprafeței scăzută.

Astfel, aplicațiile practice ale fotocatalizatorului de dioxid de titan sunt îngreunate de două dezavantaje foarte importante. În primul rând particulele mici au tendința de a se aglomera în particule mai mari, ceea ce scade performanța catalitică, iar separarea și recuperarea catalizatorului este dificilă [26, 27]. Datorită acestor dezavantaje ale dioxidului de titan mulți cercetători și-au îndreptat atenția spre utilizarea materialelor mezoporoase funcționalizate cu catalizator de dioxid de titan, deoarece pe lângă avantajul ariei suprafeței ridicate, recuperarea acestui catalizator este mult mai ușoară decât în cazul pudrei de TiO₂ [28, 29].

Totodată, pentru îmbunătățirea fotoeficienței dioxidului de titan au fost făcute mai multe încercări, pornind de la folosirea unor materiale adsorbante ca și: silica, alumina, zeoliți, materiale argiloase până la carbon activ [30, 31]. În ultimul timp depunerea TiO_2 pe suprafața materialelor argiloase (zeolit natural, montmorilonit, clinoptilolit, zeoliți sintetici etc.) a atras o atenție considerabilă. Structura naturală și proprietățile de adsorbție ale materialelor argiloase pot menține o arie a suprafeței ridicate, stabilitate și creșterea eficienței fotocatalitice a fotocatalizatorului [32-34]. Acest aspect are loc datorită reacției fotocatalitice care apare pe suprafața particulelor datorită generării radicalilor hidroxil (OH⁻).

Cercetările în domeniul mineralelor naturale (zeolit, montmorilonit) cu aplicații în protecția mediului a atras în ultimul timp tot mai multă atenție [35]. Deoarece mineralele naturale au aria suprafeței destul de mare, și un număr ridicat de micropori, materialele compozite pe bază de zeolit și TiO_2 pot fi folosite în procesul de fotocataliză. Energia liberă a cristalului de TiO_2 scade într-un sistem multifazic al zeolitului, care ajută la formarea nanocristalelor de TiO_2 și favorizează formarea radicalilor hidroxil; legatura deschisă și oxigenul liber de la suprafață ajută la formarea centrului activ de adsorbție pe suprafața compozitului zeolit / TiO_2 fiind îmbunătățită aciditatea suprafeței și performanața fotocatalitică.

Unele investigații au arătat că inclusiv zeoliți sintetici cum sunt HZSM-5, ZSM-5, 13X, 4A, b, HY, Hb, USY, Y dar și sitele moleculare (MCM-41) pot fi folosite cu succes ca și materiale suport pentru încorporarea fotocatalizatorilor pe bază de TiO₂ [36-38]. De asemenea, rocile naturale și zeoliți naturali au atras o atenție deosebită datorită structurii lor poroase, a costului scăzut și a depozitelor abundente existente în țară [39]. Așadar încorporarea atomilor de titan în rețeaua cristalină a zeolitului natural și conținutul de titan în rețeaua zeolitului a condus la îmbunătățirea unor reacții catalitice [40]. Dioxidului de titan în formă cristalină anatas este un bun fotocatalizator cunoscut până în prezent. Încapsularea TiO₂ este studiată ca fiind mai puțin fotoactivă datorită interacțiunii dioxidului de titan cu materialul suport (zeolitul) în timpul tratamentelor termale [41]. Acest aspect induce sinergism datorită proprietăților de adsorbție a zeolitului cu privire la moleculele organice [42]. Funcționalizarea zeolitului cu dioxid de titan este de actualitate și mai mulți cercetători au studiat acest aspect [43].

Principalul dezavantaj al materialelor hibride obţinute constă în faptul că zeoliții funcționalizați cu TiO₂ nedopat sunt activi numai sub acțiunea luminii UV [44]. Acest neajuns poate fi înlaturat prin doparea TiO₂ cu ioni metalici (Au, Ag, Pt, Fe) sau nemetalici (N, S) care determină activarea acestuia în lumina vizibilă [45-48]. Sub acțiunea luminii vizibile, electronii fotogenerați sunt transferați rapid de pe suprafața dioxidului de titan pe suprafața particulelor metalice (Pt, Au, Ag) conducând la separarea efectivă a electronilor de goluri, determinând astfel îmbunătățirea eficienței fotocatalitice a catalizatorului [48, 49].

1.3.1. Metode de sinteză a catalizatorului pe bază de zeolit funcționalizat cu TiO₂

Odată cu încapsularea dioxidului de titan în zeolit, descoperită de către Krueger și colaboratorii [50] și de către Liu și colaboratorii [51, 52], s-au facut cercetări privind inițierea unor noi metode de încapsulare [53, 54] pentru producerea unor particule cu dimensiuni mici și pentru îmbunătățirea proprietăților fotocatalitice ale materialelor.

Cercetările recente și-au îndreptat atenția asupra zeoliților sintetici, și anume zeolitul Y, pentru funcționalizarea cu TiO₂ [55]. Încapsularea TiO₂ în aria suprafeței ridicate a zeolitului este eficientă datorită creșterii numărului pozițiilor active ale suprafeței din nanostructura TiO₂. Nosaka și colaboratorii [56] și Liu si colaboratorii [57, 58] au preparat TiO₂ încapsulat în Y-zeolit în formă Na⁺ și NH₄⁺ prin schimbul ionic în soluție de titaniloxalat de amoniu ((NH₄)₂TiO(C₂O₄)₂) urmată de calcinarea materialului hibrid. În compozitul pe bază de TiO₂ și zeolit au loc modificări în structura microporoasă. Așadar, atât controlul stării de dispersie a TiO₂

cât și porozitatea zeolitului sunt la fel de importante în scopul îmbunătățirii activităților de adsorbție și cataliză [59, 60].

De asemenea, metoda funcționalizării zeolitului Y cu dioxid de titan prin schimb ionic a fost aplicată și prin amestecarea zeolitului în soluție apoasă cu precursor de titaniloxalat de potasiu [61, 62]. Astfel, procesul de schimb ionic este controlat de dimensiunea speciilor de Ti. Un aspect important pentru a îmbunătăți adsorbția și activitatea catalitică a materialului hibrid constă în controlul ambelor faze dispersate ale TiO₂ și porozitatea zeolitului. S-a experimentat de asemenea și funcționalizarea zeolitului Y cu dioxid de titan prin metoda sol-gel utilizând tetraizopropil-ortotitanat [63].

Pe de altă parte, conform lui Chen si a colaboratorilor săi [64] dispersia TiO_2 în zeolit se poate realiza prin oxidarea la TiO^{2+} , care va fi introdusă în zeolit prin procesul de schimb ionic; cantitatea de TiO_2 poate fi afectată de capacitatea de schimb ionic al zeolitului (Figura I.4.).



i osminica repetiti i senistrata inde

Figura I.4. Încorporarea TiO₂ în Y-zeolit

O altă direcție a cercetărilor s-a îndreptat asupra funcționalizării zeoliților Y prin metoda impregnării utilizând ca și sursă de titan precursorul de tetra-etilortotitanat [65].

Un alt zeolit sintetic îndelung studiat ca și material suport pentru funcționalizarea cu dioxid de titan a fost ZSM-5. Funcționalizarea acestuia s-a realizat prin utilizarea ca și sursă de Ti a soluției de sulfat de titan (TiOSO₄_nH₂O) [66]. Totodată, funcționalizarea acestui tip de zeolit ZSM-5 cu TiO₂ s-a realizat și prin metoda dispersiei în stare solidă ("solid state dispersion") [67], metodă ce implică amestecarea dioxidului de titan, în stare pudră, cu ZSM-5 utilizând etanol

într-un mojar; după amestecare solventul a fost îndepărtat prin evaporare. Același grup de cercetători au experimentat și amestecarea mecanică a zeolitului ZSM-5 în forma H, cu o anumită cantitate de TiO_2 pudră pentru obținerea materialului hibrid funcționalizat [68].

O alta tehnică de funcționalizare a zeolitului ZSM-5 este tehnica sintezei hidrotermale. Aceasta presupune două etape importante: hidrolizarea în izopropanol a precursorului de tetra-butil-titanat (precursor pentru Ti), în condiții ambientale și introducerea soluției rezultate într-o autoclavă, urmată de cristalizarea hidrotermală a acestuia [69].

Totuși datorită costului ridicat al zeoliților sintetici ariile de aplicații ale acestora în domeniile industriale sunt limitate datorită costului ridicat al acestora. Comparativ cu zeoliți sintetici, zeoliți naturali sunt mult mai ieftini și mult mai accesibili cercetătorilor.

Sinteza zeoliților naturali functionalizați cu TiO₂ utilizând diferiți precursori se realizează după metoda descrisă de Xu și Langford [70]. Precursorii utilizați ca și sursă de Ti pentru funcționalizarea zeolitului natural cu TiO₂ pot fi diferiți, și anume: butoxidul de titan (Ti(OC₄H₉)₄) [55], tetraizopropoxidul de titan (IV) (TTIP) [71-74], tetra-n-butil titanatul [75], etc.

R.M. Mohamed și colaboratorii săi au experimentat funcționalizarea zeolitului natural cu TiO₂ prin două metode, și anume metoda impregnării și interacțiunea solid-solid. Metoda impregnării presupune aducerea zeolitului în formă Na [57] și amestecarea acestuia cu soluție de tetraclorură de titan (TiCl₄). Metoda interacțiunii solid-solid presupune degazarea zeolitului la 300°C pentru îndepărtarea moleculelor de apă prioritare a fi mecanic amestecate cu TiO₂ în formă anatas, la temperatura camerei într-o cameră izolată plină cu azot (99% puritate) unde probele sunt amestecate mecanic peste noapte. Probele sunt încălzite la 300°C sub o presiune de 10^{-5} Torr timp de 4 ore, după care sunt calcinate la 550°C, în aer timp de 6 ore [75]. De asemenea s-a studiat și metoda solid-solid în soluție apoasă prin amestecarea zeolitului natural în forma Na cu dioxid de titan dopat cu Fe sau N cristalin. Soluția a fost filtrată, spălată și uscată la 60°C, și apoi tratată termic la 150°C [45].

S-a experimentat și funcționalizarea zeolitului natural cu TiO_2 dopat cu Pt atât prin metoda clasică sol-gel cât și prin metoda depuneri fotoreductive. Soluția de precursor a fost pe bază de tetra-n-butil titanat, alcool n-butilic, acid cloroplatinic și acid azotic. Acidul azotic a fost folosit pentru controlarea procesului de hidroliză [76].

Metoda sol-gel presupune amestecarea unei cantități de tetrabutil titanat cu etanol pur, raport volumic 1:3, la pH 4. Metoda depunerii fotochimice [77] constă în: o anumită cantitate de acid cloroplatinic a fost dizolvat într-un amestec de soluție pe bază de metanol și apă distilată, și apoi o cantitate măsurată de TiO₂zeolit a fost adaugată în soluție. Amestecul a fost iradiat cu lumina UV timp de 5 ore, iar apoi spălat și uscat la 80°C pentru 6 ore.

Sinteza rapidă cu microunde a atras în ultimii ani o atenție deosebită, datorită îmbunătățirii considerabile a vitezelor de reacție, mai ales în domeniul sintezelor organice [78]. Recent, Kim și colaboratorii săi au demonstrat că prin sinteza hidrotermală asistată în câmp de microunde folosind NH₄F ca și agent de mineralizare, se obține zeolit Beta puternic cristalin (91% cristalinitate) după 8 ore la 150°C [79]. Cuplarea încălzirii în microunde cu sinteza hidrotermală necesită aplicarea unor materiale speciale nepolare, cum sunt cuarțul, oxidul de aluminiu pur, tipuri de sticlă și plastice speciale.

Avantajul utilizării încălzirii în microunde pentru sinteza zeoliților este atribuită reducerii timpului de cristalizare comparativ cu metoda hidrotermală convențională, datorită dizolvării rapide a gelului și a încălzirii uniforme a amestecului de sinteză conducând la o mai bună nucleație. De asemenea, mai multe studii au fost publicate privind aplicarea încălzirii în microunde pentru sinteza zeolitului A [80].

1.3.2. Metode de caracterizare structurală și morfologică a catalizatorului

Principalele metode de caracterizare structurală și morfologică sunt difracția de radiație X (XRD), microscopia electronică de baleiaj (SEM), spectroscopia în infraroșu (FT-IR), spectroscopia UV-VIS și analiza suprafeței specifice prin metoda Brunauer-Emmett-Teller (BET).

1.3.2.1. Difracția de radiație X (XRD)

În fizica și chimia corpului solid un rol deosebit de important îl joacă diferitele tipuri de spectroscopii cu raze X: de absorbție, de fluorescență și a fotoelectronilor. Fiecare dintre acestea poate fi aplicată și în studiul suprafețelor și filmelor subțiri, domenii în care fiecare tehnică de spectroscopie a primit câte un nume specific.

Difracția de radiatie X este o metodă nedistructivă folosită pentru caracterizarea materialelor cristaline. Această metodă oferă informații despre structura, faza, orientarea cristalelor (textura) și alți parametrii structurali, precum dimensiunea medie a grăunților, cristalinitatea și defectele din cristal. Peak-urile de difracție se obțin datorită interferenței constructive a undei monocromatice de raze X împrăștiată sub unghiuri specifice fiecărui set de plane din rețeaua probei. Intensitatea peak-urilor este determinată de aranjamentul atomic în cadrul planelor de rețea. Spectrul etalon de difracție de radiații X reprezintă amprenta unui aranjament atomic periodic a unui material dat. O cautare rapidă în baza de date standard pentru spectrele de difracție etalon permite identificarea rapidă a unei game largi de probe cristaline.

Difracția de radiație X se aplică, în special, pentru identificarea sau cuantificarea fazelor cristaline, măsurarea dimensiunii medii a cristalitelor, cuantificarea orientării preferențiale (textura) în filmele subțiri, în multistraturi și în părți fabricate, determinarea parametrilor de rețea pentru a cuantifica conținutul de aliaj. Radiațiile X au o serie de aplicații cu importanță analitică bazate pe fenomenul de emisie, absorbție și difracție. Sursa de radiație o constituie tubul de raze X. În funcție de modul de operare (tensiunea aplicată) se poate obține spectrul continuu sau spectrul caracteristic de linii. În analiza difractometrică se utilizează fie radiații X cu spectru continuu numite și radiații albe, fie radiații X care au un spectru caracteristic.

Analizele de difracție de radiație X se folosesc la: identificarea fazei pentru o mare varietate de probe în volum și filme subțiri; detectarea fazelor cristaline minoritare (la concentrații mai mari de ~1%); determinarea dimensiunii cristalitelor pentru filmele și materialele policristaline; determinarea procentului stării cristaline a materialului față de starea amorfă; analiza filmelor subțiri de 50 angstromi pentru textura și comportamentul fazei; măsurarea presiunii reziduale în materiale metalice și ceramice.

Modul în care se utilizează difracția de radiații X ca metodă analitică: - sunt necesare etaloane cu care să se poată compara spectrul obținut;

24 Procese de oxidare avansată în tratarea apei - 1

- difracția cu raze X trebuie corelată și cu rezultatele altor metode de analiză;

- prin difracția cu radiații X se pot pune în evidență formele polimorfe ale unei combinații chimice;

- se pot pune în evidență și soluțiile solide între 2 sau mai mulți componenți.

Se recomandă o mare prudență în evaluarea și utilizarea rezultatelor furnizate de analiza cantitativă prin difracția de radiații X, deoarece:

- difracția de radiații X furnizează date numai asupra fracției cristaline dintr-un amestec (nu furnizează date analitice despre faza amorfă);

- profilul liniei de difracție este puternic afectat de dimensiunea medie a cristalelor;

- orientarea preferențială poate induce erori foarte mari;

- lipsa etaloanelor care să prezinte aceleași caracteristici fizico-structurale cu ale fazelor din amestec.

De aceea, rezultatele analizei cantitative prin difracția radiațiilor X au mai degrabă o valoare semicantitativă, orientativă.

Avantajele analizei de difractie de radiatie X:

-nedistructiva;

-măsurarea cantitativă a conținutului fazelor și a orientării preferențiale;

-probele necesită o pregătire minimă sau chiar deloc;

-analizele se fac în condiții ambientale.

Dezavantajele analizei de difracție de radiație X constau în imposibilitatea identificării materialelor amorfe, nu se pot furniza informații despre adâncime iar dimensiunea spotului minim este de \sim 50 µm.

Alegerea uneia dintre variante depinde în principal de aparatura difractometrică, de obiectivele analizei precum și de natura și tipul probei care urmează să fie supusă analizei.

Principiul de bază a acestei metode este studiul legăturii dintre împrăștierea radiației X și așezarea în spațiu a atomilor. Dacă trimitem un fascicul de radiații X pe un ansamblu de atomi, norii lor electronici vor interacționa cu unda incidentă, împrăștiind-o. La împrăștierea radiației pe un corp dat se produce atât împrăștierea elastică, care are loc fără pierdere de energie și fără modificarea lungimii de undă λ , cât și împrăștierea neelastică. Rolul principal este jucat de împrăștierea elastică și aceasta din cauză că, anume ea determină figura de difracție, a cărei analiză permite stabilirea plasării atomilor în material. Difracția pe cristale poate fi interpretată ca o "reflexie" a radiațiilor X pe planele rețelei cristaline. "Reflexia" se produce numai atunci când undele, împrăștiate de planele paralele, se află în fază și se amplifică una de alta, adică dacă diferența de drum capătă prin împrăștiere de pe planele vecine este egală cu un număr întreg n de lungimi de undă:

$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta$

(I.10)

Formula lui Wulf-Bragg (ec. I.10) reprezintă legătura între direcția de propagare a fasciculelor împrăștiate (unghiurile θ) și distanțele dintre planele dhkl din rețea, n fiind ordinal reflexiei. Dacă această condiție nu se realizează atunci, datorită existenței în cristal a unui număr foarte mare de plane, diferențele de fază, care fac să apară reflexia pe ele, duc la stingerea totală a fasciculelor împrăștiate sub orice alte unghiuri, diferite de cel dat de condiția lui Wulf-Bragg.

1.3.2.2. Spectrofotometria de absorbție moleculară UV-VIS

Spectrofotometria de absorbție moleculară UV-VIS se bazează pe absorbția radiațiilor electromagnetice în domeniul de lungimi de undă 200-1100 nm de către speciile absorbante aflate de obicei în soluții.

Probabilitatea de absorbţie a fotonilor din fascicolul incident este maximă atunci când aceştia au exact energia necesară unei anumite tranziţii energetice. Deoarece ştim că $E = hv = hc/\lambda$, deducem că şi absorbţia va fi dependentă de v, respectiv de λ .

Spectrofotometria de absorbție moleculară UV-VIS este o tehnică analitică axată pe măsurarea interacțiunilor energiei radiante cu materia (de obicei absorbția sau emisia), cu instrumente specifice. Interpretarea spectrelor ne furnizează informații fundamentale despre nivelele energetice moleculare și atomice, distribuția speciilor între aceste nivele, natura proceselor care implică schimbarea de la un nivel la altul, geometria moleculară, legatura chimică și interacțiunea moleculelor în soluție. Din punct de vedere practic compararea spectrelor furnizează informații de bază calitative despre compoziția și structura chimică precum și analize chimice cantitative.

Legea de bază folosită în analizele sau determinările spectrofotometrice, care descrie fenomenul de absorbție, a fost găsită experimental și fundamentată teoretic de către Bouguer (1729), constituind o legătură între cantitatea de lumină absorbită și proprietățiile soluției pe care o străbate.

Să considerăm o radiație incidentă monocromatică, I_o, care cade pe o celulă conținând proba, cu lungimea b, iar C fiind concentrația substanței ce absoarbe lumina. Conform schiței din Figura I.5., intensitatea finală, I, este mai mică decât cea inițială, I_o, în urma absorbției luminii, la trecerea prin celulă.



Figura I.5. Absorbția luminii în cazul legii Lambert-Beer

Dacă lungimea b provoacă o reducere cu un anumit procent a intensității inițiale, I_o, de exemplu cu 50%, un nou strat de lungime b, egală cu primul, va acționa, conform legii Lamber- Beer, în același mod, adică va diminua tot la jumătate noua radiație incidentă. Se observă pe diagrama din Figura I.6. că graficul punctelor corespunzătoare dimensiunilor celulei 1b, 2b, 3b, se distribuie pe o curbă exponențială.



Figura I.6. Forma exponențială a legii Lambert-Beer

Spectroscopia de absorbție UV-VIS este folosită pentru a obține informații calitative de la un spectru de absrbție electronic sau pentru a măsura concentrația unei molecule din soluție.

În cazul spectrelor de reflexie difuză realizate cu ajutorul modulului de sferă integratoare, relația dintre reflectanța difuză a probei ($R\infty$), absorbția (K) și coeficientul de dispersie (S) este exprimat prin relatia Schuster-Kubelka-Munk (SKM):

 $FSKM(R\infty) = (1 - R\infty)2/2R\infty = K/S$

(I.11)

1.3.2.3. Spectroscopia FT-IR

Este o tehnică analitică bazată pe principiul absorbţiei electromagnetice a radiaţiilor de către materie. Spectroscopia FT-IR acţionează asupra energiei de vibraţie a legăturilor moleculare. Când lungimea de undă (energia) adusă de lumină este apropiată de energia vibraţiei moleculare, va absorbi radiaţia şi se va înregistra o reducere a intensităţii reflectate sau transmise.

Radiația IR măsoară o secțiune a spectrului electromagnetic cu numere de undă cuprinse între 13,000 și 10 cm⁻¹ sau lungimi de unda între 0,78 și 1000 µm. Spectrele fac legătura între roșu al regiunii vizibile la frecvență ridicată și regiunea de microundă la frecvență scăzută.

Pozițiile absorbției IR sunt în general prezentate fie ca și numere de undă (v) sau lungimi de undă (λ). Numărul de undă definește numărul unei unde per lungime. Astfel numerele de undă sunt direct proporționale cu frecvența, precum și energia de absorbție IR. Unitatea de măsură (cm⁻¹) este cel mai des utilizată în ultimul timp. Lungimile de undă sunt invers proporționale cu frecvențele și energia asociată lor. În prezent unitatea de măsură recomandată este micrometrul (µm). Domeniul IR este divizat în trei arii: IR apropiat, de mijloc și îndepărtat [81].

1.3.2.4. Metoda BET (Brunauer-Emmett-Teller)

Metodele de determinare a suprafeței specifice se bazează pe adsorbția pe suprafața materialului studiat a gazelor (N_2 , Ar, Kr, CO₂) sau a vaporilor (H_2O ,

benzene, methanol). Prin înfășurarea fiecărei particule în moleculele gazului este posibilă determinarea suprafeței specifice a materialului analizat, definite ca aria suprafeței (exterioare și interioare) raportată la un gram de substanță. Suprafața specifică poate fi cuprinsă între câțiva centimetrii pătrați per gram, la materialele granulare, până la câteva mii de m² per gram, la pulberile foarte fine și materialele poroase.

Suprafața specifică și porozitatea sunt caracteristici foarte importante, capabile să determine calitatea și utilitatea a numeroase materiale [82].

Metoda cea mai utilizată pentru estimarea suprafeței specifice este așanumita metoda BET (Brunauer, Emmett, Teller) [83].

Conceptul acestei teorii este o extensie a teoriei Langmuir, care introduce ideea că adsorbția fizică a gazelor la suprafața unui solid se realizează în straturi monomoleculare suprapuse, introducând următoarele simplificări:

a) nu există interacțiuni între straturile mononucleare suprapuse; b) numărul de straturi suprapuse este nelimitat; c) pentru fiecare strat monomolecular adsorbită se aplică teoria Langmuir; d) se neglijează interacțiunile laterale între moleculele adsorbite ale aceluiași strat; e) numai moleculele din ultimul strat adsorbit sunt în echilibru cu vaporii de gaz, f) căldura de adsorbție a straturilor superioare este egală cu căldura de lichefiere.

Practic, pentru caracterizarea proprietăților texturale ale unui material solid sub formă de pulbere prin metoda BET, acesta se tratează cu un volum cunoscut de N₂ lichid, într-un vas ermetic, la presiuni crescânde. La temperatura de lichefiere atracția dintre moleculele de N₂ este foarte slabă, astfel că acestea se vor adsorbi fizic la suprafață și în porii materialului solid. Înregistrând presiunea aplicată azotului, respectiv presiunea parțială a acestuia, se poate determina, pe baza legii gazelor ideale, volumul de N₂ adsorbit. Dependența volumului de gaz adsorbit funcție de presiunea parțială a azotului, reprezintă izoterma de adsorbție. La scăderea presiunii aplicată gazului, are loc fenomenul de desorbție a acestuia de la suprafața materialului, când se înregistrează izoterma de desorbție.

Valoarea suprafeței specifice S_{BET} , se obține utilizând formula:

$$S_{BET} = V_m \cdot N_A \cdot a_m / m \cdot V_L \tag{I.12}$$

în care: N_A- numărul lui Avogadro;

 a_m - suprafața secțiunii ocupate de o moleculă de azot (a_m = 0, 162 nm²);

m- masa probei;

 V_L - volumul molar al azotului (V_L = 22414 cm³).

Un avantaj al metodei BET este că acoperă un domeniu dimensional al porilor (0,3-300 nm) care nu este complet acoperit de metoda porozimetriei cu mercur. Determinările durează timp îndelungat și se utilizează aparte complet automatizate.

Dezavantajul major este că în timpul determinărilor proba vine în contact cu azotul lichid aflat la temperatura de -196°C, ceea ce poate duce la distrugerea probei.

1.3.2.5. Microscopia electronica de baleiaj / spectrometru cu energie dispersivă de raze X (SEM / EDAX)

Microscoapele electronice de tip SEM sunt folosite la studiul ultramorfologiei suprafețelor cu ajutorul electronilor secundari sau reflectanți. Acest tip de microscoape dă posibilitatea examinării unor preparate cu o grosime a diametrului ce variază între câțiva centimetri și 1 cm înălțime, cu suprafețe neregulate, furnizând imagini tridimensionale ale obiectelor cercetate.

Formarea imaginii se realizează cu ajutorul electronilor secundari sau reflectați, care apar în urma bombardării preparatului cu fascicolul primar de electroni. Fascicolul de electroni, produs de tunul electronic, este micșorat la maximum prin intermediul a 2 sau 3 lentile electromagnetice, urmărindu-se astfel obținerea unui fascicul extrem de îngust, cu diametrul sub 100Å, care este proiectat pe preparat. Cu ajutorul a două bobine de deflexiune, plasate în interiorul ultimei lentile electromagnetice, activate de un curent produs de un curent de baleiaj, fasciculul primar de electroni astfel focalizat este determinat să efectueze o mișcare în zig-zag peste preparat, realizându-se un fel de "măturare" a suprafeței acestuia.

Mărimea zeoliților care poate fi studiată cu ajutorul microscoapelor de tip SEM este cuprinsă între 20 nm și 20 µm. În ceea ce privește analizarea probei de zeolit sunt posibile două aproximări: aproximarea imaginii finale și aproximarea "explorării" rapide [84].

Informațiile care pot fi relatate cu ajutorul microscoapelor de tip SEM sunt:

- forma cristalului: tipul de zeolit; aspectul proporțiilor; influența în creșterea cristalului; fenomenul de distribuție a mărimii cristalului;

- suprafața externă: indicarea cristalelor singure; rugozitatea relativă; efecte nucleare secundare;

- puritatea fazelor: alte tipuri de zeoliți; material amorf;

- specii necunoscute [85].

O reprezentare schematică a diverselor tipuri de interacțiuni ale unui fascicul electronic cu o probă solidă este reprezentată în Figura I.7., unde sunt evidențiate mecanismele de interacțiune utilizabile în diversele moduri de lucru specifice microscopiei electronice.



Figura I.7. Reprezentarea schematică a diverselor tipuri de interacțiuni ale unui fascicul electronic [84]

Baleierea se poate realiza prin două metode:

-prin deviația fascicului de electroni cu ajutorul unor câmpuri electrostatice sau electromagnetice variabile pe două direcții reciproc perpendiculare; -prin deplasarea mecanică a probei în fasciculul electronic menținut fix. Un detector utilizat pe scară largă este detectorul cu semiconductori, în care electronii incidenți care lovesc detectorul produc perechi electron-gol, care determină apariția unui curent electric în circuitul exterior.

1.3.3. Aplicații ale materialelor hibride în procesul de oxidare fotocatalitică

În ultimele decenii materialele sintetice de construcții și echipamentele de construcții care emit compuși organici volatili (COV) au fost intens utilizate în special în mediile urbane [86]. Aceste situații fac ca și concentrațiile COV-urilor să fie mai ridicate decât limitele maxime admise de către legislația în vigoare. Aceștia provoacă simptome generale cum sunt dureri de cap, iritații ale ochilor, nasului și gâtului, tuse seacă, dificultăți de concentrare și oboseală cronică [87]. De asemenea, pot provoca și afecțiuni mai grave cum sunt cele ale sistemului respirator, sistemului cardiovascular și nervos [88].

Dezvoltarea unor tehnologii efective pentru un mediu înconjurător curat în scopul îndepărtării rapid și economic a compușilor organici volatili a devenit obiectivul principal al multor organizații industriale și guvernamentale, precum și a multor domenii de cercetare. Oxidarea fotocatalitică prin utilizarea luminii ultraviolete este o metodă promițătoare și inovativă. Atunci când un material semiconductor ca și particulele de dioxid de titan sunt iradiate de către fotoni cu energie mai ridicată decât benzile sale energetice, materialul absoarbe fotonii. Electronii din banda de valentă a materialului sunt excitati în banda de conductie și lasă goluri în banda de valentă. Studiile au arătat că fotocataliza gaz-solid poate descompune o varietate largă de compusi COV incluzând contaminanți tipici din interior ca și acetona, toluenul, formaldehida și benzenul [89, 90]. TiO₂ este un fotocatalizator comun utilizat datorită fotoactivității sale ridicate și a bunei stabilități [91]. Unii cercetători au descoperit că amestecarea unor adsorbanți cu TiO₂ nanometric poate crește eficiența reacției fotocatalitice în sistemul apos [92]. În mod normal, s-a crezut că adsorbanții vor adsorbi compușii pe suprafața acestora. Yoneyama și Torimoto [93] au utilizat diferiți adsorbanți, cum sunt zeolitul, alumina, mordenitul, și carbonul activ, ca și suport pentru TiO₂ și au arătat că fotocatalizatorii hibrizi sunt eficienți în atingerea unor eficiențe de descompunere ridicate ale propionaldehidei din aer. Mordenitul a fost cel mai testat material. Acestia au descoperit de asemenea, că cel mai bun raport masic pentru doparea mordenitului cu TiO₂ a fost de 47%. Totuși, aceștia au avut aceste rezultate în condiții experimentale statice, care nu sunt similare cu condițiile normale din mediul înconjurător. Mai mult propionaldehida nu este un contaminat tipic pentru aerul din interior.

Un alt domeniu care provoacă poluarea mediului înconjurător este cel al îngrășămintelor utilizate în agricultură [94]. Ierbicidele fenilureice sunt aplicate cu preponderență în toată lumea pe solurile agricole pentru controlul buruienilor și isoproturonul este unul dintre cei mai utilizați. Acesta este un ierbicid sistemic (3-(4izopropilfenil)-1,1-dimetilurea) pentru controlul buruienilor anuale din agricultură. Contaminarea apelor de suprafață și de adâncime [95] are loc datorită practicilor nepotrivite utilizate în agricultură, deversării și spălării echipamentelor. Ca și consecință, au fost abordate o serie de strategii pentru îndepărtarea acestor contaminanți din ape. Una dintre acestea a fost utilizarea adsorbanților ca și suport pentru TiO₂ folosit pentru decontaminarea apelor uzate.

Apele uzate industriale sunt un alt domeniu de interes unde adsorbanți ieftini (materiale zeolitice) ar putea fi aplicați pentru îndepărtarea fenolului și a

30 Procese de oxidare avansată în tratarea apei - 1

derivaților acestuia [96, 97], precum și a nitriților și a nitraților [98]. Este nevoie de o scurtă procesare pentru a crește capacitatea de sorbție. În general, apele uzate industriale sunt generate ca și co-produși. Ghiaci și colaboratorii au studiat îndepărtarea contaminanților organici neionici ca și, benzenul, toluenul, și fenolul din apele contaminate utilizând zeoliți organici [99]. Zeoliții organici sunt preparați din zeolitul sintetic ZSM-5 și zeoliți naturali, prin schimbarea aminelor cuaternare HDTMAB și CPB. În plus, sitele moleculare sintetizate MCM-41 au fost atribuite pentru îndepărtarea contaminanților organici din soluție apoasă. În legătură cu evaluarea utilizând ecuația Langmuir, adsorbția maximă a compușilor organici prin utilizarea MCM-41 a fost mai mare decât în cazul folosirii clinoptilolitului natural și a ZSM-5. Carmona și colaboratorii săi au studiat de asemenea, adsorbția fenolului din apă utilizând schimbător anionic puternic bazic. S-a descoperit că capacitatea de îndepărtare a fost mai ridicată decât în cazul utilizării altor cunoscuți adsorbanți. Adsorbția fenolului pe rășină a fost realizată prin două moduri: schimbul ionic și adsorbția moleculară. Adsorbția fenolului pe IRA-420 este predominantă la pH acid, pe când atât adsorbția cât și schimbul ionic sunt importante la pH alcalin. S-a demonstrat că regenerarea rășinei poate fi realizată cu succes utilizând soluție de NaOH [100].

Streat și Sweetland au studiat îndepărtarea 2-clorfenolului, 3-clorfenolului și 4-clorfenolului din apa potabilă utilizând rășini de tipul MN-100, MN-150, MN-200 [101]. Copolimerul de vinilpiridina-DVB a fost descoperit ca având o excelentă capacitate de îndepărtare a fenolului din apă [102]. Capacitatea copolimerul a fost remarcabil mai ridicată decât cea descoperită prin utilizarea rășinilor poroase DVB.

Recent, mai multe studii s-au îndreptat asupra îndepărtării fenolilor din apă prin ape uzate industriale sau co-produși. Unii dintre cei mai importanți adsorbanți sunt cărbunii [103, 104], cenușa zburătoare [105] și nămolul rezidual [106].

CAPITOLUL II

PROCEDEE DE OXIDARE ELECTROCHIMICĂ

2.1. Oxidarea anodică directă

Oxidarea electrochimică a poluanților poate avea loc direct la anozi prin generarea de "oxigen activ" adsorbit (radicali hidroxili adsorbiți, OH⁻) sau "oxigen activ " chemosorbit (oxigen în rețeaua oxidului, MO_{x+1}). Acest proces este de obicei numit "oxidare anodică" sau "oxidare directă", iar modul de desfășurarea al oxidării anodice a fost descris de către Comninellis [107]. Prin oxidarea anodică care generează radicali hidroxil, funcție de potențialul de electrooxidare a poluantului, acesta poate fi transformat în produși de oxidare prin "conversia electrochimică" sau poate fi mineralizat până la CO_2 și H_2O prin "incinerare electrochimică". Conversia electrochimică transformă poluanții toxici nedegradabili în compuși organici biodegradabili, însă etapa de epurare biologică este încă necesară după conversia electrochimică (Figura II.1).



Figura II.1. Sistemul electrochimic - biologic de epurare a apei reziduale

Aplicarea acestui proces depinde de trei parametri: (1) generarea de radicali hidroxil adsorbiți fizic sau chimic, (2) natura materialului anodic și (3) desfășurarea procesului în raport cu reacția de descărcare a oxigenului.

Oxidarea anodică nu necesită adăugarea unor cantități ridicate de compuşi chimici în apa reziduală sau consumul oxigenului la catozi; în plus, nu există nici o tendință de a se produce o poluare secundară. Aceste avantaje fac ca oxidarea anodică să fie un proces mult mai atrăgător comparativ cu celelalte procese de oxidare. În mod evident, cel mai important parametru în cadrul acestui proces este materialul anodic.

Pentru o oxidare directă sunt cerute două proprietăți importante ale anodului: suprapotențialul de descărcare al oxigenului ridicat și stabilitatea la coroziune. Totodată, descărcarea oxigenului anodic în soluții de electrolit apoase reprezintă o pierdere de curent nedorită, reducând eficiența de curent totală și potențialul de oxidare disponibil.

Printre materialele anodice investigate, pot fi menționate următoarele: glassy carbon, Ti/RuO₂, Ti/Pt-Ir, fibre de carbon, MnO_2 , Pt-carbon negru, carbon poros, oțel inoxidabil și carbon vitros reticulat [108-110]. Din păcate, nici unul dintre aceste materiale nu are o activitate suficient de ridicată și în același timp, o stabilitate satisfăcătoare.

32 Procedee de oxidare electrochimică - 2

Ca și materiale alternative de anod, cu suprapotențial de evoluție a oxigenului mare, cele mai intens investigați au fost dioxidul de staniu (SnO2), dioxidul de plumb (PbO2) și filmele conductoare de diamant, pentru oxidarea anodică a substanțelor organice bio-refractare, cum sunt poluanții organici care nu sunt descompuși de microorganisme în condiții normale. SnO2 este un material promițător datorită proprietăților sale catalitice. Combinația stabilității chimice și electrochimice ridicate, conductivitatea electrică ridicată a SnO2 dopat și suprapotențialul de descărcare a oxigenului ridicat, face ca SnO₂ să fie un material de electrod atractiv pentru oxidarea anodică a poluanților organici în soluții apoase. Eficiența de oxidare a materialului anodic cu suprapotențial mare ca SnO₂ dopat cu stibiu, utilizând fenol ca substanță de testat, a arătat că este superior materialelor de electrozi de tipul PbO₂ și Pt. Reacția de oxidare pe SnO₂ este foarte neselectivă, ceea ce înseamnă că electrodul poate fi aplicat pentru o multitudine de compoziții diferite ale apelor reziduale cu un randament de curent acceptabil. Mecanismul reacțiilor de oxidare implicate nu este cunoscut, totuși considerațiile transferul de masă, sugerează că trebuie luate în considerare reacțiile omogene care decurg în volumul soluției [111].

Materialele pe bază de carbon utilizate (carbon vitros reticulat, carbon sticlos) au pe suprafață grupări funcționale oxigenate, ceea ce ușurează schimbul de electroni cu substanțele organice și sunt sigure din punct de vedere al mediului. Metalele nobile și substraturile oxidice de protecție de Pb și Ti sunt des utilizate pentru aceste aplicații, datorită rezistenței lor la condiții severe și descărcării O2 cu supratensiune mare. O nouă abordare implică modificarea electrozilor de metal cu liganzi organici pentru a uşura efectul discutat. Potențialul electrodului auxiliar este de asemenea un factor esențial în obținerea unor eficiențe ridicate. Din păcate, reacțiile se produc într-un mod neselectiv și cea mai mare parte a energiei sursei este consumată de reacțiile secundare și de generarea de căldură. O modalitate de diminuare a acestei probleme constă în utilizarea materialelor electrocatalitice pe suprafața electrodului auxiliar. Această abordare a fost înregistrată ca fiind o metodă ce oferă selectivitate ridicată. Aplicarea curentului alternativ facilitează reacțiile electrochimice la potențiale electrochimice medii, sprijinind echilibrul dintre grupările de suprafață și soluția electrolitică. Efectul de curățire se produce datorită inversării periodice a curentului, ce schimbă natura substanțelor produse la fiecare electrod, ceea ce previne depunerea și alte efecte cumulative nedorite. Acest mecanism a fost propus pentru oxidarea electrochimică a fenolului pe electrozi de platină, dioxid de staniu și dioxid de plumb. Pentru toți electrozii studiați, hidroxilarea este relativ rapidă, în timp ce etapa de deschidere a inelului este mult mai lentă pe platină decât pe electrodul de dioxid de staniu. Incinerarea electrochimică pe platină este un proces cu viteză foarte lentă. Mecanismul oxidării speciilor fenolice pe SnO₂ nu este o reacție de transfer de sarcină pură, ci mai degrabă este sugerat că electrozii produc radicali hidroxil foarte reactivi, care urmează o reacție de oxidare "omogenă" a compușilor organici [112].

Oxidarea fenolului pe anozi cu umplutură de PbO_2 este inițial controlată cinetic până ce concentrația fenolului începe să scadă, apoi procesul devine controlat de transferul de masă. Oxidarea este mai rapidă în condiții acide, pe când îndepărtarea produșilor de oxidare este ridicată în mediu bazic. Într-o celulă cu separator cationic de tip Nafion, majoritatea intermediarilor sunt benzochinona și acidul maleic, principalul produs final fiind CO_2 . La concentrații ridicate de fenol, producerea de CO_2 este inhibată, datorită formării la anod a unor filme polimerice (în cazul oxidării fenolului pe Pt). Când CO_2 produs s-a utilizat pentru determinarea cantitativă a fenolului oxidat, randamentul de curent a fost de aproximativ 20%.

Acesta poate fi îmbunătățit prin conducerea reacției în condiții potențiostatice în locul celor galvanostatice. Mărirea conversiei la CO₂ poate fi obținută prin utilizarea unor concentrații mari de acid (care determină ruperea nucleului benzochinonei), temperaturi ridicate și oxigen dizolvat (care îmbunătățește randamentul de oxidare al benzochinonei). Realizarea "defectelor" în rețea prin încorporarea Bi(V) în filmele de PbO₂ produce un efect electrocatalitic pentru oxidarea fenolului, cu o ușoară creștere a curentului de fond datorită descărcării O₂. O astfel de oxidare are avantajul împiedicării formării filmelor polimerice, care împiedică transferul electronic la interfață [113].

C.H. Goeting și colaboratorii au studiat oxidarea electrochimică directă a fenolului folosind anozi de PbO₂ dopat cu bismut [114]. Pentru obținerea unor rapoarte Bi/Pb mai mari în electrozii de dioxid de plumb dopați cu bismut, aceștia au fost pregătiți sub un câmp ultrasonic. În ceea ce privește îndepărtarea CCO (consumului chimic de oxigen), prin oxidarea fenolului, atenția a fost focalizată pe efectul electrocatalitic al încorporării Bi(V) în structura PbO₂. Cum majoritatea efluenților reziduali conțin concentrații crescute de clorură, influența prezenței acestor anioni asupra degradării electrocatalitice a fenolului și a îndepărtării CCO, precum și modul în care concentrația lor influențează formarea compușilor halogenați în faza lichidă și gazoasă au fost intens studiate. Pentru determinarea viabilității degradării electrochimice a fenolului, a fost realizat un studiu a influenței parametrilor de electroliză și a compoziției electrolitice la oxidarea fenolului folosind un filtru celulă-presă. În acest caz au fost examinate: influența materialelor anodice (dioxid de plumb pur sau dopat), densității curentului, pH-ulului și a concentrației clorurii asupra degradării electrochimice a fenolului.

Un material anodic cu stabilitate anodică mare și fereastră de potențial largă (domeniul de stabilitate a apei) este diamantul dopat cu bor (BDD), care este fără îndoială un material promițător pentru degradarea completă a substanțelor organice pentru epurarea apei reziduale [115].

Comninellis și colaboratorii, precum și Foti și colaboratorii au efectuat un studiu comparativ al comportării electrozilor de IrO_2 și BDD. Pentru oxidarea directă, în domeniul de potențial corespunzător stabilității apei, reacțiile redox ale compușilor organici pe oxidul metalic, cât și pe electrozii de diamant pot fi realizate numai printr-un mecanism de transfer de electroni simplu, deoarece reacțiile sunt cvasi-reversibile, putând totuși să se observe o comportare ireversibilă în funcție de potențialul de reacție [116].

DeSucre și Watkinson [117] au studiat oxidarea anodică a fenolului în vederea tratării apelor reziduale pe o celulă cu un anod de tip pat împachetat de PbO₂, care a fost operată atât în regim discontinuu, cât și continuu, alimentată cu o soluție de 1100 mg/L fenol dizolvat în soluții de Na₂SO₄ și H₂SO₄ sau NaOH. Tot fenolul din soluție a putut fi oxidat. S-a constatat că procentul de fenol oxidat crește cu creșterea densității curentului, și scade cu creșterea concentrației inițiale de fenol, debitul electrolitului, pH și cu creșterea mărimii particulelor anodului.

Comninellis și Pulgarin [118] au studiat oxidarea fenolului la un anod de platină. Analiza intermediarilor formați în urma reacției au indicat că reacția decurge pe două căi paralele, una numită oxidare chimică cu electrogenerare de radicali hidroxil și cealaltă de combustie directă a fenolului adsorbit și/sau a intermediarilor aromatici la CO₂.

Farmer și colaboratorii [119] au studiat metodele de oxidare electrochimică mediată pentru tratarea apelor reziduale și pentru conversia unui amestec de ape reziduale la un nivel scăzut de radioactivitate al acestora. Aceștia au utilizat un anod cilindric rotativ, care a fost operat sub curentul limită de generare a Ag(II). Astfel s-

a putut măsura procentul de generare a CO_2 și au utilizat aceast procent pentru a calcula gradul de conversie al poluanților și pentru a calcula randamentul de curent (η).

Johnson și colaboratorii [120] au studiat oxidarea electrochimică a 4clorfenolului utilizând un anod de PbO_2 . În timpul procesului au putut fi identificați 26 de produși intermediari, în 24 h de electroliză, concentrația 4-clorfenolului a scăzut de la 108 mg/L la 1 mg/L TOC.

Gatrell și MacDougall [121] au scăzut concentrația pentaclorfenolui dintr-o soluție de la 300 ppm la mai puțin de 1 ppm utilizând un electrod de carbon, la un curent de 0,1 mA. S-a stabilit că, clorul nu a fost îndepărtat de pe substratul de pentaclorfenol și nu se știa ce compuși secundari s-au format. Aceștia au concluzionat că oxidarea nu a putut fi folosită pentru îndepărtarea pentaclorfenolui din soluție, dar s-a putut concentra substratul pe suprafața anodului și de aceea a servit ca metodă complementară la încărcarea carbonului fizic. Aceștia au putut mări încărcarea paraclorfenolului pe electrodul de carbon de la 0,26 mg/g la 23,3 mg/g. Într-o lucrare ulterioară, aceștia au utilizat ¹⁴C pentru a arăta că se pot îndepărta peste 90% din produșii pentaclorfenolului ce au fost adsorbiți pe electrodul de carbon în timpul oxidării. Aceasta a presupus aplicarea polarizării catodice pentru îndepărtarea unui procent de 74% din compuși și restul de 16% au fost îndepărtați prin spălarea în trepte cu solvenți ca etanol sau toluen.

Gatrell şi Kirk [122] au oxidat fenolul pe un electrod de glassy carbon şi au constatat că randamentul de oxidare creşte odată cu creşterea temperaturii şi a curentului. Aceştia au relatat creşteri ale rezistenței la coroziune ale suprafeței electrodului. În orice caz, ei nu au demonstrat nici o evidență fizică a coroziunii şi astfel creșterea rezistenței la coroziune poate fi atribuită depunerii materialului polimeric pe anod. Aceste date arată că, creșterea curentului corespunde scaderii rezistenței electrodului, în timp ce temperatura influențează în mod invers rezistența. Creșterea potențialului nu a influențat semnificativ randamentul de degradare, dar a influențat tipul produșilor secundari formați, fiind favorizată formarea chinonelor și a acizilor organici.

2.2. Oxidarea anodică indirectă

Prin oxidare indirectă, un reactiv redox generat electrochimic este utilizat ca reactant chimic (sau catalizator) pentru convertirea poluanților la produși mai puțin periculoși. Reactivul redox acționează ca un intermediar pentru contactul electronic între substratul poluant și electrod. Principale cerințe pentru obținerea eficiențelor mari în procesele anodice indirecte sunt:

- potențialul la care speciile intermediare sunt produse nu trebuie sa fie lângă potențialul de descărcarea al oxigenului;
- viteza de generare a speciilor intermediare trebuie să fie mare;
- viteza de reacție a speciilor intermediare cu poluanții trebuie să fie mai mare dacât vitezele altor reacții competitive;
- adsorbția poluantului (sau a oricărei alte specii) trebuie să fie minimizată.
 - Există trei categorii generale de oxidare indirectă:
 - oxidare eterogenă la anozi de oxizi,
 - generarea speciilor cu viață scurtă (de exemplu O₂, OH, O₃),
 - cupluri redox regenerabile.

Oxidarea indirectă oferă avantajele eliminării limitărilor de transfer de masă asociate cu reacția electrochimică de suprafață la concentrații scăzute. Reactivul activ poate fi generat electrochimic la concentrații mari și reacția poate decurge în soluții omogene. Totuși, datorită solubilității unor reactivi redox în apele reziduale, metoda poate fi mult mai complexă de operat [112].

În ceea ce privește oxidarea indirectă, cel mai utilizat oxidant electrochimic este clorul și hipocloritul. În plus, peroxidul, reactivul Fenton, peroxodisulfatul și ozonul sunt oxidanți ce pot fi de-asemenea produși pe cale electrochimică [123]. Clorul și hipocloritul generați la anod pot fi utilizați pentru a distruge poluanții oxidabili; în cele mai multe cazuri, atât poluanții organici cât și cei anorganici pot fi eliminați în prezența unor concentrații ridicate de clor, de obicei mai ridicată de 3g/l [55, 56], dar posibilitatea de formare a unor compuși organici clorinați intermediari sau finali a limitat aplicarea pe scară largă a acestei tehnici. Un alt dezavantaj îl constituie faptul că dacă conținutul de cloruri din apa brută este foarte scăzut trebuie adăugat o cantitate ridicată de săruri pentru a crește eficiența procesului. Poluanții pot fi degradați și cu ajutorul peroxidului generat pe cale electrochimică [124]. Ozonul generat electrochimic este de asemenea menționat pentru tratarea apelor reziduale [125].

Oxidarea electrochimică indirectă poate decurge prin mediatori de suprafaţă, care rămân fixaţi pe suprafaţa anodului, unde ei sunt continuu generaţi. În epurarea apelor reziduale scopul este distrugerea poluanţilor toxici (sau cel puţin transformarea lor în specii biocompatibile), pe când în electrosinteza organică selectivitatea este un parametru cheie. Vitezele de oxidare rezonabile cerute pentru aplicaţiile industriale necesită utilizarea anozilor potriviţi, ca metalele nobile sau, mult mai recent, electrozi de tipul anozi cu dimensiuni stabile (ADS), aceştia din urmă fiind cunoscuţi ca mai puţin expuşi pierderii activităţii din cauza colmatării. Oxidarea compusului organic la anozi de oxid de metal de tip ADS poate decurge numai în condiţiile descărcării simultane a O₂. Mecanismul de oxidare şi produşii rezultaţi depind de materialul anodului. De exemplu, ca material anodic de tip ADS, pentru oxidarea clorfenolilor au fost studiaţi cei pe bază de Ti/RuO₂, aceştia fiind utilizaţi industrial în celule cloro-alcaline [126].

Farmer și colaboratorii săi [127] au propus ca mediator electrooxidant pentru tratarea deșeurilor periculoase ionii de metal, denumiți mediatori, aceștia fiind oxidați la anod, de la o stare de valență scăzută, stabilă, la o stare de valență ridicată, reactivă, ce pot ataca direct poluanții organici. Reacția poate decurge și prin radicali hidroxil, care sunt importanți în distrugerea poluanților organici. Mediatorii generați la anod, formează astfel un ciclu închis. Cei mai utilizați mediatori sunt: Ag²⁺, Co³⁺, Fe³⁺, Ce⁴⁺ și Ni²⁺ [128]. Electrooxidarea mediată trebuie de cele mai multe ori să se desfășoare într-un mediu foarte acid; din păcate, poluarea ce rezultă în urma adăugării metalelor grele, limitează aplicarea acestui proces.

Incinerarea electrochimică a glucozei ca model de substrat organic a fost studiată de Bonfatti și colaboratorii, la diferite materiale de anod și în prezența clorurii ca mediator de incinerare. În acest caz, a fost urmărit rolul diferitelor variabile de proces cum sunt: pH-ul soluției, densitatea de curent temperatura și concentrația clorurii. Interpretarea dependenței parametrilor procesului (CCO, TOC) de unele variabile ale procesului permite unele elucidări asupra rolului mediatorului de oxidare. Rolul descărcării oxigenului este de asemenea unul decisiv în incinerarea electrochimică a substanțelor organice mediate de cloruri. Dependența componentei faradaice a procesului de temperatură poate fi luată drept dovadă în acest sens. Prezența unor cantități relativ mici de ioni clorură par să inhibe reacția de descărcare a oxigenului, cauzând o creștere a suprapotențialului de descărcare a oxigenului și totodată o reactivitate mărită a radicalilor de hidroxil și clorurăoxiclorură adsorbiți. Creșterea concentrației clorurii peste o valoare critică sigură va cauza un tampon potențiostatic prin decurgerea procesului redox al clorului, și ca o consecință scăderea asupra potențialului anodic [129, 130].

Chung și colaboratorii au testat diferiți electrozi de lucru, platină și titan acoperit cu RuO₂ (de tip ADS) pentru oxidarea anilinei. Pentru identificarea speciilor intermediare în timpul oxidării anilinei și pentru studiul parametrilor care afectează randamentul de curent, au fost realizate experimente de voltametrie și spectroscopie. În situația în care anilina a fost tratată prin oxidare electrochimică mediată de Ce(IV) și Co(III), tipul și concentrațiile ionilor catalizatorului, ca și temperatura de reacție influențează randamentele de curent. Efectul temperaturii rezultă din reacția "compozită", care presupune oxidarea anodică a apei, a anilinei și a ionilor de catalizator, precum și oxidarea catalitică a anilinei și a apei prin ioni de catalizatori electrogenerați. Viteza catalitică depinde de tipul ionilor catalizatorului și de potențialul aplicat. Acest mecanism de reacție, în general nu este diferit de oxidarea anodică directă a anilinei. Prin utilizarea oxidării electrochimice mediate, viteza de reacție globală este mult îmbunătățită. Ionul mediator, al cărui potențial de oxidare este ridicat și al cărui reacții redox sunt reversibile, conduce la randamente de conversie și de curent ridicate [131].

Un alt exemplu îl constituie degradarea oxidativă a acidului trans-3,4 dihidroxicinamic, care a fost investigată folosind trei metode diferite, doua având în comun folosirea ozonului electrogenerat ca și potențial agent oxidant: electroliza directă; reacții chimice cu O3 în celule externe; oxidarea catodică, într-un amestec O_2/O_3 este realizată în compartimentul catodic, unde H_2O_2 produsă reacționează cu O₃ ducând la producerea radicalilor care descompun compușii organici. În timp ce la valori ale potențialului relativ scăzute are loc electroliza directă, la valori ridicate ale potențialului, procesul de oxidare al compusului organic este activ și devine greu de separat de descărcarea O2. Descompunerea substratului organic este observată în acest interval de potențial, și acesta sugerează un mecanism în care radicalii intermediari ai oxigenului activ, formați prin descompunerea apei, acționează ca mediatori de oxidare. Reacțiile acestor produși intermediari cu substratul organic concurează cu procesul de formare a ozonului, proces ce este sesizat atunci când concentrația compusului organic scade. Aceasta implică reacții directe ale O3 cu substratul organic și/sau o reacție radicalică în lanț demarată de radicalii proveniți din reacțiile O_3 cu OH^- sau HO_2^{-} . Aceste metode sunt foarte promițătoare în degradarea poluantilor chimici toxici [132].

Franklin și colaboratorii săi [133] au investigat degradarea compușilor organici în prezența peroxidului de bariu, ca și mediator, în soluția de clorură de sodiu ce conține agenți tesioactivi cationici. În cursul procesului s-a format un intermediar reactiv ce a distrus următorii compuși organici: cloroform, 1,2,4-triclorbenzen, hexaclorbenzen și hexaflorbenzen. Acești autori au efectuat electroliza, atât în regim potențiostatic (0.9 V vs. electrodul saturat de calomel (ESC)) cât și galvanostatic (16.6 mA/cm²), utilizând un anod de grafit. Totodată prin această metodă au reușit să degradeze diaminoetilena și compușii de tipul nitrobenzen.

2.3. Materiale de anod utilizate în oxidarea electrochimică

În cadrul implementării unei tehnologii noi, materialele electrozilor joacă un rol foarte important. În această secțiune, vor fi prezenți parametrii semnificativi, referitori la subiectul prezentat și ce au legătură cu aplicarea oxidării directe și indirecte.

Suprapotențialul de descărcare al oxigenului [134]

Pentru un material anodic, activitatea catalitică favorabilă oxidării compușilor organici depinde de suprapotențialul de descărcare al oxigenului. Tabelul II.1 prezintă o comparație a celor mai investigate materiale anodice [134].

Anod	Valoarea potențialului, V	Condiții
Pt	1,3	H ₂ SO ₄ 0,5M
Pt	1,6	H ₂ SO ₄ 0,5M
IrO ₂	1,6	H ₂ SO ₄ 0,5M
Grafit	1,7	H ₂ SO ₄ 0,5M
PbO ₂	1,9	H_2SO_41M
SnO ₂	1,9	H ₂ SO ₄ 0,5M
Pb-Sn (93:7)	2,5	H ₂ SO ₄ 0,5M
Ebonex (oxizi de titan)	2,2	$H_2SO_4 1M$
Si/BDD	2,3	H ₂ SO ₄ 0,5M
Ti/BDD	2,7	H ₂ SO ₄ 0,5M
BDD comercial	2,8	H ₂ SO ₄ 0,5M
(DiaChem)		

Tabelul II.1. Potențialul de descărcare al oxigenului pentru diferiți anozi, V vs. NHE.

Pentru o mai bună înțelegere a performanței anozilor, potențialul cerut pentru formarea oxidanților tipici este prezentat în Tabelul II.2; IrO₂, Pt și grafitul prezintă valori mult mai mici ale potențialului de descărcare a oxigenului. Aceasta indică faptul că oxidarea eficace a poluanților la acești anozi 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 semnificantă a randamentului de curent, datorită reacției secundare de descompunere a oxigenului.

Tabelul II.2. Potențialul de formare al reactanților chimici [135]

Oxidanţi	Potențial de formare	
H ₂ O/OH ⁻ (radical hidroxil)	2,80	
O ₂ /O ₃ (ozon)	2,07	
SO_4^2 - $/S_2O_8^2$ - (peroxodisulfat)	2,01	
MnO_2/MnO_4^{2-} (ion permanganat)	1,77	
H_2O/H_2O_2 (peroxid)	1,77	
Cl ⁻ /ClO ²⁻ (dioxid de clor)	1,57	
Ag ⁺ /Ag ²⁺	1,50	
Cl ⁻ /Cl ₂	1,36	
Cr ³⁺ /Cr ₂ O ₇ ²⁻ (dicromat)	1,23	
H_2O/O_2	1,23	

Filmele de diamant dopat cu bor depuse pe un substrat de titan sau alte metale, precum în electrozii DiaChem [135], prezintă valorile cele mai ridicate ale suprapotențialului de descărcare al oxigenului (Tabelul II.1). 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.

2.3.1. Clasificarea reacțiilor de electrod

În general, un proces electrochimic poate fi descris în 5 trepte. În primul rând, are loc transferul de masă a poluantului (reactantului) din masa soluției la suprafața electrodului, apoi au loc la suprafața electrodului reacții chimice omogene și eterogene, în regiunea asociată fenomenelor de suprafață. Transferul electronic la suprafața electrodului urmărește aceste reacții. În final, are loc transferul de masă de la suprafața electrodului a produșilor de reacție în masa soluției (Figura II.2).

Reacția de transfer de electroni este influențată de natura și structura speciilor reactante, de valoarea potențialului, tipul solventului, materialul anodic și de straturile adsorbite pe suprafața electrodului. În vederea înțelegerii acestor influențe (interacțiile dintre reactant și suprafața electrodului), s-a dezvoltat teoria microscopică, pe baza a două concepte fundamentale, cunoscute ca reacții de transfer de electroni interior și exterior dublului strat.



Figura II.2. Modul de desfășurare al reacțiilor de electrod

• Reacția de transfer de electroni exterior dublului strat

Termenul exterior dublului strat este utilizat pentru a descrie o reacție, în care complexul activat păstrează sfera de coordinație inițială prezentată de speciile reactante.

În timpul reacțiilor în exteriorul dublului strat, au loc interacțiuni slabe între electrod și reactant. Cele mai importante interacțiuni au loc la o distanță la care există cel puțin un strat de solvent între reactant și suprafața electrodului; în acest caz, cinetica reacției nu depinde foarte mult de materialul electrodului.

Totuși, materialul electrodului poate influența cinetica reacțiilor, chiar și în cazul transferului de sarcină exterior dublului strat, afectând dublul strat electric și structura stratului Helmohtz. Deoarece reacțiile exterior dublului strat pot fi tratate într-un mod mai general decât reacțiile interior dublului start, pentru care chimia specifică și interacțiile sunt importante, teoria transferului de electron exterior dublului strat este mult mai dezvoltată. Printre cele mai comune sisteme exterioare dublului strat, reacțiile Fe(CN)₆-³/Fe(CN)₆-⁴ și $IrCl_6$ -²/ $IrCl_6$ -³ sunt cel mai frecvent utilizate.

Reacția transferului de electroni interior dublului strat

O reacție este descrisă a fi interior dublului strat când reactanții împart un ligand în complexul activat. În plus, atât reactantul și speciile produse, precum și complexul activat, sunt implicate în interacții foarte puternice cu suprafața electrodului (adsorbție specifică). Acest tip de reacție implică reacții de transfer de electroni în mai multe trepte. Echilibrul redox benzochinonă/hidrochinonă este o reacție interioară dublului strat tipică, ce implică mecanisme complexe ale transferului de protoni și electroni.

2.3.2. Electrozi "activi" și "ne-activi"

În conformitate cu literatura de specialitate, oxidarea electrochimică implică adaptabilitate, compatibilitate cu mediul, iar rentabiliatea economică prezintă o importanță din ce în ce mai mare, atât în sinteza compușilor organici, cât și în "incinerarea electrochimică" (ECI) a poluanților organici în medii apoase. În ultimul caz, scopul procesului îl reprezintă mineralizarea poluanților toxici și nebiocompatibili cu un randament de curent ridicat [136, 137].

Principala diferență dintre cele două tipuri de oxidare, oxidarea directă și oxidarea indirectă, constă în faptul că în cazul oxidării directe schimbul de electroni are loc între speciile organice și suprafața electrocatalitică a electrodului, în timp ce în cazul oxidării electrochimice indirecte, compușii organici schimbă electroni cu suprafața electrodului prin intermediul speciilor electroactive specifice. Medierea poate fi realizată de către mediatori omogeni, precum Ag⁺, Ce³⁺, Mn³⁺, ce sunt dizolvați în electrolit și apoi regenerați la suprafața electrodului, după reacțiile chimice cu compușii organici, sau de către mediatori eterogeni fixați pe suprafața electrodului. Un mecanism indirect pentru oxidarea electrochimică a compușilor organici, bazat pe intermediarii obținuți din reacția de evoluție a oxigenului în mediu apos a fost prezentat de către D.C. Johnson [138].

De obicei, oxidarea electrochimică a anumitor compuși organici în mediu apos are loc numai la potențiale ridicate, când are loc și reacția de descărcare a oxigenului, fără nici o pierdere în activitatea electrodului [136, 137]. În plus, s-a constatat că natura materialului electrodului poate influența semnificativ atât selectivitatea cât și eficiența procesului [116, 137]. Pentru a putea interpreta aceste observații, a fost propus de către Comninellis [116] un model comprehensiv pentru oxidarea anodică a compușilor organici în mediu acid. Modelul (Figura II.3.) permite ilustrarea diferențelor dintre două cazuri limită, spre exemplu, așa numiții anozi "activi" și "ne-activi".


Figura II.3. Reprezentarea schematică a mecanismului oxidării anodice a compușilor organici cu descărcarea simultană a oxigenului [116]

În ambele cazuri, prima reacție (reacția 'a' în figură) reprezintă oxidarea moleculelor de apă, ducând la formarea radicalilor hidroxil adsorbiți:

$$M + H_2 O \to M (HO^{\bullet}) + H^+ + e^-$$
(II.1)

Atât reactivitatea electrochimică, cât și cea chimică a radicalilor hidroxil adsorbiți depind puternic de natura materialului de electrod utilizat.

La un *electrod activ*, există interacțiuni puternice între electrod (M) și radicalii hidroxil (HO·). În acest caz, radicalii hidroxil adsorbiți pot interacționa cu anodul, formând așa numiții oxizi cu cifră de oxidare mai ridicată MO (ecuația `b'). 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 (1,23V vs. SHE).

$$M(HO^{\bullet}) \rightarrow MO + H^+ + e^-$$
 (II.2)

Astfel, se poate considera că, la un electrod activ, cuplul redox MO/M joacă rolul unui mediator în oxidarea compuşilor organici (ecuația 'c'). Această reacție se află în competiție cu reacția secundară de evoluție a oxigenului, care se datorează descompunerii chimice a oxidului cu cifră de oxidare mai ridicată (ecuația 'd'):

$$MO + R \rightarrow M + RO$$
 (II.3)

$$MO \rightarrow M + \frac{1}{2}O_2$$
 (II.4)

Reacția de oxidare pe suprafața cuplului redox MO/M (ecuația `c') poate fi mult mai selectivă decât reacția ce implică radicalii hidroxil (ecuația `e'). Un exemplu tipic de electrod activ este cel de IrO_2 .

La un *electrod ne-activ*, interacțiile dintre radicalii hidroxil și suprafața electrodului sunt slabe. În acest caz, oxidarea compușilor organici este mediată de

radicalii hidroxil (ecuația'e') și poate avea ca rezultat oxidarea completă a acestora, până la CO₂.

$$M(HO^{\bullet}) + R \rightarrow M + mCO_2 + nH_2O + H^+ + e^-$$
(II.5)

În reacția prezentată, R reprezită fracția dintr-un compus organic care nu conține heteroatomi, și care necesită un atom de oxigen pentru a fi transformată total în CO₂. Această reacție se află în competiție cu reacția secundară a radicalilor hidroxil (consumul direct sau indirect, datorită formării peroxidului de hidrogen ca și intermediar) cu formare de oxigen (ecuația 'f ') fără participarea suprafeței electrodului:

$$M(HO^{\bullet}) \rightarrow M + \frac{1}{2}O_2 + H^+ + e^-$$
(II.6)

Un electrod ne-activ nu participă în reacția anodică și nu prezintă nici o suprafață catalitică activă pentru adsorbția reactanților și / sau produșilor de reacție din mediul apos. În acest caz, anodul reprezintă un substrat inert, care poate juca rolul unui rezervor pentru îndepărtarea electronilor. În principiu, numai reacții exterioare dublului strat și de oxidare a apei sunt posibile la acest tip de anod. Intermediarii produși prin descompunerea apei sunt implicați în oxidarea compușilor organici, determinând incinerarea electrochimică.

Activitatea electrochimică (care poate fi legată de suprapotențialul de descompunere al oxigenului) și activitatea chimică (gradul de oxidare al compușilor organici în funcție de electrogenerarea radicalilor hidroxil) a OH- adsorbiți sunt strâns legate de tăria interacțiilor M-OH⁻. Ca și regulă generală, cu cât interacțiunile sunt mai slabe, cu atât reactivitatea anodului pentru oxidarea organicelor este mai scăzută (reacție chimică rapidă). Electrodul de diamant dopat cu bor (BDD) este un exemplu tipic de electrod ne-activ, caracterizat prin stabilitate ridicată și conductivitate acceptabilă.

Acest model propus de Comninellis, 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.

În concordanță cu acest mecanism, oxidarea selectivă a compuşilor organici decurge cu electrozi capabili să formeze oxizi cu cifră de oxidare mai ridicată MO_{x+1} ("oxigen activ" chemosorbit) și arderea (incinerarea electrochimică) decurge la electrozii la suprafața cărora radicalii OH sunt acumulați ("oxigen activ" adsorbit fizic).

2.4. Parametrii globali - Calculul gradului de oxidare și al randamentului de curent

În literatură se prezintă 2 metode pentru calculul randamentului instantaneu de curent (η). Prima metodă este metoda CCO-ului (consumul chimic de oxigen). În această metodă, parametrul CCO este măsurat la diferite intervale de timp. Randamentul instantaneu de curent (η) este calculat astfel:

42 Procedee de oxidare electrochimică - 2

$$\eta = \frac{\left(\left(CCO\right)_{t} - \left(CCO\right)_{t+\Delta t}\right)}{8i\Delta t} \cdot F \cdot V \tag{II.7}$$

unde:

 $(CCO)_t$ - consumul chimic de oxigen la timpul t(s), (g O₂ dm⁻³); $(CCO)_{t+\Delta t}$ - consumul chimic de oxigen la timpul t+ Δt (s), (g O₂ dm⁻³); I - intensitatea curentului (A); F - constanta lui Faraday (96487 C mol⁻¹); V - volumul electrolitului (dm³); 8 - factor dimensional $(32gO_2 \cdot mol^{-1}O_2/4mol^{-1}mol^{-1}O_2)$.

Randamentul mediu de curent (η) este calculat asfel:

$$\overline{\eta} = \frac{\int_{0}^{\tau} \eta(t)dt}{\tau}$$
(II.8)

Această metodă poate introduce erori, deoarece ea măsoară randamentul instantaneu de curent ţinând cont de produsul final (CO₂) şi nu de cantitatea de compus organic ce a fost degradată. Spre exemplu, dacă compusul organic a fost total degradat la produşi intermediari, alţii decât dioxidul de carbon, această metodă ar putea da anumite valori pentru η , în timp ce în realitate degradarea este completă (în sensul că nici o cantitate din compusul inițial nu se mai găsește).

Cea de-a doua metodă pentru calculul randamentului instantaneu de curent este debitul de oxigen. Potențialele necesare pentru oxidarea compușilor organici sunt de obicei ridicate și producerea oxigenului prin oxidarea electrochimică a apei este în general o reacție nedorită "parazită". Conform acestei metode, proba care a fost luată din soluție este expusă unui debit de oxigen, care oxidează materiile organice din probă. Randamentul instantaneu de curent se calculează asfel:

$$\eta = \frac{V_0 - (V_t)_{org}}{V_0}$$
(II.9)

unde:

V₀ – debitul oxigenului în absența compusului organic în electrolit (m³/s);

 $(V_t)_{\text{org}}$ - debitul oxigenului la timpul t în prezența compusului organic în electrolit (m³/s).

Cu alte cuvinte, dacă tot curentul în timpul electrolizei este utilizat pentru oxidarea organică, atunci $(V_r)_{org} = 0$ și $\eta = 1$. Alegerea uneia din cele două metode depinde de solubilitatea produșilor de electroliză. Metoda debitului de oxigen poate fi utilizată atât pentru compușii solubili, cât și pentru cei insolubili, în timp ce metoda CCO-ului nu este recomandată când sunt prezenți compuși insolubili.

Uşurinţa oxidării electrochimice a speciilor organice poate fi estimată utilizând aşa-numitul indice de oxidabilitate electrochimică (IOE). Acest indice exprimă randamentul de curent mediu exprimat în ecuația II.10:

2.4. Parametrii globali-Calculul gradului de oxidare și al randamentului de curent 43

$$IOE = \frac{\int_{0}^{\tau} \eta \cdot dt}{\tau}$$
(II.10)

 $\zeta\,$ - timpul de electroliză la η este aproape zero.

 ${\rm \hat{I}n}$ Tabelul II.3 sunt prezentați indicii de oxidabilitate a unor compuși aromatici.

Substrat	IOE
NH2	0,56
SO ₃ H	<0,05
SO ₃ H	0,58
NO2 SO3H CH3	0,10
СООН	<0,05

Tabelul II.3. Indicele de oxidabilitate al compuşilor aromatici



Se poate observa că electronul grupărilor $-SO_3H$, -COOH produce valori scăzute ale IOE indicând o cantitate scăzută de electroni disponibili pentru oxidare, pe când electronul grupării donatoare NH_2 produce valori ridicate ale IOE datorită creșterii cantității disponibile.

Calculând fracția curentului care oxidează speciile organice și transformândo în grame O_2 /grame specie organică, raționamentul următor este utilizat pentru a defini consumul electrochimic de oxigen (CEO).

Gradul de oxidare (X) al substanțelor organice poate fi definit ca raportul dintre cantitatea de oxigen necesar pentru oxidarea unui gram de compuși organici la produși de oxidare (această cantitate este CEO) și cantitatea de O_2 inițial necesar pentru oxidarea completă la CO_2 :

$$x = \frac{CEO}{CCO^*}$$
$$CCO^{\circ} \cdot \left[\left(\frac{g.org}{L} \right)^{\circ} \right]^{-1} = CCO^*$$

unde CCO * este exprimat în $\frac{gO_2}{gorg}$, pe când CCO $^\circ$ și $\left[\frac{gorg}{L}\right]$ reprezintă

consumul chimic de oxigen inițial și respectiv concentrația inițială de poluant. Se poate observa că cu cât X este mai apropiat de 1, cu atât oxidarea anodică la CO_2 este mai completă.

O altă definiție pentru $\eta,$ ce se bazează pe variația concentrației compusului organic, este:

$$\eta = \frac{\text{var} iatia exp erimentala a numarului de moli a materiei organice}{\text{var} iatia teoretica a numarului de moli a materiei organice.} = \frac{-(\Delta n)_{exp}}{(\Delta n)_{th}}$$
(II.11)

unde,

$$\left(\Delta n\right)_{th} = \frac{I_{ac}\Delta t}{ZF} \tag{II.12}$$

2.4. Parametrii globali-Calculul gradului de oxidare și al randamentului de curent 45

I_{ac} – curent, A/cm²; Z – valenţa Substituind ecuaţia (II.11) în ecuaţia (II.12), se obţine:

$$\eta = \frac{\left(\Delta n\right)_{\exp}}{I_{ac}\Delta t}ZF$$
(II.13)

Considerând volumul soluției constant se obține:

$$\eta = -\frac{VZF}{I_{ac}} \cdot \frac{(\Delta C)_{exp}}{\Delta t}$$
(II.14)

sau

$$\eta = \frac{V}{A} \cdot \frac{ZF}{i_{ac}} \cdot \left(\frac{dC}{dt}\right)_{exp}$$
(II.15)

V- volumul celulei, (m³); A – suprafaţa anodului, (m²).

Cunoscând reacțiile care au loc în timpul degradării electrochimice a compușilor organici, ecuația (II.15) poate fi utilizată pentru calculul randamentului instantaneu de curent.

O metodă recentă pentru calculul randamentului instantaneu de curent a fost dezvoltată pornind de la interesul de a transforma compuşii fenolici în alți compuși ne-fenolici, care sunt mai ușor de tratat. Astfel, randamentul de curent este calculat prin:

$$\eta = \frac{V_{th} - V_w}{V_{th}} \tag{II.16}$$

unde:

 V_{th} – volumul gazelor ce s-ar putea forma la electrodul de lucru, dacă nu este prezent în soluție nici un compus organic (fenol), m³;

V_w - volumul gazului colectat la anod, m³.

$$V_{th} = 2V_{ca} \tag{II.17}$$

 V_{ca} – volumul gazului colectat la catod, m³. Randamentul mediu al curentului poate fi calculat astfel:

$$\overline{\eta} = \frac{\sum_{i=0}^{t} \eta_i \Delta t_i}{\sum \Delta t_i}$$
(II.18)

Ecuațiile (II.17 – II.18) admit că:

- catodul produce doar hidrogen,

- singurul gaz produs la anod este oxigenul,

- gazele produse sunt ideale.

Această ecuație nu ia în considerare natura sau numărul de componente ale sistemului, deoarece variația CCO de-a lungul timpului este asociată cu degradarea materiei organice în general. Astfel, diferențiala dCCO/dt într-un sistem multicomponent va reflecta randamentul de curent al procesului electrolitic.

Această teorie a fost extinsă pentru a realiza predicția procentului de CCO îndepărtat într-un sistem în care are loc combustia compusului organic. Astfel, s-a propus un model în care randamentul de curent este dat de: $\eta = \frac{j_{L}}{i}$, dacă

densitatea de curent aplicată este mai mare decât de densitatea de curent limită , altfel $\eta{=}1.$ Această ipoteză consideră că în timp ce speciile organice sunt degradate la suprafața electrodului, nu are loc evoluția oxigenului. Dacă un compus organic este oxidat complet la CO₂ într-un proces electrochimic, și n este numărul total de electroni transferați la anod de fiecare moleculă a compusului, viteza de consum este dată de:

$$v_i = viteza(mol \cdot s^{-1}) = -V \frac{dc}{dt} = \frac{jA}{nF}\eta$$
(II.19)

Densitatea de curent limită, j_L, este definită prin:

$$j_L = nFk_d c \tag{II.20}$$

Integrând ecuația (II.20) și utilizând $\eta = j_L$ sau $\eta = 1$ se obține:

$$\eta = j_L / j \Longrightarrow c = c_0 e^{-k_d A t / V}$$

$$\eta = 1 \Longrightarrow c = c_0 - \frac{jAt}{nFV}$$
(II.21)

unde:

j – densitate de curent (Am⁻²); j_L – densitate de curent limită (A m⁻²); k_d – coeficient de transfer de masă (m s⁻¹); V – volum (m³), n – numărul de electroni transferați la electrod de compus; A- suprafața electrodului (m²);

Expresia de corespondență pentru variația CCO-ului cu timpul se obține prin substituția lui c cu CCO/8n, cu mențiunea că pentru orice compus organic CxHyOz ce este complet oxidat la CO₂, este verificată egalitatea:

2.4. Parametrii globali-Calculul gradului de oxidare și al randamentului de curent 47

$$\eta = j_L / j \Rightarrow CCO = CCO_0 e^{-k_d At/V}$$

$$\eta = 1 \Rightarrow CCO = CCO_0 - \frac{8 jAt}{FV}$$

$$j_L = \frac{Fk_d CCO}{8}$$
(II.22)

Aceste expresii se vor utiliza pentru a analiza datele obținute în sistemele cu un singur component, și anume pentru obținerea coeficienților de transfer de masă și pentru a recunoaște tipul regimului de control.

Acest tip de modele se pot considera ca fiind instrumente foarte bune pentru optimizările propuse în cazul utilizării electrozilor de diamant (sau a altor materiale electrolitice) pentru tratarea apelor reziduale.

2.5. Tehnici electrochimice de caracterizare a materialului de electrod în scopul aplicării în procesele de oxidare electrochimică

2.5.1. Tehnici de voltametrie liniară și voltametrie ciclică

Voltametria de baleiaj liniar (LSV- liniar sweep voltammetry) și voltametria ciclică (CV – cyclic voltammetry) au fost raportate pentru prima dată în anul 1938 și descrise teoretic în anul 1948 de către Randles și Sevcik. Pentru a obține mai mult decât monitorizarea răspunsului unui sistem electrochimic la o schimbare de potențial periodică de amplitudine mică, ca și în cazul impedanței în curent alternativ, în LSV și CV asupra sistemului este impusă o schimbare de potențial periodică mare. În LSV, potențialul este baleiat între două limite găsite, la o viteză staționară v și curentul este monitorizat; o voltamogramă liniară este atunci chiar un punct al curentului în funcție de potențial (dependent de timp). CV este exact la fel ca și LSV, exceptând faptul că potențialul este baleiat înainte și înapoi între două limite găsite, o dată sau de mai multe ori și curentul este monitorizat continuu. În ultimele decenii, cele două tehnici au cunoscut o creștere enormă a popularității, astfel că obținerea unei CV sau LSV a unui sistem electrochimic nou este chiar primul experiment realizat de electrochimist, dând informații inestimabile referitoare la prezența speciilor electroactive în soluție sau la suprafața electrodului.

De obicei, celula electrochimică constă dintr-un vas care poate fi etanșat pentru a preveni intrarea aerului în soluție, cu porți de intrare și ieșire pentru a permite saturarea cu un gaz inert, de exemplu N_2 sau Ar. Îndepărtarea oxigenului este de obicei necesară pentru a preveni apariția curenților care apar datorită reducerii oxigenului, curenți care interferă cu răspunsul sistemului studiat. Configurația celulei standard constă din trei electrozi imersați în electrolit: electrodul de lucru (WE - working electrode), contraelectrodul (CE – counter electrode) și electrodul de referință (RE - reference electrode). Potențialul la electrodul de lucru este monitorizat și controlat foarte precis în raport cu electrodul de referință prin potențiostat; acesta poate fi controlat la râdul său prin interfața cu un computer. Forma undei dorite este impusă la potențialul electrodului de lucru print-un generator de unde; trecerea curentului între WE și CE este de obicei măsurată ca și cădere de potențial printr-un rezistor R (de unde I= V/R), ultimul fiind conectat în serie cu doi electrozi.

Tratarea teoretică a transferului de masă în LSV și CV ia în considerare numai fenomenul de difuzie. Concentrațiile electrolitului suport de ordinul a 0.1 M sunt în general folosite pentru concentrații ale substratului de ordinul a 10⁻³ M, care ar trebui să preîntâmpine necesitatea considerării transferului de masă prin migrare. Aici se presupune că sunt utilizați electrozi staționari plani, în aceste condiții se poate considera că difuzia este difuziune liniară semi-infinită. Alte tipuri de electrozi cresc difuzia sferică, cilindrică și aceste cazuri trebuie tratate separat.

Atât profilele de concentrație, cât și de curent ale O (speciei oxidante) și R (speciei reduse) sunt determinate de difuzie la și de la electrod. Aceste cantități sunt obținute din calcule, folosind legile de difuzie a lui Fick. Prima lege a lui Fick:

$$-J_0(x,t) = D_0 \frac{\partial C_0(x,t)}{\partial x}$$
(II.23)

descrie fluxul $J_0(x, t)$, a speciilor O ca o funcție de distanță (x) și timp și este egal cu coeficientul de difuzie (D_0) multiplicat de gradientul de concentrație, $\partial C_0(x,t)/\partial x$. Când x=0, la suprafața electrodului, curentul este dat de:

$$-J_0(0,t) = \frac{I}{FA} \tag{II.24}$$

unde F este constanta lui Faraday și A este suprafața electrodului, în cm². Profilele de concentrație ale speciilor O și R pot fi obținute prin rezolvarea celei de-a doua legi a lui Fick:

$$\frac{\partial C_0(x,t)}{\partial t} = D_0 \frac{\partial^2 C_0(x,t)}{\partial x^2}$$
(II.25)

care este o ecuație diferențială de ordinul doi, în care este dată modificarea concentrației O ca funcție de timp. Fluxul speciilor R, $J_R(0,t)$, la suprafața electrodului este egal dar de semn opus cu $J_0(0,t)$.

În scopul rezolvării ecuațiilor de difuzie pentru speciile care iau parte în reacția de electrod, este necesar să se specifice: condițiile inițiale, condițiile limită și relația între C_0/C_R la suprafața electrodului și potențialul electrodului.

Una din cele mai importante aplicații ale voltametriei ciclice este diagnosticarea calitativă a reacției chimice care precede sau succede procesul redox. Mecanismele reacției electrochimice sunt în mod obișnuit clasificate prin utilizarea literelor E și C (pentru mecanismul electrochimic și respectiv, chimic) în ordinea fazelor care decurg în schema de reacție. Decurgerea reacției chimice, care influențează direct concentrația disponibilă la suprafață a speciilor electroactive este obișnuită proceselor redox a multor compuși organici și anorganici. Schimbările survenite în forma voltamogramei, rezultând din competiția chimică pentru reactantul sau produsul electrochimic, pot fi extrem de folositoare pentru elucidarea acestor căi de reacție și pentru furnizarea unor informații chimice de încredere despre intermediarii reactivi.

De exemplu, când un sistem redox este perturbat de o reacție chimică următoare, astfel încât este vorba de un mecanism EC:

$$O + ne^- \leftrightarrow R \rightarrow Z$$

(II.26)

Voltamograma ciclică va prezenta un peak reversibil mai mic (deoarece produsul R este îndepărtat chimic de pe suprafață). Raportul dintre peak-ul curentului invers și peak-ul curentului rezultat la baleierea directă va fi astfel mai mic decât unitatea, valoarea exactă va fi folosită la estimarea constantei de viteză a etapei chimice. În cazul extrem, reacția chimică poate decurge atât de rapid încât tot produsul R va fi convertit la Z, fară să se observe un peak pentru scanarea inversă.

Informații suplimentare asupra acestor reacții chimice cuplate (și altele) pot fi furnizate prin schimbarea vitezei de scanare (ajustarea timpului de lucru experimental). În particular, viteza de scanare controlează timpul petrecut între potențialul de manevrare și potențialul peak-ului (în timpul decurgerii reacției chimice). De aici încolo raportul constantei de viteză (a etapei chimice) pentru scanare va controla raportul peak-urilor. Cele mai folositoare informații se obțin când timpul de reacție se întinde pe toată durata timpului experimental. Pentru viteze de scanare cuprinse între 0.02 și 200V/s (în mod obișnuit cu electrozi convenționali), timpul experimental accesibil este în jur de 0.1-1000 ms. Ultramicroelectrozii oferă utilizarea unor viteze de scanare mult mai rapide și totodată posibilitatea de schimbare a limitei superioare a constantelor de viteză măsurabile prin voltametrie ciclică. De exemplu, reactivitatea ridicată, generată de transfer de electroni și care persistă 25 ns, poate fi detectată utilizând o viteză de scanare de 10⁶ V/s. Pot fi caracterizate o largă varietate de reacții rapide (incluzând izomerizarea și dimerizarea). Folosirea unor informații obișnuite necesită eliminarea curentului de fond pentru a corecta contribuția curentului de sarcină mare asociat cu viteze de scanare ultra rapide.

Un caz special al mecanismului EC este regenerarea catalitică a lui O în timpul etapei chimice:

$$O + ne^- \leftrightarrow R$$
 (II.27)

$$R + A \to 0 \tag{II.28}$$

Raportul peak-urilor pentru o reacție catalitică este întotdeauna 1.

Alte mecanisme de reacție pot fi elucidate într-un mod asemănător. De exemplu, pentru un mecanism CE, unde transferul electronilor este precedat de o reacție chimică lentă, raportul peak-urilor este în general mai mare decât 1, și se aproximează 1 cu scăderea vitezei de scanare. Peak-ul invers nu este de obicei afectat de reacția cuplată, în timp ce peak-ul rezultat din scanarea directă nu este proporțional cu rădăcina pătrată a vitezei de scanare.

Procesele ECE, cu o etapă chimică între două etape de transfer de electroni,

$$O + ne^{-} \leftrightarrow R_1 \rightarrow O_2 + ne^{-} \rightarrow R_2$$
 (II.29)

este de asemenea uçor de explorat prin voltametrie ciclică deoarece cele două cupluri redox pot fi observate separat. Constanta de viteză a etapei chimice poate fi astfel estimată din mărimea relativă a două peak-uri voltametrice ciclice [139, 140, 141].

2.5.2. Cronoamperometrie

Suplimentar folosirii tehnicilor LSV și CV pentru scanarea unui domeniu de potențial, pot fi obținute informații de mecanism și cinetice, prin variația în potențialul peak-ului și înălțimii acestuia, ca funcție de viteza de baleiere. Informații de natura cinetică, precum și alte informații, ca: numărul de electroni implicați în proces, coeficienții de difuzie și capacitățile dublului strat pot fi obținute din alte metode de perturbare. Aceste metode includ variația treptată a potențialului la valori selectate și măsurarea curentului în funcție de timp (cronoamperometrie), și variația în trepte a curentului și măsurarea potențialului în funcție de timp (cronopotențiometrie) [142].

Aceste metode aparțin tehnicilor în trepte și impuls. O treaptă în potențialul sau curentul aplicat reprezintă o schimbare instantanee a sistemului electrochimic. Analiza evoluției sistemului după această perturbare permite deducerea reacției de electrod și a vitezei acesteia. Echivalentul în cinetica omogenă ar trebui să fie variația temperaturii și presiunii. Variația în trepte a potențialului și curentului dă informații complementare, datorită: în primul caz, schimbarea potențialului dă un peak de curent capacitiv scurt, în timp ce în al doilea caz, o parte a curentului aplicat, valoare care probabil variază cu timpul, este întotdeauna folosit pentru încărcarea dublului strat la schimbarea potențialului.

Studiul variației răspunsului curentului cu timpul sub control potențiostatic îl reprezintă cronoamperometria. Cronoamperometria 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 neagitate și electrod de lucru staționar. Dependența de timp a curentului rezultant 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 concentrație în timp. În concordanță cu aceasta, curentul (la un electrod plan) scade cu timpul (Figura II.4.), după cum este dat de ecuația lui Cottrell:



Figura II.4. Reprezentarea schematică a unei cronoamperograme

În cazul unui microelectrode / rețele de microelectrozi, ecuația i(t) are un termen suplimentar, care conține influența câmpului difuzional sferic:

$$i(t) = nFACD \left[\frac{1}{\left(\pi Dt \right)^{1/2}} + \frac{1}{r} \right]$$
(II.31)

unde r este raza electrodului.

Cronoamperometria este deseori utilizată pentru măsurarea coeficientului de difuzie a speciilor electroactive sau aria suprafeței electrodului de lucru. Aplicațiile analitice ale cronoamperometriei se bazează pe pulsarea potențialului electrodului de lucru în mod repetat la intervale de timp fixate. Cronoamperometria poate fi de asemenea aplicată pentru studiul mecanismelor proceselor de electrod. Atractiv pentru acest scop în mod particular sunt experimentele cronoamperometrice cu variație în trepte duble inversabile (unde treapta a doua este folosită pentru determinarea procesului la care sunt supuse speciile generate în prima treaptă). Această metodă poate fi aplicată pentru detecția amperometrică pulsată (pulsed amperometric detection - PAD), care este aplicabilă pentru determinarea cantitativă a numeroșilor compuși organici care se adsorb la electrozii de metale nobile, dar nu pot fi detectați satisfăcător prin amperometrie convențională la potențial aplicat constant [143]. Răspunsul curentului în stare staționară la diferite concentrații la electrozi modificați depinde sau nu de colmatarea suprafeței prin produșii de oxidare, care sunt răspunzători de îmbâcsirea suprafeței.

De asemenea, metoda cronomperometrică a fost aplicată la investigarea colmatării suprafeței elecrodului disc rotativ (RDE) de Cu/CuO pentru oxidarea glucozei în mediu alcalin [144]. Colmatarea suprafeței depinde de potențialul aplicat. Astfel, curbele i-t în soluții agitate înregistrate în $HCIO_4$ 1 M și $HCIO_4$ 1 M + fenol 5 mM pentru electrodul BDD arată că:

- La potenţialele aplicate mici, în domeniul stabilităţii apei nu au fost găsite diferenţe semnificative pentru densitatea de curent staţionar, între soluţia care conţine fenol şi cea care conţine electrolit suport. În acest caz, densitatea de curent scade la valori foarte mici, blocând suprafaţa electrodului prin depunerea produsului polimeric aderent.
- La valori ale potențialului ridicate, aproape de domeniul descompunerii apei, densitatea de curent staționar creşte în prezența fenolului. Aceasta indică faptul că, oxidarea fenolului implică intermediari activi care evită dezactivarea electrodului [145].

Tehnica cronoamperometrică s-a utilizat pentru a determina răspunsul anodic al oxidării glucozei la electrozi de aliaj pe bază de cupru. Una din problemele asociate cu oxidarea amperometrică directă este degradarea semnalului cu timpul datorită pierderii activității electrochimice:

- Adsorbţia produşilor intermediari şi /sau produşilor finali de reacţie care cauzează o scădere în numărul site-urilor active pe suprafaţa electrodului
- Concentrația mică a oxizilor de suprafață activi duc la pierderea oxizilor activi [146].

Elucidarea mecanismului de electrooxidare a glucozei pe platină în tampon de fosfat s-a bazat pe măsurători de CV, cronoamperometrie și adsorbție.

Metoda cronoamperometrică folosită pentru investigările electrodepunerilor, în general trebuie să fie corelată cu alte tehnici (SEM, EQCM, CV, XRD). Motivul este că în timpul întregului proces de electrodepunere creșterea curentului poate fi asociată cu creșterea grosimii filmului. De fapt, oxizii produși pe substrat pot funcționa ca un izolator și pot perturba depunerea electrochimică. Depunerea este însoțită de creșterea conductivității și, în consecință, o creștere a curentului este de asemenea observată [147].

Cronoamprometria cu baleierea liniară a potențialului, utilizând un electrod de grafit impregnat cu ceară, reprezintă o metodă rapidă, sensibilă și selectivă pentru măsurarea clorului liber. Această metodă poate măsura clorul liber la nivele mai mici decât mg/L în prezența diizocianaților clorurați și a acidului cianuric. Fiind o metodă nedistructivă, nu poate perturba echilibrul între speciile clorului liber și combinat în timpul măsurătorii. Astfel, poate furniza o metodă de măsurare a concentrației clorului liber cu o acuratețe bună [148].

În scopul obținerii informațiilor privind îmbâcsirea electrodului de glassy carbon pentru durată mică de folosire, pentru electrooxidarea diclorfenolilor, s-a folosit tehnica cronoamperometriei, rezultând informații folositoare pentru elucidarea mecanismului. Electrooxidarea clorofenolilor începe cu formarea radicalilor fenoxi și continuă prin două căi posibile: o cale produce specii cu structură chinonică și o alta este formarea polimerilor insolubili care pasivează suprafața electrodului. Vitezele relative a celor două căi depind de concentrația clorofenolilor, concentrații ale clorofenolilor mai mari favorizând adsorbția pe suprafața electrodului și concentrații ale clorofenolilor mai mici favorizând oxidarea speciilor chinonice [149].

2.5.3. Amperometrie de tip multi-puls

Cel mai simplu și cel mai utilizat mod de detecție este măsurarea curentului la un potențial constant. Aceste măsuratori amperometrice cu potențial fixat prezintă avantajul de a nu produce încărcarea cu dublul strat și efecte de suprafață tranzitorii. Astfel, pot fi obținute limite de detecție foarte scazute – de ordinul 1-100pg (aproximativ 10⁻¹⁴ moli de analit).

Detecția amperometrică pulsată (PAD), introdusă de către Johnson [150, 151], a mărit obiectivele cromatografiei si electrochimiei de lichide. Acest mod de detecție învinge problema activității scăzute a electrozilor din metale nobile asociată cu detecția la un potential fixat a unor compuși, precum carbohidrați, alcooli și aminoacizi.

Detecția amperometrică pulsată îmbină procesul detecției anodice cu cel al curățirii anodice și reactivării catodice al electrozilor. Aceasta este de obicei

finalizată cu un semnal al potențialului în trei trepte, combinând polarizarea anodică și catodică. Răspunsul analitic rezultă în primul rând din adsorbția analitului, cu limite de detecție de aproximativ 50 ng (pentru 50 μ L de proba). Totodată sunt posibile alte semnale automate ale potențialelor în mai multe trepte. Asemenea semnale sunt de obicei realizate la o frecvență de 1-2 Hz, în cuplaj cu electrozi de lucru din platină și aur.

Amperometria pulsată a fost folosită și pentru analiza compușilor organici [152, 153]. Cel mai des utilizat electrod de lucru este electrodul de carbon, respectiv glassy carbon [153], electrodul disc de carbon și electrodul de carbonpastă. Pentru a evita colmatarea electrodului este necesară curățirea suprafeței acestuia, fie prin polizare mecanică sau electropolizare. Electropolizarea este mai convenabilă, deoarece aceasta poate fi facută oricând în timpul analizei.

Astfel, amperometria multiplă pulsată este un tip de electropolizare, ce utilizează un semnal al potențialului pentru a genera o noua suprafață electroactivă a electrodului înainte de măsurarea curentului. Spre deosebire de măsuratorile amperometrice obișnuite, semnalul de potențial aplicat este un potențial alternativ între valori pozitive și negative. Acesta curăță și reactivează suprafața electrodului. Frecvența impulsului potențialului este de aproximativ 1 Hz. Astfel, potențialul de măsurare este menținut pentru o scurtă perioadă de timp (puls de măsurare), după potențialul de curățire al electrodului și cel de condiționare. Amperometria pulsată sa 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 II.5. Forma potențialului în cadrul tehnicii de amperometrie pulsată.

Capacitatea detecției / oxidării electrochimice poate fi îmbunătățită prin utilizarea mai multor electrozi de lucru [154]. Astfel pot fi realizate diferite strategii bazate în principal pe dubla detecție / oxidare la electrod.

În plus această tehnică poate fi adaptată și pentru aplicarea proceselor de oxidare la potențiale controlate, un potențial fiind pentru oxidare iar celalalt fiind pentru curățirea "in-situ" a electrodului. În funcție de tipul materialului de electrod și a produsilor de reacție rezultați, potențialul de curățire poate fi unul de oxidare sau de reducere.

CAPITOLUL III.

PROCESE COMBINATE/HIBRIDE DE OXIDARE ELECTROCHIMICĂ ASISTATĂ FOTOCATALITIC

Efluenții industriali cu conținut ridicat de poluanți organici refractari și toxici ridică o serie de probleme de mediu și se impune astfel îndepărtarea sau degradarea acestora. Ținând cont de principalul obiectiv al Directivei pentru Prevenirea și Controlul Poluării (Directiva 2008/1/EC) referitor la reutilizarea influenților industriali ca și apa brută în procesele de producție, aceasta reprezintă o provocare pentru tehnologiile de tratare a apelor uzate. În mod normal, pentru tratarea influenților industriali cu conținut de compuși organici refractari metodele convenționale de tratare a apelor uzate pentru îndepărtarea sau distrugerea compușilor organici sunt ineficiente pentru atingerea calității apei la valori apropiate pentru reutilizarea acesteia, și de aceea sunt necesare noi metode alternative de tratare.

În ultimii ani, o serie de studii s-au îndreptat asupra distrugerii compușilor organici recalcitranți utilizând diferite tehnologii de oxidare, cum sunt procesele de oxidare avansată (POA) [155-157] sau oxidarea electrochimică [158]. Ambele procese sunt bazate pe generarea "in-situ" a radicalilor OH, care reacționează neselectiv cu compușii organici permițând mineralizarea acestora prin conversia în CO₂.

Procesele de oxidare avansată, în urma cărora sunt produse specii puternic oxidative cum sunt radicalii hidroxil, pot furniza metode inovative pentru tratarea eficientă a apelor și a apelor uzate, și sunt dovedite a fi extrem de folositoare pentru tehnologiile convenționale. O varietate de procese de oxidare avansată au fost descoperite pentru degradarea coloranților [157, 159], printre care oxidarea umedă și oxidarea electrochimică. Procesul de oxidare umedă, care a fost patentat de către Zimmerman în urmă cu 50 de ani, îndepărtează compușii organici în faza lichidă prin oxidarea acestora utilizând ca și oxidant oxigenul sau aerul la temperaturi (120-300°C) și presiuni (0,5-20 Mpa) ridicate [160]. Acest proces a arătat un potențial ridicat pentru a lupta cu apele uzate contaminate cu compuși organici concentrați, dar totuși, aplicația acestuia este încă limitată datorită necesității de temperaturi ridicate, a presiunii și a timpul lung de operare.

Metodele electrochimice sunt alternative foarte promiţătoare pentru degradarea compuşilor organici datorită compatibilității cu mediul înconjurător, a simplității și ușoarei posibilități de automatizare [161]. Metoda electrochimică este un alt proces de oxidare avansată curată, prin care radicalii hidroxil sunt formați pe electrozi non-activi, iar performanța acestui proces depinde foarte mult de tipul materialului de electrod. Pentru a genera radicali OH prin electrooxidare, mai multe tipuri de anozi cu un potențial ridicat pentru generarea oxigenului s-au dovedit potriviți, și anume electrozi de tipul DSA [162], PbO₂ [163, 164], diamanat dopat cu bor (BDD) [165-169] etc.

PbO₂, oxizi de cupru, Ti/SnO₂, Ti/IrO₂, glassy carbon sunt în general utilizați ca și material de electrod, dar cei mai mulți dintre ei iși pierd activitatea datorită colmatării [170-173]. Diamantul dopat cu bor (BDD), și anume silicon acoperit cu un strat de diamant sintetic puternic dopat cu bor în scopul obținerii unei conductivități electrice acceptabile, este un material de electrod foarte promitător pentru oxidarea electrochimică a compușilor organici [155, 174, 175]. Procesul de oxidare pe electrozii de BDD implică producerea radicalilor OH abia adsorbiți pe suprafața electrodului: aceștia prin urmare desorb și pot ataca poluantul organic. Aceasta înseamă ca electrodul de BDD se comportă ca și un generator de radicali OH. Cu ajutorul electrozilor de BDD au fost tratați cu succes unii compuși organici refractari prezenți în ape, cum ar fi fenoli [176], 4-clorfenolul [177], surfactanți, dicloranilina și triazina. De asemenea, diferite tipuri de electrozi pe bază de carbon prezintă performanța ridicată pentru oxidarea compușilor organici, deseori impunându-se aplicarea unor tehnici electrochimice noi, ca de exemplu amperometria pulsată, care permite o curățire in-situ a materialului de electrod în timpul utilizării acestuia [178-182].

În ultimii ani, un alt proces de degradare a contaminaților care a câștigat o mare amploare a fost procesul de mineralizare fotocatalitică a poluanților organici prin utilizarea fotocatalizatorilor de tip semiconductori și iradiați [183, 184]. Una dintre aceste metode este procesul fotoelectrochimic, prin care reacțiile redox sunt inițiate prin absorbția fotonului de către fotocatalizator care este imobilizat pe un electrod optic transparent (OTE) formând o interfață cu electrolitul suport [185]. Popularitatea acestei metode a apărut pornind de la faptul că, compusul mineralizat care este produs este inofensiv pentru mediul înconjurător. Unul dintre semiconductori care a atras o atenție deosebită pentru atingerea acestui scop, a fost dioxidul de titan, în special forma anatas [184]. Utilizarea predominantă a dioxidului de titan este atribuită costului relativ scăzut și abundenței materialului, a insolubilității sale relative în diferite condiții, a stabilității fotochimice și a naturii sale nontoxice. Fujishima și Honda au cercetat pentru prima dată în 1971, descompunerea fotoelectrochimică a apei sub acțiunea TiO₂ iradiat cu lumina UV și prin aplicarea unui potențial [186].

Reacțiile fotoelectrochimice ale semiconductorilor pot fi separate în două grupe:

- Prin fotocataliză semiconductori-intermediari, în care radicalii hidroxil •OH generați din oxidarea ionilor hidroxid şi / sau apa chemisorbiți de către golurile benzii de valență de la suprafața particulelor de TiO₂, reacționează cu compuşii organici pre-adsorbiți la interfața particulei / soluției;
- Prin transformarea oxidativă directă a acestor compuși care trebuie să difuzeze din volumul soluției către suprafața particulei semiconductorului.

Ambele aspecte au fost îndelung studiate și discutate de către cercetatori de-a lungul timpurilor. În majoritatea cazurilor, dar nu în toate, adsorbția compușilor poluanți aflați în studiu, joacă un rol important în procesul de degradare. În toate procesele fotochimice și fotoelectrochimice a fost folosit un singur potențial redox, potențial care reprezintă potențialul de oxidare a speciilor dizolvate în volumul soluției, pentru a descrie comportamentul redox al compusului organic, indiferent de stadiul sau actual (liber sau adsorbit pe suprafața TiO₂) [186].

În cazul metodei fotelectrochimice, TiO_2 poate fi utilizat atât ca și suspensie cat și imobilizat pe substraturi conductive pe care se poate aplica un potențial electric [187, 188]. Astfel, mulți cercetători au folosit suspensia de TiO₂ datorită eficienței de fotodegradare ridicate, dar cu toate acestea costul și dificultatea procesului post-tratare pentru recuperarea și refolosirea semiconductorului au stabilit unele limite în ceea ce privește aplicarea acestui sistem. Prin urmare, s-au dezvoltat o arie largă de tehnici de imobilizare a TiO_2 pe suprafețe, cum sunt depunerea chimică sub vapori, sol-gel și depunerea electroforetică [189]. Recent, sa relatat ca un potențial anodic aplicat pe un film de TiO_2 poate nu numai să separe electronii din banda de conducție, dar de asemenea poate și să conducă mai departe electronii fotogenerați acumulați pe particulele metalului spre alt compartiment al celulei, reducând recombinarea electron-gol.

O tehnologie hibridă constând în combinarea depunerii unui metal nobil cu aplicarea unui câmp electric extern a fost dezvoltată de către He și colaboratorii săi [190] în scopul îmbunătățirii eficienței degradării fotocatalitice a acidului formic pe filme de Ag-TiO₂. Combinarea depunerii Ag și aplicarea unui potențial anodic a arătat un efect benefic nu numai în creșterea randamentului de oxidare a acidului formic dar și în randamentul de îndepărtare a CCO, care a fost mai ridicat decât în cazul utilizării procesului fotocatalitic pur.

Aplicarea unui potential electric extern poate conduce electronii fotogenerati contraelectrod, conducând la îmbunătățirea eficienței de degradare către fotocatalitică. În acest scop, este aplicat un potențial bias peste fotoanodul pe care este suportat catalizatorul de TiO2, rezultând electroni fotogenerați care sunt conduși spre contraelectrod. Așadar, eficiența fotodegradării este îmbunătățită datorită separării efective a sarcinilor fotogenerate prin creșterea duratei de viață a perechilor electroni-goluri [191]. Această abordare din punct de vedere electrochimic determină de asemenea și creșterea transferului de masă a speciilor încărcate negativ către electrodul de lucru pe bază de TiO2 încărcat pozitiv față de electromigrare datorită efectului electrostatic. Aceasta ajută în reducerea limitării transferului de masă impus de către reducerea ariei suprafeței catalizatorului întâlnită atunci când se utilizează catalizator imobilizat [192]. Cu toate aceste avantaje sunt foarte reduse studiile privind fotodegradarea coloranților textili utilizând catalizatori imobilizați de TiO₂ față de metodele electrochimice comparate cu sistemul ne-electrochimic [193]. În plus, majoritatea studiilor prezintă utilizarea coloranților comerciali disponibili ca și model de poluanți [194, 195]. Deci, este la fel de important să evaluăm fezabilitatea acestei metode în scopul tratării efluenților textili reali, sau pentru alte tipuri de poluanți organici.

Un alt avantaj major al utilizării acestei tehnici de degradare constă în faptul că electrodul poate fi ușor reciclat și recuperat.

De asemenea, descompunerea diferiților compuși organici utilizând procesul electrochimic asistat fotocatalitic a fost studiat și de alți cercetători [196, 197]. Astfel, reacția fotoelectrochimică a TiO₂ este recunoscută ca fiind un fenomen, care convertește energia fotonilor în energie electrochimcă [198].

3.1. Proprietățiile fotoelectrochimice ale TiO₂

Reacțiile fotoelectrochimice ale electrozilor de tip semiconductori au fost investigate începând din anii 1960 [199], și utilizarea unor fotoanozi de TiO₂ cristalin pentru descompunerea apei prin lumina UV a atras o deosebită atenție în această direcție [200]. Au fost de asemnea fotodescompuși și unii compuși organici utilizând fotoanozi de TiO₂ cristalin [201]. Pentru acești fotoanozi de TiO₂ cristalin, semiconductorul formeză un fel de joncțiune Schottky (numită joncțiune lichidă) la interfața TiO₂/soluție apoasă de electrolit, iar golurile fotogenerate oxidează apa sau compusul organic pe suprafața TiO₂, și electronii fotogenerați reduc protoni pentru a produce H₂ la contraelectrod (Pt). La începutul anilor 1990 au fost aplicate cu succes filme subțiri pe bază de TiO₂ nanoporos pentru fabricarea unei celule solare cu sensibilitate crescută pentru coloranți (DSSC), și acum celula este investigată în multe țări pentru comercializare. În această DSSC, filmul de TiO₂ lucrează ca și acceptor de electroni pentru compusul colorantului fotoexcitat și în același timp ca și material conductor de electroni, mai degrabă decât funcționarea ca și proces de interfață lichidă.

Fotoelectrochimia TiO₂ poate fi rezumată conform Figurii III.1.



Figura III.1. Benzile de energie raportate la potențialele de formare a speciilor oxidative [202]

Din Figura III.1. rezultă că energia benzii de conducție E_{CB} a rutilului coincide cu potențialul de oxido-reducere a hidrogenului la toate valorile de pH, în timp ce pentru anatas e mai negativă cu 0,20 V. La valori scăzute ale pH-ului, E_{CB} a rutilului coincide cu potențialul de reducere a O_2 la radical hidroperoxil HO_2 , dar la valori ridicate de pH E_{CB} continuă să devină mai negativ, în timp ce potențialul de reducere al O_2 la radical hidroperoxil HO_2 , dar la valori ridicate de pH E_{CB} continuă să devină mai negativ, în timp ce potențialul de reducere al O_2 la radicalul anionic superoxid $O_2^{\bullet-}$ rămâne constant la 0,284 V. Aceasta implică faptul că acest proces devine mai favorabil în regiunea alcalină a pH-ului. Faptul că E_{CB} pentru anatas e suficient de negativă pentru a reduce O_2 la $O_2^{\bullet-}$ într-un domeniu larg de pH coincide cu activitatea sa fotocatalitică mai ridicată. Energiile benzilor de valență, E_{VB} ale ambelor forme, rutilul și anatasul, se găsesc aproximativ la același potențial, care este suficient de pozitiv pentru a produce radicali HO• liberi (la pH scăzut) sau O^{•-} (la pH ridicat).

Valoarea pozitivă a E_{VB} a ambelor forme este suficientă pentru oxidarea apei, aproximativ 1,8 V, la toate valorile de pH. Potențialele pentru oxidarea apei sunt mult mai puțin pozitive decât cele necesare reacțiilor implicate în fotocataliză, ca de exemplu producerea de radicali HO• și oxidarea directă prin intermediul golurilor a compușilor organici. Numeroase lucrări au studiat mecanismele detaliate ale reacției fotoevolutive a oxigenului (OPER) pe TiO₂ [203]. Mecanismul propus inițial implică reacția golurilor fotogenerate cu grupări hidroxil adsorbite (HO⁻) pentru a produce radicali HO•, care apoi se cuplează cu formare de H₂O₂, aceasta fiind mai departe oxidată la O₂. Pentru a explica foto-corodarea TiO₂, Nakato a propus diferite direcții alternative ce implică reacții ale golurilor fotogenerate cu lanțurile Ti-O-Ti, cu ruperea legăturii Ti-O [204, 205]. Recent, Neumann și colaboratorii au propus modificări ale acestui model [206]. Ei au făcut calcule cuantice legate de aceste mecanisme. Ei au constatat mari bariere energetice spre difuzia atomilor de O adsorbiți pe suprafață și și-au pus întrebarea dacă O_2 se poate dezvolta ca rezultat al recombinării acestor atomi.

Oxidarea fotoelectrochimică a compușilor organici a fost intensiv studiată. Într-un studiu recent, Villareal și colaboratorii au studiat fotoelectrochimia electrozilor de anatas policristalin ca model de sistem pentru fotocataliză și a găsit posibilă distincția între oxidarea directă prin intermediul golurilor și oxidarea prin intermediul radicalilor HO[•] [207]. De exemplu, metanolul, care este mai puțin adsorbit, s-a dovedit a fi oxidat printr-un radical HO[•], în timp ce acidul formic, adsorbit mai puternic, a fost oxidat direct.

3.2. Procese combinate de oxidare electrochimică asistate fotocatalitic utilizând TiO₂

Creșterea contaminării apelor reziduale cu specii organice refractare la metodele convenționale de degradare / eliminare promovează dezvoltarea unor tehnologii noi capabile să degradeze acești contaminanți. Fotocataliza heterogenă este un proces cu potențial ridicat pentru diminuarea poluării și tratarea reziduurilor.

În ultimii 20 de ani au fost întreprinse numeroase studii privind degradarea fotocatalitică a poluanților ca și o metodă de purificare a apei [208]. Procesul fotocatalitic heterogen utilizand semiconductor nanometric ca și fotocatalizator, este o bună tehnologie avansată de oxidare pentru poluanții organici [209]. Cerința acestei tehnologii se referă la posibilitatea unei mineralizări complete a poluanților sau conversia lor în compuși inofensivi [210]. Din păcate, în pofida numeroaselor patente cu privire la această tehnologie, dezvoltarea tehnică a unui sistem practic de tratare a apei, chiar și la scară pilot, nu a putut fi dezvoltat [211]. Gradul ridicat de recombinare a electronilor fotogenerați și a golurilor este un factor major limitativ care controlează eficiența fotocatalitică și împiedică aplicarea practică a acestei tehnici pentru degradarea contaminanților din apele uzate [209]. Astfel, mai mulți cercetători au încercat să crească eficiența fotocatalitică a dioxidului de titan utilizând metodele electrochimice prin aplicarea unui potențial anodic extern pentru a dirija electronii fotogenerați spre a nu se recombina cu golurile. Astfel, în scopul îmbunătățirii performanței globale a fotoprocesului de degradare, fotocataliza poate fi combinată cu operații chimice sau fizice, care afectează cinetica chimică și / sau eficiența globală. Diferitele posibilități de cuplare a fotocatalizei heterogene cu procesele electrochimice pentru degradarea poluanților organici și anorganici dizolvați în efluenți apoși sintetici sau reali conduc la îmbunătățirea performanței procesului prin scăderea timpului de reacție în legătură cu condițiile de operare separate sau pot diminua costurile în ceea ce privește doar fotocataliza heterogenă ca proces singular luând în considerare energia luminoasă.

Jinând cont de condițiile de operare, cuplarea reacțiilor fotocatailitice cu procesele electrochimice poate fi realizată în două moduri. Astfel, când cuplarea se realizează în două etape, prin aplicarea fiecarui tip de proces, combinarea nu afectează mecanismele proceselor iar contribuția eficiențelor celor două etape la cea a procesului global este aditivă (cumulativă). Când cuplarea se realizează într-o singură etapă, combinarea afectează mecanismul reacției fotocatalitce și invers rezultând o îmbunătățire a eficienței procesului global.

Un efect sinergetic care imprimă o îmbunătățire a eficienței procesului s-a raportat în literatură în această ultimă situație [155]. Alegerea modului de cuplare se bazează pe tipul apei cu conținut de poluanți organici. Principalul avantaj al acestui proces global de fotoelectrocataliză este reprezentat de către versatilitatea mare a

acestuia legată de simplitatea reactorului, în termenii construcției și managementului acestuia (în particular potrivit pentru automatizare) [212]. Totuși, aplicarea pe scară largă și industrială a acestui tip de proces este limitat de dificultatea găsirii materialelor de electrod cu caracteristici specifice care să facă acest tip de proces competitiv. Mai mult, oxidarea în domeniul de potențial al stabilității apei poate conduce la colmatarea electrozilor datorită formării materialelor polimerice pe suprafața acestora.

Totuși, în majoritatea experimentelor electrochimice asistate fotocatalitic potențialul anodic aplicat este întotdeauna mai scăzut decât potențialul de oxidare al poluantului organic astfel să decurgă oxidarea electrochimică directă, care să nu inhibe procesul fotocatalitic [209].

Degradarea fotoelectrochimică a poluanților este o extensie a progresului heterogen fotocatalitic, în care catalizatorul este depus pe electrod care este controlat potențiostatic [213]. În această direcție, perechile de electroni-goluri fotogenerați sunt separați cu ajutorul unui potențial electric aplicat extern. Au fost studiate mai multe materiale semiconductoare, care au oferit activitate fotocatalitică ridicată. Dintre acestea, TiO₂, datorită stabilității excelente în domeniul de pH 0-14 și a fotoactivității ridicate sub acțiunea luminii ultraviolete, a fost ales ca și fotocatalizator în majoritatea investigațiilor.

De asemenea, trioxidul de wolfram (WO₃) este un material fotoactiv important cu banda energetică de 2,5 eV și poate astfel absorbi partea albastră a spectrului luminii vizibile în jur de 500nm [214]. Comportamentul procesului de electrooxidare asistat fotocatalitic utilizând filmele de WO₃ au fost intens studiate pentru aplicații electrochimice, conversia energiei solare și fotodegradarea poluanților [215]. Totuși, poziția benzii sale de conducție este prea pozitivă pentru a permite reducerea oxigenului, ceea ce provoacă degradarea fotocatalitică a poluării în condiții de circuit deschis practic imposibilă [216]. Solarska și colaboratorii au descoperit că electrodul pe bază de film de WO₃ poate fi folosit ca și fotoanod pentru lumina vizibilă pentru degradarea prin fotoelectrooxidare a mai multor poluanți organici.

Au fost deasemenea elaborate mai multe tehnici pentru îmbunătățirea fotorăspunsului electrozilor oxidici, care au condus la o eficiență de conversie ridicată a luminii solare [217]. De exemplu, combinarea WO₃ cu alte materiale, cum este TiO2 poate îmbunătăți performanța procesului de electrooxidare asistat fotocatalitic [218]. A fost investigată și studiată și doparea WO3 cu diferiți ioni metalici, cum sunt Mg²⁺, Al³⁺, In³⁺, Fe³⁺, Zr⁴⁺, prezentând proprietăți fotofizice mult mai bune decât în cazul WO3 nedopat [219]. A fost studiat deasemenea și efectul diferitelor metale de tranziție (Fe, Co, Ni, Cu și Zn), la diferite concentrații, asupra activității fotocatalitice a WO₃ pentru descompunerea apei în oxigen și hidrogen dar numai sub acțiunea luminii UV [220]. Îmbunătățirea spectrului de absorbție a luminii a fost observată prin încorporarea ionilor de tip acceptor în rețeaua cristalină a TiO₂ [221]. Jinând cont de faptul că ionii de Ti⁴⁺ formează centrii de tipul acceptori în rețeaua cristalină a WO3, Radecka și colaboratorii au descoperit o îmbunătățire a proprietăților de fotoelectrooxidare a WO3 dopat cu Ti față de materialul nedopat [222]. Totuși, aceștia nu au investigat performanța fotoelectrocatalitică a materialelor. Pornind de la considerația că ionii de Zn²⁺ (0,074 nm) și Ti⁴⁺ (0,075 nm) au același raport ionic și ambii se potrivesc cu raportul ionic al W⁶⁺, poate fi posibil încorporarea acestuia în rețeaua bulk a WO3, așteptându-se o îmbunătățire similară a performanței de fotoelectrooxidare a WO₃ dopat cu Zn cu cea observată în cazul dopării cu Ti. Astfel pentru studiul performanței materialului a fost ales ca și produs chimic țintă un poluant organic (colorant) pentru experimentele de fotodegradare utilizând un electrod de film de WO3. Totuși, colorantul absoarbe el

60 Procese combinate/hibride de oxidare electrochimică asistată fotocatalitic - 3

însăși lumina vizibiă și astfel mecanismul degradării este complicat și nesigur. Așadar au fost aleși ionii de azot, poluanți anorganici comuni ai mediului înconjurător, care pot fi formați în sistemele de furnizare a apei ca și rezultat al activității bacteriilor de nitrificare. Până în prezent, majoritatea experimentelor fotocatalitice a de îndepărtare a azotului s-au desfășurat sub acțiunea luminii UV [223], foarte rar sub acțiunea luminii vizibile [224] sau lumina solară [225]. X.F. Cheng și colaboratorii au studiat oxidarea electrochimică asistată fotochimic a acestor ioni de azot utilizând electrozi de WO₃ dopat cu Zn și WO₃ nedopat sub acțiunea luminii vizibile .

S-au testat de asemenea utilizarea unor electrozi pe bază de Ti/TiO₂/RuO₂ ca și anozi în procesul de electrooxidare asistat fotocatalitic a unor coloranți textili [226]. A fost estimat că 1-15% dintre coloranți se pierd în timpul procesului de vopsire, deci aceste industrii textile produc cantități mari de efluenți puternic colorați, care sunt în general toxici și rezistenți la acțiunile de distrugere prin metode de tratare normale. Așadar, natura cancerigenă a acestor coloranți și intermediarii acestora pun problema unei tratări speciale a mediului înconjurător.

Metoda electrochimică asistată fotocatalitic a fost studiată și de către Vinodgopal și colaboratorii săi, în scopul îmbunătățirii eficienței fotocatalitice pentru degradarea 4-clorfenolului în soluție apoasă [227]. Aceștia au folosit filme subțiri de nanocristale de TiO₂ ca și anod și aplicarea unui potențial de 0,83V sub acțiunea luminii UV. În acest sens, electronii fotogenerați sunt păstrați în scopul recombinării cu golurile, determinând creșterea eficienței degradării. Rezultate similare au fost observate și de către alți cercetători [228]. Aceste rezultate au indicat că procesul electrochimic este capabil să crească eficiența fotocatalitică prin separarea efectivă a sarcinii electrice.

Cu toate că, proprietățile fotocatalitice ale catalizatorulului pe bază de TiO₂ în scopul aplicării în procese de epurare ale apei uzate s-au investigat extensiv, totuși nu s-a realizat încă aplicarea practică, nici chiar la scară pilot. Principalul motiv s-a bazat pe gradul ridicat de recombinare a electronilor și golurilor fotogenerate, care reprezintă factorul limitativ major care controlează eficiența fotocatalitică și împiedică aplicarea practică a acestei tehnici în degradarea contaminanților din apa uzată. Din acest motiv, există câteva studii legate de îmbunătățirea eficienței fotocatalitice a dioxidului de titan utilizând metode electrochimice, prin aplicarea unui potențial anodic extern în scopul dirijării electronilor fotogenerați.

Cele mai multe experimente fotocatalitice asistate electrochimic au fost conduse sub aplicarea unui potențial extern mai mic decât potențialul de oxidare a poluantului organic urmărit pe anodul studiat, pentru a nu complica evaluarea eficienței fotocatalitice. Prin aceste experimente s-a demonstrat exclusiv efectul îmunătățit al potențialului extern asupra degradării fotocatalitice a poluanților organici prin reducerea recombinării electron-gol.

Totuși, nu trebuie omis faptul că, așa cum s-a arătat mai sus, metodele electrochimice permit degradarea poluanților organici printr-un mecanism asemănător, de generare a radicalilor hidroxil, la potențial ridicat. Cu alte cuvinte, potențialul joacă un rol important în îmbunătățirea degradării poluanților organici nu numai prin reducerea combinării electronilor cu golurile ci și prin oxidare electrochimică care presupune generarea HO[•] la un potențial exterior mai ridicat decât potențialul de oxidare al poluantului organic [229]. De asemnea, electrochimia este caracterizată prin următoarele trei avantaje:

- H₂O₂, un produs al proceselor electrochimice, prinde electronii fotogenerați la o viteză mai ridicată decât O₂ la potențial de oxidare mai ridicat, conducând la producerea directă a radicalilor hidroxil şi un raport de utilizare mai ridicat a golurilor fotogenerate pentru reacții redox, astfel că procesul fotocatalitic este îmbunătățit;
- metoda nu necesită adăugarea altor reactivi, astfel că nu cresc costurile de operare;
- dacă rămâne H₂O₂ în soluție, aceasta se descompune în H₂O şi O₂, fără a produce o poluare secundară.

Generarea radicalilor hidroxil în sistemul fotocalitic care conține TiO₂ asistat electrochimic se bazează de asemenea pe formarea perechii electron-gol în cazul catalizatorului de TiO₂, iar prin introducerea unei unități potențiostatice prin reducere catodică se generează H_2O_2 (ecuația III.1) și oxigenul consumat este parțial compensat prin reacția anodică (ecuația III.2). Apa oxigenată este descompusă prin reacția dintre H_2O_2 și golurile fotogenerate (ecuția 3).

$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$	(III.1)
H ₂ O→1/2O ₂ +2H ⁺ +2e ⁻	(III.2)
H ₂ O ₂ +H ⁺ +e ⁻ _{bc} →·OH+ H ₂ O	(III.3)

Astfel întregul proces catalitic care decurge în aceste condiții de procese combinate poate fi reprezentat astfel (Figura III.2.):



*Figura III.2. Reprezentarea schematică a producerii radicalilor hidroxil în sistemul fotocatalitic cu TiO*² *asistat electrochimic* [230]

 H_2O_2 captează electronii fotogenerați mai repede și mai ușor datorită potențialului de oxidare mai ridicat (E^o=1,77 V) decât a O_2 (E^o=1,23 V), care poate fi promotorul producerii radicalilor hidroxil din două motive. Unul dintre motiv ar fi faptul că mai mulți electroni sunt captați de către H_2O_2 , rămânând mai multe goluri care să reacționeze cu apa adsorbită la suprafață, producând radicalii OH. Cel de-al doilea motiv ar fi ca reacția dintre H_2O_2 și electronii fotogenerați pot produce direct radicali ·OH. În acest fel, cantitatea de radicali ·OH produsă și întreaga disponibilitate a perechilor electron-gol este îmbunătățită substanțial.

În această situație, factorii care influențează eficiența procesului electrochimic asistat fotocatalitic sunt concentrația electrolitului, temperatura, agitarea soluției, tensiunea electrochimică aplicată, materialele de electrod și catalizatorii utilizați, precum și parametrii optimi de electroliză [231].

CAPITOLUL IV.

PREZENȚA 4-AMINOFENOLULUI ÎN APĂ ȘI IMPACTUL ASUPRA MEDIULUI

Directiva Cadru pentru Apă (DCA) furnizează o bază pentru un management integrat și coordonat al apei în cadrul Uniunii Europene. Abordarea managementului apei este definită de rezultate ecologice și se adresează calității chimice și biologice a apei și a durabilității resurselor de apă. Obiectivul directivei este asigurarea unui management integrat al bazinului hidrografic în beneficiul biodiversității, dar și al populației.

Directiva 76/464/EEC are ca obiective: stoparea poluării cu substanțe prioritar periculoase, prevăzute în "Lista neagră" (Anexa I din Directivă); reducerea poluării, pentru încadrarea în limitele stabilite de Directiva pentru substanțele prevăzute în "Lista gri" (Anexa II din Directivă).

Substanțele prevăzute în "Lista neagră" au fost identificate pe baza proprietăților lor fizice, de persistență și de bioacumulare. Prevederile Directivei cu substanțe periculoase vor fi preluate până în anul 2013 de Directiva Cadru privind Apa 2000/60/EC, cu excepția articolului 6. În Directiva Cadru privind Apa, limitele ce se vor stabilii pentru substanțele prioritare vor fi cel puțin tot atât de severe ca și cele stabilite de Directiva 76/464/EEC.

Derivaţii fenolici sunt substanţe cu utilizare largă și constituie o clasă importantă de poluanţi organici care contaminează ecosistemul și se acumulează în organisme prin lanţul trofic. O varietate largă de compuși organici sintetici au fost aduși în mediul înconjurător de către activitățiile umane, și mulți compuși organici contaminează apele subterane și de suprafață [232]. Compușii aromatici sunt cei mai comuni poluanți prezenți în efluenții apelor uzate industriale descărcate de către multe fabrici, uzine chimice, rafinării petroliere și pesticide, și fabrici de medicamente. Dintre toți poluanții organici care cauzează probleme în toată lumea, hidrocarburile aromatice și clorurate sunt printre cele mai periculoase [233]. Produșii fenolici sunt toxici pentru organismele umane și acvatice și sunt prezentați printre cei mai comuni și periculoși contaminanți ai mediului înconjurător. O concentrație a fenolului de peste 2mg/L este toxică pentru pești iar concentrațiile între 10 și 100 mg/L poate duce la moartea vieții acvatice în 96 ore. În concordanță cu Directiva 80/778/EEC, concentrația maxim admisă a fenolilor în apa potabilă nu trebuie să depășească 0,5 pg/L.

Apele reziduale, ce conțin compuși fenolici, provin din multe ramuri industriale, cum ar fi: rafinării de petrol, cocserii, precum și din industria chimică și a materialelor plastice. **Fenolii au fost clasificați ca fiind unii dintre cei 65 de poluanți prioritari.** În prezent, concentrația fenolilor în apele reziduale este limitată la mai puțin de 0,1 mg/l, în acest caz fenolii se referă la derivații aromatici ce conțin una sau mai multe grupe hidroxilice.

Datorită toxicității sale și a dificultății de degradare, prezența fenolului a devenit o problemă importantă pentru mediul înconjurător și sănătatea umană [233].

Compus	R1	R2	R3	R4	R5	R6
2,4-dinitrofenol	Н	NO ₂	Н	NO ₂	Н	Н
2-metil-4,6 dinitrofenol	Н	CH₃	Н	NO ₂	Н	NO ₂
4-nitrofenol	Н	Н	Н	NO ₂	Н	Н
Fenol	Н	Н	Н	Н	Н	Н
2-nitrofenol	Н	NO ₂	Н	Н	Н	Н
2-clorofenol	Н	Cl	Н	Н	Н	Н
2,4,6-triclorfenol	Н	Cl	Н	Cl	Н	Cl
2,4 dimetil fenol	Н	CH₃	Н	CH₃	Н	Н
Pentaclorfenol	Н	Cl	Cl	Cl	Cl	Н
4-cloro-3-metilfenol	Н	Н	CH₃	Cl	Н	Н
2,4-diclorfenol	Н	Cl	Н	Cl	Н	Н
Metoxifenol	CH₃	Н	Н	Н	Н	Н
p-crezol	Н	Н	Н	CH₃	Н	Н
2-metoxi-4-metilfenol	Н	OCH₃	Н	CH₃	Н	Н
o-crezol	Н	CH₃	Н	Н	Н	Н
4-etilfenol	Н	Н	Н	CH_2CH_3	Н	Н
4-etilmetoxifenol	CH₃	Н	Н	CH_2CH_3	Н	Н
2-etilfenol	Н	CH_2CH_3	Н	Н	Н	Н
Tetraclorfenol	Н	Cl	Cl	Cl	Cl	Н
Tribromofenol	Н	Br	н	Br	Н	Br
4-aminofenol	Н	н	Н	NH ₃	н	н

Tabelul IV.1. Sructurile chimice ale fenolilor prioritari

Fenolii și compușii fenolici cum sunt cresolul, resorcinolul, 1-naftolul, 4aminofenolul, etc. sunt compuși importanți utilizați într-un domeniu larg al proceselor industriale. Aceștia sunt folosiți în industria vopselelor și a coloranților, a plasticelor, a antioxidantilor, a rășinilor formaldehidice și a agenților artificiali de tăbăcărie. Totodată sunt utilizați și în cazul multor sinteze organice. Apele uzate industriale produse în urma acestor procese contribuie la poluarea mediului înconjurător, în special a apelor potabile și a aerului putând cauza o serie de afecțiuni biologice asupra sănătăți umane. Astfel, fenolii pot cauza dermatite, iritații ale organelor respiratorii, probleme digestive, simptome ale degenerării sangvine, nefrite, cangrene și icter. Dintre compușii fenolici, 4-aminofenolul (4-AP) este cunoscut a avea efecte nefrotoxice și teratogenice. O metodă rapidă și eficientă pentru determinarea și eliminarea 4-aminofenolul din ecosistem ar oferi beneficii pentru biomedicină și pentru mediul înconjurător [234].

Multe procese industriale produc ape uzate toxice, care nu sunt uşor biodegradabile şi necesită pretratamente costisitoare fizice şi fizico-chimice [232]. În literatura de specialitate sunt cunoscute o serie de metode pentru identificarea compuşilor fenolici. Astfel, 4-aminofenolul poate fi identificat prin metoda cromatografie lichidă de înaltă performanță (*high performance liquid cromatografy* HPLC) cu detecție spectrofotometrică [235], prin fluorescență [236], etc. Metodele electrochimice [237], colorimetrice [238] și spectrofotometrice [239] au fost de asemenea studiate de către cercetători. Metodele cromatografice utilizate pentru detecția 4-aminofenolului prezintă dificultăți datorită prezenței altor compuşi activi sau aditivi, în special acei compuşi care conțin grupări funcționale aminice sau fenolice, şi, deci, este necesară o separare cromatografică preliminară a acestora. Metodele spectrofotometrice și colorimetrice nu sunt suficient de sensibile pentru a fi folosite în cazul mediului înconjurător, acestea având timp de analiză de aproximativ 10 minute [239] în timp ce apar interferențe în urma prezenței fenolilor polihidroxidici (în special resorcinol) sau a o-aminofenolului.

Totodată, s-au făcut eforturi pentru degradarea fenolilor folosindu-se o varietate de procese și tehnologii, cum sunt reacțiile fotochimice, reacțiile ultrasonice, precum și adsorbția pe carbon activ [233]. Degradarea electrocatalitică a atras o atenție deosebită datorită simplității și ușurinței de operare [240]. Biodegradarea compușilor organici ar putea fi atrăgătoare din punct de vedere economic pentru tratarea apelor uzate, dar în cazul biodegradări fenolilor situația este mult mai dificilă. Totuși, compușii organici pot fi degadați eficient în CO₂ prin metodele electrochimice. Practic, degradarea completă a fenolului în CO₂ prin tehnica electrochimică nu este rentabilă economic datorită consumului ridicat de energie. În concluzie, când fenoli sunt degradați în produși alifatici, apa uzată va deveni mai biodegradabilă și mai puțin toxică [241]. Deasemenea, oxidarea parțială a fenolului, o reacție de deschidere a inelului aromatic, rezultată în acizi organici a unui nutrient biologic necesită un consum mai scăzut de energie. În cazul unei tehnici de tratament electrochimic, materialele de electrod afectează direct eficiența și performanța degradării electrocatalitice [242].

O altă metodă de îndepărtare a compușilor organici este oxidarea ultrasonică [243]. Această metodă poate afecta compușii organici în condiții diferite, în special prin două mecanisme: prin piroliza directă și prin oxidare prin radicali hidroxil \cdot OH [244]. Comparativ cu oxidanți convenționali cum sunt peroxidul de hidrogen și permanganatul de potasiu, radicalii OH au un potențial de oxidare ridicat (2,8V). Chitra și colaboratorii săi [245] au prezentat că eficiența descompunerii compușilor toxici ultrasonați a fost de 1x10⁴ ori mai rapidă decât în cazul oxidării naturale aerobice. Mai mult, US/O₃, combinarea sonolizei (US) cu ozonizarea (O₃), poate crește generarea de radicali liberi adiționali. Tezcanli-Guyer și Ince [246] au investigat efectele individuale și combinate ale sonolizei și ozonizării utilizând Acid Orange 7. Rezultatele au arătat că decolorarea prin US/O₃ a fost cu 272% mai rapidă decât în cazul utilizării procesului de sonoliză individual.

p-Aminofenolul este recunoscut ca fiind un poluant periculos al mediului, provocând afecțiuni serioase ale sângelui și rinichilor [247-249]. Este folosit ca și intermediar în producerea medicamentelor (clofibrate și paracetamol). Este folosit de asemenea în industria coloranților azoici, a sulfurilor, a coloranților pentru industria pielăriei. Poate fi folosit și ca developator fotografic, agent antioxidant a cauciucului și aditiv al petrolului [247].

Foarte puţini cercetători au studiat problema degradării p-aminofenolului. Afzal Khan şi colaboratorii săi [250] au studiat degradarea p-aminofenolului prin izolarea speciei de Pseudomonas. Acesta a obţinut oxidare maximă la concentraţia de 150 ppm iar reducerea a fost de 20% după 7 zile. Maurino şi colaboratorii săi au observat că concentraţia de 4-AP a scăzut de la $9x10^{-5}$ mol/L la $9,2 x10^{-6}$ mol/L după 2 ore prin degradare fotocatalitică utilizând UV/TiO₂ [251]. Aceşti cercetători au prezentat posibile căi de degradare fotocatalitică a 4-AP.

Aşadar o serie de tehnologii concurează pentru tratarea efluenților industriali poluați cu acești compuși fenolici [252]. Atunci când apele uzate care conțin acești compuși fenolici au o puritate ridicată și o concentrație ridicată a acestor compuși, este recomandată purificarea cu cele mai bune tehnologii disponibile (*Best Available Technology, BAT*). Dacă acest lucru nu este posibil, este necesară distrugerea compușilor aromatici. Cele mai uzuale metode de distrugere sunt incinerea pentru apele uzate puternic contaminate (putere calorifică ridicată) și oxidarea biologică pentru apele uzate biodegradabile. În ultimi ani, mai multe cercetări s-au îndreptat spre distrugerea acestor ape uzate sintetice utilizând diferite tehnologi de oxidare ca

și oxidarea chimică [253], procesele de oxidare avansată [254, 255], oxidarea catalitică în mediu umed, (CWAO) [256] sau oxidarea electrochimică [257]. Astfel, aceste procese pot fi aplicate pe un domeniu larg de compuși, fenolii și fenolii simpli substituiți fiind frecvent utilizați ca și model de poluanți în studiul performanței diferitelor tehnologii de tratare a apele uzate sintetice. A fost demonstrat că aceste tehnologi sunt capabile să reducă foarte puternic încărcarea organică și toxicitatea apelor uzate industriale. Dintre acestea procesele de oxidare avansată (*Advanced Oxidation Process, AOP*) se bazează pe generarea radicalilor hidroxil puternic reactivi capabili să reacționeze neselectiv cu aproape toți compușii organici și anorganici prezenți în apele potabile și în apele uzate industriale. Principalul avantaj al acestor tehnologi se bazează pe economia procesului și, în unele situații, pe nivelul scăzut de mineralizare realizat, implicând necesitatea unei etape finale de curățare (ex. adsorbție, folosirea membranelor, etc.) [258].

O alta tehnologie promițătoare este oxidarea electrochimică, care apare ca și una dintre cele mai promițătoare metode pentru tratarea apelor uzate industriale cu conținut scăzut de compuși aromatici [252]. Utilizarea unor noi materiale anodice, ca și diamant dopat cu bor (Boron-Doped Diamond, BDD) a permis un consum scăzut a energiei electrice și, ca și consecință, scăderea puternică a costului operațiuni acestei tehnologi. În ultima perioadă, oxidarea electrochimică a apelor industriale cu conținut de compuși nebiodegradabili ca și fenoli, clorofenoli (CPs), nitrofenoli (NPs) și alți compuși aromatici a fost studiată foarte intens de către mulți cercetători. Reacția electrochimică poate oxida eficient compuși organici toxici [232]. Cu trăsături unice cum sunt simplitatea și robustețea în structura și operarea sistemului, este posibil ca procesul electrochimic să poată fi dezvoltat ca și o tehnologie eficientă din punct de vedere economic pentru tratarea poluanților aromatici, în particular pentru aplicații în cazul unor volume scăzute de ape contaminate. Efectul tratării electrochimice a apelor uzate depinde de natura anozilor folosiți în proces. Cercetătorii au arătat că pe lângă electrodul de diamant dopat cu bor, fenolul poate fi oxidat ușor în acid maleic cu ajutorul electrozilor de RuO₂ și Pt ca și anod [232]. S-a demonstrat că fenolul poate fi oxidat, formându-se produși ca și acidul maleic și acidul oxalic, în cazul utilizării unor anozi de Pt [232]. Este foarte dificilă degradarea acidului maleic pentru aproape toți anozi studiați. Totuși, având suficienți radicali hidroxil, acidul maleic poate fi oxidat direct în acid oxalic, care la rândul lui poate fi oxidat în CO₂.

CAPITOLUL V.

MOD DE LUCRU, MATERIALE ȘI METODE UTILIZATE

5.1. Motivația, scopul și principalele obiective ale tezei

Nevoia evitării efectelor adverse pe care poluanții solubili le exercită asupra sănătăți umane reclamă necesitatea purificării apelor naturale și potabile, precum și epurarea efluenților industriali și a apelor reziduale pentru restaurarea calității acestora.

Mai mult, obiectivul Directivei IPPC (Controlul si Prevenirea Poluării Integrate) 2008/1/EC care vizează reutilizarea efluenților industriali ca apă brută în procesul de producție reprezintă adevărata provocare pentru tehnologiile de epurare a efluenților industriali.

În ultima perioadă, numărul metodelor de îndepartare a poluanților organici din apă a crescut, o atenție deosebită fiind îndreptată asupra aşa-numitelor procese de oxidare avansată, datorită performanțelor ridicate ale acestor procese pentru o largă varietate de poluanți solubili.

O clasă importantă de poluanți organici din efluenții industriali și reziduali este reprezentată de derivații fenolici, în special de cei incluși în lista "poluanților prioritari periculoși", care sunt recalcitranți procesului de biodegradare și prezintă toxicitate foarte ridicată asupra organismelor vii.

Principalul scop al acestui studiu îl reprezintă degradarea și mineralizarea paminofenolului din ape prin aplicarea unor metode electrochimice și fotocatalitice. Cheia atingerii unor performanțe ridicate ale metodelor electrochimice ca procese de degradare presupune utilizarea unor materiale de electrod adecvate, care necesită caracterizarea și comportarea electrochimică a acestora, reclamând utilizarea unor tehnici electrochimice de caracterizare a proprietatățiilor de suprafața a electrozilor.

Degradarea prin fotocataliză impune utilizarea unui catalizator cu eficiență ridicată pentru degradarea compușilor organici. Pentru a evita unul din dezavantajele utilizării TiO_2 sub forma de pudră, catalizator bine-cunoscut pentru degradarea unei varietăți largi de poluanți, s-a încercat fixarea acestuia într-o matrice zeolitică.

Combinarea celor două procese de degradare, oxidare electrochimică și fotocatalitică necesită stabilirea condițiilor de operare a celor două procese în vederea obținerii unui efect sinergic.

Astfel, obiectivele principale pentru atingerea scopului propus în cadrul tezei au fost:

- Caracterizarea electrochimică a unor materiale de electrod în electroliți suport diferiți, care furnizează informații asupra ferestrei de potențial și potențialul de descărcare a O₂.
- Evaluarea comportării materialelor de electrod în electroliţii suport şi în prezenţa 4-aminofenolului, care permite stabilirea relaţiei dintre materialul

de electrod și tipul reacției de oxidare (oxidare directă, indirectă, mediată electrochimic).

- Realizarea unor experimente de oxidare a p-aminofenolului în celula de electroliză cu volum mic cu trei electrozi, care furnizează informații cu privire la condițiile de operare (potențial, densitate de curent), domenii de concentrații, electroactivitatea, stabilitatea și durata de viață a electrodului.
- Selectarea materialelor de electrod şi a condiţiilor de operare adecvate proceselor de degradare şi a materialelor de electrod care permit controlul procesului (aplicarea acestora pentru detecţia 4-aminofenolului, permiţând monitorizarea procesului de degradare).
- Evaluarea performanţei procesului de fotocataliză pentru degradarea 4aminofenolului; sinteza şi caracterizarea catalizatorului de zeolit funcţionalizat cu TiO₂.
- Evaluarea comportării materialelor de electrod selectate pentru aplicarea lor în procese de degradare în condiții de iradiere de tip UV şi în prezența fotocatalizatorului pe bază de TiO₂ imobilizat în matrice zeolitică şi stabilirea condițiilor de operare.
- Aplicarea procesului de degradare electrochimică asistată fotocatalitic și stabilirea performanței acestuia comparativ cu procesul de degradare electrochimică și fotocatalitică pentru mineralizarea 4-aminofenolului. Elemente de noutate aduse de studiul întreprins în cadrul tezei se referă la:
- aplicarea proceselor fotocatalitice de oxidare a 4-aminofenolului utilizând un catalizator nou, sintetizat în laborator, pe bază de zeolit funcţionalizat cu TiO₂;
- sinteza și caracterizarea catalizatorului de zeolit funcționalizat cu TiO₂;
- aplicarea şi conducerea proceselor electrochimice pentru degradarea paminofenolului şi controlul procesului, care presupune utilizarea unor materiale de electrod potrivite, tehnici electrochimice specifice care permit realizarea unor condiții de operare specifice;
- caracterizarea comportării electrochimice a materialelor de electrod comerciale (glassy carbon şi diamant dopat cu bor) şi obținute în laborator de tip compozit (grafit expandat modificat cu zeolit dopat cu argint şi grafit expandat modificat cu zeolit dopat cu cupru) în prezența 4-AP;
- aplicarea combinată a celor două procese de oxidare avansată prin aşanumitul procedeu de oxidare electrochimică asistată fotocatalitic pentru degradarea 4-aminofenolului;
- controlul procesului de degradare prin monitorizarea acestuia utilizând tehnici electrochimice specifice pentru determinarea cantitativă a 4-AP.

Una dintre tehnicile electrochimice care a luat amploare în ultima vreme și care a fost utilizată pentru studiul caracterizării și comportării materialelor de electrod atât în vederea utilizării acestora în procese de degradare a 4-aminofenolului cât și pentru controlul procesului (determinare cantitativă a 4-AP) este voltametria ciclică.

În cadrul tezei, voltametria ciclică a fost utilizată pentru caracterizarea electrozilor de tip compozit (electrozi compoziți de grafit expandat modificat cu zeolit dopat cu argint sau cupru) obtinuți în laborator comparativ cu electrozii comerciali de tip GC și BDD pentru studiul proceselor de oxidare a 4-AP, atât pentru degradarea cât și pentru determinarea cantitativă a 4-AP. Cu ajutorul acestei tehnci s-au obținut parametrii cinetici și de difuzie, permițând stabilirea performanțelor electrochimice ale electrozilor pentru oxidarea 4-AP. De asemenea, această tehnică furnizează informații pentru selectarea condițiilor de operare ale celeilate tehnici,

prin care se studiază comportarea electrozilor în timpul proceselor de oxidare și care simulează condițiile potențiostatice de electrooxidare (cronoamperometria și amperometria de tip multipuls).

În cazul aplicării proceselor de electrodegradare oxidativă, cheia performanței o reprezintă materialul de electrod, care dictează mecanismul procesului de oxidare:

- oxidare prin intermediul radicalilor hidroxil (OH•) care decurge în domeniul descărcării O2.
- oxidare prin prezenţa speciilor redox legate la suprafaţă, care pot acţiona ca şi mediatori de transfer de electroni; asemenea specii de suprafaţă cu funcţia de mediatori redox oscilează între două sau mai multe stări de oxidare şi permit în acest fel oxidarea electrocatalitică a speciilor reactante.

Un alt aspect care trebuie luat în considerare îl reprezintă gradul de adsorbție al speciilor reactante, care este mai pregnant în cazul oxidării directe prin transfer de electroni la suprafața electrodului, generând colmatarea și inactivarea electrodului în procesul de oxidare. Conducerea procesului în domeniul descărcării O_2 rezolvă problema colmatării, reacția de oxidare decurgând mai repede prin intermediul radicalilor OH•, dar în această situație intervine aspectul economic. De asemenea, acest aspect este foarte important și la aplicarea procesului în acest domeniu de oxidare electrochimica asistată fotocatalitic. Conducerea procesului în acest domeniu de potențial în care decurge în paralel descărcarea O_2 duce la obținerea unui randament de curent mai mic, datorită consumului de curent pentru decurgerea reacției de descărcare a O_2 .

În vederea eliminării acestui neajuns în cadrul tezei s-au studiat următoarele aspecte:

- aplicarea proceselor electrochimice prin pulsarea potenţialului pentru perioade scurte de timp între valori ale potenţialului corespunzătoare oxidării directe şi descărcarea O₂, condiţii obţinute prin amperometrie de tip multipuls.
- combinarea proceselor de fotocataliză cu procesele electrochimice pentru a obţine un efect sinergic privind degradarea 4-AP, procesele electrochimice fiind conduse atât în domeniul oxidării directe cât şi în domeniul descărcării O₂.

Utilizarea CA și MPA pentru menținerea electrozilor la potențial controlat atât pentru realizarea experimentelor de degradare cât și pentru cele de detecție electrochimică a prezentat interes ca preocupare de perspectivă la aplicarea viitoare la scară de pilot industrial.

În cazul experimentelor de detecție curentul de răspuns a fost utilizat pentru informații analitice și pentru informații asupra colmatării electrodului, acest ultim aspect fiind urmărit și în cazul experimentelor de degradare, unde aceste informații au fost corelate cu datele privind monitorizarea procesului prin determinarea cantitativă a 4-AP prin metode spectrofotometrice (UV₂₉₇). S-a estimat utilitatea corelării ca obiectiv de studiu a rezultatelor obținute prin CA și MPA cu cele obținute prin CV, care furnizează informații suplimentare de detaliu legate de posibilitatea "reactivării" in-situ a electrodului.

Pe baza rezultatelor obținute s-a selectat materialul de electrod pentru aplicarea proceselor electrochimice și electrochimice asistate fotocatalitic pentru degradarea 4-AP în regim galvanostatic.

Având în vedere complexitatea și elementele de noutate ale problematicii propuse pentru studiu, ea a fost concepută și abordată ca o etapă necesară și

obligatorie care să preceadă implementarea efectivă a proceselor combinate de oxidare electrochimică și fotocatalitică în condiții aplicative de tip industrial. Cunoașterea aprofundată a caracterizării și comportării materialelor de electrod și a catalizatorului este o etapă care condiționează criteriul fundamental pentru finalități concrete.

5.2. Materiale, metode și mod de lucru

5.2.1. Materiale de electrod utilizate în cercetările experimentale

Electrozii de tip compozit pe bază de grafit folosiți în studiu: electrodul compozit de grafit expandat modificat cu zeolit dopat cu argint (AgZEG) și electrodul compozit de grafit expandat modificat cu zeolit dopat cu cupru (CuZEG) s-au obținut într-o rășină epoxi bicomponent: Araldite LY5052 (72,5% g/g) și Aradur 5052 (27,5% g/g). Electrozii de glassy carbon (GC) și diamant dopat cu bor (BDD), sunt de tip comercial, fiind furnizați de Metrohm, și respectiv Windsor Scientific Ltd, Marea Britanie. Electrodul de BDD este considerat un material alternativ utilizat foarte mult în procese de degradare electrochimică a poluanților organici datorită eficienței sale foarte ridicate.

Au fost folosiți electrozi cu suprafețe diferite în funcție de utilizarea acestora, care sunt prezentate în Tabelul V.1.

Material de electrod	Suprafaţa geometrică (cm²)			
	Caracterizare electrochimică	Aplicație în oxidare		
		electrochimică		
AgZEG	2	2		
CuZEG	2	2		
GC	0,07068	0,07068		
BDD	0,07068	0,07068		
BDD/Nb	-	280		
		9		

Tabelul V.1. Suprafețele geometrice ale electrozilor utilizați în studiu funcție de aplicatie

a) b) c) Figura V.1. Imaginile electrozilor utilizați în determinările experimentale: AgZEG și CuZEG (a), GC (b), BDD (c)

70 Mod de lucru, materiale și metode utilizate - 5

5.2.1.1. Electrodul de glassy carbon

Carbonul de tip glassy (sau "vitros") este foarte utilizat datorită proprietăților sale mecanice și electrice ridicate, ferestrei largi de potențial, inerției chimice și performanței sale reproductibile. Pre-tratarea mecanică și uneori electrochimică a suprafeței electrodului este necesară pentru a realiza electrozi de glassy carbon activi și reproductibili. Aceasta se realizează prin șlefuire cu ajutorul pudrei de alumină (cu diametrul sub 0,03 μ m). Electrodul trebuie apoi spălat cu apă distilată înainte de utilizare. În plus, în vederea creșterii performanței electrodului de glassy carbon se pot realiza ulterior diferite trepte de activare (electrochimice, chimice, termice, sau tratamente cu laser). Îmbunătățirea capabilității de transfer de electroni a fost atribuită îndepărtării contaminanților de pe suprafață, expunerii marginilor proaspăt spălate și creșterii în concentrația grupărilor funcționale redox de suprafață [259].

Un material de carbon vitros, similar, dar cu o porozitate ridicată, denumit glassy carbon reticulat, și-a găsit o largă utilizare în analizele de debite și în spectroelectrochimie [259]; astfel, această rețea combină proprietățile carbonului glassy cu multe alte avantaje structurale și hidrodinamice (arie a suprafeței ridicată ~ 66 cm²/cm³ și o rezistență scăzută la curgerea fluidelor).

5.2.1.2. Electrozi compoziți

Electrozii din materiale compozite îmbină avantajele sistemelor individuale – microelectrozi cu o creștere semnificantă a curenților datorită ariei suprafeței lor ridicate [259]. Acești electrozi, prezintă totuși dificultăți instrumentale în monitorizarea curenților extrem de scăzuți (sub nanoamperi) la un singur microelectrod. Suprafața electrozilor compoziți constă dintr-o dispersare uniformă (rețea) sau dezordonată (mulțime) a regiunilor conductoare într-o matrice izolatoare continuă. Rețelele pot include electrozi cu microdiscuri apropiate sau cu microbenzi intercalate. Tehnica litografică este adesea utilizată pentru a realiza asemenea rețele, deoarece oferă un control precis al spațiilor. Ansamblele ordonate / dezordonate pot fi realizate prin amestecarea și presarea unei pudre conductoare cu un izolator (spre exemplu, Kel-F/grafit), prin impregnarea unui conductor poros cu un izolator în porii unei memebrane microporoase.

Atâta timp cât se poate neglija suprapunerea straturilor de difuzie de la siteurile învecinate (spre exemplu, fiecare site deține propriul câmp de difuzie radial), curentul electrozilor compoziți este suma curenților site-urilor individuale. După o perioadă lungă de timp, straturile de difuzie se suprapun și electrodul se va comporta ca și cum întreaga suprafață geometrică este activă. Spre exemplu, o voltamogramă ciclică înregistrată cu viteză de scanare scăzută va indica un peak al curentului proporțional cu întreaga suprafață geometrică activă. Timpul în care are loc modificarea straturilor de difuzie, din straturi izolate în straturi îmbinate, depinde de spațiul dintre electrozii individuali și de mărimea lor. Distanțele mari și dimensiunile mici sunt preferate pentru câmpul de difuzie izolat al fiecărui microelectrod. Experimentele cronoamperometrice pot fi utilizate pentru a estima tranziția între aceste regimuri, precum și fracția suprafeței conductive în concordanță cu modelul teoretic.

În ultimii ani, au fost studiate intens procesele de oxidare electrochimică a apelor reziduale cu conținut de compuși organici refractari, precum fenoli [260] sau anilină [261]. Astfel, Comninellis și colaboratorii, precum și Gattrell și colaboratorii au stabilit că fenolii sunt oxidabili la potențiale anodice scăzute în medii apoase, făcând ca metodele electrochimice să fie viabile pentru detectarea și chiar distrugerea lor [262]. Din păcate, semnalele electrochimice a acestei clase de poluanți sunt adesea diminuate datorită adsorbției ireversibile a intermediarilor și produșilor secundari formați în urma oxidării, pe suprafața electrodului. Rosatto și colaboratorii au utilizat o serie de tratamente și modificări ale suprafeței electrozilor compoziți pe bază de carbon pentru a preveni colmatarea acestora și pentru a menține activitatea acestora în timpul procesului electrochimic. Totodată, sunt prezente în literatură și studii privind modificările electrozilor compoziți pe bază de carbon și aplicările acestora în procesele de oxidare a compușilor organici (fenoli și derivați fenolici) în vederea caracterizării reacțiilor electrochimice [263].

Electrozii modificați cu zeoliți (*Zeolite-modified electrodes*, ZMEs) au atras o atenție deosebită ca și electrozi chimic modificați (*chemically modified electrodes*, CMEs), datorită combinației sinergetice a calităților zeolitului cu caracteristicile electrochimice ale electrozilor. [96, 264]. ZMEs pot fi exploatați ca și senzori electrochimici datorită proprietăților zeoliților, cum ar fi, capacitatea de schimb ionic, selectivitatea moleculară și reactivitatea asistată catalitic. Mai mult, zeoliții dopați cu ioni metalici permit exploatarea capacității de schimb ionic a zeolitului pentru dezvoltarea senzorilor electrochimici folosiți în detecția speciilor organice și anorganice nereactive [265]. De asemenea, un electrocatalizator pe bază de zeolit suportat poate fi folosit pentru îmbunatățirea performanței unui instrument de detecție analitic [182].

5.2.1.3. Electrodul de diamant dopat cu bor (BDD)

Electrodul de diamantul dopat cu bor reprezintă o alternativă la electrozii tradiționali de carbon și oferă o stabilitate chimică și dimensională mai mare, curenți de fond mai scăzuți și o fereastră largă de potențial de stabilitate a apei [266]. Electrozii tradiționali de carbon, cum ar fi glassy-carbon, carbon fibră, nanotuburile de carbon, diferite forme de carbon mai mult sau mai puțin amorf si grafitul, sunt importanți în electrochimie datorită costurilor reduse, metodelor de preparare simple, posibilității de a obține o suprafață specifică mare și a unui domeniu de stabilitate a apei relativ ridicat. Acești electrozi au multe aplicații, variind de la bateriile Li-ion și condensatorii cu dublu strat pâna la senzorii electrochimici. Carbonul joacă un rol important și în celulele de combustie, ca substrat pentru dispersarea unei cantități mici de metal prețios care catalizează pe o suprafață mare. În ciuda avantajelor lor, electrozii tradiționali de carbon prezintă totuși și dezavantaje. De exemplu, colmatarea electrozilor duce la limitarea stabilității lor pe termen lung și determină curățarea frecventă a acestora sau chiar imposibilitatea de a fi utilizați. Domeniul limitat de potențial pentru electroliza apei împiedică detectarea compușilor care se oxidează la potențiale anodice relativ ridicate. Electrozii care prezintă o stabilitatea mai mare și un domeniu de potențial mai larg sunt preferați pentru asemenea aplicații.

Stabilitatea chimică și dimensională și domeniul larg de potențial sunt de asemenea importante pentru degradarea electrochimică a apei reziduale. Un domeniu de potential larg pentru descărcarea oxigenului permite electrogenerarea oxidanților, cum ar fi radicalii hidroxilici utilizați în procese de oxidare pentru apele reziduale. Oxizii de metal, ca SnO₂ și PbO₂ îndeplinesc aceste cerințe până la un anumit punct; totuși, pentru tehnologiile de tratare electrochimică, aplicate în special în medii agresive sunt de dorit electrozii cu stabilitate îmbunătățită.

72 Mod de lucru, materiale și metode utilizate - 5

Evoluția concentrației compusului organic în vederea stabilirii activității electrochimice a fiecărui material și a condițiilor de colmatare (reactivarea suprafeței) a fost urmărită prin metoda spectrofotometrică UV-VIS la lungimea de undă 297 nm (UV₂₉₇), utilizând un spectrofotometru de tip Jasco-530, precum și prin evaluarea parametrului global TOC.

5.2.2. Materialele catalitice pe bază de zeolit natural românesc funcționalizat cu TiO₂ utilizate în cercetările experimentale

Metodele utilizate pentru sinteza materialelor zeolitice funcționalizate cu nanocristale de TiO₂ nedopat au fost metoda sol-gel (SG) și metoda hidrotermală în câmp de microunde (MW). Zeolitul natural utilizat în studiu este de proveniență din zona Mîrșid, Romania, având ca și componentă majoritară clinoptilolitul. Compoziția chimică a zeolitului de Mîrșid folosit în studiu, în procente masice, este: 62,20 % SiO₂; 11,65 % Al₂O₃; 1,30 % Fe₂O₃; 3,74 % CaO; 0,67 % MgO; 3,30 % K₂O; 0,72 % Na₂O; 0,28 % TiO₂.

Pentru a se realiza un schimb ionic mai eficient, zeolitul natural a fost adus in forma sodiu, iar granulația utilizata a fost cuprinsa intre 315-500 μ m. Prepararea zeolitului modificat chimic presupune două etape: tratament acid și tratament alcalin.

Tratament acid. Zeolitul a fost tratat cu o soluție de HCl 2 M, la temperatura camerei, sub agitare, timp de 2 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.

Tratament alcalin. Zeolitul a fost tratat cu o soluție de NaNO₃ 2 M la temperatura camerei, sub agitare, timp de 2 ore. După separare din soluția alcalină, zeolitul a fost spălat cu apă distilată până la pH-ul apei distilate.

Zeolitul 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.

5.2.3. Metode utilizate în cercetările experimentale

5.2.3.1. Metode de sinteză a materialelor catalitice

Materialele catalitice utilizate în experimente au fost obținute prin două metode de sinteză, și anume metoda sol-gel (SG) și metoda hidrotermală în câmp de microunde (MW).

Reactivii utilizați pentru metoda SG au fost izopropoxid de titan (TTIP), alcool etilic, apă distilată, acid azotic (HNO₃) și zeolit în formă sodică (Z-Na). În cazul metodei MW s-au utilizat izopropoxid de titan (TTIP), apă distilată și zeolit în formă sodică <u>(</u>Z-Na).

În Figura V.2 sunt prezentate schemele protocolului de lucru pentru metodele de sinteză SG și MW.



5.2. Materiale, metode și mod de lucru 73

Figura V.2. Schemele protocolului de lucru pentru sinteza materialelor catalitice prin metodele SG (a) și MW (b).

Precursorii, cantitățile și condițiile de lucru pentru ambele metode de lucru sunt trecute în Tabelul V.3.

Metoda SG presupune amestecarea într-un pahar Berzelius a Z-Na cu alcool etilitic sub agitare continuă. După câteva minute de agitare se adaugă în picătură izopropoxidul de titan TTIP (precursorul pentru Ti) și apa distilată. pH-ul inițial al soluției de 5,5 s-a ajustat cu soluție de HNO₃ până la valoarea de 2,5. Filtratul s-a spălat cu apă distilată până la pH neutru pentru îndepărtarea produșilor secundari de reacție. După spălare materialul a fost uscat și calcinat.

Metoda MW presupune amestecarea într-un pahar Berzelius a Z-Na cu apă distilată sub agitare continuă. După câteva minute de agitare se adaugă în picătură izopropoxidul de titan TTIP (precursorul pentru Ti) și se ajustează pH-ul cu soluție de HNO₃ până la pH 2,5. Soluția obținută se introduce în autoclave de teflon închise ermetic care sunt introduse în cuptorul cu microunde profesional. Gradul de umplere utilizat a fost de 50% deoarece instrucțiunile de utilizare ale cuptorului nu permit grade de umplere mai mari de această valoare. După autoclavare, materialul obținut a fost filtrat, spălat și uscat.

74 Mod de lucru, materiale și metode utilizate - 5

Tabelul V.3. Condițiile de lucru și precursorii utilizați pentru metodele de sinteza SG și MW, pH=2,5

Precursori de sinteză / Cantitate	Temperatura de uscare (°C)	Temperatura de calcinare (°C)	Temperatura de lucru (°C)	Timp de agitare (ore)	Timp uscare (ore)	<i>Timp de calcinare (ore)</i>	Timp de lucru (minute)
	Metoda SG						
TTIP / 5 ml Z-Na / 5 gr Alcool etilic / 30 ml Apă distilată /30 ml	60	250	-	1	2	2	-
Metoda MW							
TTIP / 5ml				_			. –
Z-Na / 5 gr	60	-	180	1	2	-	15
Apă distilată /45 ml							

5.2.3.2. Metode de caracterizare a materialelor catalitice

Materialele catalitice pe bază de zeolit natural modificat cu TiO₂ obținute au fost caracterizate structural și morfologic utilizând difracția de raze X cu ajutorul unui difractometru de tipul X'Pert PRO MPD PANanalytical (Olanda), spectroscopia FT-IR, spectroscopia de reflectanță difuză UV-VIS cu ajutorul spectrofotometrului UV-VIS Perkin-Elmer 9500, analiza BET cu aparatul de tip ASAP 2020 Micromeritics, microscopie electronică de baleiaj (SEM) împreuna cu tehnica EDAX cu ajutorul unui microscop electronic de tipul Inspect S Fei Company (Olanda).

a) Difracția de raze X (XRD)

În Figura V.3. este prezentată imaginea unui difractometru de raze X de tip X'Pert PRO MPD.



Figura V.3. Imaginea unui difractometru de raze X de tipul X'Pert PRO MPD

Spectrele XRD ale probelor pulbere au fost realizate la temperatura camerei cu ajutorul unui difractometru cu raze X de tipul X'Pert PRO MPD, PANalytical, Olanda.

b) Spectroscopie UV-VIS

Spectrele de reflexie difuză au fost înregistrate cu ajutorul unui spectrofotometru tip UV-VIS-NIR Lambda 950 (Figura V.4.) cu modulul URA (*Universal Reflectance Accessory*), care permite măsuratori de reflectanță speculară absolută și relativă la diverse unghiuri ale radiației incidente.



Figura V.4. Imagine spectrofotometru UV-VIS-NIR Lambda 950

c) Spectroscopia FT-IR

Spectrele FT-IR au fost înregistrate prin tehnica de lucru în pastilă folosind KBr pentru produșii izolați și purificați, utilizând un spectrofotometru model JASCO-430 FT-IR, la o rezoluție de 4 cm⁻¹.

d) Metoda BET (Brunauer-Emmett-Teller)

Suprafaţa specifică a probelor a fost analizată utilizând metoda BET (Brunauer-Emmet-Teller) prin adsorbție de azot, utilizând un instrument Micromeritics ASAP 2020. În prealabil probele au fost degazate la 440°C cu un palier de 600 minute, la o presiune în palier de 10µmHg.

e) Microscopia electronică de baleiaj / spectrometru cu energie dispersivă de raze X (SEM / EDAX)

Imaginile SEM au fost realizate cu ajutorul unui microscop de tip Inspect S FEI Company, Olanda, a cărei imagine este prezentată în Figura V.5.
76 Mod de lucru, materiale și metode utilizate - 5



Figura V.5. Imaginea unui microscop electronic de baleiaj de tip Inspect S

Pentru analiza semicantitativă a elementelor s-a utilizat modului EDAX (spectrometru cu dispersie de radiații X), tehnică de microanaliză care folosește radiațiile X generate de către proba bombardată cu electroni pentru identificarea constituenților din compoziția chimică a probei.

f) Potențialul Zeta

Potențialul electrocinetic ζ s-a determinat cu ajutorul Zetametrului de tip ZM 77, Zeta-Meter, Inc., New York, prin calculul mobilității electroforetice a particulelor încărcate prin cronometrarea vitezei lor de deplasare în câmp electric.

5.2.4. Mod de lucru

Soluția standard de 4-aminofenol a fost preparate din reactivi de puritate analitică provenind de la firma Merck, utilizând apă dublu distilată.

Soluțiile electrolit suport utilizate pentru caracterizarea și aplicarea materialelor de electrod în procesele de oxidare au fost Britton-Robinson de concentrație 0,04 M și Na₂SO₄ de concentrație 1 M. Soluția electrolit suport Britton-Robinson cu pH-ul 7, a fost obținută printr-un amestec de acid ortofosforic, acid acetic și acid boric pentru a rezulta o soluție 0,04 M pentru fiecare component, iar pH-ul a fost ajustat la 7 cu soluție de NaOH 0,2M. Soluția de Na₂SO₄ a fost preparată proaspăt cu apă dublu distilată, folosind Na₂SO₄ de puritate analitică, provenind de la firma Merck.

5.2.4.1. Obținerea electrozilor compoziți pe bază de grafit expandat

Electrozi compoziți utilizați au fost obținuți din amestecul unei rășine epoxi bicomponent (LY5052, Araldite) cu grafitul expandat (EG), filerul de grafit (Conductograph, SGL Carbon), și zeolitul (clinoptilolit) dopat cu cupru sau argint. Zeolitul dopat cu argint (Z-Ag) sau cupru (Z-Cu) cu un conținut de 0,008 mg Ag /g zeolit și respectiv, 0,05 mg Cu/g zeolit a fost preparat folosind zeolit natural din zona Mîrșid, Romania, cu un conținut masic de 68% clinoptilolit [267]. Raportul dintre component a fost de 20% procente masice conținut de grafit expandat și 40% procente masice conținut de zeolit dopat cu argint sau cupru. Adăugarea întregii cantități de grafit expandat direct în matricea rășinoasă nu a fost posibilă datorită ariei suprafeței ridicate a filerelor de grafit, iar amestecarea s-a realizat într-un laminor la temperatura camerei. Cele două părți de epoxi au fost amestecate și întreaga cantitate de grafit expandat a fost adăugată în trepte formând o pastă groasă. Discul de material compozit cu suprafața de 19,63 mm² a fost cuprins în polietilena iar contactul electric a fost realizat cu ajutorul unui fir de cupru. Electrozii au fost introduși apoi în etuvă la temperatura de 50°C timp de 60 minute. Simultan, materialul a fost prezent obținându-se o placă cu grosimea de aproximativ 1 mm. Placa a fost lăsată să se răcească la temperatura camerei timp de 12 ore. Sintezele materialelor de tip compozit pe bază de carbon s-au realizat în laboratorul Departamentului de Chimie Anorganică din cadrul Universității Tehnice din Delft, Olanda.

Pentru a obține suprafața electrodului de lucru proaspătă înaintea utilizării, aceasta a fost curățită cu pulbere de Al_2O_3 cu diametrul 0,03 µm (Metrohm, Elveția) umectată cu apă bidistilată. Al_2O_3 a fost apoi îndepărtată de pe suprafața electrodului prin spălarea cu apă bidistilată. Electrodul astfel pregătit a fost folosit apoi pentru realizarea experimentelor în variantele: electrod de lucru proaspăt curățit și electrod de lucru pre-format electrochimic.

5.2.4.2. Caracterizarea și testarea electrochimică a materialelor de electrod

Comportarea electrochimică a acestor electrozi în mediu neutru a fost studiată cu ajutorul voltametriei ciclice (CV), a cronoamperometriei (CA) si a amperometriei de tip multi-puls (MPA) cu ajutorul unui sistem AUTOLAB potențiostat / galvanostat PGSTAT302 (EcoChemie, Olanda).

Cercetările experimentale s-au realizat utilizând un sistem AUTOLAB potențiostat/galvanostat PGSTAT302 (EcoChemie, Olanda), având module adiționale FI 120, ADC 750 și SCANGEN, controlat de PC și un software GPES (General Purpose Electrochemical System) versiunea 4.9 (Figura V.6.).



Figura V.6. a) Imaginea unui potențiostat / galvanostat de tip PGSTAT 302 (EcoChemie); b) celulă de tip Metrohm cu 3 electrozi

Celula utilizată pentru realizarea tuturor experimentelor electrochimice a fost de tip Metrohm, echipată cu un sistem de trei electrozi, alcătuit din: electrodul de lucru (glassy carbon sau BDD sau electrozi compoziți de grafit expandat modificați cu zeolit dopat cu argint / cupru), un contraelectrod de platina și respectiv, un electrod de Ag / AgCl folosit ca și electrod de referință. Înainte de utilizare electrozi de lucru au fost curățați folosind pudra de alumină 0,03µm (Metrohm, Elvetia) în apă distilată timp de 5 minute, iar apoi spălați cu apă distilată.

De asemenea a fost aplicat un pretratament electrochimic prin trei ciclari repetate în domeniul de potențial -0,5 si 1,25V vs. Ag / AgCl în electrolit suport Na_2SO_4 1M și Britton-Robinson 0,04 M pentru toți electrozi utilizați. Volumul de soluție luat în lucru în timpul măsurătorilor a fost de 50 ml.

5.2.4.3. Caracterizarea și testarea electrochimică asistată fotocatalitic a materialelor

Experimentele de electrooxidare asistate fotocatalitic utilizând catalizator pe baza de zeolit natural românesc funcționalizat cu TiO_2 s-au realizat utilizând schema de lucru experimentală prezentată în Figura V.7.



Figura V.7. Celula de electroliza: a - contraelectrod de Pt; b - electrodul de lucru (BDD sau GC); c - electrodul de referința Ag / AgCl; d - agitator magnetic

Suspensia a fost iradiată cu o lampă UV cu puterea de 6W având lungimea de undă cuprinsă între 254-365 nm la temperatura camerei. Pentru fiecare experiment de degradare a 4-AP a fost preparată o soluție conținând o anumită concentrație de 4-AP în electrolit suport Na₂SO₄ 1M. Efluentul a fost agitat continuu cu un agitator magnetic. Experimentele s-au realizat timp de două ore iar concentrația 4-AP a fost determinată periodic prin metoda spectrofotometrică în domeniul UV la lungimea de undă 297 nm.

5.2.4.4. Aplicarea materialelor la degradarea avansată, fotocatalitică, electrochimică și electrochimică asistată fotocatalitic a 4-AP

Experimentele prin electrooxidare s-au realizat utilizând schema de lucru prezentată în Figura V.8., utilizând o celulă de electroliză cu capacitatea de 1 dm³, concentrația 4-AP de 276 mg·dm⁻³ în soluție de electrolit suport Na₂SO₄ 0,1 M în condiții constante de temperatură (temperatura camerei) și 1g·dm⁻³ catalizator de zeolit funcționalizat cu TiO₂.



Figura V.8. Schema experimentală de lucru pentru electrooxidare și electrooxidare asistată fotocatalitic în scopul degradării 4-AP, 1- sursă de tensiune DC, 2-catod, 3-anod, 4-celula de electroliză.

Suspensia a fost iradiată cu o lampa UV de putere 6W care emite în domeniul de lungime de undă de 254-365 nm. Au fost folosiți ca și anozi, electrozi de BDD / Nb (100 mm x 50 mm x 1 mm) cu suprafața geometrică activă de 280 cm² furnizați de către CONDIAS, Germania iar ca și catozi s-au utilizat plăci de oțel inoxidabil (100 mm x 50 mm x 1 mm). Volumul soluției de 0,7 dm⁻³ a fost agitat continuu cu un agitator magnetic la 200 rpm. A fost folosită o sursă de tensiune DC (HY3003, MASTECH) în regim galvanostatic la densitate de curent de 5 și respectiv 10 mA·cm⁻².

CAPITOLUL VI

CARACTERIZAREA ELECTROCHIMICĂ A ELECTROZILOR ÎN SCOPUL OXIDĂRII ELECTROCHIMICE A 4-AP ÎN SOLUȚII APOASE

Comportarea electrochimică a electrozilor a fost urmarită în doi electroliți suport: soluție tampon Britton-Robinson 0,04 M (pH=7) și soluție de Na_2SO_4 1 M (pH=7).

Alegerea electrolitului suport Britton-Robinson și a soluției de Na₂SO₄ s-a bazat pe considerentul că soluția tampon Britton-Robinson este o soluție tampon foarte utilizată pentru caracterizarea materialelor de electrod și aplicații în experimentele de detecție. Alegerea soluției de Na₂SO₄ s-a bazat pe considerentul de aplicație practică. S-a evitat utilizarea soluției de NaCl, care chiar dacă ar fi putut îmbunătăți procesul de oxidare ar fi introdus riscul formării compușilor halogenați, cu efect cancerigen.

6.1. Caracterizarea electrochimică a electrozilor în soluție de electrolit suport Britton-Robinson 0,04 M în scopul utilizării acestora la oxidarea anodică a 4-AP

În soluție de electrolit suport de Britton-Robinson 0,04 M au fost analizați electrodul de glassy carbon (GC) și electrozii compoziți modificați cu zeolit dopat cu argint / cupru (AgZEG și CuZEG). Tehnicile folosite pentru caracterizarea electrozilor au fost voltametria ciclică (CV) și cronoamperometria (CA).

6.1.1. Studii de voltametrie ciclică

În Figura VI.1. sunt prezentate voltamogramele ciclice obținute pentru electrozii GC, AgZEG și CuZEG în electrolit suport Britton-Robinson 0,04 M în prezența 4-AP 0,2 mM. Figura VI.1. a) prezintă voltamogramele ciclice a electrodului GC înregistrate în electrolit suport Britton-Robinson 0,04 M și în prezența 4-AP de concentrație 0,2 mM la viteza de scanare de 0,1 V·s⁻¹, obținute prin 3 ciclări succesive. În primul scan (curba 2) se observă un peak anodic corespunzător oxidării 4-AP la aproximativ $E_a = +0,15$ V vs. Ag / AgCl care scade ușor odată cu numărul de scanări. În partea catodică, peak-ul catodic corespunzător procesului de reducere apare la aproximativ $E_c = -0,06$ V vs. Ag / AgCl. Diferența dintre potențialul anodic și catodic ($E_a - E_c$) de 0,1 V și raportul dintre peak-ul anodic și cel catodic de aproape 1 sugerează existența unui proces redox cvasi-reversibil [268].

Figurile VI.1. b) – c) prezintă voltamogramele ciclice pentru electrozii compoziți de AgZEG și, respectiv CuZEG înregistrate în electrolit suport Britton-Robinson 0,04 M și în prezența 4-AP de concentrație 0,2 mM la viteză de scanare de 0,1 V·s⁻¹. În primul scan (curba 2) se observă un peak anodic corespunzător

oxidării 4-AP la un potențial $E_a = +0,3$ V vs. Ag / AgCl (Figura VI.1. b) pentru electrodul AgZEG, respectiv un potențial $E_a = +0,2$ V vs. Ag / AgCl (Figura VI.1. c) pentru electrodul CuZEG, care scade ușor odată cu numărul de scanări. În partea catodică, peak-ul catodic corespunzător procesului de reducere apare la aproximativ $E_c = -0,024$ V vs. Ag / AgCl în cazul electrodului AgZEG și $E_c = -0,2$ V vs. Ag / AgCl în cazul electrodului CuZEG. Și în această situație, diferența de potențial între peak-urile anodice și catodice ($E_a - E_c$) pentru cele două tipuri de electrozi compoziți mai mare decât 59 mV și raportul dintre peak-urile anodice și catodice diferit de 1 sugerează de asemenea că procesul nu este reversibil. Totuși, prezența peak-ului catodic indică faptul că procesul este cvasi-reversibil [96].



E / V vs. Ag / AgCl

c)

-0,05 -0,10

-0,4 -0,2 0,0 0,2 0,4 0,6 0,8 1,0 1,2





Figura VI.1. Voltamogramele ciclice ale electrozilor de GC (a), AgZEG (b), CuZEG (c) în electrolit suport Britton-Robinson 0,04 M (1) și în prezența de 4-AP 0,2 mM: 2 – scan 1; 3- scan 2; 4- scan 3; domeniul de potențial: - 0,5 V \rightarrow + 1,25 V \rightarrow - 0,5 V vs. Ag / AgCl; viteză de scanare: 0,1 V·s⁻¹

Din Figura VI.1. a) se poate observa că începând cu a doua voltamogramă ciclică curentul corespunzător peak-ului anodic scade ușor, gradele de reducere ale curentului fiind 13,85 % și 18,32 % pentru a treia voltamogramă. Reducerea peakului anodic odată cu creșterea numărului de scanări se datorează colmatării electrodului, care are loc datorită unui mecanism complex de oxidare a derivaților fenolici pe electrozi pe bază de carbon, în general. Mecanismul de oxidare implică atât adsorbția reactantului / intermediarilor sau oxidarea finală a produșilor cât și formarea unui strat pasiv, neconductiv datorat polimerului obținut pe suprafața electrodului prin electropolimerizare. [268]. Totuși, comparativ cu alți derivați fenolici, polimerul obținut din p-aminofenol nu este stabil și poate fi oxidat în continuare și chiar mineralizat.

Din Figurile VI.1. b) – c) se poate observa că începând cu a doua voltamogramă ciclică gradul de reducere a curentului de peak anodic scade mai mult pentru electrodul AgZEG comparativ cu electrodul CuZEG (35,4 % față de 26,1% pentru cel de al doilea peak). De asemenea, se poate spune pe baza voltamogramelor prezentate în Figura VI.1. că în condițiile de lucru date electrodul de GC a prezentat efectul de colmatare cel mai scăzut pentru oxidarea directă a 4-AP [96].

În plus, pe baza voltamogramelor prezentate în Figura VI.1. s-a stabilit valoarea potențialului de descărcare a oxigenului pentru fiecare tip de electrod studiat, care sunt prezentate în Tabelul VI.1., determinându-se astfel și fereastra de potențial pentru fiecare tip de electrod, caracteristici foarte importante pentru materialele de electrod utilizate în procesele de oxidare a poluanților organici, care impun mecanismul procesului de oxidare, și implicit și randamentul de curent.

Tip de electrod	E / V vs. Ag / AgCl
GC	1,0
AgZEG	0,8
CuZEG	0,8

Tabelul VI.1. Valoarea potențialului de descărcare a oxigenului

Din rezultatele obținute trebuie să se sublinieze faptul că electrodul de GC prezintă o fereastră de potențial mai largă comparativ cu celelalte tipuri de electrozi, care au prezentat ferestre de potențial similare, mai înguste, aspect care este specific comportării electrocatalitice.

Parametrii voltametrici ai oxidării 4-AP pentru electrozii utilizați sunt prezentați în Tabelul VI.2, și se observă că valoarea potențialului la care decurge oxidarea 4-AP pentru electrodul de tip compozit este puțin mai ridicată față de electrodul de GC.

6.1. Caracterizarea electrochimică a electrozilor în Britton-Robinson a 4-AP 83

Materialul de electrod	Numărul de scanări	j*(mA*cm ⁻²)	Gradul de reducere al peak-ului anodic (%)	E (V)
	1	0,0827	-	0,15
GC	2	0,0881	13,85	0,15
	3	0,1026	18,32	0,15
AgZEG	1	0,0534	-	0,30
	2	0,0345	35,40	0,30
	3	0,0302	43,40	0,30
	1	0,0556	-	0,20
CuZEG	uZEG 2 0,0411		26,10	0,20
	3	0,0364	34,50	0,20

Tabelul VI.2. Parametrii voltametrici ai oxidării 4-AP 0,2 mM utilizând electrozii de AgZEG, CuZEG și GC în soluție electrolit suport Britton-Robinson 0,04 M

*Componenta capacitivă a fost scăzută din densitațile de curent.

Pe baza acestor rezultate se poate spune că electrozii de tip compozit comparativ cu electrodul de GC nu prezintă activitate catalitică pentru oxidarea 4-AP, atât din punct de vedere a valorii potențialului la care decurge oxidarea directă, cât și din punct de vedere a efectelor de colmatare, care se manifestă în general pentru electrozii pe baza de carbon în domeniul de stabilitate a apei.

Influența concentrației 4-AP

În Figurile VI.2. a) – c) sunt prezentate voltamogramele ciclice obținute pentru electrozii de GC, AgZEG și CuZEG în electrolit suport Britton-Robinson 0,04 M în prezența a diferitelor concentrații de 4-AP, domeniul de concentrație fiind 0,05 - 0,4 mM. Figurile VI.2. d) – f) prezintă dependențele liniare ale curenților peak-urilor anodice corespunzătoare oxidării 4-AP față de concentrația acestuia în soluție.

În general, creșterea concentrației inițiale conduce la inhibarea procesului de oxidare a 4-AP datorită fenomenului de colmatare a electrodului. Pe de altă parte, se știe că dacă procesul electrochimic este controlat de transferul de masă (difuzie), creșterea concentrației 4-AP în soluție duce la creșterea vitezei de oxidare a 4-AP [269]. Pentru toți electrozii studiați, se observă o dependență liniară a curentului anodic corespunzător procesului de oxidare a 4-AP cu concentrația acestuia. Creșterea curentului corespunzător peak-ului anodic odată cu creșterea concentrației inițiale a 4-AP până la 0,4 mM sugerează că pentru acest domeniu de concentrație nu apare o colmatare semnificativă a electrozilor, și arată, de asemenea, că procesul de oxidare a 4-AP este probabil controlat de transferul de masă.



Figura VI.2. Voltamogramele ciclice ale electrozilor de GC (a), AgZEG (b) și CuZEG (c) în electrolit suport Britton-Robinson 0,04 M și în prezența de 4-AP de diferite concentrații: 1-0 mM; 2-0,05 mM; 3-0,1 mM; 4-0,15 mM; 5-0,2 mM; 6-0,25 mM; 7-0,3 mM; 8-0,35 mM; 9-0,4 mM, domeniul de potențial: - 0,5 V \rightarrow + 1,25 V \rightarrow - 0,5 vs. Ag / AgCl; viteza de scanare: 0,1 V·s⁻¹; curbele de etalonare a 4-AP în domeniul de concentrație 0,05 - 0,4 mM, pentru electrozii de GC (d), AgZEG (e) și CuZEG (f).

Din pantele dreptelor se poate spune ca activitatea electrochimică cea mai ridicată pentru oxidarea 4-AP a prezentat-o electrodul de GC (0,357 față de 0,206 pentru AgZEG și 0,228 pentru CuZEG).

Influența vitezei de scanare

Figura VI.3. prezintă efectul vitezei de scanare asupra curentului de peak anodic a primei voltamograme ciclice a electrodului GC în soluție electrolit suport Britton-Robinson 0,04 M și în prezența de 4-AP de concentrație 0,2 mM.



Figura VI.3. a) Voltamogramele ciclice ale electrodului GC în electrolit suport Britton-Robinson 0,04 M și în prezența de 4-AP 0,2 mM la diferite viteze de scanare: 1–0,03 V·s⁻¹; 2–0,04 V·s⁻¹; 3–0,05 V·s⁻¹; 4–0,06 V·s⁻¹; 5–0,07 V·s⁻¹; 6–0,08 V·s⁻¹; 7–0,09 V·s⁻¹; 8–0,1 V·s⁻¹; 9-0,2 V·s⁻¹; b) Reprezentarea potențialului de peak anodic față de logaritmul vitezei de scanare; c) Reprezentarile curentului de peak anodic înregistrat la un potențial de E= +0,16 V vs. Ag / AgCl pentru electrodul GC (curba 1) și la un potențial de E= -0,14 V vs. Ag / AgCl pentru electrodul GC (curba 2) față de rădăcina pătrată a vitezei de scanare.

86 Caracterizarea electrochimică a electrozilor în scopul oxidării electrochimice- 6

Dependența liniară a curentului de peak anodic și catodic față de rădăcina pătrată a vitezei de scanare obținută pentru electrodul GC indică de asemenea controlul procesului redox de către transportul de masă [268]. Faptul că dreptele nu trec prin origine sugerează că nu pot fi neglijate fenomenele de adsorbție pe electrod sau reacțiile specifice de suprafața a acestuia (Figura VI.3. c). Deoarece potențialul peak-ului este aproape constant la diferite viteze de scanare (Figura VI.3. b), și ținând cont de diferența dintre potențialul anodic și cel catodic precum și de raportul peak-ului anodic / catodic de aproape 1, și se poate spune că procesul de oxidare a p-aminofenolului este un proces cvasi-reversibil.

Figurile VI.4. și VI.5. prezintă efectul vitezei de scanare asupra primei voltamograme ciclice pentru ambii electrozi compoziți, AgZEG și CUZEG, în electrolit suport Britton-Robinson 0,04 M și în prezența 4-AP 0,2 mM. În timpul înregistrării voltamogramelor ciclice la diferite viteze de scanare, electrozii nu au fost curatați. Se observă că potențialul peak-urilor rămâne practic constant cu logaritmul vitezei de scanare (Figurile VI.4. b și VI.5. b), aspect corespunzând unui proces reversibil. Totuși, și în această situație diferența dintre peakul anodic și catodic mai mare decât 59 mV și raportul dintre peakul anodic și catodic diferit de 1 informează asupra cvasi-reversibilității procesului de oxidare. Curentul peak-ului anodic este proporțional cu rădăcina pătrată a vitezei de scanare (Figurile VI.4. c și VI.5. c), ceea ce indică că procesul este controlat de transferul de masă. Nici în această situație nu pot fi neglijate fenomenele de adsorbție și reacțiile specifice de suprafață.







Figura VI.4. a) Voltamogramele ciclice ale electrodului AgZEG în electrolit suport Britton-Robinson 0,04 M și în prezență de 4-AP 0,2 mM la diferite viteze de scanare: 1-0,03 V·s⁻¹; 2-0,04 V·s⁻¹; 3-0,05 V·s⁻¹; 4-0,06 V·s⁻¹; 5-0.07 V·s⁻¹; 6-0,08 V·s⁻¹; 7-0,09 V·s⁻¹; 8-0,1 V·s⁻¹; 9-0,2 V·s⁻¹; b) Reprezentarea potențialului de peak anodic față de logaritmul vitezei de scanare; c) Reprezentările curentului de peak anodic înregistrat la un potențial de E= +0,3 V vs. Ag / AgCl pentru electrodul AgZEG (curba 1) și la un potențial de E= -0,17 V vs. Ag / AgCl pentru electrodul AgZEG (curba 2) față de rădăcina pătrată a vitezei de scanare.



Figura VI.5. a) Voltamogramele ciclice ale electrodului CuZEG în electrolit suport Britton-Robinson 0,04 M și în prezență de 4-AP 0,2 mM la diferite viteze de scanare: 1-0,03 V·s⁻¹; 2-0,04 V·s⁻¹; 3-0,05 V·s⁻¹; 4-0,06 V·s⁻¹; 5-0,07 V·s⁻¹; 6-0,08 V·s⁻¹; 7-0,09 V·s⁻¹; 8-0,1 V·s⁻¹; 9-0,2 V·s⁻¹; b) Reprezentarea potențialului de peak anodic față de logaritmul vitezei de scanare; c) Reprezentările curentului de peak anodic înregistrat la un potențial de E= +0,2 V vs. Ag / AgCl pentru electrodul CuZEG (curba 1) și la un potențial de E= -0,2 V vs. Ag / AgCl pentru electrodul CuZEG (curba 2) față de rădăcina pătrată a vitezei de scanare.

Rezultatele obținute prin studiul efectului vitezei de scanare sunt în concordanță cu rezultatele obținute prin studiul influenței concentrației asupra activității electrochimice a electrozilor pentru oxidarea 4-AP. Electrozii de tip compozit nu au prezentat proprietăți catalitice pentru oxidarea 4-AP poate și datorită faptului că 4-AP este un poluant ușor electrooxidabil. De asemenea, fenomenele de adsorbție și de reacții specifice de suprafață se manifestă mai

pregnant pentru electrozii compoziți, aspect care ar putea fi explicat prin prezența zeolitului cu proprietăți adsorbante în compoziția electrozilor.

În plus, aplicarea unor viteze de scanare diferite a permis evidenţierea unor peakuri la valori ale potenţialului de electrod mai ridicate, care s-ar putea datora oxidării în trepte a 4-AP și precum și a peakurilor de reducere corespunzătoare proceselor de reducere a produșilor de oxidare formați în procesul oxidare. Acest aspect este mai puternic evidențiat pentru electrozii de GC și CuZEG și mai slab evidențiat pentru electrodul AgZEG.

6.1.2. Studii de cronoamperometrie

Pentru urmărirea comportării electrozilor în procesul de oxidare a 4-AP din soluții apoase în domeniul de potențial corespunzător stabilității apei și caracteristic oxidării directe prin transfer de electroni la suprafața electrozilor s-a aplicat tehnica de cronoamperometrie. Această tehnică reprezintă pe de o parte cea mai ușoară și practică tehnică electrochimică aplicată pentru detecția amperometrică, iar pe de altă parte simulează cât mai fidel procesul de electrooxidare în volum în regim potențiostatic (potențial controlat).

Răspunsul amperometric al electrozilor de GC, AgZEG și CuZEG obținut prin adăugări succesive și continue de 4-AP 0,05 mM în soluție de electrolit suport Britton-Robinson 0,04 M, la aplicarea unor potențiale de E= +0,6 V vs. Ag / AgCl pentru electrodul de GC, și E= +0,65 V vs. Ag / AgCl pentru electrozii AgZEG și CuZEG, este prezentat în Figurile VI.6. a) – c). Răspunsul electrozilor prezintă o dependență liniară cu concentrația 4-AP în domeniul de concentrație studiat 0,05 -0,4 mM (Figurile VI.6. d - f).



Figura VI.6. Răspunsul amperometric obținut la electrozii GC (a), AgZEG (b) și CuZEG (c) pentru adiții succesive de 4-AP 0,05 mM în soluție electrolit suport Britton Robinson 0,04 M; Curba de etalonare în domeniul de concentrație 0,05-0,4 mM 4-AP pentru electrozii de GC (d), AgZEG (e) și CuZEG (f)

Şi aceste rezultate concordă cu cele obținute prin CV și dovedesc superioritatea electrodului de GC pentru oxidarea 4-AP atât pentru determinarea cantitativă a acestuia prin detecție, cât și pentru degradarea sa.

Pe baza rezultatelor privind comportarea electrozilor studiați pentru oxidarea 4-AP în electrolit suport Britton-Robinson 0,04 M s-a stabilit că electrodul de GC a prezentat o activitate electrochimică mai bună decât electrozii compoziți de AgZEG și CuZEG. De asemenea, efectele de colmatare mai pregnante pe electrozii de tip compozit nu justifică utilizarea acestora pentru degradarea 4-AP ci doar pentru detecție electrochimică.

6.2. Caracterizarea electrochimică a electrozilor în soluție de electrolit suport Na₂SO₄ 1 M în scopul utilizării acestora la oxidarea anodică a 4-AP

Pe baza rezultatelor mai sus prezentate, s-a selectat electrodul de GC pentru caracterizarea sa electrochimică în soluție de electrolit suport Na_2SO_4 1 M pentru oxidarea 4-AP. De asemenea, în același scop s-a utilizat și electrodul de diamant dopat cu bor (BDD).

În soluție de electrolit suport Na_2SO_4 1M au fost analizați electrodul de GC și electrodul de diamant dopat cu bor (BDD). Tehnicile folosite pentru electroanaliza electrozilor au fost voltametrie ciclică (CV) și cronoamperometria (CA).

6.2.1. Studii de voltametrie ciclică

Figura VI.7. prezintă voltamogramele ciclice ale electrozilor de GC și BDD înregistrate în electrolit suport Na_2SO_4 1 M și în prezența 4-AP de concentrație 0,2 mM la viteza de scanare de 0,1 V·s⁻¹, obținute prin 3 scanări succesive.



Figura VI.7. Voltamogramele ciclice ale electrozilor de GC (a) și BDD (b) în electrolit suport Na₂SO₄ 1 M (1) și în prezență de 4-AP 0,2 mM: 2 – scan 1; 3- scan 2; 4- scan 3; domeniul de potențial: - 0,5 V \rightarrow + 1,25 V \rightarrow - 0,5 V vs. Ag / AgCl (GC) și - 0,5 V \rightarrow + 2 V \rightarrow - 0,5 V vs. Ag / AgCl (BDD); viteza de scanare: 0,1 V·s⁻¹.

92 Caracterizarea electrochimică a electrozilor în scopul oxidării electrochimice- 6

Pe baza voltamogramelor prezentate în Figura VI.7. s-a stabilit valoarea potențialului de descărcare a oxigenului pentru fiecare tip de electrod studiat, care sunt prezentate în Tabelul VI.3, determinându-se astfel și fereastra de potențial pentru fiecare tip de electrod, aspecte foarte importante pentru materialele de electrod utilizate în procesele de oxidare ale poluanților organici, care denotă mecanismul procesului de oxidare, precum și randamentul de curent.

Tabelul VI.3. Valoarea potențialului de descărcare a oxigenului

Tip de electrod	E / V vs. Ag / AgCl
GC	1,0
BDD	1,5

În Tabel VI.4. sunt prezentați parametrii voltametrici pentru electrozii GC și BDD în soluție electrolit suport Na_2SO_4 1 M.

Tabelul VI.4. Parametrii voltametrici ai oxidării 4-AP 0,2 mM utilizând electrodul de GC și BDD în soluție electrolit suport Na₂SO₄ 1 M

Materialul de electrod	Numărul de scanări	j*(mA*cm ⁻²)	j [*] (mA [*] cm ⁻²) Gradul de reducere al peak-ului anodic (%)	
	1	0,0598	-	0,04
GC	2 0,0576		0,19	0,04
	3	0,0569	0,86	0,04
	1	0,0715	-	0,07
BDD	2	0,0654	8,41	0,07
	3	0,0637	10,75	0,07

*Componenta capacitivă a fost scăzută din densitățile de curent

Pe baza rezultatelor de voltametrie ciclică, se poate spune că electrodul de BDD are o fereastră de potențial mai largă, iar oxidarea 4-AP decurge la un potențial ușor mai pozitiv decât pe electrodul de GC. Deși efectul de colmatare obținut prin scanări repetate este mai pregnant pentru BDD, totuși semnalul anodic corespunzător procesului de oxidare a 4-AP și deci, a activității electrochimice față de acest poluant este mai mare pentru BDD.

Prin compararea efectului pe care îl are electrolitul suport asupra comportării electrochimice a electrodului de GC în prezența 4-AP se poate admite că rezultatele sunt mai bune în soluție de Na_2SO_4 legate de un suprapotențial de oxidare mai scăzut, potențialul de descărcare a O_2 fiind același (V vs. Ag / AgCl).

Influența concentrației 4-AP

În Figurile VI.8. a) și b) sunt prezentate voltamogramele ciclice obținute pentru electrozi de GC și BDD în electrolit suport Na_2SO_4 1 M în prezența a diferitelor concentrații de 4-AP obținute prin adiții succesive de 4-AP domeniul de

concentrații fiind între 0,05 - 0,4 mM, iar electrozii nu au fost curățați între scanări. Figurile VI.8. c) și d) prezintă dependențele liniare între curenții peak-urilor anodice corespunzătoare oxidării 4-AP și concentrația acestuia în soluție.



Figura VI.8. Voltamogramele ciclice ale electrozilor de GC (a) și BDD (b) în electrolit suport Na₂SO₄ 1 M și în prezență de 4-AP la diferite concentrații: 1-0 mM; 2-0,05 mM; 3-0,1 mM; 4-0,15 mM; 5-0,2 mM; 6-0,25 mM; 7-0,3 mM; 8-0,35 mM; 9-0,4 mM, domeniul de potențial: -0,5 V \rightarrow + 1,25 V \rightarrow - 0,5 V vs. Ag / AgCl; viteza de scanare: 0,1 V·s⁻¹; Curba de etalonare a 4-AP în domeniul de concentrație 0,05 - 0,4 mM pentru GC (c) și BDD (d).

Diferența între peak-ul anodic (E_a) și peak-ul catodic (E_c) pentru electrodul de BDD (Figura VI.8. b) mai mare de 59 mV ne informează despre cvasireversibilitatea procesului de electrooxidare a 4-AP. Atât curentul anodic înregistrat la +0,069 (electrodul de BDD) și +0,047 (electrodul de GC) cât și curentul catodic înregistrat la -0,189 (electrodul de BDD) și +0,050 vs. Ag / AgCl (electrodul de GC), cresc odată cu creșterea concentrației 4-AP în soluție pentru ambii electrozi. Figura VI.8. c) și d) arată linearitatea dependenței curentului anodic față de concentrația 4-AP în domeniul de concentrații 0,05-0,4 mM, cu un coeficient de corelare mai mare decât 0,990, în cazul utilizării ambilor electrozi. Acest aspect oferă informații despre reacția directă de transfer de electroni a 4-AP pe suprafața

94 Caracterizarea electrochimică a electrozilor în scopul oxidării electrochimice- 6

electrozilor de BDD și GC, și totodată nu apare un efect de colmatare semnificativ a electrozilor în acest domeniu de concentrații a 4-AP.

Influența vitezei de scanare

Figura VI.9. și VI.10. arată efectul vitezei de scanare asupra curentului de peak anodic a primei voltamograme ciclice a electrozilor de GC și BDD în soluție electrolit suport Na_2SO_4 1 M și în prezență de 4-AP de concentrație 0,2 mM. În timpul înregistrărilor la diferite viteze de scanare electrozii de BDD și GC nu au fost curățați.



Figura VI.9. a) Voltamogramele ciclice ale electrodului GC în electrolit suport Na₂SO₄ 1 M și în prezență de 4-AP 0,2 mM la diferite viteze de scanare: 1 –0,03 V·s⁻¹; 2–0,04 V·s⁻¹; 3–0,05 V·s⁻¹; 4– 0,06 V·s⁻¹; 5–0,07 V·s⁻¹; 6–0,08 V·s⁻¹; 7–0,09V·s⁻¹; 8–0,1 V·s⁻¹; 9-0,2 V·s⁻¹; b) Reprezentarea potențialului de peak anodic față de logaritmul vitezei de scanare; c) Reprezentările curentului de peak anodic înregistrat la un potențial de E=+0,03 V vs. Ag / AgCl pentru electrodul GC (curba 1) și la un potențial de E= -0,04 V vs. Ag / AgCl pentru electrodul GC (curba 2) față de rădăcina pătrată a vitezei de scanare.

Liniaritatea curentului de peak anodic și catodic față de rădăcina pătrata a vitezei de scanare obținută pentru electrodul GC indică controlul procesului redox de către transportul de masă. Fenomenele de adsorbție și reacții specifice de suprafață se manifestă și în electrolitul suport Na_2SO_4 1 M (Figura VI.9. c). De

asemenea, se observă o variație nesemnificativă a valorii potențialului de oxidare cu logaritmul vitezei de scanare. Comparând rezultatele obținute în cele două tipuri de electrolit suport privind oxidarea 4-AP, se poate spune că electrodul de GC prezintă o comportare electrochimică similară ușor îmbunătățită în soluție de Na₂SO₄ comparativ cu soluția tampon de Britton-Robinson.



Figura VI.10. a) Voltamogramele ciclice ale electrodului BDD în electrolit suport Na₂SO₄ 1 M și în prezență de 4-AP 0,2 mM la diferite viteze de scanare: 1-0,03 V·s⁻¹; 2-0,04 V·s⁻¹; 3-0,05 V·s⁻¹; 4-0,06 V·s⁻¹; 5-0,07 V·s⁻¹; 6-0,08 V·s⁻¹; 7-0,09 V·s⁻¹; 8-0,1 V·s⁻¹; 9-0,2 V·s⁻¹; b) Reprezentarea potențialului de peak anodic față de logaritmul vitezei de scanare;. c) Reprezentările curentului de peak anodic înregistrat la un potențial de E= +0,15 V vs. Ag / AgCl pentru electrodul BDD (curba 1) și la un potențial de E= -0,29 V vs. Ag / AgCl pentru electrodul BDD (curba 2) față de rădăcina pătrată a vitezei de scanare.

Totuși, poate fi observat faptul că la viteze de scanare diferite în soluție de Na_2SO_4 1 M, cel de-al doilea peak de oxidare nu mai apare atât de evident, ba mai mult, cel de-al doilea peak de reducere dispare.

96 Caracterizarea electrochimică a electrozilor în scopul oxidării electrochimice- 6

Figura VI.10. prezintă rezultatele obținute prin influența vitezei de scanare asupra voltamogramei ciclice obținute pentru electrodul de BDD în prezența a 0,2 mM 4-AP.

Peak-ul catodic corespunzător procesului de reducere pe electrodul de BDD este proporțional cu rădăcina pătrata a vitezei de scanare, dar peak-ul anodic nu este proporțional (Figura VI.10. c), ceea ce indică că procesul de oxidare a 4-AP prin reacția directă de transfer de electroni nu este controlat de transportul de masă, și ar putea implica un proces de suprafață. Se știe că derivații fenolici sunt oxidați și formează radicali cationici care pot fi oxidați în continuare și / sau pot reacționa și formează un film izolator electric de polioxifenilen care aderă la suprafața electrodului [270]. Creșterea vitezei de scanare la viteză mai mare de 0,07 V·s⁻¹ a schimbat forma voltamogramei obținute în domeniul anodic prin apariția în plus a două peak-uri anodice la valori ale potențialului mai pozitive, și anume +0,5 și +0,9 V vs. Ag / AgCl corespunzătoare proceselor de oxidare în continuare. Potențialul peak-ului anodic s-a deplasat către o valoare a potențialului mai pozitivă cu creșterea vitezei de scanare, indicând un posibil caracter ireversibil al procesului de electrooxidare a 4-AP pe suprafața electrodului de BDD (Figura VI.10. b).

6.2.2. Studii de cronoamperometrie

Răspunsul amperometric al electrozilor de GC și BDD obținut prin adiții succesive și continue de 4-AP 0,05 mM în soluție de electrolit suport Na_2SO_4 1 M, la aplicarea unui potențial de E= +0,6V vs. Ag / AgCl este prezentat în Figura VI.11. Răspunsul electrozilor este liniar în domeniul de concentrație studiat 0,05-0,4 mM (Figurile VI.11. c - d).



Figura VI.11. Răspunsul amperometric obținut la electrozii de GC (a) și BDD (b) pentru adiții succesive de 4-AP 0,05 mM în soluție electrolit suport Na₂SO₄ 1 M; potențialul de lucru E= +0,6V vs. Ag / AgCl; Curba de etalonare în domeniul de concentrație 0,05 - 0,4 mM 4-AP pentru electrozii de GC (c) și BDD (d).

Prin aplicarea acestei tehnici care presupune oxidare la potențial controlat, se observă că activitatea electrodului de BDD pentru oxidarea 4-AP este mai mare decât a electrodului de GC (0,0347 față de 0,025 mA·mM⁻¹·cm⁻²).

Pe baza rezultatelor de caracterizare a tuturor electrozilor studiați în cele două tipuri de electroliți suport de Britton-Robinson și Na_2SO_4 1M în Tabelul VI.5. sunt prezentate performanțele electrochimice ale electrozilor pentru oxidarea 4-AP.

Tabelul VI.5. Performanțele electrochimice ale electrozilor pentru oxidarea 4-AP

Potențialul peak-ului (V / Ag / AgCl)	Tipul de electrod	Electrolitul suport	Tehnica folosită	Domeniul de concentrație (mM)	Sensibilitatea (mA·mM ⁻¹ ·cm ⁻²)	<i>Coeficientul de corelare (R²)</i>
0,16	GC	Britton-Robinson 0,04 M	CV	0,05-0,4	0,357	0,996
0,6	GC	Britton-Robinson 0,04 M	CA	0,05-0,4	0,325	0,999
0,3	AgZEG	Britton-Robinson 0,04 M	CV	0,05-0,4	0,206	0,986
0,65	AgZEG	Britton-Robinson 0,04 M	CA	0,05-0,4	0,157	0,979
0,2	CuZEG	Britton-Robinson 0,04 M	CV	0,05-0,4	0,228	0,994
0,65	CuZEG	Britton-Robinson 0,04 M	CA	0,05-0,4	0,111	0,999
0,04	GC	Na ₂ SO ₄ 1 M	CV	0,05-0,4	0,277	0,999
0,6	GC	Na ₂ SO ₄ 1 M	CA	0,05-0,4	0,025	0,974
0,1	BDD	Na ₂ SO ₄ 1 M	CV	0,05-0,4	0,280	0,995
0,6	BDD	Na ₂ SO ₄ 1 M	CA	0,05-0,4	0,034	0,981

Pentru acest domeniu de concentrații, toți electrozii testați au prezentat capacitate de electrooxidare a 4-AP din soluții apoase cu diferite activități electrochimice, rezultatele cele mai bune fiind obținute pentru electrozii de BDD și GC. Acești electrozi au fost selectați pentru testarea lor în continuare în vederea aplicării lor pentru degradarea și chiar mineralizarea 4-AP din apă în electrolit suport Na₂SO₄ 1 M.

Din datele de CV, presupunând că avem un sistem cvasi-reversibil s-a calculat coeficientul de difuzie pentru toți electrozii utilizați pe baza relației (VI.1) [139]:

$$i_{p} = (2.69 \times 10^{5}) n^{\frac{3}{2}} A C_{4-AP} D^{\frac{1}{2}}_{4-AP} v^{\frac{1}{2}}$$
(VI.1)

i_p – curentul peak-ului (A);

n – numărul de electroni (n=2); A – suprafața electrodului (m²); C_{4-AP} – concentrația 4-AP (mol m⁻³); D_{4-AP} – coeficientul de difuzie a 4-AP (m² s⁻¹); v – viteza de scanare (0,1 V s⁻¹).

Coeficientul de transfer α , pentru reacția anodică (ecuația VI.2) și constanta de viteză a reacției k⁰ (ecuația 3) au fost calculate folosind următoarele relații:

$$\left| E_{p} - E_{p/2} \right| = 1.857 \frac{RT}{n\alpha F} = 0.023/\alpha$$
 (VI.2)

6.2. Caracterizarea electrochimică a electrozilor în Na_2SO_4 1 M a 4-AP 99

$$E_{p} = E^{0} + \frac{RT}{\alpha nF} \left(0.78 - \ln k^{0} + \ln \sqrt{D_{0} \frac{\alpha nF}{RT}} \right) - \frac{RT}{2\alpha F} \ln \nu$$
(VI.3)

$$E^0 = \frac{E_a + E_c}{2} \tag{VI.4}$$

- E_p potențialul peak-ului (V);
- E_{p/2} potențialul la jumătatea peak-ului (V);
- E_a potențialul peak-ului anodic;
- E_c potențialul peak-ului catodic;
- R constanta lui Boltzmann (8,314 J mol⁻¹ K⁻¹);
- T temperatura (298,15 K);
- α coeficientul anodic de transfer;
- F constanta Faraday (96485 C mol⁻¹);
- N numărul de electroni schimbați (n=2);
- k⁰ constanta electrochimică standard (m s⁻¹).

Tabelul VI.6. Parametrii cinetici și de difuzie a electrozilor studiați pentru electrooxidarea 4-AP

<i>Tip de material de electrod</i>	Tip de electrolit suport	Coeficient de difuzie aparent, D _{4-AP} / X 10 ⁻⁶ cm ² s ⁻¹	Coeficient de transfer anodic, α	Constanta electrochimică aparenta standard, k ⁰ / x 10 ⁻⁴ m s ⁻¹
GC AgZEG CuZEG	Britton-Robinson 0,04M	3,871 10,817 12,940	0,435 0,450 0,400	0,717 0,005 0,056
GC BDD	Na ₂ SO ₄ 1 M	6,641 1,780	0,440 0,353	0,500 0,210

Comparând valorile coeficientului de difuzie a 4-AP cu datele din literatură (aprox. $8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$)[271], se pot obține informații asupra suprafeței active a electrodului în timpul oxidării 4-AP în funcție de electrolitul suport. Astfel, suprafața activă cea mai mică comparativ cu cea geometrică a prezentat-o electrozii de tip comercial. Cea mai mare suprafață activă a prezentat-o electrozii de tip compozit. Cel mai mic coeficient de transfer (α) a fost obținut pentru BDD, și poate fi explicat prin caracterul de semiconductor al electrodului de BDD. Valori ale coeficientului de transfer apropiate de 0,5 denota caracterul metalic al electrodului.

Pe baza valorilor constantelor electrochimice standard se poate afirma că electrodul de GC prezintă cea mai rapidă cinetică de transfer de electroni.

100 Caracterizarea electrochimică a electrozilor în scopul oxidării electrochimice- 6

6.3. Stabilirea domeniului de concentrații în scopul aplicării materialului de electrod în procesul de degradare oxidativă electrochimică

Oxidarea electrochimică a 4-AP în domeniul de potențial al stabilității apei conduce la colmatarea electrodului datorită formarii unui film polimeric pe suprafața electrozilor, apărând pierderea activității acestora. Concentrația 4-AP reprezintă unul din factorii care influentează cel mai mult gradul de reducere a activității electrozilor. Astfel, este urmarită influența concentrației 4-AP pentru un domeniu de concentrații mult mai extins.

Figura VI.12. prezintă voltamogramele ciclice pentru electrozii de GC și BDD în electrolit suport Na_2SO_4 1 M în prezența a diferitelor concentrații de 4-AP, domeniul de concentrații fiind 0,5-3 mM.



Figura VI.12. Voltamogramele ciclice ale electrozilor de GC (a) și BDD (b) în electrolit suport Na₂SO₄ 1 M și în prezența de 4-AP la diferite concentrații. Pentru GC: 1-0 mM; 2- 0,5 mM; 3-1 mM; 4- 1,5 mM; 5- 2 mM; 6- 2,5 mM; 7- 3 mM; 8-3 mM (după curățare cu pudră de alumină); 9-4 mM (după curățare); 10-5 mM (după curățare). Pentru BDD: 1-0 mM; 2- 0,5 mM; 3- 1 mM; 4- 1,5 mM; 5- 2 mM; 6- 2,5 mM; 7- 3 mM; 8- 3,5 mM , 9- 3,5 mM (după curățare); 10- 4 mM (după curățare); 11-5 mM (după curățare); domeniul de potențial: - 0,5 V \rightarrow + 1,25 V \rightarrow - 0,5 V vs. Ag / AgCl; viteza de scanare: 0,1 V·s⁻¹.

În scopul utilizării electrozilor de GC şi BDD pentru aplicarea electrooxidării, s-a studiat efectul concentrației 4-AP pe un domeniu de concentrații mai larg prin înregistrarea voltamogramelor în domeniul de potențial al stabilității apei, adică a decurgerii procesului de oxidare directă la suprafața electrodului prin transfer de electroni. În cazul electrodului de BDD până la valoarea concentrației de 3 mM 4-AP, respectiv 2,5 mM 4-AP pentru electrodul de GC, peak-ul curentului crește proporțional cu concentrația. Peste concentrația de 3,5 mM 4-AP pentru electrodul de BDD și 3 mM pentru electrodul de GC, curentul peak-ului anodic nu a

crescut, indicând pierderea activității electrozilor prin depunerea filmului de polimer conducând la pasivarea acestora (curba 8 din Figura VI.12. b) și curba 7 din Figura VI.12. a)). Curățarea mecanică a electrozilor cu pudră de alumină a permis creșterea curentului de peak anodic la aceeași concentrație de 4-AP. Pentru concentrații mai mari de 3,5 mM, respectiv 3 mM rezultatele au fost asemănătoare.

Aceste rezultate indică faptul că pentru oxidarea 4-AP cu concentrații mai ridicate (3 și 3,5 mM) electrodul necesită o curățire mecanică.

6.4. Concluzii parțiale

Caracterizarea electrochimică a electrozilor de AgZEG, CuZEG, GC, și BDD s-a realizat prin CV și CA. Toți electrozii testați au prezentat capacitatea de a electrooxida direct 4-AP de concentrații mici din soluții apoase, cu activități electrochimice diferite în funcție de tipul electrodului, electrolitul suport și tehnica utilizată.

Datorită faptului ca 4-AP este o subtanță ușor oxidabilă, electrozii de tip compozit (AgZEG și CuZEG) nu au manifestat activitate catalitică față de oxidarea directă a 4-AP, dimpotrivă au prezentat cele mai pregnante efecte de colmatare care s-ar putea datora prezenței zeolitului și care au condus la pierderea activității electrochimice a electrozilor.

Studiile privind influența concentrației 4-AP și a vitezei de scanare asupra formei voltamogramelor au permis elucidarea unor aspecte privind mecanismul de oxidare a 4-AP. Procesul de oxidare directă a 4-AP pe electrozii studiați este un proces cvasi-reversibil. Acest proces global este controlat de transferul de masă pentru toți electrozii studiați. Totuși, electrodul de BDD a prezentat o comportare diferită la viteze de scanare ridicate, pe voltamogramele ciclice manifestându-se apariția unor peak-uri noi care indică oxidări mai avansate ale 4-AP, precum și implicarea unor procese de suprafață în procesul de oxidarea directă a 4-AP.

Electrodul de BDD a prezentat superioritate, atât din punct de vedere a ferestrei largi de potențial cât și a activității electrochimice pentru oxidarea 4-AP.

Mărirea domeniului de concentrații a 4-AP a condus la concluzia că electrozii de GC și BDD prezintă potențial pentru oxidarea directă a unor concentrații mai ridicate de 4-AP din apă.

Rezultatele comparative ale comportării electrozilor în cele doua tipuri de electroliți suport (soluție tampon Britton-Robinson 0, 04 M și Na_2SO_4 1 M) au permis stabilirea unor concluzii:

- electrozii de tip compozit sunt potriviţi pentru determinarea cantitativă a 4-AP;
- electrozii comerciali de GC şi BDD prezintă potențial atât pentru detecție cât și pentru degradare;
- activitatea electrochimică a electrozilor de GC şi BDD pentru oxidarea directă a 4-AP a fost uşor îmbunătățită în electrolit suport Na₂SO₄ 1 M, care a fost selectat pentru studiile următoare şi din punct de vedere a aplicațiilor practice concrete.

CAPITOLUL VII.

STUDII PRIVIND COMPORTAREA MATERIALELOR CATALITICE ȘI DE ELECTROZI ÎN PROCESE DE OXIDARE AVANSATĂ A 4-AP

Întrucât scopul principal al acestui studiu îl constituie îmbunătățirea performanței procesului de electrooxidare prin combinarea acestuia cu un proces fotocatalitic utilizând catalizator pe bază de zeolit funcționalizat cu TiO_2 se impune un studiu al comportării materialelor catalitice și de electrod în procese de oxidare avansată a 4-AP.

7.1. Caracterizarea materialelor catalitice obținute

a) Difracție de raze X

În Figura VII.1. sunt prezentate spectrele de difracție de raze X pentru zeolit în forma sodiu (Z-Na), zeolit modificat cu TiO₂ obținut prin metoda sol-gel (Z-TiO₂-SG) și respectiv, zeolit modificat cu TiO₂ obținut prin metoda hidrotermală în câmp de microunde (Z-TiO₂-MW). Măsurarea cu precizie a intensităților liniilor apărute în spectrul de difracție de raze X, a permis identificarea clinoptilolitului natural ca și componentă majoritară și în cantitate mai mică a ilitului, quartz-ului și albitului [272]. Peak-urilor specifice clinoptilolitului sunt la unghiul 20 ~ 10°, 22,5°, 30° [45].

De asemenea, sunt prezente și peak-urile specifice dioxidului de titan, forma anatas, corespunzătoare valorilor $2\theta \sim 25,2^{\circ}, 37,87^{\circ}, 48,01^{\circ}, 53,81^{\circ}, [273, 274].$



Figura VII.1. Spectrele de difracție de raze X pentru TiO₂ (a), Z-Na (b), Z-TiO₂-MW (c) și Z-TiO₂-SG (d)

b) Spectroscopia de reflectanță difuză UV-VIS-NIR

Spectrele de reflectanță difuză au fost măsurate cu ajutorul unui spectrometru UV-VIS echipat cu sferă integratoare pentru reflectanță difuză și au fost convertite din reflectanță în absorbanță prin ecuația Kubelka-Munk (ecuația VII.1). [275].

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R}$$
 (VII.1)

unde R este reflectanța.

Lungimea de undă minima necesară pentru a avansa un electron depinde de banda energetică interzisă E_{bi} a catalizatorului, dată prin ecuația (VII.2):

$$E_{bi} = \frac{1240}{\lambda} (eV), \qquad (\text{VII.2})$$

unde λ este lungimea de unda exprimată în nanometri [276].

Figura VII.2. b) prezintă dependența $(K.-M.\cdot E_{bi})^2$ față de E_{bi} pentru materialele catalitice sintetizate.



Figura VII.2. a) Spectrele de reflectanță difuză UV-VIS pentru Z-Na (curba 1), Z-TiO₂-SG (curba 2) și Z-TiO₂-MW (curba 3); b) calculul lungimii benzii interzise.

Tabelul VII.1. Calculul valorii energetice a benzii interzise pentru materialele catalitice folosite

Material catalitic sintetizat	Valoarea energetică a benzii interzise (eV)
Z-Na	3,4
Z-TiO ₂ -SG	3,4
Z-TiO ₂ -MW	3,3

Aceste spectre sunt înregistrate pentru a înțelege mai bine efectul cuantificării dimensiunii, precum și a interacțiunii TiO₂ cu materialul zeolitic. Peak-ul corespunzător lungimii de undă 240-250 nm este atribuit izolării ionului de Ti⁴⁺ în sistemul octaedral [43]. Pe baza datelor din literatură, se cunoaște că banda energetică pentru TiO₂, forma anatas este la valoarea de 3,20 eV. Se poate observa din Tabelul VII.1. o lărgire a benzii energetice interzise pentru materialul catalitic Z-TiO₂-SG față de banda energetică a TiO₂ pur, iar pentru materialul catalitic Z-TiO₂-MW valoarea benzii energetice este apropiată de a TiO₂ pur ceea ce indică superioritatea catalizatorului sintetizat prin metoda MW față de cel obținut prin metoda SG.

Spectrul de reflectanță difuză a Z-TiO₂-SG este asemănător cu cel al Z-TiO₂-MW, doar că în cazul materialului catalitic sintetizat prin metoda MW absorbanța este mult mai mare decât în cazul materialului obținut prin metoda SG, și de asemenea, se observă o deplasare a spectrului spre domeniul vizibil, ceea ce certifică calitățile absorbante superioare ale Z-TiO₂-MW.

c) Spectroscopie FT-IR

Din spectrul FT-IR (Figura VII.3.) se pot evidenția prezența inelelor caracteristice prezente în domeniul de lungime de undă 400-800 cm⁻¹. Complexul 4-4-1 prezintă cea mai complicată structură secundară de construcție a zeoliților deoarece în acest complex apar atât inele de 4 tetraedre cât și inele de 5 tetraedre.

S-a demonstrat ca unitatea structurală dominantă a zeolitului natural de tip Mirsid este de forma 4-4-1, ceea ce reprezintă un complex format din două inele membre 4 legate printr-un tetraedru adițional [272].

Banda din domeniul 590-610 cm⁻¹ se datorează vibrațiilor inelului 5, banda din domeniul 700-720 cm⁻¹ apare datorită inelelor 4, iar prezența unei benzi slabe din domeniul 660-670 cm⁻¹ poate rezulta din cauza unor vibrații a inelelor tetraedre de valoare mai mare [272].



Figura VII.3. Spectrul FT-IR pentru TiO₂ (a), Z-TiO₂-MW (b), Z-Na (c) și Z-TiO₂-SG (d)

Banda de la 1630 cm⁻¹ este atribuită vibrației grupului OH din reteaua zeolitului natural. De asemenea benzile de la 3540 și 3360 cm⁻¹ au fost atribuite modului de întindere asimetric și simetric a moleculelor de apă coordinate cu

magneziul de la marginea canalelor, care se pare că a fost afectat de prezența dioxidului de titan (Figura VII.4. b și d). Benzile de la 1350 cm⁻¹ observate pentru materialul catalitic pe baza de TiO₂ au fost atribuite întinderii și vibrației grupului Ti-O-Ti, indicând formarea matricii anorganice. Benzile de la 2300 cm⁻¹ și 2400 cm⁻¹ pot fi atribuite prezenței TiO₂ pe suprafață sau în canalele zeolitului natural (Figura VII.4. b și d) [45].

Nu au fost observate benzile specifice regiunii 950-960 cm⁻¹ care sunt atribuite vibrației asimetrice a legături Ti-O-Si [277, 278]. Aceasta sugerează că nu a avut loc o interacțiune chimică foarte puternică între TiO₂ și zeolit, întrucât TiO₂ poate fi doar dispersat pe suprafața zeolitului, sau încapsulat parțial în cavitățile acestuia.

d) Microscopie electronică de baleiaj / spectrometru cu energie dispersivă de raze X (SEM / EDAX)

În concordanță cu datele din literatură de specialitate [272], în care zeolitul natural prezintă cristale având simetrie monoclinică caracteristică lamelelor cu muchii bine definite, unele dintre ele fiind similare formelor tetraedrice heulanditului megascopic ce se găsește în golurile bazaltice. Morfologia zeolitului natural din zona Mîrşid, România având ca și component majoritar clinoptilolitul este similară cu ceea ce au observat acești autori, ceea ce se poate vedea și din Figura VII.4. a), c) și e).

Figura VII.4. a), c) și e) prezintă caracterizarea morfologică și structurală a materialelor catalitice. Pentru ambele metode de sinteză, imaginile SEM arată prezența TiO₂ distribuit neuniform pe suprafața zeolitului. Nu se observă modificări structurale și morfologice ale zeolitului.



108 Studii privind comportarea materialelor în oxidarea avansată a 4-AP - 7

Figura VII.4. Morfologia suprafeței prin SEM pentru a) Z-Na, c) Z-TiO₂-SG și e) Z-TiO₂-MW; spectrele EDAX pentru b) Z-Na, d) Z-TiO₂-SG și f) Z-TiO₂-MW

Prezența Ti în materialele catalitice este confirmată și de către rezultatele EDAX (Figura VII.4. b, d, f), iar cuantificarea este prezentată în Tabelul VII.2.

Material	Element	Wt %	At %	Raport	Ζ	Α	F
catalitic				K			
Z-Na	C K	11,95	18,42	0,0196	1,0363	0,1584	1,0005
	O K	49,52	57,30	0,1535	1,0189	0,3040	1,0004
	Na K	0,46	0,37	0,0017	0,9537	0,3838	1,0035
	Mg K	0,36	0,28	0,0019	0,9777	0,5366	1,0072
	AI K	5,79	3,97	0,0379	0,9490	0,6816	1,0108
	Si K	26,57	17,52	0,1919	0,9767	0,7389	1,0004
	КК	1,76	0,83	0,0149	0,9254	0,9117	1,0023
	Ca K	0,89	0,41	0,0079	0,9475	0,9359	1,0015
	Fe K	2,69	0,89	0,0233	0,8602	1,0045	1,0000
	Total	100	100				
Z-TiO ₂ -	СК	5,64	10,05	0,0067	1,0456	0,1140	1,0004
SG	O K	34,87	46,69	0,0724	1,0297	0,2015	1,0006
	Na K	0,71	0,66	0,0024	0,9657	0,3446	1,0062
	Mg K	0,43	0,38	0,0021	0,9905	0,4867	1,0125
	Al K	7,66	6,08	0,0478	0,9620	0,6367	1,0191
	Si K	41,07	31,32	0,2705	0,9906	0,6641	1,0011
	КК	3,77	2,06	0,0288	0,9392	0,8090	1,0056
	Ca K	2,31	1,24	0,0188	0,9627	0,8428	1,0037
	TiK	2,51	1,12	0,0203	0,8827	0,9144	1,0013
	Fe K	1,04	0,40	0,0090	0,8829	0,9824	1,0000
	Total	100	100				
Z-TiO ₂ -	O K	44,89	59,71	0,1039	1,0266	0,2253	1,0006
MW	NaK	1,77	1,64	0,0047	0,9643	0,2741	1,0059
	MgK	0,32	0,28	0,0012	0,9897	0,3803	1,0117
	AIK	7,52	5,93	0,0384	0,9616	0,5219	1,0176
	SiK	38,00	28,79	0,2105	0,9906	0,5587	1,0009
	КК	2,50	1,36	0,0178	0,9394	0,7539	1,0052
	CaK	1,45	0,77	0,0112	0,9614	0,8044	1,0045
	TiK	2,79	1,24	0,0221	0,8831	0,8977	1,0011
	FeK	0,76	0,29	0,0066	0,8891	0,9805	1,0000
	Total	100	100				

Tabelul VII.2. Cuantificarea elementelor pentru materialele catalitice utilizate

e) Analiza BET

Aria suprafeței specifice a materialelor sintetizate fost calculată cu metoda BET. Rezultatele analizei au arătat că prezența TiO_2 conduce la creșterea ariei suprafeței specifice a materialului catalitic, după cum se observă în Tabelul VII.3. O creștere semnificativă a ariei suprafeței specifice s-a obținut prin aplicarea metodei de sinteză hidrotermale în câmp de microunde. De asemenea volumul total de pori a fost mai mare pentru acest material catalitic.

ausorbuie nzica	d			
Tip de material catalitic	Dimensiunea porilor din adsorbţie (nm)	Dimensiunea porilor din desorbţie (nm)	Suprafaţa specifică BET (m² / g)	Volumul total de pori (cm³ / g)
Z-Na	7,82	3,81	58,88	0,075
Z-TiO ₂ -SG	11,16	9,04	64,64	0,012
Z-TiO ₂ -MW	4,19	6,04	130,59	0,222

Tabelul VII.3. Proprietățiile suprafeței materialelor catalitice măsurate prin adsorbtie fizica

Deoarece aria suprafeței specifice a Z-Na este mai mică decât a materialelor catalitice, se poate spune că TiO_2 nu a intrat în porii zeolitului ci doar pe suprafața acestuia [279].

7.2. Aplicarea materialului catalitic și de electrod la degradarea 4-AP

Pentru degradarea 4-AP s-a testat aplicarea materialelor catalitice pe bază de TiO₂ și a materialelor de electrod în procese de degradare avansată. Materialul catalitic a fost selectat pe baza rezultatelor de caracterizare prezentate mai sus și ținându-se cont de simplitatea, rapiditatea și aspectul economic al metodei de sinteză pentru Z-TiO₂-MW.

Materialele de electrod utilizate în procesele de oxidare sunt electrodul de BDD și GC, selectate pe baza rezultatelor caracterizării lor electrochimice.

Procesul combinat de electrooxidare asistat fotocatalitic este aplicat în vederea îmbunătățirii performanței procesului de electrooxidare.

Condițiile experimentale de lucru în care s-au condus atât procesele de oxidare singulare (fotocataliza și electrooxidare) precum și cel combinat de electrooxidare asistat fotocatalitic sunt prezentate în Tabelul VII.4.

Pentru evaluarea proceselor electrochimice și combinate s-au utilizat tehnici electrochimice simple de tipul CA și MPA, care permit caracterizarea materialului de electrod aplicat în condiții similare cu cele din celulele de electroliză în volum, în regim potentiostatic (potențial controlat). Selectarea potențialelor de operare s-a realizat avându-se în vedere conducerea proceselor electrochimice în domeniul stabilității apei sau în domeniul descompunerii apei (descărcare O₂) dar la suprapotențiale nu foarte mari pentru a evita un consum energetic prea mare pentru descărcarea O₂. De asemenea, s-au avut în vedere și rezultatele contradictorii din literatura de specialitate. Astfel, s-au raportat îmbunătățiri ale performanței procesului de fotocataliză prin aplicarea doar a unui câmp electric (potențial) mic, care să asigure doar electrooxidarea directă a 4-AP prin transfer de electroni, și care să nu influențeze mecanismul procesului de oxidare a 4-AP. Alte rezultate au raportat necesitatea aplicării unui potențial ridicat asupra procesului fotocatalitic. Din acest punct de vedere, s-au testat materiale prin aplicarea unor tehnici electrochimice specificecare să furnizeze condițiile de operare dorite.

Pentru toate situațiile, valoarea potențialului aplicat este mai mare decât valoarea potențialului de oxidare a 4-AP pe cei doi electrozi (0,04V și respectiv 0,07V vs. Ag / AgCl determinate prin CV) pentru a evita pe cât posibil colmatarea electrodului.

7.2.	Aplicarea	materialului	catalitic s	si de	electrod	la	degradarea 4-AP	111
/ . 2 .	Apriculeu	materialaia	cutuntic g	, uc	Cicculou	iu	ucgruuurcu + Ai	

Tabelul VII.4. Condițiile experimentale pentru procesele de fotocataliză, electrooxidare și electrooxidare asistat fotocatalitic, utilizând electrozii de GC și BDD, t=2h, $V_s=50mL$

Procese de	Condiții	Conc.	Material	Tehnici	Potențial
degradare a	experimentale	inițială	de	electrochimice	aplicat
4-AP		de 4-AP	electrod	aplicate	(V vs. Ag /
		$(mg \cdot L^{-1})$			AgCl)
	Z-TiO ₂ -MW 1g·L ⁻¹	64	-	-	-
Fotocataliză	Iradiere UV 254-365 nm	276	-	-	-
	Electrolit suport Na2SO4 1 M	528	-	-	-
			<u> </u>	MPA-(MPA _I)	E _{ox.} =0,6V E _{crt.} =0,9V
			GC	CA- (CA _{II})	E _{ox.} = 0,9V
		64		CA -(CA _{III})	E _{ox.} = 1,25V
		04		MPA –(MPA _{II})	$E_{ox} = 1,25V,$ $E_{ott} = 1.75V$
Electrooxidare	Electrolit suport Na ₂ SO ₄ 1 M			$CA - (CA_1)$	$E_{ox} = 0.5V$
		276	BDD	$CA - (CA_{II})$	$E_{0x} = 0.9V$
				$CA - (CA_{III})$	$E_{0x} = 1.25V$
				$CA - (CA_{IV})$	$E_{ox} = 1,75V$
			GC	MPA-(MPA _I)	$E_{ox.} = 0,6V$ $E_{crt} = 0.9V$
			BDD	CA-(CA _{III})	$E_{0x} = 1,25V$
		528	GC	MPA-(MPA _I)	E _{ox.} =0,6V E _{crt.} =0,9V
			BDD	CA-(CA _{III})	$E_{ox} = 1,25V$
	Z-TiO ₂ -MW 1g·L ⁻¹		66	MPA-(MPA _I)	E _{ox.} =0,6V E _{crt.} =0,9V
	-		GC	CA- (CA _{II})	E _{ox.} = 0,9V
	Iradiere UV	64		MPA -(MPA _{II})	E _{ox} =1,25V, E _{crt.} =1,75V
Electrooxidare	254-365 nm		BDD	$CA - (CA_I)$	$E_{0x} = 0,5V$
asistat				CA-(CA _{III})	$E_{ox.} = 1,25V$
rotocatalitic		276	GC	MPA-(MPA _I)	E _{ox.} =0,6V E _{crt.} =0,9V
	Electrolit		BDD	CA-(CA _{III})	$E_{ox.} = 1,25V$
	Na ₂ SO ₄ 1 M	528	GC	MPA-(MPA _I)	E _{ox.} =0,6V E _{crt.} =0,9V
			BDD	CA-(CA _{III})	$E_{ox.} = 1,25V$

În prima etapă sunt aplicate procesele de oxidare fotocatalitice, electrochimice și electrochimice asistate fotocatalitic, pentru degradarea 4-AP de concentrație 64 mg L^{-1} .
7.2.1. Aplicarea materialului catalitic selectat în procesul de fotocataliză

Procesul de fotocataliză a fost aplicat pentru degradarea 4-AP în soluție de Na₂SO₄ 1 M. Efectele 4-AP și a iradierii UV asupra catalizatorului de Z-TiO₂-MW au fost elucidate prin măsurători electroforetice. Tabelul VII.5. prezintă valorile potențialului Zeta în diferite condiții. Particulele de Z-TiO₂-MW în 1 M Na₂SO₄ electrolit suport au un potențial Zeta negativ (-54,8 mV). În prezența radiației UV și absența 4-AP, potențialul Zeta a catalizatorului nu se modifică semnificativ. Valoarea potențialului Zeta determinat pentru 4-AP în Na₂SO₄ 1 M a fost considerat zero (coloizii au prezentat o mișcare haotică cu tendința de cădere).

Adaosul 4-AP în suspensia în care este prezent catalizatorul a condus la modificarea valorii potențialului Zeta spre valori mai pozitive, care s-ar putea datora adsorbției 4-AP pe suprafața catalizatorului. După iradiere, se observă o deplasare a potențialului Zeta spre valori mai negative care ar putea sugera că moleculele compusului organic au fost mineralizate în timpul iradierii, eliberând suprafața catalizatorului. Astfel, se poate afirma că măsurătorile de potențial Zeta se pot considera ca o metodă nedistructivă pentru monitorizarea fenomenelor de adsorbției și reactive a 4-AP pe suprafața catalizatorului în timp ce catalizatorul este în suspensie.

Tip de material catalitic	Valoare medie a potențialului Zeta / mV
Z-TiO ₂ -MW	-54,85
Z-TiO ₂ -MW-UV	-52,65
Z-TiO ₂ -MW-4AP	-32,60
Z-TiO ₂ -MW-4AP-UV	-40,15

Tabelul VII.5. Valorile potențialului Zeta pentru catalizatorul de Z-TiO2-MW

Pentru testele de degradare fotocatalitice, soluțiile pe bază de electrolit suport Na_2SO_4 1 M și 4-AP au fost iradiate cu o lampă UV de 6W, cu lungimea de undă cuprinsă între 254-365 nm la temperatura camerei.

În Figura VII.5. este prezentat randamentul de îndepărtare a 64 mg·L⁻¹ de 4-AP în electrolit suport Na₂SO₄ 1 M și în prezența catalizatorului de Z-TiO₂-MW prin procesul de fotocataliză.



Figura VII.5. Randamentul de îndepărtare a 4-AP utilizând Z-TiO₂-MW sub acțiunea luminii UV în electrolit suport Na₂SO₄ 1 M și în prezența a 64 mg·L⁻¹ de 4-AP prin procesul de fotocataliză

Se observă că prin aplicarea procesului de fotocataliză se atinge un randament maxim de degradare de aproximativ 55% după un timp de iradiere de 90 minute.

7.2.2. Aplicarea electrodului de GC în procese de electrooxidare și electrooxidare asistată fotocatalitic

Pentru procesele de electrooxidare și electrooxidare asistată fotocatalitic sau folosit diferite tehnici electrochimice, și anume cronoamperometria (CA) la diferite potențiale de oxidare și amperometria de tip multipuls (MPA) la diferite potențiale de oxidare și respectiv curățire. MPA a fost utilizat în aceleași condiții ca și CA, permițând prin aplicarea potențialului de curățire evitarea colmatării electrodului în timpul oxidării, această tehnică fiind promițătoare datorită activării *in-situ* a electrodului.

Evaluarea performanței electrodului de GC pentru utilizarea sa în electrooxidarea 4-AP s-a realizat pe baza randamentelor de îndepărtare a 4-AP și a randamentelor electrochimice pentru diferite condiții de operare, prezentate în Tabelul VII.6.

Randamentul de îndepărtare a 4-AP s-a determinat pe baza relației (VII.3).

$$\eta_{AP} = \frac{4AP_0 - 4AP}{4AP_0} \times 100$$
 (%) (VII.3)

 η_{AP} = randament de proces măsurat în UV la λ =297nm; 4AP₀ - 4AP = variația concentrației 4-AP.

Ecuația randamentului electrochimic de îndepărtare a 4-AP este prezentată în relația (VII.4) [180]:

$$E_{AP} = \frac{\left(4AP_0 - 4AP\right)}{C * S} \times V \left(g \cdot C^{-1} \cdot cm^{-2}\right)$$

 E_{AP} = randament electrochimic; $4AP_0 - 4AP$ = variația concentrației 4-AP (g); C = consumul de sarcină (C); S = suprafața electrodului de lucru (cm²); V = volumul probei (50mL).

Tabelul VII.6. Condițiile de operare folosite pentru aplicarea tehnicilor electrochimice în scopul degradării a 64 mg \cdot L⁻¹ 4-AP, t=2h.

(VII.4)

Tehnici electrochimice utilizate / Abreviere				
MPA – E _{oxidare} = 0,6V, E _{curățire} =0,9V.	MPAI			
CA - E _{oxidare} = 0,9V	CAII			
CA - E _{oxidare} = 1,25V	CAIII			

Aceste condiții s-au ales avându-se în vedere fereastra de potențial a electrodului de GC. Valoarea potentialului de 0,9 V vs. Ag / AgCl este foarte apropiată de valoarea potențialului de descărcarea O_2 iar la valoarea de 1,25 V are loc și descărcarea O_2 .

Trebuie să se specifice că, în cazul aplicării tehnicii MPA, chiar dacă potențialele aplicate (pulsate) au destinații clare de oxidare și respectiv, curățire, acestea nu pot fi delimitate. La așa-zisul potențial de curățire decurge de fapt tot un proces de oxidare ca și la cel de oxidare, dar mai intens.

7.2.2.1. Procese de electrooxidare

În Figura VII.6. sunt prezentate cronoamperogramele înregistrate pe electrodul de GC în vederea degradării 4-AP. Din forma cronoamperogramelor se observă o uşoară colmatare a electrodului pentru toate tehnicile.



Figura VII.6. Cronoamperograme înregistrate pe electrodul de GC în electrolit suport Na₂SO₄ 1 M și în prezența a 64 mg·L⁻¹ 4-AP în procesul de electrooxidare (a- MPA_{Ioxidare},b- MPA_{Icurățire}, c- CA_{II}, d- CA_{III})

În Figura VII.7. sunt prezentate randamentele de îndepărtare a 4-AP (Figura VII.7. a) precum și randamentele electrochimice (Figura VII.7. b) obținute prin procesul de electrooxidare utilizând electrodul de GC pentru degradarea 4-AP în urma aplicării tehnicilor de lucru prezentate în Tabelul VII.5.







b)

Figura VII.7. Randamentul de îndepărtare a 4-AP (a) și randamentul electrochimic (b) obținut în procesul de electrooxidare utilizând electrodul de GC în electrolit suport Na₂SO₄ 1 M și în prezența a 64 mg·L⁻¹ 4-AP: curba 1 – CA_{III}, curba 2 – CA_{II} și curba 3 – MPA_I

Se poate observa ca cele mai bune randamente de îndepărtare a 4-AP au fost obținute prin aplicarea tehnicii MPA_I, în condițiile aplicării pulsate a celor două potențiale de oxidare și respectiv, curățire dar care sunt amândouă din domeniul oxidării directe prin transfer de electroni.

Totuși, ținând cont de consumul de sarcină randamentul electrochimic cel mai bun s-a obținut prin aplicarea tehnicii de CA la valoarea potențialului de 0,9 V, deoarece în această situație sarcina electrică a fost consumată pentru oxidare, în timp ce în cazul aplicării CA la valoarea potențialului de 1,25 V, o parte din curentul electric s-a consumat pentru descărcarea O_2 .

7.2.2.2. Procese de electrooxidare asistate fotocatalitic

Procesul de electrooxidare asistat fotocatalitic a fost aplicat utilizând tehnicile pentru care s-au obținut cele mai bune randamente electrochimice și de îndepărtare a 4-AP, adică CA la potențial de oxidare 0,9 V vs. Ag / AgCl și MPA la potențialul de oxidare 0,6V și potențialul de curățire 0,9 V vs. Ag / AgCl.

Figura VII.8. prezintă cronoamperogramele înregistrate în timpul procesului de electrooxidare asistat fotocatalitic. Comparativ cu procesele de electrooxidare curenții înregistrați în procesul combinat sunt mai ridicați, ceea ce era de așteptat datorită contribuției fotocatalizei.



Figura VII.8 Cronoamperograme înregistrate pe electrodul de GC în electrolit suport Na₂SO₄ 1 M și în prezența a 64 mg·L⁻¹ 4-AP în procesul de electrooxidare asistat fotocatalitic (a-MPA_{Ioxidare},b- MPA_{Icurățire}, c- CA_{II})

Figura VII.9. prezintă randamentele de îndepărtare a 4-AP și electrochimice utilizând electrodul de GC prin aplicarea procesului de electrooxidare asistat fotocatalitic în prezența catalizatorului de Z-TiO₂-MW și a iradierii UV, timp de 2 ore.



b)

Figura VII.9. Randamentul de îndepărtare a 4-AP (a) și randamentul electrochimic (b) obținut în procesul de electrooxidare asistat fotocatalitic utilizând electrodul de GC în electrolit suport Na₂SO₄ 1 M și în prezența a 64 mg·L⁻¹ 4-AP: curba 1 –MPA_I și curba 2 – CA_{II}

Pe baza randamentelor de proces a electrooxidării asistate fotocatalitic se poate observa că tehnica MPA_I prezintă eficiențe mai ridicate decât tehnica CA_{II}, chiar dacă potențialul de oxidare în cazul aplicării tehnicii MPA_I este mai scăzut decât potențialul de oxidare aplicat prin CA_{II} (+0,6 V pentru MPA_I și +0,9 V pentru CA_{II}). Aceasta s-ar putea datora efectului aplicării pulsului de potențial care permite o reactivare a electrodului, față de situația în care potențialul se menține constant la aceeași valoare, posibil prin produșii de oxidare diferiți cu grad de colmatare diferit. Pe de alta parte, eficiența electrochimică este mai ridicată în cazul tehnicii CA_{II} decât pentru MPA_I, deoarece în cazul tehnici MPA_I s-a consumat curent și pentru curățirea suprafeței electrodului nu doar pentru oxidarea 4-AP.

În Tabelele VII.7. și VII.8. sunt sintetizate rezultatele privind îndepărtarea a 4-AP și respectiv, electrochimice în cazul utilizării schemelor de operare. Se poate observa că în cazul utilizării tehnicii MPA_I randamentele de îndepărtare sunt mai ridicate decât în cazul utilizării celorlate tehnci. Randamentele de îndepărtare prezentate s-au determinat pe baza concentrațiilor poluantului, înainte și după aplicarea procesului de electrooxidare și electrooxidare asistat fotocatalitic, determinate prin spectroscopie UV-VIS. Exemple de spectre în domeniul lungimilor de undă 200-340 nm, caracteristice 4-AP obținute înainte și după aplicarea schemelor de lucru pentru electrodul de GC sunt prezentate în Figura VII.10. Forma nemodificată a spectrelor ar putea da informații asupra faptului ca aplicarea procesului de fotocataliză nu modifică mecanismul procesului de oxidare a 4-AP prin electrooxidare în domeniul de potențial al stabilității apei.



Figura VII.10. Spectre UV la lungimea de undă cuprinsă în domeniul 200-340 nm înregistrate în urma aplicării tehnicii MPA_I pentru procesul de electrooxidare (a) și electrooxidare asistat fotocatalitic (b): curba 1-inițial; curba 2- după 1h; curba 3- după 2h

Tabelul VII.7. Randament de îndepărtare (η_{AP} ,%) a 4-AP în cazul utilizării proceselor de electrooxidare și electrooxidare asistat fotocatalitic

Tehnica electrochimică utilizată	Timp / 30min	Timp / 60min	Timp / 90min	Timp / 120min		
	Proces de electrooxidare					
MPAI	23	28	27,59	25,61		
CAII	22	25,50	26,20	24		
CAIII	20	26,92	26,83	21,5		
Proces de electrooxidare asistat fotocatalitic						
MPAI	29	34,84	36,26	34,90		
CAII	25	27,48	32,10	32,52		

De asemenea, s-au determinat și randamentele electrochimice de îndepărtare a 4-AP, care se evaluează ținând cont de curentul consumat pentru a atinge o anumită eficiență de degradare. În acest caz, pentru procesul de electrooxidare asistat fotocatalitic randamentul electrochimic aparent s-a raportat la suma curentului produs electrochimic și fotocatalitic, și randamentul electrochimic s-a raportat doar la curentul consumat electrochimic.

Tabelul VII.8. Randament electrochimic (E_{AP} , $g \cdot C^{-1} \cdot cm^{-2}$) obţinut în procesele de electrooxidare și electrooxidare asistat fotocatalitic

Tehnica electrochimica utilizată	Timp / 30min	Timp / 60min	Timp / 90min	Timp / 120min
	Proc	es de electroox	idare	
MPAI	4,07	2,16	1,45	1,36
CAII	9,96	3,44	3,36	6,52
CAIII	6,47	3,47	1,74	0,81
	Proces de elec	trooxidare asist	tat fotocatalitio	
MPAI	0,54	0,39	0,32	0,29
CAII	1,21	0,84	0,83	0,79
MPA _I *	5,13	2,68	1,91	1,86
CA _{II} *	11,32	3,73	4,23	8,84

*Randament electrochimic raportat la sarcina electrică consumată în procesul electrochimic

Se remarcă obținerea unor randamente de proces mai ridicate în cazul aplicării tehnicii MPA_I și a randamentelor electrochimice mai bune în cazul aplicării tehnicii CA_{II} .

Deși, se îmbunătățește performanța procesului electrochimic prin aplicarea procesului de fotocataliză, totuși efectul nu se cumulează.

7.2.3. Aplicarea electrodului de BDD în procese de degradare a 4-aminofenolului

Evaluarea performanței electrodului de BDD pentru utilizarea sa în electrooxidarea 4-AP s-a realizat pe baza randamentelor de îndepărtare a 4-AP (relația VII.3.) și a randamentelor electrochimice (relația VII.4.) pentru diferite condiții de operare dictate de tehnicile aplicate, și prezentate în Tabelul VII.9.

Tabelul VII.9. Condițiile de operare folosite pentru îndepărtarea a 64 mg \cdot L⁻¹ 4-AP pe o durata de 2 ore

Tehnici electrochimice utilizate / Abreviere					
MPA – E _{oxidare} = 1,25V, E _{curățire} =1,75V	MPAII				
CA - E _{oxidare} = 0,5V	CAI				
CA - E _{oxidare} = 0,9V	CAII				
CA - E _{oxidare} = 1,25V	CAIII				
CA - E _{oxidare} = 1,75V	$CA - E_{oxidare} = 1,75V$ CA_{IV}				

7.2.3.1. Procese de electrooxidare

Figura VII.11. prezintă cronoamperogramele înregistrate pe electrodul de BDD pe durata a 2 h în care s-au aplicat tehnicile prezentate în Tabelul VII.9. Din formele cronoamperogramelor se poate observa un efect de colmatare a electrodului la aplicarea tehnicilor de tip CA_I și CA_{II} (scăderea curentului în timp). Pentru aceste tehnici suprapotențialul aplicat pentru oxidare corespunde unei oxidări directe prin transfer de sarcină la suprafața electrodului, care conduce la fenomenul de electropolimerizare, afectând activitatea electrodului. Prin aplicarea MPA_{II}, valorile potențialului de oxidare ar trebui să asigure procese de oxidare destul de intensive ale 4-AP (potențialul de oxidare în domeniul oxidării directe dar apropiat de cel de descărcare al O₂ iar cel de curățire în domeniul de descărcare a O₂). Formele cronoamperogramelor înregistrate prin aplicarea MPA_{II} (curbele a) și b) din Figura VII.11.) arată că electrodul nu s-a colmatat.



Figura VII.11. Cronoamperogramele înregistrate pe electrodul de BDD în electrolit suport Na₂SO₄ 1 M și în prezența a 64 mg·L⁻¹ 4-AP în procesul de electrooxidare (a- MPA_{IIoxidare}, b-MPA_{IIIcurățire}, c- CA_{II}, d- CA_I, e- CA_{III}, f- CA_{IV})

În Figura VII.12. a) și b) sunt prezentate randamentele de îndepărtare a 4-AP, respectiv randamentele electrochimice pentru procesele prezentate în Tabelul VII.8., aplicate în procese de electrooxidare a 4-AP.



b)

Figura VII.12. Randamentul de îndepărtare a 4-AP (a) și randamentul electrochimic (b) obținut în procesul de electrooxidare utilizând electrodul de BDD în electrolit suport Na₂SO₄ 1 M și în prezența a 64 mg·L⁻¹ 4-AP:

curba 1 – CA_I, curba 2 – CA_{II}, curba 3 – CA_{III}, curba 4 – CA_{IV} și curba 5 - MPA_{II}

Se observă randamente de proces de îndepărtare a 4-AP mai ridicate în cazul tehnicii MPA_{II} decât în cazul celorlalte tehnici electrochimice, aceasta explicându-se prin curățirea *in-situ* a electrodului în timpul procesului de oxidare a 4-AP, valoarea potențialului de curațire situându-se în domeniul de descărcare a O₂. Şi în acest caz evaluarea eficienței electrochimice pe baza consumului de sarcină a arătat că cele mai bune rezultate s-au obținut în primele 30 minute la suprapotențiale scăzute (0,5 V, 0,9 V și 1,25 V vs. Ag / AgCl).

7.2.3.2. Procese de electrooxidare asistate fotocatalitic

7.2.3.2.1. Studiul comportării electrodului de BDD la potențial de circuit deschis

Pentru elucidarea anumitor aspecte privind procesul de degradare a 4-AP prin aplicarea procesului combinat s-a studiat evoluția potențialului de circuit deschis (OCP – *open circuit potential*) a electrodului de BDD în electrolit suport și în prezența 4-AP în absența / prezența iradierii UV. Comportarea electrodului de BDD a fost evaluată comparativ prin CV înainte și după menținerea acestuia la OCP.

Figurile VII.13. și VII.14. prezintă evoluția OCP-ului în funcție de timp pentru electrodul de BDD atât în timpul iradierii UV cât și în absența iradierii UV, respectiv în prezența / absența catalizatorului de Z-TiO₂-MW precum și în prezența / absența 4-AP, în electrolit suport soluție Na₂SO₄ 1 M.



Figura VII.13. Evoluția OCP-ului pentru electrodul de BDD în electrolit suport Na₂SO₄ 1 M (■) fără iradiere UV, (●) cu iradiere UV, și în prezența a 0,5 mM 4-AP (▲) fără iradiere UV, (▼) cu iradiere UV



Figura VII.14. Evoluția OCP-ului pentru electrodul de BDD sub acțiunea iradierii UV în electrolit suport Na₂SO₄ 1 M (\blacksquare) fără Z-TiO₂-MW, (\bullet) cu Z-TiO₂-MW, în prezența de 0,5 mM 4-AP (\blacktriangle) fără Z-TiO₂-MW, (\blacktriangledown) cu Z-TiO₂-MW.

Sub acțiunea iradierii UV, valoarea OCP-ului electrodului de BDD în electrolit suport soluție Na₂SO₄ 1 M crește ușor, acest aspect s-ar putea datora prezenței unor cantități foarte mici de specii oxidative formate pe suprafața electrodului de BDD. În mod contrar, în prezența 4-AP valoarea potențialului electrodului de BDD în timpul iradierii UV scade ușor (de la -30 mV la -50 mV) după 60 minute, când a fost atinsă valoarea curentului la echilibru. Aceasta ar putea fi atribuită cantităților foarte mici de 4-AP adsorbite pe suprafața electrodului de BDD (Figura VII.13) [280].

De asemenea, și în cazul înregistrării OCP-ului în funcție de timp sub acțiunea iradierii UV în electrolit suport Na₂SO₄ 1 M (în prezența / absența Z-TiO₂-MW) și în prezența poluantului organic de 4-AP, se observă că prezența catalizatorului de Z-TiO₂-MW determină creșterea ușoara a valorii potențialului pentru electrodul de BDD atât în prezența cât și în absența 4-AP. Creșterea valorii potențialului de circuit deschis pentru electrodul de BDD în timpul iradierii UV în prezența catalizatorului de Z-TiO₂-MW se datorează creșterii vitezei de oxidare pe suprafața electrodului și a posibilei acumulări a golurilor fotogenerate pe suprafața electrodului, care determină încărcarea pozitivă a acestuia (Figura VII.15.).

Pentru a urmări efectul OCP-ului asupra electrodului de BDD în timpul iradierii UV și în prezența catalizatorului de Z-TiO₂-MW și a 4-AP în electrolit suport de Na₂SO₄ 1 M a fost înregistrat spectrul de absorbție a soluției de 4-AP, prezentat în Figura VII.15. Comparativ cu spectrul de absorbție înregistrat în timpul aplicării fotocatalizei sub acțiunea iradierii UV și în prezența aceleași cantități de catalizator dar în absența sistemului electrochimic (interiorul a) al Figurii VII.15.), spectrul prezintă modificări cu privire la peak-ul de absorbție de la aproximativ 300 nm. Experimentele arată că sub acțiunea OCP-ului, chiar dacă peak-ul de absorbție este aplatizat, valoarea absorbanței este mai mare decât valoarea inițială, ceea ce ar putea fi atribuită conversiei poluantului 4-AP în alți compuși organici. Acest aspect nu a fost observat în cazul aplicării fotocatalizei, atunci când valoarea peak-ului de absorbție a scăzut în timpul iradierii UV datorită procesului de degradare a 4-AP fără obținerea unor alți produși intermediari. De asemenea, prin înregistrarea spectrului de absorbție în timpul OCP-ului pentru electrodul de BDD în absența iradierii UV și în prezența catalizatorului de Z-TiO₂-MW, s-a observat același fenomen de creștere a absorbanței datorate posibilei prezențe a intermediarilor dar cu viteze mai lente (interiorul b) al Figurii VII.15.).



Figura VII.15. Spectrul de absorbţie a solutiei de 4-AP 0,5 mM în timpul înregistrării OCP-ului pentru electrodul de BDD în electrolit suport Na₂SO₄ 1 M şi a catalizatorului de Z-TiO₂-MW 1g·L⁻¹ în timpul iradierii UV (1-0 min, 2-30min, 3-60min, 4-90min, 5-120min); Interior: a) - Spectrul de absorbţie pentru 4-AP sub acţiunea luminii UV şi în prezenţa catalizatorului de Z-TiO₂-MW 1g / L; b) - Spectrul de absorbţie a 4-AP în timpul înregistrării OCP-ului pentru electrodul de BDD în electrolit suport Na₂SO₄ 1 M (fără iradiere)

Acest lucru poate fi explicat prin faptul că aplicarea unui potențial scăzut asupra electrodului de BDD în soluție de 4-AP și electrolit suport Na_2SO_4 1 M determină apariția procesul de electropolimerizare dar cu oxidarea în continuare a compusului. Aceasta este dovedită de către rezultatele comparative de voltametrie ciclica ale electrodului de BDD în soluție inițială de 4-AP continând electrolit suport Na_2SO_4 1 M și numai în electrolit suport de Na_2SO_4 1 M, după înregistrarea OCP-ului în prezența 4-AP și spălarea electrodului cu apă distilată (Figura VII.16.).



Figura VII.16. Voltamogramele ciclice înregistrate pentru electrodul de BDD în: 0,5 mM 4-AP și electrolit suport Na₂SO₄ 1 M (curba punctata); în electrolit suport Na₂SO₄ 1M după înregistrarea OCP-ului în prezența 4-AP 0,5 mM și a electrolitului suport Na₂SO₄ 1 M, după spălarea electrodului cu apă distilată (curba continuă)

Modificarea formei voltamogramei ciclice înregistrate în soluție electrolit suport Na₂SO₄ 1 M după înregistrarea OCP-ului în prezența 4-AP dovedește adsorbția 4-AP pe suprafața electrodului de BDD, apariția electropolimerizării și a unui proces de oxidare la suprapotențiale mai ridicate, care s-ar putea datora oxidării intermediarilor.

7.2.3.2.2. Efectul iradierii UV asupra comportării voltametrice a electrodului de BDD

Figura VII.17. prezintă voltamogramele ciclice pentru electrodul de BDD în absența și în prezența 4-AP fără și sub acțiunea iradierii UV. În absența 4-AP nu a fost observată nici o diferență între voltamogramele ciclice obținute, putându-se spune așadar că iradierea UV nu influenteaza comportamentul electrodului de BDD. În prezența 4-AP fără iradierea UV, este stabilit potențialul unde are loc oxidarea electrochimica directă a 4-AP. Sub acțiunea iradierii UV, fotorăspunsul curentului anodic este mai ridicat și apar două peak-uri de oxidare la +0,5 V și +0,9 V vs. Ag / AgCl. Acest lucru ar putea fi atribuit schimbării mecanismului oxidării electrochimice a 4-AP pe electrodul de BDD implicând apariția unei oxidări în continuare, care au fost similare cu rezultatele menționate anterior la viteza de scanare ridicată (Figura VI.12. b). De asemenea, valoarea ridicată a curentului prezent sub acțiunea iradierii UV ar putea fi atribuită atât creșterii vitezei de degradare a 4-AP, cât și excesului de electroni generați fotochimic.



Figura VII.17. Voltamograma ciclica pentru electrodul de BDD în electrolit suport Na₂SO₄ 1 M fără iradiere UV (1) și sub acțiunea iradierii UV (2) și în prezența 0,5 mM 4-AP fără iradiere UV (3) și sub acțiunea iradierii UV (4) la viteză de scanare 0,1 V s⁻¹

S-a investigat de asemenea și efectul fotocatalizei heterogene utilizând catalizator Z-TiO₂-MW aplicat în timpul testelor cronoamperometrice și amperometrice de tip multipuls, atunci când catalizatorul a fost introdus în celula electrochimică sub acțiunea iradierii UV. Pe baza performanțelor procesului de electrooxidare a 4-AP utilizând electrodul de BDD s-au selectat potențiale de oxidare generate prin aplicarea tehnicilor MPA_{II}, CA_I si CA_{III}.

În Figura VII.18. sunt prezentate cronoamperogramele înregistrate în cazul aplicării procesului de electrooxidare asistat fotocatalitic prin aplicarea condițiilor de operare electrochimice dictate de tehnicile CA_I, CA_{III} și MPA_{II} selectate în urma aplicării procesului de electrooxidare.



Figura VII.18. Cronoamperogramele înregistrate pe electrodul de BDD în electrolit suport Na₂SO₄ 1 M și în prezența a 64 mg·L⁻¹ 4-AP în procesul de electrooxidare asistat fotocatalitic (a- MPA_{IIoxidare}, b-MPA_{II curățire}, c- CA_I, d- CA_{III})

În Figura VII.19. a și b sunt prezentate eficiențele de îndepărtare a 4-AP și eficiențele electrochimice utilizând electrodul de BDD pentru degradarea 4-AP. Condițiile de operare pentru tehnica MPA_{II}, și anume potențialul de curățire la valoarea +1,75V și potențialul de oxidare la +1,25V vs. Ag / AgCl au fost stabilite ținând cont că valoarea potențialul de oxidare să fie similară cu a tehnicii CA_{III} și potențialul de curățire să fie în domeniul de potențial corespunzator descărcării oxigenului. Înainte de aplicarea tehnicilor electrochimice pentru degradarea 4-AP, concentrația 4-AP a fost determinată spectrofotometric înainte și după fiecare experiment, la un interval de 30 minute.



b)

Figura VII.19. Randamentul de îndepărtare a 4-AP (a) și randamentul electrochimic (b) obținut în procesul de electrooxidare asistat fotocatalitic utilizând electrodul de BDD în prezența iradierii UV și a electrolitului suport Na₂SO₄ 1 M și în prezența a 64 mg·L⁻¹ 4-AP: curba 1 – CA_{III}, curba 2 – MPA_{II} și curba 3 – CA_I

Chiar dacă aplicarea tehnicii MPA_{II} ca și proces electrochimic conduce la randamente de degradare a 4-AP mai ridicate, o performanță electrochimică mai bună evaluată prin randamentul electrochimic a fost atinsă în cazul aplicării tehnicii CA_{III}. Acest rezultat poate fi explicat, deoarece în cazul tehnicii MPA_{II} o parte din curent a fost consumat pentru curățirea suprafeței electrodului și nu pentru oxidarea efectivă a 4-AP.

Din Figura VII.19. a) se poate observa că procesul de electrooxidare asistat fotocatalitic utilizat pentru degradarea 4-AP manifestă un efect ridicat atunci când a fost selectat potențialul anodic la +1,25V vs. Ag / AgCl. Prin tehnica MPA_{II}, atunci când potențialul anodic a fost crescut de la +1,25V la +1,75V vs. Ag / AgCl, s-a observat o îmbunătățire nesemnificativă a efectului față de procesul de electrooxidare simplu. Aceasta poate fi atribuită faptului că aplicarea unui potențial de +1,75V vs. Ag / AgCl conduce la o descărcare abundentă a oxigenului, pe lângă curățirea *in-situ* a electrodului și oxidarea indirectă electrochimică a 4-AP, care favorizează procesul de degradare a 4-AP.

Un efect mai pozitiv în creșterea randamentului de degradare a 4-AP se poate observa în timpul aplicării tehnici CA_{III} comparativ cu tehnicile MPA_{II} și CA_I. Se știe că pentru procesul de electrooxidare asistat fotocatalitic, selectarea potențialului aplicat este un factor important care afectează eficiența procesului. Aplicarea unui potențial electrochimic determină accelerarea separării electronilor fotogenerati și a golurilor, iar recombinarea electronilor cu golurile este suprimată [281]. Totuși, aplicarea unui potențial foarte ridicat conduce la descărcarea oxigenului, ceea ce complică mecanismul fotocatalizei [282] pe de o parte, iar pe de alta parte ar putea accelera recombinarea electronilor cu golurile generați fotocatalitic.

În concordanță cu activitatea electrochimică, se poate observa că eficiența electrochimică ridicată a fost obținută pentru procesul de electrooxidare asistat fotocatalitic prin utilizarea tehnicii CA_{III} după 30 minute, care presupune operare la un suprapotențial din domeniul stabilității apei, dar aproape de descărcarea O₂.

În Tabelele VII.10. și VII.11. sunt prezentate sintetic și comparativ randamentele de îndepărtare a 4-AP și respectiv electrochimice în cazul utilizării tuturor schemelor de operare. Se poate observa că în cazul utilizării tehnicii CA_{III} atât randamentele de proces cât și electrochimice de degradare a 4-AP sunt mai ridicate decât în cazul utilizării celorlate metode. Exemple de spectre în domeniul lungimilor de undă 200-340 nm, caracteristice 4-AP obținute înainte și după aplicarea schemelor de lucru pentru electrodul de BDD sunt prezentate în Figura VII.20. Formele spectrelor nu sunt modificate, ceea ce ar putea informa asupra lipsei intermediarilor în procesul de oxidare.



*Figura VII.20. Spectre UV la lungimea de undă cuprinsă în domeniul 200-340 nm ale 4-AP înregistrate în urma aplicării CA*_{III} pentru procesul de electrooxidare (*a*) și electrooxidare asistat fotocatalitic (*b*): **curba 1**-inițial; **curba 2**- după 1*h*; **curba 3**- după 2*h*.

Tabelul VII.10. Randament de îndepărtare a 4-AP (η_{AP} ,%) în cazul utilizării proceselor de electrooxidare și electrooxidare asistat fotocatalitic

Tehnica electrochimică utilizată	Timp / 30min	Timp / 60min	Timp / 90min	Timp / 120min		
	Proce	s de electrooxi	dare			
CAI	26	27,57	26,27	30		
CAII	28,50	31,12	30	29,44		
CAIII	31,46	39,42	45,89	45,70		
CA _{IV}	32	37,80	37,80	34,62		
MPAII	33	38	42,16	40,92		
P	Proces de electrooxidare asistat fotocatalitic					
CAI	35,06	47,20	45,63	46		
CAIII	39,35	52,45	60,58	59,99		
MPAII	30,25	49,28	48,40	51,19		

De asemenea, s-au determinat și randamentele electrochimice de îndepărtare a 4-AP, care se evaluează ținând cont de curentul consumat pentru a atinge o anumită eficiență de degradare.

Tehnica electrochimică utilizată	Timp / 30min	Timp / 60min	Timp / 90min	Timp / 120min
	Proce	s de electrooxi	dare	
CAI	4,89	3,29	2,96	1,87
CAII	4,27	2,39	2,24	2,03
CAIII	5,09	2,72	2,23	1,51
CA _{IV}	3,05	1,67	1,07	0,70
MPAII	2,42	1,32	0,97	0,55
P	Proces de elect	rooxidare asist	at fotocatalitic	
CAI	0,60	0,57	0,47	0,45
CAIII	1,07	0,59	0,46	0,50
MPAII	0,28	0,18	0,14	0,06
CA _I *	6,58	5,62	5,15	2,86
CA _{III} *	6,36	3,62	2,95	1,98
MPA_{II}^{*}	2,21	1,71	1,11	0,69

Tabelul VII.11. Randament electrochimic (E_{AP} , $g \cdot C^{-1} \cdot cm^{-2}$) obținut în cazul utilizării proceselor de electrooxidare și electrooxidare asistat fotocatalitic

*Randament electrochimic raportat la sarcina electrică consumată în procesul electrochimic

7.2.4. Aspecte cinetice ale proceselor de fotocataliză, electrooxidare și electrooxidare asistată fotocatalitic

În Figura VII.21. sunt prezentate comparativ exemple de procese selectate pe baza randamentelor maxime de proces și electrochimice de îndepărtare a 4-AP pentru utilizarea electrodului de BDD și GC. Se observă că aplicarea fotocatalizei asupra procesului de electrooxidare în general, duce la obținerea unor randamente de proces îmbunătățite. În cazul aplicării electrodului de BDD, se atinge cel mai bun randament de proces pentru procesul combinat, în timp ce pentru aplicarea electrodului de GC, se îmbunătățește performanța procesului electrochimic dar este puțin mai mică decât randamentul de proces obținut prin fotocataliză.



Figura VII.21. Compararea proceselor de îndepărtare a 4-AP folosind a) electrodul de BDD (tehnica CA_{III}) și c) electrodul de GC (tehnica MPA_i) în electrolit suport Na₂SO₄ 1M și în prezența a 64 mg·L⁻¹ 4-AP; Datele cinetice pentru celor trei procese utilizate folosind electrodul de BDD (b) și GC (d).

În general, dependența vitezei de reacție fotocatalitice față de concentrația poluanților organici a fost descrisă foarte bine prin modelul cinetic al lui Langmuir-Hinshelwood și exprimată prin ecuația de ordinul 1, ln $(C_0 / C_t) = k$ (t). Astfel, cinetica ecuației de ordinul 1 a fost confirmată pentru toate procesele de degradare a 4-AP folosite (fotocataliză, electrooxidare și electrooxidare asistat fotocatalitic), iar exemple de date cinetice sunt arătate în Figura VII.21. b) și d).

Tabelul VII.12. prezintă valorile constantelor de viteză în funcție de timp și în funcție de sarcina electrică consumată pentru toate procesele de degradare a 4-AP și tehnicile de lucru folosite, atât în cazul utilizării electrodului de GC cât și a electrodului de BDD. **Tabel VII.12.** Valorile constantelor de viteza exprimate în funcție de timp și de consumul de sarcină electrică, în funcție de materialul de electrod și procesele de degradare a 4-AP alese

Materiale de electrod	Procese de degradare a 4-AP	Tehnici electrochimice utilizate	Constanta de viteză aparentă, k _{ap} (x 10 ⁻³ min ⁻¹)	Constanta de viteză aparentă k _{ap} ' (C ⁻¹)
-	Fotocataliză	-	8,67	-
66	Electrooxidare	MPA _I CA _{II} CA _{III}	5,46 3,42 4,00	60,14 76,77 95,09
GC	Electrooxidare asistat fotocatalitic	MPA I CA _{II}	6,30 4,90	10,08 23,02
	Electrooxidare	CA _I CA _{II} CA _{III} CA _{IV} MPA _{II}	5,38 6,20 6,55 5,05 5,74	99,25 70,56 68,28 47,24 28,84
BDD	Electrooxidare asistat fotocatalitic	CA _I CA III MPA _{II}	6,79 10,12 7,68	18,90 16,49 4,81

7.3. Influența concentrației 4-AP asupra performanțelor proceselor de fotocataliză, electrooxidare și electrooxidare asistată fotocatalitic

Pentru studiul influenței concentrației 4-AP asupra performanței proceselor studiate au fost alese concentrațiile de 64, 276 și 528 mg·L⁻¹ 4-AP pentru procesele de fotocataliză, electrooxidare și electrooxidare asistat fotocatalitic.

7.3.1. Proces de fotocataliză

Rezultatele aplicării proceselor de fotocataliză pentru degradarea 4-AP de diferite concentrații sunt prezentate în Tabelul VII.13.

Tabelul VII.13. Randamentele de îndepărtare a 4-AP de concentrație 64, 276 și 528 mg·L⁻¹ 4-AP obținute prin aplicarea proceselor de fotocataliză

Concentrație 4-AP [mg·L ⁻¹]	Timp / 30min	Timp / 60min	Timp / 90min	Timp / 120min
64	31,98	42,81	55,47	53,21
276	14,57	22,5	24,36	22,5
528	14,27	21	23,82	25,94

În Figura VII.22. este prezentată evoluția în timp a randamentelor de îndepărtare a 4-AP de concentrație 64, 276 și respectiv 528 mg·L⁻¹ prin aplicarea procesului de fotocataliză.



Figura VII.22. Randamentul de îndepărtare a 4-AP utilizând Z-TiO₂-MW sub acțiunea iradierii UV în electrolit suport Na₂SO₄ 1 M și în prezența diferitelor concentrații de 4-AP prin procesul de fotocataliză

Comparativ cu concentrațiile reduse de 4-AP, la concentrații ridicate randamentul de îndepărtare a 4-AP scade, randamentul maxim atingându-se în 60 minute iar după acest timp se menține constant. Totuși, cantitatea de 4-AP îndepărtata este mai ridicată pentru concentrații inițiale crescute.

Jinând cont de randamentul obținut pentru fiecare concentrație și pe baza bilanțului de materiale s-a constatat că, cantitatea îndepărtata a 4-AP a crescut proporțional cu cantitatea inițială prezentă în soluție. Astfel, pentru o cantitate inițială de 3,2 mg 4-AP aplicarea fotocatalizei a permis îndepărtarea a 1,77 mg 4-AP, pentru o cantitate inițială de 13,8 mg 4-AP s-a îndepărtat 3,36 mg 4-AP iar pentru 26,4 mg 4-AP s-a îndepărtat 6,28 mg 4-AP.

Se știe că în procesul de fotocataliză o condiție necesară pentru decurgerea oxidării o reprezintă etapa de adsorbție pe catalizator, care este asigurată de prezența zeolitului și chiar a TiO_2 însuși. În această teză nu s-au studiat proprietățiile adsorptive ale catalizatorului deoarece scopul final a fost aplicarea fotocatalizei în câmp electric pentru îmbunătățirea procesului de electrooxidare a 4-AP.

7.3.2. Aplicarea electrodului de GC

Pe baza randamentelor de îndepărtare a 4-AP și a randamentelor electrochimice obținute la concentrații reduse de 4-AP a fost aleasă schema de lucru MPA_I ($E_{oxidare}$ =0,6 V, $E_{curățire}$ =0,9 V vs. Ag / AgCl) pentru studiul influenței concentrației în procesele de degradare a 4-AP (electrooxidare și electrooxidare asistat fotocatalitic) utilizând electrodul de GC.

7.3.2.1 Proces de electrooxidare

Figurile VII.23. a) și b) prezintă performanțele procesului de electrooxidare utilizând electrod de GC pentru diferite concentrații de 4-AP utilizând tehnica MPA_I, adică ambele potențiale aplicate sunt din domeniul stabilității apei, caracteristice oxidării directe pe suprafața electrodului prin transfer de sarcină și fără evoluția semnificativă a O_2 .



b)

Figura VII.23. Randamentul de îndepărtare a 4-AP (a) și randamentul electrochimic (b) obținut în procesul de electrooxidare utilizând electrod de GC în electrolit suport Na₂SO₄ 1 M și în prezența diferitelor concentrații de 4-AP

În ceea ce privește randamentul de îndepărtare a 4-AP, la concentrație de 276 mg L⁻¹ 4-AP s-au obținut rezultate similare cu cele obținute la concentrații reduse (64 mg L⁻¹). Randamente mai mici s-au obținut la concentrații ridicate de 4-AP când cantitatea îndepărtată este similară cu cea obținută pentru concentrație inițială de 276 mg L⁻¹ 4-AP.

7.3.2.2. Proces de electrooxidare asistat fotocatalitic

Figurile VII.24. a) și b) prezintă performanțele procesului de electrooxidare asistat fotocatalitic utilizând electrod de GC pentru diferite concentrații de 4-AP.



Figura VII.24. Randamentul de îndepărtare a 4-AP (a) și randamentul electrochimic (b) obținut în procesul de electrooxidare asistat fotocatalitic utilizând electrodul de GC în electrolit suport Na₂SO₄ 1 M și în prezența a diferitelor concentrații de 4-AP

Figurile VII.25. a) și b) prezintă cronoamperogramele înregistrate timp de 2 h în timpul aplicării tehnicii MPA_I cu potențiale de oxidare și curățire sub potențialul de descărcare a O_2 pentru concentrații de 276 și 528 mg L⁻¹ 4-AP.

În ambele situații, efectul de colmatare evaluat prin evoluția curentului în timp pare mai pregnant pentru procesul combinat.

Pentru concentrații ridicate de 4-AP, curentul înregistrat este mai mare, aspect care informează asupra transferului de masa în procesul global de oxidare. La fel ca și în cazul concentrațiilor mici de 4-AP în prezența iradierii UV curentul înregistrat este mai ridicat datorită fotoelectronilor generați în prezența catalizatorului.





b)

Figura VII.25. Cronoamperogramele înregistrate pe electrodul de GC în electrolit suport Na₂SO₄ 1 M și în prezența a 276 mg·L⁻¹ 4-AP (a) și 528 mg·L⁻¹ 4-AP (b) prin tehnica electrochimică MPA_I în procese de electrooxidare și electrooxidare asistat fotocatalitic

Rezultatele aplicării proceselor de electrooxidare și electrooxidare asistat fotocatalitic la cele trei concentrații de 4-AP studiate sunt prezentate în Tabelele VII.14. și VII.15.

Tabelul	VII.14.	Randament	de	îndepărtare	а	4-AP	(η _{ΑΡ%})	în	cazul	utilizării
proceselo	or de elect	rooxidare și e	elect	trooxidare asi	sta	t fotoc	atalitic			

Concentrație 4-AP [mg·L ⁻¹]	Timp / 30min	Timp / 60min	Timp / 90min	Timp / 120min		
	Proces de electrooxidare					
64	23	28	27,59	25,61		
276	22,16	25,91	31,18	31,18		
528	5,15	10,34	12,45	15,4		
Proces de electrooxidare asistat fotocatalitic						
64	29	34,84	36,26	34,90		
276	19,23	31,5	37,99	44,12		
528	19,28	27,5	33,84	35,28		

Tabelul VII.15. Randament electrochimic $(E_{AP, g} \cdot C^{-1} \cdot cm^{-2})$ obținut în cazul utilizării proceselor de electrooxidare și electrooxidare asistat fotocatalitic

Concentrație 4-AP [mg∙L ⁻¹]	Timp / 30min	Timp / 60min	Timp / 90min	Timp / 120min		
	Proces de electrooxidare					
64	0,40	2,16	1,45	1,36		
276	5,81	4,47	3,78	2,81		
528	2,18	2,52	2,05	1,88		
Proces de electrooxidare asistat fotocatalitic						
64	0,54	0,39	0,32	0,29		
276	2,02	3,52	4,60	3,97		
528	2,41	4,07	4,05	3,33		

În condițiile de lucru studiate, aplicarea fotocatalizei îmbunătăţeşte performanţa procesului de electrooxidare, dar efectul cumulativ a celor două procese manifestandu-se doar în primele 30 de minute la concentrații ridicate de 4-AP.

7.3.3. Aplicarea electrodului de BDD

Criteriile de selectare a tehnicii utilizate pentru studiul influenței concentrației la aplicarea electrodului de BDD a fost aceeași ca și pentru electrodul de GC.

În plus, s-a ținut cont și de aspectul economic, astfel s-a selectat CA_{III} (E_{ox} = 1,25 V vs. Ag / AgCl). Și aceste condiții sunt corespunzătoare oxidării directe la suprafața electrodului fără prezența O_2 .

7.3.3.1. Proces de electrooxidare

Figura VII.26. a) și b) prezintă evoluția randamentului de îndepărtare a 4-AP și electrochimic in timp. Creșterea concentrației inițiale a 4-AP a condus la obținerea unor randamente mai mici. Totuși, în aceste condiții, cantitatea îndepărtata crește cu creșterea concentrației inițiale a 4-AP. Acest aspect este bine evidențiat din randamentul electrochimic, cel mai bun randament electrochimic fiind obținut la concentrație ridicata. Aceasta comportare ar putea fi interpretată prin faptul că efectul de colmatare este neglijabil la electrodul de BDD.



b)

Timp / minute

Figura VII.26. Randamentul de îndepărtare a 4-AP (a) și randamentul electrochimic (b) obținut în procesul de electrooxidare utilizând electrod de BDD în electrolit suport Na₂SO₄ 1 M și în prezența diferitelor concentrații de 4-AP

7.3.3.2. Proces de electrooxidare asistat fotocatalitic

Efectul fotocatalitic prin aplicarea procesului combinat este arătat în Figura VII.27. a) și b). În aceste condiții, randamentele electrochimice cele mai bune s-au obtinut la concentrații de 276 mg L⁻¹. Totuși, în cazul evaluării procesului combinat acest randament electrochimic este aparent, deoarece curentul consumat la care s-a raportat cantitatea de poluant degradată reprezintă suma dintre curentul electrochimic și fotoelectronii generați, aspect arătat în Figura VII.28.



Figura VII.27. Randamentul de îndepărtare a 4-AP (a) și randamentul electrochimic (b) obținut în procesul de electrooxidare asistat fotocatalitic pe electrod de BDD în electrolit suport Na₂SO₄ 1 M și în prezența diferitelor concentrații de 4-AP



Figura.VII.28. Cronoamperograme înregistrate pe electrodul de BDD în electrolit suport Na₂SO₄ 1 M și în prezența a 276 mg·L⁻¹ 4-AP (a) și 528 mg·L⁻¹ 4-AP (b) prin tehnica electrochimică CA_{III} în procese de electrooxidare și electrooxidare asistat fotocatalitic

O prezentare a performanțelor proceselor aplicate sunt prezentate în Tabelele VII.16. și VII.17. Nici în această situație nu s-au obținut îmbunătățiri corespunzătoare efectului cumulativ al celor două procese.

Tabelul VII.16. Randament de îndepărtare a 4-AP (η_{AP} , %) în cazul utilizării proceselor de electrooxidare și electrooxidare asistat fotocatalitic

Concentrație 4-AP [mg·L ⁻¹]	Timp / 30min	Timp / 60min	Timp / 90min	Timp / 120min	
Proces de electrooxidare					
64	31,46	39,42	45,89	45,70	
276	15,68	19,10	23,70	27,42	
528	9,90	18,74	21,96	21,6	
Proces de electrooxidare asistat fotocatalitic					
64	39,35	52,45	60,58	59,99	
276	25,41	30,00	34,62	42,99	
528	14,61	24,60	32,80	31,51	

Tabelul VII.17. Randament electrochimic (E_{AP} , $g \cdot C^{-1} \cdot cm^{-2}$) obținut în cazul utilizării proceselor de electrooxidare și electrooxidare asistat fotocatalitic

Concentrație 4-AP [mg·L ⁻¹]	Timp / 30min	Timp / 60min	Timp / 90min	Timp / 120min	
Proces de electrooxidare					
64	5,09	2,72	2,23	1,51	
276	5,11	8,85	8,50	8,62	
528	8,43	11,53	10,69	8,56	
Proces de electrooxidare asistat fotocatalitic					
64	1,07	0,59	0,46	0,50	
276	3,66	3,25	3,20	3,85	
528	1,76	2,67	3,02	2,61	

7.3.4. Aspecte cinetice ale proceselor de fotocataliză, electrooxidare și electrooxidare asistată fotocatalitic

În Figura VII.29. sunt prezentate exemple de evaluare a cineticii proceselor aplicate pentru cei doi electrozi, GC și BDD. Valorile constantelor aparente în funcție de timp și în funcție de consumul de sarcină electrică sunt prezentate în Tabelul VII.18.



Figura VII.29. Compararea proceselor de îndepărtare a 4-AP prin utilizarea tehnicilor MPA_I pentru electrodul de GC (a) și CA_{III} pentru electrodului de BDD (c) în electrolit suport Na₂SO₄1 M și 4-AP 528 mg·L⁻¹; Curbele cinetice pentru celor trei procese utilizate folosind electrodul de GC (b) și electrodul de BDD (d)

7.3. Influența concentrației 4-AP asupra performanțelor proceselor de oxidare 143

Materiale de electrod	Procese de degradare a 4-AP	Concentrație 4-AP [mg∙L ⁻¹]	Constanta de viteză aparentă, k _{ap} (x 10 ⁻³ min ⁻¹)	Constanta de viteză aparentă, k _{ap} ' (C ⁻¹)
-	Fotocataliză	64 276 528	8,67 3,12 2,99	
GCE	Electrooxidare	64 276 528	5,46 3,90 1,52	60,14 25,74 6,15
	Electrooxidare asistat fotocatalitic	64 276 528	6,30 5,32 4,48	10,08 21,25 12,92
BDD	Electrooxidare	64 276 528	6,55 2,84 2,82	68,28 56,45 36,63
	Electrooxidare asistat fotocatalitic	64 276 528	10,12 8,67 4,39	16,49 25,17 9,65

Tabel VII.18. Valorile constantelor de viteză exprimate în funcție timp și consumul de sarcină electrică, în funcție de materialul de electrod și concentrația de 4-AP

În ceea ce privește viteza procesului global de oxidare prin electrooxidare asistată fotocatalitic, un efect de îmbunătățire a vitezei s-a obținut în cazul aplicării electrodului de BDD la concentrație de 276 mg L^{-1} 4-AP.

7.4. Concluzii parțiale

Caracterizarea materialelor catalitice pe bază de zeolit funcționalizat cu TiO₂ a indicat că materialul catalitic obținut prin metoda hidrotermală în câmp de microunde a prezentat superioritate în ceea ce privește absorbanța în domeniul UV și suprafața specifică față de celelalte metode de sinteză.

O comparație a performanței proceselor de oxidare avansată, fotocataliza, electrooxidare și electrooxidare asistată fotocatalitic, s-a realizat într-o primă etapă pentru 4-AP de concentrație 64 mg·L⁻¹. Pentru procesul de fotocataliză s-a obținut un randament de îndepărtare a 4-AP de 55% pentru un timp de iradiere de 90 de minute.

Pe baza evaluării performanței electrodului de GC prin randamente de îndepartare a 4-AP și randamente electrochimice pentru aplicarea în procese de electrooxidare și electrooxidare asistată fotocatalitic s-a stabilit ca cele mai bune rezultate s-au obținut pentru aplicarea CA la potențial de 0,9V vs. Ag / AgCl și MPA, la potențial de oxidare 0,6V și respectiv de curățire de 0,9V vs. Ag / AgCl. Chiar dacă aplicarea fotocatalizei a îmbunătățit procesul de electrooxidare, totuși nu s-au obținut randamente de îndepartare similare cu ale fotocatalizei.

Aplicarea electrodului de BDD în procese de electrooxidare și electrooxidare asistate fotocatalitic prin aplicarea diferitelor condiții de operare de oxidare directă și

în domeniul de descărcare a oxigenului a condus la obținerea unor performante mai ridicate atât decât procesele care au presupus aplicarea electrodului de GC, cât și decât performanța procesului de fotocataliză. Trebuie subliniat că aceste comparații cu procesul de fotocataliză sunt relative, deoarece suprafața electrodului de lucru este foarte mică comparativ cu cele necesare aplicațiilor practice.

De asemenea, cele mai bune performanțe de proces s-au obținut pentru electrodul de BDD prin aplicarea unui potențial constant în domeniul oxidării directe, dar aproape de descarcarea O₂. Aplicarea pulsată a potențialului asupra electrodului nu a îmbunătățit performanța acestuia.

Prin studiile comportării electrodului de BDD la potențial de circuit deschis sau evidențiat anumite aspecte privind procesul de degradare a 4-AP prin aplicarea fotocatalizei heterogene asupra procesului electrochimic. Astfel, s-au identificat fenomene de adsorbție și de modificare a mecanismului procesului de degradare, care presupune electropolimerizarea derivatului fenolic și oxidarea în continuare a acestuia.

Studiul privind influența concentrației inițiale a 4-AP asupra performanței fiecarui proces aplicat a arătat ca performanța procesului de fotocataliză este cel mai puternic afectat negativ de concentrații ridicate de 4-P.

Utilizarea electrodului de BDD a condus la rezultate mai bune privind degradarea 4-P atat prin aplicarea procesului de electrooxidare cât și a celui combinat. Aplicarea procesului combinat se justifica doar pentru concentrații ridicate de 4-AP și pentru timp de operare scurt (30 minute).

Datele cinetice au confirmat superioritatea aplicării electrodului de BDD pentru degradarea 4-AP atât prin oxidare electrochimica cât și prin oxidare electrochimică asistată fotocatalitic.

Concentrația inițială a 4-AP dictează alegerea tipului de proces de oxidare aplicat, fie individual, fie combinat. Alegerea procesului sau a tipului de combinare a acestora se realizează în funcție de scopul propus (atingerea unei anumite performanțe sau atingerea performanței maxime legate și de aspectele economice).

CAPITOLUL VIII.

APLICAREA COMBINATĂ A PROCESELOR DE OXIDARE ELECTROCHIMICE, FOTOCATALITICE ȘI ELECTROCHIMICE ASISTATE FOTOCATALITIC PENTRU DEGRADAREA 4-AP

8.1. Mod de lucru și metode de evaluare a performanței procesului de degradare a 4-AP prin electrooxidare și electrooxidare asistată fotocatalitic

În scopul îmbunătățirii randamentului de oxidare electrochimică a 4aminofenolului, care a fost ales ca și poluant model pentru investigarea degradării compușilor organici refractari din apă, a fost aplicat procesul de oxidare electrochimic asistat fotocatalitic utilizând electrozi de BDD. Influența catalizatorului de zeolit funcționalizat cu TiO₂ sub acțiunea iradierii UV în câmp electric a fost urmărită utilizând o celulă de electroliză cu anozi de BDD și catozi de oţel inoxidabil, operată în regim galvanostatic. Efectul sinergetic a procesului de oxidare electrochimic asistat fotocatalitic asupra performanței tratării a fost determinat prin comparație cu oxidarea electrochimică și fotocataliza utilizând catalizator de Z-TiO₂-MW, pe baza randamentelor de îndepărtare și mineralizare a 4-AP, a randamentelor electrochimice, a randamentului de curent de mineralizare și a consumului specific de energie.

Condițiile de lucru pentru fiecare experiment de degradare electrochimică și combinat (degradare electrochimică asistată fotocatalitic) sunt prezentate în Tabelul VIII.1. De asemenea, sunt prezentate comparativ și condițiile de lucru pentru aplicarea procesului de fotocataliză, condiții care sunt similare cu cele ale procesului electrochimic, însă în absența sistemului electrochimic.

Proces de îndepărtare a 4-AP	Condiții electrochimice de lucru	Catalizator de Z-TiO ₂ -MW (g·L ⁻¹)	<i>Iradiere UV</i>
Electrooxidare (EO-I)	i=10 mA·cm ⁻²	-	nu
Electrooxidare (EO)	i=5 mA⋅cm ⁻²	-	nu
Electrooxidare asistată fotocatalitic (EOFC)	i=5 mA⋅cm ⁻²	1	da
Fotocataliză (FC)	-	1	da

Tabel VIII.1. Condițiile experimentale de lucru pentru îndepărtarea 4-AP prin electrooxidare și electrooxidare asistată fotocatalitic

Randamentul de îndepărtare a 4-AP a fost determinat ca și procent de 4-AP îndepărtat față de concentrația inițială a 4-AP.

Randamentul de curent de mineralizare a 4-AP (MCE) pentru fiecare experiment a fost calculat ținându-se cont de variația carbonului organic total în timpul procesului de degradare aplicat pe baza ecuației (VIII.1) [282].

$$MCE = \frac{nFV_s \Delta (TOC)_{exp}}{4,32 \times 10^7 \, mIt} \times 100 \, (\%) \tag{VIII.1}$$

n - numărul de electroni consumați in procesul de mineralizare a 4-AP;

F – constanta lui Faraday (=96 487 C mol⁻¹);

V_s – volumul soluției (700 mL);

 $\Delta(TOC)_{exp}$ – variația TOC experimental (mg L⁻¹);

4,32 x 10^7 - factorul de conversie pentru unități de omogenizare (=3 600 s h⁻¹ x 12 000 mg Carbon mol⁻¹);

m - numărul de atomi de carbon in 4-AP;

I – curentul aplicat (A);

t - timpul de operare (2,5h)

Numărul de electroni consumați sunt determinați pe baza mineralizării complete a 4-AP până la CO_2 :

$$C_6H_7OH + 11H_2O \longrightarrow 6CO_2 + 30H^+ + 24e^-$$

De asemenea, un alt mod de evaluare a performanței procesului de degradare presupune determinarea randamentului electrochimic de degradare a 4-AP, care a fost determinat prin ecuația (VIII.2) [167].

$$E_{4-AP} = \frac{(4AP_0 - 4AP)}{C * S} \times V \quad (mg / C \cdot cm^2)$$
(VIII.2)

(4AP₀ – 4AP) – variația concentrației 4-AP în timpul procesului aplicat (mg);

C – consumul de sarcina (C);

S – suprafaţa electrodului (280 cm²);

V – volumul soluției (700 mL).

Randamentul electrochimic de mineralizare a 4-AP a fost determinat pe baza ecuației (VIII.2) modificată ca și ecuația (VIII.2') luându-se în considerare variația parametrului global TOC în locul concentrației 4-AP determinat spectrofotometric.

$$E_{TOC} = \frac{(TOC_0 - TOC)}{C * S} \times V \text{ (mg / C·cm2)}$$
(VIII.2')

(TOC₀ – TOC) - variația concentrației 4-AP în timpul procesului aplicat (mg); C – consumul de sarcină (C); S – suprafața electrodului (280 cm²); V – volumul soluției (700mL).

Consumul specific de energie a fost calculat cu relația (VIII.3):

 $W_{sp}=C_{sp} \times U$ (kWh dm⁻³)

(VIII.3)

 C_{sp} - consumul specific de sarcină a carbonului corespunzând 1 dm³ la momenul t; U – tensiunea electrică a celulei (V).

În Tabelele VIII. 2–5 sunt prezentate sintetic și comparativ condițiile și rezultatele aplicării proceselor electrochimice și combinat.
2/6	2/6 mg·dm ⁻³ , pH= 8,8; i=10 mA·cm ⁻²									
	Q (Ah)	Q/V (Ah∙dm⁻³)	t (min)	U (V)	W _{sp} (kWh∙dm⁻ ³)	pН	TOC (mg C·dm⁻³)	<i>Randament de îndepărtare a TOC (%)</i>	C4-AP (mg 4-AP·dm ⁻ ³)	Randament de îndepărtare a 4- AP (%)
	2,8	4	60	5,0	14	6,3	115,56	25,70	143,40	48,04
	5,6	8	120	5,0	28	8,4	42,36	72,76	50,25	81,79
	7	10	150	5,0	35	8,4	20,93	86,54	26,99	90,22

Tabelul VIII.2. Evoluția procesului de degradare a 4-AP prin procesul de EO-I; $TOC_i = 155,54 \text{ mg C}\cdot dm^{-3}$, concentrație 4-AP 276 mg/dm⁻³ pH= 8.8; i=10 m/scm⁻²

Tabelul VIII.3. Evoluția procesului de degradare a 4-AP prin procesul de EO; TOC _i =155,54 mg C	·dm⁻³, concentrație 4-AP
276 mg dm ⁻³ , pH= 8,8; i= 5 mA cm ⁻²	

<u> </u>	, o mg am	/ 0/0/	5 110							
	Q (Ah)	Q/V (Ah∙dm⁻³)	t (min)	U (V)	W _{sp} (kWh∙dm⁻ ³)	pН	TOC (mgC·dm⁻³)	<i>Randament de îndepărtare a TOC (%)</i>	C₄-AP (mg 4-AP·dm⁻ ³)	<i>Randament de îndepărtare a 4-AP (%)</i>
-	1,4	2	60	4,4	6,16	6,86	123,80	20,4	209,07	24,25
	2,8	4	120	4,4	12,32	7,66	99,00	36,35	139,93	49,30
	3,5	5	150	4,4	15,4	7,66	75,43	51,6	121,96	55,81

Tabelul VIII.4. Evoluția procesului de degradare a 4-AP prin procesul combinat EOFC; TOC_i =155,54 mg C·dm⁻³, concentrație 4-AP 276 mg·dm⁻³, pH= 8,8; i= 5 mA·cm⁻², iradiere UV, catalizator Z-TiO₂-MW (1g·dm⁻³)

			/ P··	e /e/ . e	,			• (-9 /	
Q (Ah)	Q/V (Ah∙dm⁻³)	t (min)	U (V)	W _{sp} (kWh∙dm⁻ ³)	pН	TOC (mgC·dm⁻³)	<i>Randament de îndepărtare a TOC (%)</i>	C₄-AP (mg 4-AP ∙dm⁻³)	Randament de îndepărtare a 4-AP (%)
1,4	2	60	4,3	6,02	7,36	95,57	38,55	107,08	59,66
2,8	4	120	4,3	12,04	7,78	42,77	72,50	56,52	79,52
3,5	5	150	4,3	15,05	7,78	25,10	83,86	33	88,04

8.1. Mod de lucru și metode de evaluare a performanței de degradare a 4-AP 149

	TOC = 135,34 mg C unit , concentragie 4-AF de 270 mg unit								
t	тос	Randament de	C_{4-AP}	Randament de					
(min)	<i>(mgC</i> ∙dm⁻³)	îndepărtare a	<i>(mg 4-AP</i> ∙dm⁻³)	îndepărtare a 4-					
		TOC (%)		AP (%)					
60	134,15	13,75	220,16	20,23					
120	130,91	15,83	213,90	22,5					
150	127,13	18,26	212,02	23,18					

Tabelul VIII.5. Evoluția procesului de degradare a 4-AP prin procesul de FC; $TOC_i = 155,54 \text{ mg C} \cdot \text{dm}^{-3}$, concentrație 4-AP de 276 mg $\cdot \text{dm}^{-3}$

8.2. Degradarea electrochimică a 4-AP din apă

Figurile VIII.1. si VIII.2. prezintă rezultatele obținute în urma electrolizei unei soluții apoase conținând 276 mg·L⁻¹ 4-AP și Na₂SO₄ 0,1 M în regim galvanostatic, la două densități de curent diferite, și anume 5 și 10 mA·cm⁻² [283]. Se poate observa că pentru ambele moduri de evaluare cantitativă a 4-AP (UV₂₉₇ și TOC) randamentele de îndepărtare a 4-AP cresc odată cu timpul de electroliză și respectiv, cu cantitatea de sarcină electrică consumată în timpul procesului de oxidare electrochimică (Figura VIII.1.). Pe baza datelor din literatură cu privire la electrooxidarea compușilor fenolici în domeniul de potențial de descompunere a apei, electrooxidarea 4-AP are loc în două etape, și anume prima etapă în care decurge transformarea 4-AP în acizi carboxilici, și a doua etapă, de oxidare în continuare a acidului carboxilic în dioxid de carbon. Diferența dintre variația UV_{297} și TOC cu timpul de electroliză pentru ambele densități de curent aplicate dovedeşte existența celor două etape. Rezultate mai bune au fost obținute prin aplicarea densității de curent mai ridicate (10 mA·cm⁻²) pentru același timp de electroliză, dar trebuie luat în considerare ca o densitate mare de curent presupune consum specific de energie ridicat.



Figura VIII.1.Evoluția randamentului de îndepărtare a 4-AP exprimat prin UV₂₉₇ (stânga) și TOC (dreapta) prin electrooxidare la densitate de curent de 10 mA·cm⁻²(\blacksquare) și 5 mA·cm²(\bullet)



Figura VIII.2.Evoluția randamentului electrochimic de îndepărtare a 4-AP exprimat prin UV₂₉₇(stânga) și TOC(dreapta) prin electrooxidare la densitate de curent de 10 mA·cm²(■) și 5 mA·cm⁻² (•)

Performanța procesului electrochimic exprimată prin randament electrochimic prezentată în Figura VIII.2. arată că operarea celulei de electroliză în condiții de densitate de curent de 5mA·cm⁻² a permis obținerea unor rezultate mai bune atât pentru degradarea cât și pentru mineralizarea 4-AP. Totuși, trebuie subliniat ca cele mai bune rezultate s-au obținut pentru un timp de electroliză de 60 de minute, după care randamentele electrochimice scad ușor.

Totuși, prezentarea eficienței celor două procese electrochimice funcție de cantitatea de electricitate consumată, arată că pentru aceeași cantitate de electricitate, randamentul de degradare a 4-AP este similar iar cel de mineralizare ușor mai bun pentru densitate de curent de 5 mA·cm⁻² (Figura VIII.3.)



Figura VIII.3. Evoluția randamentului de îndepărtare a 4-AP exprimat prin UV₂₉₇ (stânga) și TOC (dreapta) în funcție de sarcina electrică prin electrooxidare la densitate de curent de 10 mA·cm⁻²(■) și 5 mA·cm⁻²(•)

Prin monitorizarea tensiunii electrice a celulei și a pH-ului electrolitului în timpul electrolizei, s-a constatat că tensiunea celulei rămâne constantă iar pH-ul soluției reziduale scade ușor la începutul electrolizei după care crește până la valoare apropiată de 8 (Figura VIII.4.). Aceste modificări pot fi atribuite ambelor procese anodice și catodice care au loc în celula de electroliză. La catod principala reacție este cea de reducere a apei cu generarea ionilor hidroxil, care conduce la apariția unui pH alcalin. În același timp, la anod au loc concomitent mai multe reacții, și anume oxidarea poluantului organic și descărcarea oxigenului. Oxidarea poluantului organic cu formarea acizilor carboxilici în prima etapă și în continuare până la formarea dioxidului de carbon ar putea explica variația pH-ului, astfel că prezența acizilor carboxilici conduce la scăderea pH-ului și prin conversia acestora pH-ul crește din nou.



Figura VIII.4. Evoluția tensiunii celulei de electroliză (stânga) și a pH-ului (dreapta) la densitate de curent de 10 mA·cm⁻² (■) și 5 mA·cm⁻² (•) cu timpul de electroliză pentru electrooxidarea 4-AP în soluție apoasă de Na₂SO₄ 0,1 M

În Figura VIII.5. sunt prezentate evoluția randamentului de curent de mineralizare și a consumului de energie în funcție de timpul de electroliză în timpul tratării electrochimice. Valorile randamentelor de curent de mineralizare sunt foarte scăzute după 60 de minute pentru ambele densități de curent, și astfel se poate spune că degradarea 4-AP în primele 60 de minute determină întregul proces de degradare. De asemenea, consumul de energie a fost mai mic prin aplicarea densității de curent de 5 mA·cm⁻².



Figura VIII.5. Evoluția randamentului de curent de mineralizare (stânga) și a consumului specific de energie (dreapta) la densitate de curent de 10 mA·cm⁻² (■) și 5 mA·cm⁻² (•) cu timpul de electroliză pentru electrooxidarea 4-AP din soluție apoasă de Na₂SO₄ 0,1 M

8.3. Degradarea 4-AP prin procesul de electrooxidare asistat fotocatalitic

În scopul îmbunătățirii performanței procesului electrochimic pentru degradarea 4-AP, s-a aplicat procesul de fotocataliză utilizând catalizator de Z-TiO₂-MW asupra electrooxidarii.

Evaluarea performanței acestui proces combinat s-a făcut comparativ cu procesul de electrooxidare la cele două densități de curent și cu procesul de fotocataliză utilizând catalizator de Z-TiO₂-MW.

Înregistrarea spectrelor în domeniul UV prezentată în Figura VIII.6. s-a efectuat comparativ cu concentrația inițială a 4-AP pentru soluția finală de 4-AP după aplicarea fiecărui proces de oxidare, și anume, electrooxidare la densitate de curent de 10 mA·cm⁻², electrooxidare la densitate de curent de 5 mA·cm⁻², fotocataliză utilizând catalizator de Z-TiO₂-MW 1g·dm⁻³, electrooxidare asistată fotocatalitic la densitate de curent de 5 mA·cm⁻² utilizând catalizator de Z-TiO₂-MW 1g·dm⁻³. Formele spectrelor indică faptul că degradarea 4-AP prin electrooxidare la densitate de curent de 10 mA·cm⁻² și electrooxidarea asistată fotocatalitic la densitate de curent de 5 mA·cm⁻² utilizând catalizator de Z-TiO₂-MW 1g·dm⁻³ au fost mai eficiente decât procesul de fotocataliză și electrooxidare la densitate de curent de 5 mA·cm⁻².



Figura VIII.6. Spectrele UV ale soluției finale de 4-AP după aplicarea diferitelor procese de oxidare avansată: **1** – soluție inițială de 4-AP; **2** – FC; **3** – EO; **4** – EOFC; **5** - EO-I.

Evoluția degradării 4-AP pentru toate procesele aplicate indică randamente de proces diferite, iar profilele concentrațiilor sunt prezentate în Figura VIII.7. Evaluarea degradării la 60 de minute arată că cel mai mic randament de degradare a 4-AP a fost atins prin procesul de fotocataliză. Rezultate aproape similare au fost obținute prin electrooxidare la densitate de curent de 10 mA·cm⁻² și electrooxidare asistată fotocatalitic la densitate de curent de 5 mA·cm⁻². Astfel, după un timp de reacție de 120 de minute, a fost degradat aproximativ 23, 90, 56 și 88 % 4-AP prin procesele de fotocataliză, electrooxidare la densitate de curent de 10 mA·cm⁻², electrooxidare la densitate de curent de 5 mA·cm⁻² și electrooxidare asistată fotocatalitic la densitate de curent de 5 mA·cm⁻². Pentru aceeași densitate de curent de 5 mA·cm⁻², se poate observa că eficiența procesului combinat a fost mai mare decât suma proceselor de electrooxidare și fotocatalitic. Acest aspect poate fi privit ca și efect sinergetic a procesului combinat.



Figura VIII.7. Variația degradării 4-AP în funcție de timp, exprimată prin valori ale: a) TOCt / TOCo si b) UV297,t / UV297,o pentru procesele de **1**-EO-I, **2**-EO, **3**-EOFC, **4**-FC.

Superioritatea performanței electrochimice a procesului combinat este evidențiată în Figura VIII.8.



Figura VIII.8. Randamentele de proces (1-EO-I, 2–EO, 3–EOFC, 4–FC) și randamentele electrochimice (1'-EO-I, 2'–EO, 3'–EOFC) de îndepărtare a 4-AP utilizând electrozi de BDD în soluție apoasă de Na₂SO₄ 0,1 M și în prezența a 276 mg L⁻¹ 4-AP

Pentru a evalua mineralizarea 4-AP pentru toate procesele de oxidare prezentate mai sus, în Figura VIII.9. este prezentată evoluția degradării 4-AP prin valori de TOC. După un timp de reacție de 120 de minute, a fost îndepărtat aproximativ 16, 73, 36 și 72 % din TOC prin procesele de fotocataliză, electrooxidare la densitate de curent de 10 mA·cm⁻², electrooxidare la densitate de curent de 5 mA·cm⁻² și electrooxidare asistată fotocatalitic la densitate de curent de 5 mA·cm⁻². Acest aspect certifică faptul că pentru toate procesele de degradare

aplicate, gradul de mineralizare completă a 4-AP până la CO₂ (adică "incinerarea electrochimică") este mai mic decât conversia 4-AP la intermediari.

De asemenea, trebuie subliniat faptul că aplicarea procesului combinat permite obținerea aceluiași grad de mineralizare dar cu consum energetic mai mic.



Figura VIII.9. Evoluția randamentului de curent de mineralizare (stânga) și a consumului specific de energie (dreapta) cu timpul de electroliză în oxidarea electrochimică a 4-AP din soluție apoasă de Na₂SO₄ 0,1 M pentru aplicarea proceselor: **1**-EO-I; **2**-EO; **3**-EOFC

În general, dependența vitezei de reacție electrochimică de concentrația poluanților organici a fost descrisă prin ecuația de ordinul 1. De asemenea, viteza de reacție fotocatalitică urmarește modelul cinetic al lui Langmuir-Hinshelwood, care poate fi simplificat la ecuația de ordinul 1 [231]. Ecuația de ordinul 1 a fost aleasă pentru toate procesele de oxidare aplicate pentru determinarea constantei de viteză aparente (k_{ap}), care poate fi calculată pe baza relației $ln(C_0 / C_t) = k_{ap}(t)$. Rezultatele cinetice au fost obținute prin monitorizarea modificărilor de concentrație a 4-AP exprimate prin spectroscopia UV și analiza TOC în funcție de timpul de reacție (Figura VIII.10.). Tabelul VIII.6. prezintă constantele de viteză aparente pentru fiecare proces de oxidare aplicat.





C) Figura VIII.10. Variația concentrației 4-AP determinată prin analize de (■) UV297 și (●) TOC pentru procesele de degradare: a) EO, b) EO-I, c) EOFC, d) FC

Tabelul VIII.6. Constantele cinetice aparente ale ecuației de ordinul 1 pentru degradarea 4-AP prin analize UV_{297} si TOC

Tipul determinării 4-AP	Procesul de oxidare aplicat	Constanta de viteză aparentă, k _{ap} (x 10 ⁻³ min ⁻¹)	<i>Coeficientul de corelare, R²</i>
	FC	1,68	0,9118
111/	EO-I	15,52	0,9917
U V 297	EO	5,60	0,9968
	EOFC	13,60	0,9961
	FC	1,26	0,9353
тос	EO-I	13,37	0,9633
100	EO	4,57	0,9821
	EOFC	12,10	0,9886

Constanta de viteză aparentă determinata prin analizele UV₂₉₇ pentru procesul de electrooxidare asistată fotocatalitic la densitatea de curent i= 5 mA·cm⁻² a fost asemănătoare cu cea obținută în cazul procesului de electrooxidare la densitatea de curent i=10 mA·cm⁻² și de 8,1, respectiv 2,5 ori mai mare decât fotocataliza și respectiv electrooxidarea la densitatea de curent i=5 mA·cm⁻². De asemenea, constantele de viteză aparente determinate prin analiza TOC sunt aproape similare pentru procesele EO-I și EOFC, iar ultima este mai ridicată de 9,6 și 2,6 ori față de FC și respectiv EO. Cinetica reducerii TOC pentru toate procesele aplicate arată că reducerea TOC este mai lentă în timpul procesului fotocatalitic, sugerând că procesul de fotocataliză a fost ineficient pentru degradarea și mineralizarea completă a 4-AP.

În concordanță cu definiția efectului sinergetic (ES)= $k_{ap,EOFC}$ - $(k_{ap,FC}+k_{ap,EO})$ [231], acesta a fost calculat din constantele cinetice determinate prin analizele UV și TOC. Astfel, (ES)_{UV} de 0,0068 min⁻¹ și (ES)_{TOC} de 0,00627 min⁻¹ indică efectele sinergetice cinetice aparente în cazul utilizării procesul de electrooxidare asistată fotocatalitic la densitate de curent de 5 mA·cm⁻² atât pentru degradarea cât și pentru mineralizarea 4-AP.

Pentru procesele electrochimice și combinat, constanta vitezei aparente determinată prin analizele UV₂₉₇ și TOC au fost calculate și pe baza relației $ln(C_0/C_t)=k'_{ap}(C)$ (Figura VIII.11.), unde C reprezintă sarcina electrică consumată în timpul oxidării 4-AP prin procesul electrochimic și combinat. Rezultatele sunt prezentate în Tabelul VIII.7. și se poate observa că constantele de viteză aparente determinate prin analizele de UV₂₉₇ și TOC pentru procesul EOFC sunt cele mai bune. De asemenea, viteza de mineralizare efectivă a fost evaluată ca și raportul dintre constanta de viteză aparentă calculată pentru UV₂₉₇ (k'_{ap,TOC} / k'_{ap,UV}). Valoarea acestui raport foarte apropiată de 1 arată că viteza de mineralizare efectivă a fost atinsă. Valoarea de 0,88 comparată cu 0,82 pentru EO-I si EO confirmă efectul îmbunătățirii aplicării fotocatalizei asupra procesului de electrooxidare a 4-AP pentru a ajunge la mineralizare.





Figura VIII.11. Determinarea constantelor aparente de viteză în funcție de sarcina electrică pentru valori de a) TOC₀ / TOCt și b) UV297,0 / UV297,t pentru procesele (■) – EO, (●) – EOFC și (▲) – EO-I.

Tabelul VIII.7. Constantele de viteza aparente pentru degradarea 4-APdeterminate prin analize de UV_{297} si TOC în funcție de sarcina electrică

Tipul determinării 4-AP	Procesul de oxidare aplicat	Constanta de viteză aparentă, k' _{ap} (C ⁻¹)	<i>Coeficientul de corelare, R²</i>
UV ₂₉₇	EO-I	0,333	0,9917
	EO	0,240	0,9968
	EOFC	0,586	0,9961
тос	EO-I	0,286	0,9821
	EO	0,196	0,9633
	EOFC	0,518	0,9886

Efectul îmbunătățirii prin combinarea proceselor de fotocataliza și electrooxidare aplicate la densitate mare de curent poate fi atribuit apariției a doi factori importanți, și anume reducerea recombinării perechilor electron-gol rezultați din fotocataliza și oxidarea electrochimica indirectă a 4-AP. În concordanță cu datele din literatură [231] se presupune că mecanismul degradării este foarte complex, implicând mai multe căi de oxidare, și anume oxidarea anodică care implică descărcarea oxigenului, oxidarea prin H₂O₂ și OH• electrogenerați, oxidarea prin golurile fotogenerate și radicalii OH• și efectul sinergetic fotoelectrocatalitic.

Se cunoaște că, costul de operare a oxidării electrochimice depinde foarte mult de tensiunea celulei evaluate prin consum specific de energie (W_{sp}). Prin aplicarea procesului de EOFC pentru degradarea 4-AP a fost atins un randament de curent de mineralizare mai ridicat la un consum specific de energie mai scăzut (Figura VIII.12.). Astfel, atât aspectele economice cât și cele tehnice cu privire la procesul de degradare a 4-AP din apă sugerează superioritatea procesului de EOFC.

Prin raportarea eficiențelor de degradare, de mineralizare și a randamentului de curent la cantitatea de electricitate consumată în timpul aplicării proceselor electrochimice și a procesului combinat se evidențiază mult mai clar superioritatea aplicării procesului combinat. Tabelul VIII.8. prezintă randamentul de curent de mineralizare pentru fiecare proces și a consumului specific de energie necesar degradării 1 mg C în raport cu cantitatea de electricitate consumată.

Tabelul VIII.8. Randamentul de curent de mineralizare în funcție de cantitatea de electricitate consumată

Q (A h)	Proces de oxidare aplicat	Randament de curent de mineralizare (%)	W _{sp} kWh / mg C
2,8		9,60	0,500
5,6	EO-I	13,69	0,353
7		13,02	0,371
1,4		15,35	0,258
2,8	EO	13,68	0,311
3,5		15,57	0,274
1,4		29,15	0,143
2,8	EOFC	27,28	0,152
3,5		25,24	0,164



Figura VIII.12. Evoluția randamentului de îndepărtare a 4-AP determinat prin TOC (stânga) și a consumului specific de energie (dreapta) cu sarcina electrică în oxidarea electrochimică a 4-AP în soluție apoasă de Na₂SO₄ 0,1 M pentru aplicarea proceselor: **1**-EO-I; **2**-EO; **3**-EOFC

8.4. Concluzii parțiale

Pentru degradarea și mineralizarea 4-aminofenolului din soluție apoasă au fost aplicate procesul de oxidare electrochimică și procesul combinat (electrooxidare asistată fotocatalitic) utilizând anozi de diamant dopat cu bor (BDD) și catalizator de Z-TiO₂-MW sub acțiunea iradierii UV, în regim galvanostatic în domeniul descărcării O₂.

Prin aplicarea oxidarii electrochimice utilizând anozi de BDD la două densități de curent diferite 10 mA·cm⁻² și 5 mA·cm⁻² pentru degradarea 4-AP la același interval de timp de electroliză s-au observat rezultate mai bune în cazul aplicării densității de curent mai ridicate. Totuși, ținând cont de consumul de sarcină electrică, operarea procesului la densitate de curent de 5 mA·cm⁻² a condus la performanțe ale procesului mai ridicate, legate atât de gradul de îndepărtare și mineralizare a 4-AP cât și de randamentul electrochimic sau de curent.

Efectul sinergetic al procesului de oxidare combinat la densitate de curent de 5 mA·cm⁻² a fost determinat comparativ cu fiecare proces de oxidare electrochimică și în plus, cu procesul de fotocataliză utilizând catalizator de Z-TiO₂-MW.

Performanța procesului a fost urmarită în scopul îndepărtării și a mineralizării 4-AP și a randamentelor de mineralizare, a randamentelor electrochimice, a randamentului de curent de mineralizare și a consumului specific de energie. După un timp de reacție de 120 de minute, a fost îndepărtat aproximativ 16, 36 si 72 % din TOC prin procesele de fotocataliză, electrooxidare la densitate de curent de 10 mA·cm⁻², electrooxidare la densitate de curent de 5 mA·cm⁻² și electrooxidare asistată fotocatalitic la densitate de curent de 5 mA·cm⁻² utilizând catalizator de Z-TiO₂-MW, cu doza de 1g·dm⁻³. De asemenea, pentru aplicarea procesului combinat a fost atins un efect sinergetic cinetic aparent pentru mineralizarea 4-AP. Aspectul tehnic și economic sugerează superioritatea procesului combinat pentru degradarea și mineralizarea 4-AP din apă operat în regim galvanostatic la 5 mA·cm⁻².

CAPITOLUL IX.

CONCLUZII FINALE

Cercetările și contribuțiile originale ale tezei se referă atât la caracterizarea în detaliu a unor materiale electrodice obținute în laborator (electrozi compoziți de grafit expandat modificat cu zeolit dopat cu argint / cupru în matrice epoxi) comparativ cu cele comerciale, glassy carbon (GC) și diamant dopat cu bor (BDD) în vederea utilizării lor în procese de degradare și / sau detecție electrochimică a 4-AP. În acest context, s-a urmărit exploatarea dualității pe care le pot prezenta anumite materiale de electrod și tehnici electrochimice de a fi utilizate atât în procesele de degradare a poluanților în vederea reducerii poluării, cât și în controlul acestor procese de degradare, și nu numai. Astfel, metodele de detecție electrochimică pot fi utilizate pentru controlul calității factorului de mediu-apa, supusă sau nu unor procese de reabilitare cu efect semnificativ în îmbunătățirea sistemului integrat de management al resurselor de apă.

Un alt aspect care a fost vizat de către cercetările întreprinse în acest studiu reprezintă de fapt un instrument pentru îmbunătățirea performanțelor proceselor de degradare electrochimică prin combinarea acestor procese cu cel de fotocataliză heterogenă.

Aceste obiective au impus urmărirea următoarelor etape:

- Caracterizarea electrochimică a electrozilor în scopul selectării acestora pentru procese de degradare şi / sau de detecţie electrochimică a 4-AP din apă; în plus au fost determinate anumite aspecte privind mecanismul procesului de oxidare a 4-AP.
- II. Stabilirea şi optimizarea condiţiilor de operare ale proceselor de electrooxidare şi electrooxidare asistate fotocatalitic utilizând electrozi de GC şi BDD selectaţi în etapa anterioară şi materialul zeolitic funcţionalizat cu TiO₂; în această etapă s-au stabilit performanţele celor doi electrozi utilizaţi atât în procese de electrooxidare şi electrooxidare asistate fotocatalitic, în anumite condiţii de operare determinate de tehnicile electrochimice utilizate.
- III. Aplicarea electrodului de BDD, care a prezentat cel mai bun potenţial de oxidare degradativă a 4-AP în procesul de electrooxidare şi electrooxidare asistat fotocatalitic în prezenţa zeolitului funcţionalizat cu TiO₂.

Pe baza cercetărilor intreprinse în aceste etape au rezultat:

- Caracterizarea electrochimică a electrozilor de AgZEG, CuZEG, GC, şi BDD sa realizat prin CV şi CA. Toţi electrozii testaţi au prezentat capacitatea de a electrooxida direct 4-AP de concentraţii mici din soluţii apoase, cu activităţi electrochimice diferite în funcţie de tipul electrodului, electrolitul suport şi tehnica utilizată.
- Datorită faptului ca 4-AP este o subtanţă uşor oxidabila, electrozii de tip compozit (AgZEG şi CuZEG) nu au manifestat activitate catalitică faţă de oxidarea directă a 4-AP, dimpotrivă au prezentat cele mai pregnante efecte

de colmatare care s-ar putea datora prezenței zeolitului și care au condus la pierderea activității electrochimice a electrozilor.

- Studiile privind influenţa concentraţiei 4-AP şi a vitezei de scanare asupra formei voltamogramelor au permis elucidarea unor aspecte privind mecanismul de oxidare a 4-AP. Procesul de oxidare directă a 4-AP pe electrozii studiaţi este un proces cvasi-reversibil. Acest proces global este controlat de transferul de masă pentru toţi electrozii studiaţi. Totuşi, electrodul de BDD a prezentat o comportare diferită la viteze de scanare ridicate, pe voltamogramele ciclice manifestându-se apariţia unor peak-uri noi care indică oxidări mai avansate ale 4-AP.
- Electrodul de BDD a prezentat superioritate, atât din punct de vedere a ferestrei largi de potențial cât și a activității electrochimice pentru oxidarea 4-AP.
- Mărirea domeniului de concentrații a 4-AP a condus la concluzia că electrozii de GC şi BDD prezintă potențial pentru oxidarea directă a unor concentrații mai ridicate de 4-AP din apa.
- Caracterizarea materialelor catalitice pe bază de zeolit functionalizat cu TiO₂ a indicat că materialul catalitic obținut prin metoda hidrotermală în câmp de microunde a prezentat superioritate în ceea ce priveşte absorbanţa în domeniul UV şi suprafaţa specifică faţă de celelalte metode de sinteză.
- O comparație a performanței proceselor de oxidare avansată, fotocataliza, electrooxidare și electrooxidare asistată fotocatalitic, s-a realizat într-o primă etapă pentru 4-AP de concentrație 64 mg·L⁻¹. Pentru procesul de fotocataliză s-a obținut un randament de îndepărtare a 4-AP de 55% pentru un timp de iradiere de 90 de minute.
- Pe baza evaluării performanţei electrodului de GC prin randamente de îndepartare a 4-AP şi randamente electrochimice pentru aplicarea în procese de electrooxidare şi electrooxidare asistată fotocatalitic s-a stabilit ca cele mai bune rezultate s-au obținut pentru aplicarea CA la potențial de 0,9V vs. Ag / AgCl şi MPA, la potențial de oxidare 0,6V şi respectiv de curățire de 0,9V vs. Ag / AgCl. Chiar dacă aplicarea fotocatalizei a îmbunătățit procesul de electrooxidare, totuşi nu s-au obținut randamente de îndepartare similare cu ale fotocatalizei.
- Aplicarea electrodului de BDD în procese de electrooxidare şi electrooxidare asistate fotocatalitic prin aplicarea diferitelor condiții de operare de oxidare directă şi în domeniul de descărcare a oxigenului a condus la obținerea unor performante mai ridicate atât decât procesele care au presupus aplicarea electrodului de GC, cât şi decât performanța procesului de fotocataliză. Trebuie subliniat aspectul că aceste comparații cu procesul de fotocataliză sunt relative, deoarece suprafața electrodului de lucru este foarte mică comparativ cu cele necesare aplicațiilor practice.
- De asemenea, cele mai bune performanţe de proces s-au obţinut pentru electrodul de BDD prin aplicarea unui potenţial constant în domeniul oxidării directe, dar aproape de descarcarea O₂. Aplicarea pulsată a potenţialului asupra electrodului nu a îmbunătăţit performanţa acestuia.
- Prin studiile comportării electrodului de BDD la potențial de circuit deschis sau evidențiat anumite aspecte privind procesul de degradare a 4-AP prin aplicarea fotocatalizei heterogene asupra procesului electrochimic. Astfel, sau identificat fenomene de adsorbție şi de modificare a mecanismului procesului de degradare, care presupune electropolimerizarea derivatului fenolic şi oxidarea în continuare a acestuia.

- Studiul privind influența concentrației inițiale a 4-AP asupra performanței fiecarui proces aplicat a arătat ca performanța procesului de fotocataliză este cel mai puternic afectat negativ de concentrații ridicate de 4-P.
- Utilizarea electrodului de BDD a condus la rezultate mai bune privind degradarea 4-P atat prin aplicarea procesului de electrooxidare cât și a celui combinat. Aplicarea procesului combinat se justifica doar pentru concentrații ridicate de 4-AP și pentru timp de operare scurt (30 minute).
- Datele cinetice au confirmat superioritatea aplicării electrodului de BDD pentru degradarea 4-AP atât prin oxidare electrochimica cât și prin oxidare electrochimică asistată fotocatalitic.
- Pentru degradarea şi mineralizarea 4-aminofenolului din soluţie apoasă au fost aplicate procesul de oxidare electrochimică şi procesul combinat (electrooxidare asistată fotocatalitic) utilizând anozi de diamant dopat cu bor (BDD) şi catalizator de Z-TiO₂-MW sub acţiunea iradierii UV, în regim galvanostatic în domeniul descărcării O₂.
- Prin aplicarea oxidarii electrochimice utilizând anozi de BDD la două densități de curent diferite 10 mA·cm⁻² și 5 mA·cm⁻² pentru degradarea 4-AP la același interval de timp de electroliză s-au observat rezultate mai bune în cazul aplicării densității de curent mai ridicate. Totuși, ținând cont de consumul de sarcină electrică, operarea procesului la densitate de curent de 5 mA·cm⁻² a condus la performanțe ale procesului mai ridicate, legate atât de gradul de îndepărtare și mineralizare a 4-AP cât și de randamentul electrochimic sau de curent.
- Efectul sinergetic al procesului de oxidare combinat la densitate de curent de 5 mA·cm⁻² a fost determinat comparativ cu fiecare proces de oxidare electrochimică și în plus, cu procesul de fotocataliză utilizând catalizator de Z-TiO₂-MW.
- Performanţa procesului a fost urmarită în scopul îndepărtării şi a mineralizării 4-AP şi a randamentelor de mineralizare, a randamentelor electrochimice, a randamentului de curent de mineralizare şi a consumului specific de energie. După un timp de reacţie de 120 de minute, a fost îndepărtat aproximativ 16, 36 si 72 % din TOC prin procesele de fotocataliză, electrooxidare la densitate de curent de 10 mA·cm⁻², electrooxidare la densitate de curent de 5 mA·cm⁻² şi electrooxidare asistată fotocatalitic la densitate de curent de 5 mA·cm⁻² utilizând catalizator de Z-TiO₂-MW, cu doză de 1g·dm⁻³. De asemenea, pentru aplicarea procesului combinat a fost atins un efect sinergetic cinetic aparent pentru mineralizarea 4-AP. Aspectul tehnic şi economic sugerează superioritatea procesului combinat pentru degradarea şi mineralizarea 4-AP din apă operat în regim galvanostatic la 5 mA·cm⁻².

Pe baza rezultatelor obținute se pot trage următoarele **concluzii generale**:

- Electrozii de tip compozit pe bază de grafit expandat-zeolit modificat cu Ag / Cu în matrice de epoxy sunt potriviţi doar pentru determinarea cantitativă a 4-AP din apă şi nu pentru degradarea acestuia;
- Electrozii de GC şi BDD sunt potriviţi pentru aplicarea lor în procese de degradare electrochimică a 4-AP în condiţii de potenţial corespunzătoare stabilităţii / descărcării apei funcţie de concentraţia 4-AP. De asemenea, performanţele electrodului de GC a fost îmbunătăţită prin aplicarea unui potenţial pulsat în timp ce electrodul de BDD nu a necesitat aceasta;

164 Concluzii finale - 9

- Electrodul de BDD a prezentat superioritate în aplicarea lui atât în procese de degradare cât şi în cele de detecție, având cel mai bun potențial de aplicare practică prin activitate electrochimică, stabilitate, durată de viață;
- Efect sinergetic se poate obține prin aplicarea procesului combinat în condițiile operării sistemului electrochimic la potențial sau la densitate de curent ridicate, în care este favorizată obținerea electrochimică a radicalilor hidroxil, prin care se evită decurgerea electropolimerizării, favorizând oxidarea avansată și mineralizarea 4-AP;
- Combinarea proceselor electrochimice cu cele fotocatalitice poate fi privită ca un instrument foarte promiţător de îmbunătăţire a performanţelor procesului electrochimic, atât din punct de vedere tehnic cât şi economic. Modul de combinare a acestor procese în unul singur sau alternarea lor prin propunerea unui flux tehnologic depinde de problema particulară reală care necesită rezolvare. Orice combinare se evaluează pe baza avantajelor şi dezavantajelor care propun sau exclud utilizarea lor.

BIBLIOGRAFIE

[1] UNESCO. Water for people, water for live – UN World Water Development Report. Paris, UNESCO, 2003.

[2] W. H. Glaze, J. W. Kang, D.H.Chapin, Ozone: Sci. Eng., 9 (1987), p.335.

[3] W. R. Haag, C. C. D. Yao, Environ. Sci. Technol. 26 (1992), p. 1005.

[4] A. M. Braun, L. Jacob, E. Oliveros, C.A.O. do Nascimento în: D. Volman, G. S. Hammond, D. C. Neckers (Eds), Advances in Photochemistry, vol.18, Wiley, New York, 1993.

[5] R. Munter, Proc. Estonian Acad. Sci. Chem. 50(2) (2001), p. 59.

[6] F. E. Hancock, Catal. Today 53 (1999), p. 3.

[7] F. Luck, Catal. Today 53(1) (1999), p. 81.

[8] S. H. Bossmann, E. Oliveros, S. Gob, S. Siegwart, E. Dahlen, L. Payawan, M. Straub, M. Worner, A. Braun, J. Phys.Chem. 102 (1998), p. 5542.

[9] H. J. H. Fenton, J. Chem. Soc. 65 (1894), p. 899.

[10] J. J. Pignatello, Environ. Sci. Technol. 26 (1992), p. 944.

[11] C. Pulgarin, J. Kiwi, Chimia 50 (1996), p. 50.

[12] A. Safarzadehet-Amiri, J. R. Bolton, S. R. Cater, Solar Energy 56 (5) (1996), p. 439.

[13] Z. Yhang, J. C.Crittenden, K. Rajeshwar, J. Appl. Electrochem. 25 (1995), p. 1067.

[14] J. Hoigne, The Handbook of Environmental Chemistry, vol. 5, part C, Qualitz and Treatment of Drinking Water, Part II, Springer, Berlin Heidelberg, 1998.

[15] R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, M. G. D'Amore, Environ.Technol. 16 (1995), p. 885.

[16] J. H. Baxendale, J. A. Wilson, Trans. Faraday Soc. 53 (1957), p. 344.

[17] S. E. Manahan, Environmental Chemistry, Boca Raton: Lewis Publishers, USA (1994), p. 223.

[18] O. Legrini, E. Oliveros, A. M. Braun, Chem.Rev. 93 (1993), p. 671.

[19] M. A. Fox, M. Dulay, Chem. Rev. 93 (1993), p.341.

[20] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Y. Choi, D. W. Bahnemann, Chem. Rev. 95 (1995), p. 69.

[21] C. Lăzău, P. Sfîrloagă, P. Vlăzan, S. Novaconi, I. Miron, **C. Raţiu**, L. Mocanu, A. Ioiţescu, I. Grozescu, Chem. Bull. "POLITEHNICA" Univ. (Timişoara) Volume 53 (67), (2008), p.273.

[22] C. Lăzău, F. Burada, I. Siloși, P. Sfîrloagă, **C. Rațiu**, C. Orha, S. Novaconi, P. Vlăzan, I. Rogoz, S. Rogoz, P. Barvinschi, I. Grozescu, Scientific and Technical Bulletin 13 (2008), ISSN 1582-1021, p. 48.

[23] C. Lazău, P. Sfîrloagă, **C. Raţiu**, C. Orha, A. Ioitescu, I. Miron, Ş. Novaconi, D. I. Hădărugă, N. G. Hădărugă, G. N. Bandur, G. Rusu, I. Grozescu, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials vol.11, no. ISS7 (2009), ISSN: PRINT: 1454 – 4164, p. 981.

[24] O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller, Prog. J. Solid State Chem. 32 (2004), p. 33.

[25] Z. Zhang, C.C. Wang, R. Zakaria, J.Y. Ying, J. Phys. Chem. B 102 (1998), p. 10871.

[26] Y. Zhu, L. Zhang, W. Yao, L. Cao, Appl. Surf. Sci. 158 (2000), p. 32.

[27] J. C. Yu, J. G. Yu, J. C. Zhao, Appl. Catal. B: Environ. 36 (2002), p. 31.

[28] H. Yamashita, S. Kawasaki, Y. Ichihashi, M. Harada, M. Takeuchi, M. Anpo, J. Phys. Chem. B 102 (1998), p. 5870.

[29] X. Fu, L.A. Clark, Q. Yang, M.A. Anderson, Environ. Sci. Technol. 30 (1996), p. 647.

166 - Bibliografie

[30] M. M. Mohamed, M. T. Salama, T. Yanaguchi, Colloid Surfaces A207 (2002), p. 25.

[31] A. A. Ismail, I. A. Ibrahim, M. S. Ahmed, R. M. Mohamed, H. El-Shall, J. Photochem. Photobio: A Chem. 163 (2004), p. 445.

[32] A. Arques, A.M. Amat, L.S. Juanes, R.F. Vercher, M.L. Marin, M.A. Miranda, J. Molec. Catal. A: Chemical 271 (2007), p. 221.

[33] A. Bhattacharyya, S. Kawi, M.B. Ray, Catal. Today 98 (2004), p. 431.

[34] K. Mogyorosi, A. Farkas, I. Dekany, Environ.Sci.Technol 36 (2002), p. 3618.

[35] C. Orha, F. Manea, **C. Raţiu**, G. Burtică, A. Iovi, Environmental Engineering and Management, 6 (6), (2007), ISSN 1582-9596, p. 541.

[36] X. X. Wang, W. H. Lian, X. Z. Fu, J. M. Basset, F. Lefebvre, J Catal 238 (2006), p. 13.

[37] M. Anpo, M. Takeuchi, K. Ikeue, S. Dohshi, Curr Opin Solid State Mater Sci 6 (2002), p.381.

[38] V. Durgakumari, M. Subrahmanyam, K.V. Subba Rao, A. Ratnamala, M. Noorjahan, K. Tanaka, Appl Catal A Gen 234 (2002), p. 155.

[39] F. Li, Y. Jiang, L. Yu, Z. Yang, T. Hou, S. Sun, Appl Surf Sci 252 (2005), p. 141.

[40] E. Astorino, B.J. Peri, J.R. Willey, G. Busca, J. Catal. 157 (1995), p. 482.

[41] B. Sulikowski, J. Klinowski, Appl. Catal. A: Gen. 84 (1992), p. 141.

[42] R. M. Mohamed, A. A. Ismail, I. Othman, I.A. Ibrahim, J. Molec. Catal. A: Chemical 238 (2005), p. 151.

[43] M. Liu, X. Guo, X. Wang, C. Liang, C. Li, Catal. Today 93–95 (2004), p. 659.

[44] J. Wang, S. Uma, K. J. Klabunde, Appl. Catal. B: Environ 48 (2004), p. 151.

[45] **C. Raţiu**, C. Lăzău, C. Orha, P. Sfîrloagă, F. Manea, G. Burtică, A. Iovi, I. Grozescu, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials vol.11, no. ISS6 (2009), ISSN: PRINT: 1454 – 4164, p.838.

[46] C. Lăzău, **C. Raţiu**, C. Orha, C. Mişcă, A. Anghelina, F. Manea, I. Grozescu, The XVIth Symposium on Analytical and Enviromental Problems, 28 Septembrie 2009, Szeged, Hungary.

[47] L. C. Chen, F. R. Tsai, C. M. Huang, J Photochem Photobiol A Chem 170 (2005), p. 7.

[48] S. Senthilkumaar, K. Porkodi, R. Gomathi, A. Geetha Maheswari, N. Manonmani, Dyes and Pigments 69 (2006), p. 22.

[49] M. Huang, C. Xu, Z. Wu, Y. Huang, J. Lin, J. Wu, Dyes and Pigments 77 (2008), p. 327.

[50] J. S. Krueger, C. Lai, Z. Li, J. E. Mayer, T. E. Malloak, Inclusion Phenomenon and Molecular Recognition, Plenum Press, New York, (1990), p. 365.

[51] X. Liu, K.-K. Iu, J.K. Thomas, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 89 (1993), p. 1861.

[52] X. Liu, K.-K. Iu, J.K. Thomas, Chem. Phys. Lett. 195 (1992), p. 163.

[53] M. Anpo, H. Yamashita, Y. Ichihashi, Y. Fujii, M. Honda, J. Phys. Chem. B 101 (1997), p. 2632.

[54] Y. Kim, M. Yoon, J. Molec. Catal. A: Chemical 168 (2001), p. 257.

[55] Y. Xu, C. H. Langford, J. Phys. Chem. B, 101 (16),(1997), p. 3115.

[56] S. C. Zhang, T. Kobayashi, Y. Nosaka, N. Fuji, D. Kagaku, 63 (1995), p. 927.

[57] X. Liu, K. K. Iu, J. K. Thomas, Phys. Chem. Soc. 93 (1989), p. 4120.

[58] X. Liu, C. Ding, Biomaterials 23 (2002), p. 4065.

[59] D. Sonea, F. Manea, R. Pode, C. Lăzău, **C. Raţiu**, I. Grozescu, G. Burtică, The XVIth Symposium on Analytical and Enviromental Problems, 28 Septembrie 2009, Szeged, Hungary.

[60] S. Anandan, M. Yoon, J. Photochem. Photobiol C: Photochem Rev. 4 (2003), p. 5.

[61] S. Corrent, G. Cosa, J. C. Scaiano, M.S. Galletero, M. Alvaro, H. Garcia, Chem. Mater. 13 (2001) 715.

[62] S. Easwaramoorthi, P. Natarajan, Micropor. Mesopor. Mater 86 (2005), p. 185. [63] Y. Xu, W. Zheng, W. Liu, J. Photochem. Photobiol. A Chem. 122 (1999), p. 57

[64] H. Chen, A. Matsumoto, N. Nishimiya, K. Tsutsumi, Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects 157 (1999), p. 295.

[65] C.-C. Wang, C.-K. Lee, M.-D. Lyu, L.-C. Juang, Dyes and Pigments 76 (2008), p. 817.

[66] W. Panpa, P. Sujaridworakun, S. Jinawath, Appl. Catal. B: Environ 80 (2008), p. 271.

[67] M. Nikazar, K. Gholivand, and K. Mahanpoor, Kinetics and Catalysis 48 (2007), p. 214.

[68] M. Takeuchi, T. Kimura, M. Hidaka, D. Rakhmawaty, M. Anpo, J. Catal. 246 (2007), p. 235.

[69] M. Klimenkova, S.A. Nepijkob, W. Matza, X. Bao, Journal of Crystal Growth 231 (2001), p. 577.

[70] Y. Xu, C.H. Langford, J. Phys. Chem. 99 (1995), p. 11501.

[71] C. Raţiu, C. Orha, C. Lăzău, P. Sfîrloagă, A. Ioitescu, F. Manea, A. Grozescu,
P. Barvinschi, P. Vlazan, and I. Grozescu, Moldavian Journal of the Physical
Sciences, 8 (2009), ISSN 1810-648X, p. 70.

[72] **C. Raţiu**, C. Orha, P. Sfîrloagă, C. Lăzău, F. Manea, A. Păcală, I. Vlaicu, G. Burtică, I. Grozescu, Chem. Bull. "POLITEHNICA" Univ., 53(67) (2008), p. 171.

[73] C. Lăzău, **C. Rațiu**, P. Sfîrloagă, A. Ioiţescu, I. Miron, P. Vlăzan, C. Orha, A. Grozescu, F. Manea, P. Barvinschi, I. Grozescu, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials - Symposia, 1 (2009), ISSN: Print: 2066-057X, p. 12.

[74] **C. Raţiu**, C. Lăzău, P. Sfîrloagă, C, Orha, D. Sonea, S. Novaconi, F. Manea, G. Burtică, I. Grozescu, Environmental Engineering and Management Journal vol. 8, no. 2, (2009), ISSN 1582-9596, p.237.

[75] J. Chen, L. Eberlein, C. H. Langford, J. Photochem. Photobiol. A Chem. 148 (2002), p. 183.

[76] M. Nikazar, K. Gholivan, K. Mahanpoor, Desalination 219 (2008), p. 293.

[77] F. B. Li, X. Z. Li, Chemosphere 48 (2002), p. 1103.

[78] C. O. Kappe, Angew. Chem. Int. Ed. 43 (2004), p. 6250.

[79] D. - S. Kim, J. - S. Chang, J. - S. Hwang, S. - E. Park, J. M. Kim, Micropor. Mesopor. Mater. 68 (2004), p 77.

[80] H. Youssef , D. Ibrahim , S. Komarneni, Micropor. Mesopor. Mater. 115 (2008), p. 527.

[81]***A. Settle Frank, Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry, 1997.

[82] R. Richards, Surface and Nanomolecular Catalysis, 2006.

[83] S. Brauner, P. H. Emmett, E. Teller, J. Am. Chem. Soc., 60 (1938), p. 309.

[84] D. Bojin, D. Bunea, F. Miculescu, M. Miculescu, Microscopie electronică de baleiaj și aplicații, Editura Agir, București, 2005, ISBN 973-720-019-5.

[85] K. Jansen, Microporous Materials (H. Robson, Eds.), 22 (1998), p. 531.

[86] J. Mo, Y. Zhang, Q. Xu, R. Yang, J. Hazard. Mater. 168 (2009), p. 276.

[87] USEPA, Reducing Risk: Setting Priorities and Strategies for Environmental Protection, U.S. Environmental Protection Agency, 1990.

[88] L. Molhave, Environ. Int. 15 (1989), p. 65.

[89] J. L. Shie, C. H. Lee, C. S. Chiou, C. T. Chang, C. C. Chang, C. Y. Chang, J. Hazard. Mater.155 (2008), p. 164.

[90] W. Wang, L.W. Chiang, Y. Ku, J. Hazard. Mater. 101 (2003), p. 133.

[91] B. Ohtani, Chem. Lett. 37 (2008), p. 217.

[92] Y. M. Xu, W. Zheng, W. P. Liu, J. Photochem. Photobiol. A 122 (1999), p 57.

[93] H. Yoneyama, T. Torimoto, Catal.Today 58 (2000), p. 133.

[94] M. V. P. Sharma, K. Lalitha, V. Durgakumari, M. Subrahmanyam, Solar Energy Materials & Solar Cells 92 (2008), p. 332.

[95] L. Nitschke, W. Schussler, Chemosphere 36 (1998), p. 35.

[96] **C. Raţiu,** C. Lăzău, C. Orha, I. Grozescu, A. Pop, D. Sonea, F. Manea, G. Burtică, J. Schoonman, Environmental Engineering and Management Journal, Vol.8, no.4, (2009), ISSN 1582-9596, p. 825.

[97] S.- H. Lin, R. – S. Juang, Review, J. Environ Management 90 (2009), p. 1336.

[98] D. Sonea, D. Micu, J. Lemic, **C. Raţiu**, NATO Science for Peace and Security Series C: Environmental Security, 2009, ISSN: 1874-6519, p. 399.

[99] M. Ghiaci, A. Abbaspura, R. Kia, F. Seyedeyn-Azad, Sep. Purif. Technol. 40 (2004), p. 217.

[100] M. Carmona, A. De Lucas, J.L. Valverde, B. Velasco, J.F. Rodriguez, Chem. Eng. J. 117 (2006), p. 155.

[101] M. Streat, L.A. Sweetland, React. Funct. Polym. 35, (1997), p. 99.

[102] N. Kawabata, K. Ohira, . Environ. Sci. Technol. 13 (1979), p. 1396.

[103] M. Ahmaruzzaman, D.K. Sharma, J. Colloid Interface Sci. 287 (2005), p. 14.

[104] Y. I. Tarasevich, Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp. 176 (2001) p. 267.

[105] H. L. Wang, W. F. Jiang, Ind. Eng. Chem. Res. 46 (2007), p. 5405.

[106] S. Rio, C.F. Brasquet, L.L. Coq, P.L. Cloirec, Environ. Sci. Technol. 39 (2005), p. 4249.

[107] Ch. Comninellis, Trans. IchemE B, 70 (1992), p. 219.

[108] A. M. Polcaro, M. Mascia, S. Palmas, A.Vacca, Electrochim. Acta 49 (2004), p. 649.

[109] J. Naumczyk, L. Szpyrkowicz, F. Z. Grandi, Water. Sci. Technol. 62 (1995), p. 111.

[110] L. Szpyrkowicz, J. Naumczyk, F. Z. Grandi, Toxicol. Environ. Chem., 44 (1994), p. 189.

[111] A. M. Polcaro, S. Palmas, F. Renoldi, M. Mascia, Electrochim. Acta 46 (2000), p. 389.

[112] K. Scott, Electrochemical Processes for Clean Technology, The Royal Society of Chemistry, 1995.

[113] C. R. Raj, T. Oshaka, J. Electroanal.Chem.496 (2001), p. 44.

[114] C. H. Goeting, F. Jones, J. S. Foord, J. C. Eklund, F. Marken, R. G. Compton, P. R. Chalker, C. Johnston, J. Electroanal. Chem. 442 (1998), p. 207.

[115] M. Panizza, P. A. Michaud, G. Cerisola, Ch. Comninellis, Electrochem. Commun. 3 (2001), p. 336.

[116] Ch. Comninellis, Electrochim. Acta 39 (11-12) (1994), p. 1857.

[117] V. S. DeSucre, A. P. Watkinson, Can. J. Chem. Eng. 59 (1981), p. 52.

[118] Ch. Comninellis, C. Pulgarin, J. Appl. Electrochem. 23 (1993), p. 108.

[119] J. C. Farmer, F. T. Wang, R. A. Hawley-Fedder, P. R. Lewis, L. J. Summers, L. Foiles, J. Electrochem. Soc. 139(3) (1992), p. 654.

[120] S. K. Johnson, L. L. Houk, J. Feng, R.S. Houk, D. C. Johnson, Environ. Sci. Technol. 33 (1999), p. 2638.

[121] M. Gattrell, B. MacDougall, Approaches to Electrochemical Treatment of Chlorinated Organics, NRC, Institute for Environmental Chemistry, 1994.

[122] M. Gattrell, W. Kirk, Can. J. Chem. Eng. 68 (1990), p. 997.

[123] T. D. Kubritskaya, I. V. Drako, V. N. Sorokina, R. V. Drondina, Surf. Eng. Appl. Electrochem. 6 (2000), p. 62.

[124] E. Brillias, R. Sauleda, J. Casado, J. Electrochem. Soc. 145 (1998), p. 759.

[125] W. El-Shal, H. Khordagui, O. El-Sebaie, F. El-Sharkawi, G. H. Sedahmed, Desalinisation 99 (1991), p. 149.

[126] D. Gandini, E. Mahé, P. A. Michaud, W. Halmi, A. Perret, Ch. Comninellis J. Appl. Electrochem. 30 (2000), p. 1345.

[127] J. C. Farmer, D. V. Fix, G. V. Mack, R. W. Pekala, J. F. Poco, J. Appl. Electrochem. 26 (1996), p. 1007.

[128] V. Cocheci, C. Radovan, G. A. Ciorba, I. Vlaicu, Revue Roumaine de Chimie 40 (1995), p. 615.

[129] F. Bonfatti, A. De Battisti, S. Ferro, G. Lodi, S. Osti, Electrochim. Acta 46 (2000), p. 305.

[130] F. Bonfatti, S. Ferro, F. Lavezzo, M. Malcarne, G. Lodi, A. De Battisti J. Electrochem. Soc. 147(2) (2000), p. 592.

[131] Y. H. Chung, S.-M. Park, J. Appl. Electrochem.30 (2000), p. 68.

[132] K.-H. Lee, T. Ishikawa, S. J. McNiven, Y. Nomura, A. Hiratsuka, S. Sasaki Y. Arikawa, I. Karube, Anal. Chim. Acta 398 (1999), p. 161.

[133] T. C. Franklin, J. Darlington, T. Solouki, N. Tran, J. Electrochem. Soc. 138 (8) (1991), p.2285.

[134] N. S. Abuzaid, Z. Al-Hamouz, A. A. Bukhari, M. H. Essa, Water, Air, and Soil Pollution 109 (1999), p. 429.

[135] I. Troster, M. Fryda, D. Herrmann, L. Schafer, W. Hanni, A. Perret, M. Blaschke, A. Kraft, M. Stadelmann, Diamond Relat. Mater. 9 (2000), p. 384.

[136] Ch. Comninellis, A. Nerini, J. Appl. Electrochem. 25 (1995), p.23.

[137] Ch. Comninellis, A. De Battisti, J. Chim. Phys., 93 (1996) 673.

[138] H. Chang, D. C. Johnson, J. Electrochem. Soc., 137 (1990), p.2452.

[139] C. M. A. Brett, A. M. O. Brett, Electrochemistry. Principles, Methods and Applications, Oxford University Press, 1998.

[140] P. A. Christensen, A. Hamnett, Techniques and Mechanisms in Electrochemistry, Blackie Academic & Professional, 1994.

[141] J. O'M. Bockris, A. K. N. Reddy, M. G. Aldeco, Modern Electrochemistry (Second Ed.). Fundamentals of Electrodics, Kluwer Academic, 2000.

[142] J. V. Macpherson, N. Simjee, P. R. Unwin, Electrochim. Acta 47 (2001), p.29.

[143] I. M. Ritchie, S. Bailey, R. Woods, Advances in Colloid and Interface Science 80 (1999), p.183.

[144] S. Mho, D. C. Johnson, J. Electroanal. Chem. 500 (2001) 524.

[145] K. van Hege, M. Verhaege, W. Verstraete, Electrochem. Commun. 4 (2002), p.841.

[146] N. Wangfuengkanagul, O. Chailapakul, J. Pharm. Biomed. Anal.28 (2002), p. 841.

[147] A. Larew, D. C. Johnson, J. Electroanal. Chem 262 (1989), p. 167.

[148] J. Lee, H. Varela, S. Uhm, Y. Tak, Electrochem. Commun.2 (2000), p. 646.

[149] K. Jüttner, U. Galla, H. Schmieder, Electrochim. Acta 45 (2000), p. 2575.

[150] D. C. Johnson, W. R. LaCourse, Anal. Chem. 62, (1990), p. 589A.

[151] D. C. Johnson, W. R. LaCourse, Electoanalysis 4, (1992), p. 367.

[152] T. Zhou, Q. Hu, H. Yu, Y. Fang, Anal. Chim. Acta. 441 (2001), p. 23.

[153] M. S. M. Quintino, L. Angnes, Talanta 62 (2004), p. 231.

[154] C. Karuwan, T. Mantim, P. Chaisuwan, P. Wilairat, Y. Einaga, O. Chailapakul,

L. Suntornsuk, Sensors 6 (2006), p.1837.

170 - Bibliografie

[155] V. Augugliaro, M. Litter, L. Palmisano, J. Soria, J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev. 7 (2006), p. 127. [156] E.C. Catalkaya, F. Kargi, J. Hazard. Mater 139 (2007), p. 244. [157] M. Zhou, J. He, Electrochim. Acta 53 (2007), p. 1902. [158] E. Brillas, C. Arias, P.-L. Cabot, F. Centellas, J.A. Garrido, R.M. Rodriguez, Portugaliae Electrochemica Acta Review 24 (2006), p. 159. [159] S. Papic, N. Koprivanac, A. L. Bozic, D. Vujevic, S. K. Dragievic, H. Kusic, I. Peternel, Water Environ. Res. 78 (2006), p. 572. [160] S. T. Kolaczkowski, P. Plucinski, F. J. Beltran, F. J. Rivas, D. B. McLurgh, Chem. Eng. J. 73 (1999), p. 143. [161] M. H. Zhou, Z. C. Wu, D. H. Wang, J. Environ. Sci. Health A 37 (2002), p. 1263. [162] R. D. Coteiro, A. R. De Andrade, J. Appl. Electrochem. 37 (2007), p. 691. [163] B. Wang, W. Kong, H. Ma, J. Hazard. Mater.146 (2007), p. 295. [164] Y. Liu, H. Liu, Electrochim. Acta 53 (2008), p. 5077. [165] P. Canizares, L. Martinez, R. Paz, C. Saez, J. Lobato, M.A. Rodrigo, J. Chem. Technol. Biotechnol. 81 (2006), p. 1331. [166] P. Canizares, C. Saez, J. Lobato, M.A. Rodrigo, J. Chem. Technol. Biotechnol 81 (2006), p. 352. [167] E. Guinea, F. Centellas, J.A. Garrido, R.M. Rodriguez, C. Arias, P.-L. Cabot, E. Brillas, Appl. Catal. B: Environ. 89 (2009), p. 459. [168] S. Hammami, N. Bellakhal, N. Oturan, M.A. Oturan, M. Dachraoui, Chemosphere 73 (2008), p. 678. [169] A. Kapalka, G. Foti, C. Comninellis, Electrochim. Acta 53 (2007), p. 1954. [170] F. Manea, J. Schoonman, C. Radovan, Revista de Chimie 57 (1) (2006), p. 57. [171] L. Nagy, G. Nagy, P. Hajos, Sens and Actuators, B 76 (2001), p. 494. [172] F.Manea, C. Radovan, J. Schoonman, J. Appl. Electrochem. 36 (2006), p. 1075. [173] F.Manea, C.Radovan, J.Schoonman, J. Appl. Sciences Environ Management 10 (1) (2006), p. 89. [174] C. Radovan, F. Manea, Electroanalysis 19 (1) (2007), p. 91. [175] C. Radovan, D. Cinghiță, F. Manea, M. Mincea, C. Cofan, V. Ostafe, Sensors 8 (2008), p. 4330. [176] J. Iniesta, P.A. Michaud, M. Panizza, G. Cerisola, A. Aldaz, C. Comninellis, Electrochim. Acta 46 (2001), p. 3573. [177] M. A. Rodrigo, P. A. Michaud, I. Duo, M. Panizza, G. Cerisola, C. Comninellis, J. Electrochem. Soc. 148 (2001), p. D60. [178] A. Bebeşelea, F. Manea, G. Burtică, L. Nagy, G. Nagy, Chem. Bull. "POLITEHNICA" Univ., 53 (67), 1-2, (2008), p. 34. [179] F. Manea, C. Radovan, I. Corb, A. Pop, G. Burtică, M. Plamen, S.J. Picken, J. Schoonman, Sensors 7 (2007), p. 615. [180] I. Corb, F. Manea, C. Radovan, , A. Pop, G. Burtică, M. Plamen, S.J. Picken, J. Schoonman, Sensors 7 (2007), p. 2626. [181] F. Manea, C. Radovan, I. Corb, A. Pop, G. Burtică, P. Malchev, S. Picken, J. Schoonman, Electroanalysis, 20(5) (2008), p. 1719. [182] F. Manea, A. Pop, C. Radovan, P. Malchev, A. Bebeşelea, G. Burtică, S. Picken , J. Schoonman, Sensors 8 (2008), p. 5806. [183] A. L. Linsebigler, G. Lu, J. T. Yates, Chem. Rev. 95 (1995), p. 735. [184] A. Taghizadeh, M.F. Lawrence, L. Miller, M.A. Anderson, N. Serpone, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 130 (2000), p. 145. [185] H. O. Finklea, J. Chem. Ed. 60 (1983), p. 325.

[186] M. Zlamal, J.M. Macak, P. Schmuki, J. Krysa, Electrochem. Communications 9 (2007), p. 2822.

[187] Z. Zainal, C. Y. Lee, M. Z. Hussein, A. Kassim, N. A. Yusof, J. Hazard. Mater. 146 (2007), p. 73.

[188] J. A. Bryne, A. Davidson, P. S. M. Dunlop, B. R. Eggins, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 148 (2002), p. 365.

[189] M. L. Hitchman, F. Tian, J. Electroanal. Chem. 538-539 (2002), p. 165.

[190] C. He, Y. Xiong, X. Zhu, Thin Solid Films 422 (2002), p. 235.

[191] K. Vinodgopal, P.V. Kamat, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 38 (1995), p. 401.

[192] P. S. M. Dunlop, J. A. Bryne, N. Manga, B. R. Eggins, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 148 (2002), p. 355.

[193] G.-T. Li, J.-H. Qu, X.-W. Zhang, J.T. Ge, Wat. Res. 40 (2006), p. 213.

[194] M. Hepel, J. Luo, Electrochim. Acta 47 (2001), p. 729.

[195] P. A. Carneiro, M. E. Osugi, J. J. Sene, M. A. Anderson, M. V. B. Zanoni, Electrochim. Acta 49 (2004), p. 3807.

[196] G. Waldner, J. Krysa, Electrochim. Acta 50 (2005), p. 4498.

[197] Y. Xie, Electrochim. Acta 51 (2006), p. 3399.

[198] K. Tamura, Y. Ohko, H. Kawamura, H. Yoshikawa, T. Tatsuma, A. Fujishima, J.

Mizuki, Electrochim. Acta 52 (2007), p. 6938.

[199] H. Gerischer, Z. Phys. Chem. 26 (1960), p. 325.

[200] K. Honda, A. Fujishima, Nature 238 (1972), p. 37.

[201] M. Kaneko, J. Nemoto, H. Ueno, N. Gokan, K. Ohnuki, M. Horikawa, R. Saito, T. Shibata, Electrochem. Commun. 8 (2006), p. 336.

[202] A. Fujishima, X. Zhang, D.A. Tryk, Surface Sci. Rep., 63 (2008), p. 515.

[203] R. Nakamura, N. Ohashi, A. Imanishi, T. Osawa, Y. Matsumoto, H. Koinuma, Y. Nakato, J. Phys. Chem. B 109 (2005), p. 1648.

[204] T. Kisumi, A. Tsujiko, K. Murakoshi, Y. Nakato, J. Electroanalyt. Chem. 545 (2003), p. 99.

[205] R. Nakamura, Y. Nakato, J. Am. Chem. Soc. 126 (2004), p. 1290.

[206] R. Nakamura, T. Okamura, N. Ohashi, A. Imanishi, Y. Nakato, J. Am. Chem. Soc. 127 (2005), p. 12975.

[207] T. L. Villarreal, R. Gomez, M. Neumann-Spallart, N. Alonso-Vante, P. Salvador, J. Phys. Chem. B 108 (2004), p. 15172.

[208] X. F. Cheng, W. H. Leng, D. P. Liu, J. Q. Zhang, C. N. Cao, Chemosphere 68 (2007), p. 1976.

[209] M. Tian, B. Adams, J. Wen, R. M. Asmussen, A. Chen, Electrochim. Acta 54 (2009), p. 3799.

[210] A. Mills, R.H. Davis, D. Worsley, Chem. Soc. Rev. 22 (1993), p. 417.

[211] A. K. Rayard, A. A. Beenackes, Catal. Today 40 (1998), p. 73.

[212] K. Rajeshwar, J. Ibanez, Fundamentals and Applications in Pollution Abatement, Academic Press, New York, 1997

[213] F. B. Li, X. Z. Li, Chemosphere 48 (2003), p. 1103.

[214] M. Spichiger-Ulmann, J. Augustynski, J. Appl. Phys. 54 (1983), p. 6061.

[215] M. Hepel, S. Hazelton, Electrochim. Acta 50 (2005), p. 5278.

[216] R. Solarska, C. Santato, J. Augstynski, J. Appl. Electrochem. 35 (2005), p. 715.

[217] T. Mori, J. Suzuki, K. Fujimoto, M. Watanabe, Y. Hasegawa, Journal of Sol–Gel Science and Technology 19 (2000), p. 505.

[218] H. Tada, A. Kokubu, M. Iwasaki, S. Ito, Langmuir 20 (2004), p. 4665.

[219] J. W. Tang, D. F. Wang, Z. G. Zou, J. H. Ye, Mater. Sci. Forum 423–424 (2003), p. 163.

172 - Bibliografie

[220] A. Hameed, M.A. Gondal, Z.H. Yamani, Catal. Commun. 5 (2004), p. 715.

[221] T. Yoko, L. Hu, H. Kozuka, S. Sakka, Thin Solid Films 283 (1996), p. 1996.

[222] M. Radecka, P. Sobas, M. Wierzbicka, M. Rekas, Physica B 364 (2005), p. 85.

[223] A. Mills, X. Domenech, J. Photochem. Photobiol. A 1993 (1993), p. 55.

[224] J. Y. Shi, W. H. Leng, W. C. Zhu, Chem. Eng. Technol. 29 (2006), p. 146.

[225] S. F. Chen, G.Y. Cao, Sol. Energy 73 (2002), p. 15.

[226] M. G. Neelavannan, M. Revathi, C. Ahmed Basha, J. Hazard. Mater. 149 (2007), p. 371.

[227] X. Quan, X. Ruan, H. Zhao, S. Chen, Y. Zhao, Environmental Pollution 147 (2007), p. 409.

[228] M. V. B. Zanoni, J. J. Sene, H. Selcuk, M. A. Anderson, Environ. Sci. Technol. 38 (2004), p. 3203.

[229] T. An, G. Li, Y.Xiong, X. Zhu, H. Xing, G. Liu, Mater. Phys. Mech. 4 (2001), p. 101.

[230] J. Chen, M. Li, J. Zhang, X. Ying, L. Jin, J. Env. Manag. 70 (2004), p. 43.

[231] T. An, W. Zhang, X. Xiao, G. Sheng, J. Fu, X. Zhu, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 161 (2004), p. 233.

[232] M. Li, C. Feng, W. Hu, Z. Zhang, N. Sugiura, J. Hazard. Mater. 162 (2009), p. 455.

[233] Y-q. Wang, B. Gu, W. Xu, J. Hazard. Mater. 162 (2009), p. 1159.

[234] N. G. Karousos, S. M. Reddy, Analyst, 127 (2002), p. 368.

[235] A. Brega, P. Prandini, C. Amaglio, E. Pafumi, J. Chromatogr., 535 (1990), p. 311.

[236] B. Schultz, J. Chromatogr., 299 (1984), p. 484.

[237] A. L. Ghindilis, A. Makower, C. G. Bauer, F. F. Bier, F. W. Scheller, Anal. Chim. Acta, 304 (1995), p. 25.

[238] A. G. Fogg, A. K. Deisingh, R. Pirzad, Anal. Lett., 25 (1992), p. 937.

[239] F. A. Mohamed, M. A. AbdAllah, S. M. Shammat, Talanta, 44 (1997), p. 61.

[240] M. A. Quiroz, S. Reyna, C.A. Martínez-Huitle, S. Ferro, A. De Battisti, Appl. Catal. B: Environ. 59 (2005), p 259.

[241] C. Pulgarin, N. Adler, P. Péringer, Ch. Comninellis, Water Res. 28 (1994), p. 887.

[242] X. Y. Li, Y. H. Cui, Y. J. Feng, Z. M. Xie, J.D. Dong, Water Res. 39 (2005), p. 1972.

[243] Z. He, S. Song, H. Ying, L. Xu, J. Chen, Ultrasonics Sonochemistry 14 (2007), p. 568.

[244] P. R. Gogate, A. B. Pandit, Adv. Environ. Res. 8 (2004), p.501.

[245] S. Chitra, K. Paramasivan, P.K. Sinha, K.B. Lal, J. Clean. Prod. 12 (2004), p. 429.

[246] G. Tezcanli-Guyer, N. H. Ince, Ultrasonics 42 (2004), p. 603.

[247] M. E. DeLorenzo, G. I. Scott, P. E. Ross, Environmental Toxicology and Chemistry 20 (2001) p. 84.

[248] G. O. Rankin, K. W. Beers, D. W. Nicoll, D.K. Aneestis, S.K. Homg, J.L. Hubbard, J.G. Ball, M.A. Valentovic, Toxicology 108 (1996), p. 109.

[249] R. C. Harmon, K. K. Kiningham, M. A. Valentovic, Toxicol. Appl. Pharm. 213 (2006), p. 179.

[250] S. Afzal Khan, M. Hamayun, S. Ahmed, Enzyme. Microb. Tech. 38 (2006), p. 10.

[251] V. Maurino, C. Minero, E. Pelizzetti, P. Piccinini, N. Serpone, H. Hidaka, J. Photoch. Photobio. A 109 (1997), p. 171.

[252] P. Canizares, J. Lobato, R. Paz, M.A. Rodrigo, C. Saez, Water Res. 39 (2005), p. 2687.

[253] R. Andreozzi, A. D'Apuzzo, R. Marotta, Water Res. 36 (19) (2002), p. 4691.

[254] C. Y. Kwan, W. Chu, Water Res. 38 (19) (2004), p. 4213.

[255] A. J. Poole, Water Res. 38 (14-15) (2004), p. 3458.

[256] L. Oliviero, J. Barbier, D. Duprez, Appl. Catal. B: Environ. 40 (3) (2003), p. 163.

[257] P. Canizares, J. Garcia-Gomez, C. Saez, M.A. Rodrigo, J. Appl. Electrochem. 34 (2004), p. 87.

[258] O. Gimeno, M. Carbajo, F. J. Beltran, F. J. Rivas, J. Hazard. Mater. B119 (2005), p. 99.

[259] A. Bebeşelea, Teza de doctorat, Universitatea "Politehnica" Timisoara, Seria 4: Inginerie Chimica, nr. 19, Ed. Politehnica, 2008.

[260] P. Canizares, M. Diaz, J. A. Dominguez, J. Garcia-Gomez, M. A. Rodrigo, Ind. Eng. Chem. Res. 41 (2002), p.4187.

[261] E. Brillas, R. M. Bastida, E. Llosa, J. Casado, J. Electrochem. Soc. 142 (1995), p. 1733.

[262] A. M. Faouzi, B. Nasr, G. Abdellatif, Dyes and Pigments 73 (2007), p.86

[263] P. Mailley, E. A. Cummings, S. Mailley, S. Cosnier, B. R. Eggins, E. McAdams, Bioelectrochem. 63 (2004), p. 291.

[264] A. Remeş, F. Manea, **C. Raţiu**, G. Burtică, S. Picken, J. Schoonman, The XVIth Symposium on Analytical and Environmental Problems, 28 Septembrie 2009, Szeged, Ungaria.

[265] A. Walcarius, Handbook of zeolite science and technology., Auerbach S.M., Carrado K.A., Dutta P.K., (2003), p. 721, New York, USA.

[266] A. Fujishima, Y. Einaga, T. N. Rao, D. Tryk, Diamond Electrochemistry, Elsevier, 2005.

[267] C. Orha, F. Manea, A. Pop, G. Burtică, I. Fazekas Todea, Rev. Chim. 59(2) (2008), p. 173.

[268] **C. Raţiu**, F. Manea, C. Lăzău, L. Nagy, G. Burtică, I. Grozescu, G. Nagy, J. Schoonman, Proceedings of the XVth Symposium on Analytical and Environmental Problems, Szeged, Ungaria, ISBN 978-963-482-903-4 (2008), p. 288.

[269] A. Bebeşelea, F. Manea, C. Radovan, G. Burtică, C. Teodosiu, A. Pop, C. Proca, I. Corb, Water Pollution IX, WIT Press, Transactions on Ecology and the Environment, Vol. 111, Eds. D. Prats Rico, C. A. Brebbia, Y. Villacampa Esteve, 2008, ISBN: 978-1-84564-115-3, ISSN: 1743-3541 (print), ISSN: 1743-3549 (online), p.435.

[270] J. M. Skowronski, P. Krawczyk, J. Solid State Electrochem. 11 (2007), p. 223.

[271] O. Laczka, R. M. Ferraz, N. Ferrer-Miralles, A. Villaverde, F. X. Munoz, F. Javier del Campo, Analytica Chimica Acta 641 (2009), p. 1.

[272] C. Orha, Teza de doctorat, Universitatea "Politehnica" Timisoara, Seria 4: Inginerie Chimica, nr. 12, Ed. Politehnica, 2008.

[273] J. M. Hermann, H. Tahiri, Y. Ait-Ichou, G. Lassaletta, A. R. Gonzalez-Elipe, A. Fernandez, Appl. Catal. B: Environ. 13, (1997), p. 219.

[274]. I. R. Bellobono, A. Carrara, B. Barni, A. Gazzotti, J. Photochem. Photobiol. A 84, (1994), p. 83.

[275] P. Kubelka, F.Z. Munk, Technol. Phys. 12 (1931), p. 593.

[276] V. Stengl, S. Bakardjieva, N. Murafa, Materials Chemistry and Physics 114 (2009), p. 217.

[277] N. A. S. Amin, D. D. Anggoro, Journal of Natural Gas Chemistry, 12, (2003), p. 123.

174 - Bibliografie

[278] C. M. Zhu, L. Y. Wang, L. R. Kong, X. Yang, L. S. Wang, S. J. Zheng, Chemosphere 41 (2000), p. 303.

[279] C. – C. Wang, C. – K. Lee, M. – D. Lyu, L. – C. Juang, Dyes and Pigments 76 (2008), p. 817.

[280] **C. Rațiu**, F. Manea, C. Lăzău, G. Burtică, I. Grozescu, J. Schoonman trimis la J. Hazard. Mater.

[281] H. Selcuk, M. Bekbolet, Chemosphere 73 (2008), p. 854.

[282] Y. Lei, Z. Shen, X. Chen, J. Jia, W. Wang, Water. SA. 32(2) (2006), p. 205.

[283] **C. Rațiu**, F. Manea, C. Lăzău, I. Grozescu, G. Burtică, J. Schoonman, trimis la Chemosphere.