

UNIVERSITATEA POLITEHNICA TIMIȘOARA
FACULTATEA DE CHIMIE INDUSTRIALĂ ȘI INGINERIA MEDIULUI

Ing. Monica Ihoș

**Degradarea electrochimică avansată a compușilor
farmaceutici de tipul antiinflamatoarelor
nesteroidiene – poluanți emergenți din apă, utilizând
anodi cu dimensiuni stabile**

TEZĂ DE DOCTORAT

Conducător științific
Prof.dr.ing. Rodica Pode

TIMIȘOARA

2017

Cuprins

Abrevieri.....	1
Listă de figuri.....	4
Listă de tabele.....	10
Capitolul 1. Metode electrochimice aplicate la îndepărtarea și degradarea poluanților organici din apele uzate. Mecanism de oxidare pe ADS a substanțelor organice.....	13
1.1. Îndepărtarea din apele uzate a poluanților organici prin metode electrochimice.....	13
1.1.1. <i>Electrocoagularea</i>	14
1.1.2. <i>Electro-Fenton</i>	19
1.1.3. <i>Oxidarea indirectă cu mediatori de volum</i>	22
1.1.3.1. Oxidanți generați electrochimic utilizați în epurarea apelor uzate	23
1.1.3.1.1. Ozonul	23
1.1.3.1.2. Apa oxigenată.....	26
1.1.3.1.3. Clorul și hipocloritul.....	29
1.1.4. <i>Utilizarea ADS pentru epurarea apelor uzate</i>	33
1.2. Electrooxidarea substanțelor organice pe ADS.....	37
Bibliografie.....	40
Capitolul 2. Antiinflamatoare nesteroidiene-poluanți emergenți în apă.....	43
2.1. Diclofenac.....	43
2.2. Naproxen.....	44
2.3. Piroxicam.....	46
2.4. Aplicarea proceselor electrochimice la îndepărtarea/degradarea AINS din apă.....	48
Bibliografie.....	50
Capitolul 3. Motivația, scopul și principalele obiective ale tezei	56
Capitolul 4. Materiale și metode.....	58
Bibliografie.....	67
Capitolul 5. Degradarea electrochimică avansată a antiinflamatoarelor nesteroidiene pe anozii cu dimensiuni stabile.....	68
5.1. Caracterizarea materialelor de electrod pentru îndepărtarea/degradarea poluanților organici biorefractari din ape uzate prin oxidare electrochimică.....	68
5.1.1. <i>Caracterizarea morfologică prin microscopie electronică de scanare</i>	68
5.1.2. <i>Caracterizarea materialelor de electrod prin difracție de raze X</i>	69
5.1.3. <i>Caracterizarea electrozilor din punct de vedere al proprietăților electrochimice prin voltametrie ciclică</i>	72
5.1.4. <i>Concluzii parțiale</i>	78
5.2. Studii privind electrodegradarea compusilor de tipul antiinflamatoarelor nesteroidiene (diclofenac, naproxen și piroxicam) pe ADS.....	79
5.2.1. <i>Electrodegradarea diclofenacului pe ADS</i>	79
5.2.1.1. Caracterizarea spectrofotometrică a DCF și evaluarea electrodegradării DCF pe ADS.....	79
5.2.1.2. Mineralizarea DCF.....	92
5.2.1.3. Compararea electrodegradării/electromineralizării DCF pe ADS cu electrodegradarea/electromineralizarea pe BDD.....	94
5.2.1.4. Evaluarea electrodegradării DCF pe ADS cu ajutorul voltametriei ciclice.....	96
5.2.1.5. <i>Concluzii parțiale</i>	102

5.2.2. <i>Electrodegradarea naproxenului pe ADS</i>	104
5.2.2.1. Caracterizarea spectrofotometrica a NPX.....	104
5.2.2.2. Influența concentrației NPX asupra performanței procesului de electrodegradare pe ADS.....	105
5.2.2.3. Concluzii parțiale.....	121
5.2.3. <i>Electrodegradarea piroxicamului pe ADS</i>	124
5.2.3.1. Caracterizarea spectrofotometrică a PXC și evaluarea electrodegradării PXC pe ADS.....	124
5.2.3.2. Mineralizarea PXC.....	131
5.2.3.3. Concluzii parțiale.....	132
5.2.4. <i>Studii cinetice și aspecte privind mecanismul procesului de mineralizare. Consum energetic</i>	132
5.2.4.1. Densitate de curent limită. Constantă de transfer de masă.....	132
5.2.4.2. Consum specific de energie.....	135
5.2.5. <i>Aplicatii ale electrodegradării pe ADS pentru ape reale</i>	136
5.2.5.1. Îmbunătățirea biodegradabilității efluenților farmaceutici.....	136
5.2.5.2. Aplicații ale electrodegradării pe ADS pentru ape reale cu conținut de antiinflamatoare nesteroidiene.....	137
5.2.5.2.1. Electrodegradarea pe ADS a DCF din efluentul unei stații de epurare municipale.....	137
5.2.5.2.2. Degradarea avansată a unui amestec de antiinflamatoare nesteroidiene prin electrodegradare pe ADS.....	138
5.2.5.3. Concluzii parțiale.....	139
Bibliografie.....	139
Capitolul 6. Concluzii finale	142
Lista lucrărilor publicate.....	149

Abrevieri

A	amper
A ₂₇₇	absorbanta la 277 nm
ADS	anozi cu dimensiuni stabile
AINS	antiinflamatoare nesteroidiene
AR 264	Albastru Reactiv 264
BFA	bisfenolul A
CBO ₅	consum biochimic de oxigen la 5 zile
CCO	consum chimic de oxigen
CE	consum specific de energie
CE ₅₀	concentrație efectivă (necesară pentru a produce 50% din reacția maximă)
CL ₅₀	concentrație letală medie
CLIP	cromatografie de lichide de înalta performanță
COT	carbon organic total
Δi	curent util
Da	Daltoni
DCF	diclofenac
DDB	diamant dopat cu bor

DRX	difracție de raze X
EF-DCF	efluent cu conținut de DCF
EFS	extracție în fază solidă
ESC	electrodul saturat de calomel
ESH	electrod standard de hidrogen
FTO	oxid de staniu dopat cu fluor
GC-SM	gaz cromatografie cuplată cu spectrometrie de masă
GR 143	Galben Reactiv 143
HAP	hidrocarburi aromatice policiclice
HQ	coeficient de risc
IBP	ibuprofen
IR	infraroșu
MES	microscopie electronică de scanare
MET	microscopie electronică de transmisie
MIS	microspectroscopie ionică secundară
MSR	metodologia suprafeței de răspuns
MVA 2B	Metil Violet Acid 2B
MWCNT	nanotuburi de carbon cu pereți multipli
NOAEL	nivel la care nu se observă nici un efect advers

NPX	naproxen
PPE	procedura proiectării experimentelor
PR 122	Portocaliu Reactiv 122
PXC	piroxicam
R	raportul CBO ₅ /CCO
RA 18	Roșu Acid 18
RA 29	Roșu Acid 29
RCM	randament de curent de mineralizare
SIE	spectroscopie de impedanță electrochimică
SMO	starea medie de oxidare
UV/Vis	ultraviolet/vizibil
V	volt
VC	voltametrie ciclică
XED	spectroscopie de raze X cu energie dispersivă

Listă de figuri

- Fig. 1.1 Schema generalizată a conversiei/combustiei electrochimice a substanțelor organice cu descărcarea simultană a oxigenului
- Fig. 1.2. Curba tip vulcan a reactivității oxizilor metalici în tranziția la oxizi superiori (•) soluții acide, (○), (×) soluții alcaline
- Fig. 5.1 Imagine MES a ADS: (a) Ti/RuO₂-TiO₂ (mărire: 24000x) și (b) Ti/RuO₂/SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂ (mărire: 25000x)
- Fig. 5.2 Spectrul XED pentru Ti/RuO₂-TiO₂
- Fig. 5.3 Spectrul XED pentru Ti/RuO₂/SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂
- Fig. 5.4 Spectrul DRX pentru Ti/RuO₂-TiO₂
- Fig. 5.5 Spectrul DRX pentru Ti/RuO₂/SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂ (1) și Ti/RuO₂ (2)
- Fig. 5.6 Voltamograma ciclică în electrolit suport Na₂SO₄ 0,1 M a electrodului Ti/RuO₂-TiO₂; viteza de scanare: 0,05 V/s; domeniul de potențial: -0,5→+1,5 V/ESC
- Fig. 5.7 Voltamograma ciclică în electrolit suport Na₂SO₄ 0,1 M a electrodului Ti/RuO₂/SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂; viteza de scanare: 0,05 V/s; domeniul de potențial: -0,5→+1,5 V/ ESC
- Fig. 5.8 Voltamogramele ciclice ale electrodului Ti/RuO₂-TiO₂ în electrolit suport Na₂SO₄ 0,1 M (1) și în prezență de DCF (2); viteza de scanare: 0,05 V/s; domeniul de potențial: -0,5→+1,5 V/ ESC
- Fig. 5.9 Voltamogramele ciclice ale electrodului Ti/RuO₂-TiO₂ în electrolit suport Na₂SO₄ 0,1 M (1) și în prezența NPX (2); viteza de scanare: 0,05 V/s; domeniul de potențial: -0,5→+1,5 V/ ESC
- Fig. 5.10 Voltamogramele ciclice ale electrodului Ti/RuO₂-TiO₂ în electrolit suport Na₂SO₄ 0,1 M (1) și în prezența PXC (2); viteza de scanare: 0,05 V/s; domeniul de potențial: -0,5→+1,5 V/ ESC
- Fig. 5.11 Voltamogramele ciclice ale electrodului Ti/RuO₂/SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂ în electrolit suport Na₂SO₄ 0,1 M (1) și în prezența DCF (2); viteza de scanare: 0,05 V/s; domeniul de potențial: -0,5→+1,5 V/ ESC
- Fig. 5.12 Voltamogramele ciclice ale electrodului Ti/RuO₂/SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂ în electrolit suport Na₂SO₄ 0,1 M (1) și în prezența NPX (2); viteza de scanare: 0,05 V/s; domeniul de potențial: -0,5→+1,5 V/ ESC
- Fig. 5.13 Voltamogramele ciclice ale electrodului Ti/RuO₂/SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂ în electrolit suport Na₂SO₄ 0,1 M (1) și în prezența PXC (2); viteza de scanare: 0,05 V/s; domeniul de potențial: -0,5→+1,5 V/ ESC

- Fig. 5.14 Structura chimică a DCF
- Fig. 5.15 Spectrul de absorbție în UV al DCF în Na₂SO₄ 0,1 M
- Fig. 5.16 Spectrele de absorbție în UV ale DCF în Na₂SO₄ 0,1 M
anod: Ti/RuO₂-TiO₂; concentrație inițială: 50 mg/L; densitate de curent: 100 A/m²;
timp de electroliză: i – 0 min; 1 - 30 min; 2 - 60 min; 3 – 120 min
- Fig. 5.17 Spectrele de absorbție în UV ale DCF în Na₂SO₄ 0,1 M
anod: Ti/RuO₂-TiO₂; concentrație inițială: 50 mg/L; densitate de curent: 200 A/m²;
timp de electroliză: i – 0 min; 1 - 30 min; 2 - 60 min; 3 – 120 min
- Fig. 5.18 Spectrele de absorbție în UV ale DCF în Na₂SO₄ 0,1 M
anod: Ti/RuO₂-TiO₂; concentrație inițială: 50 mg/L; densitate de curent: 300 A/m²;
timp de electroliză: i – 0 min; 1 - 30 min; 2 - 60 min; 3 – 120 min
- Fig. 5.19 Spectrele de absorbție în UV ale DCF în Na₂SO₄ 0,1 M
anod: Ti/RuO₂-TiO₂; concentrație inițială: 100 mg/L; densitate de curent: 100 A/m²;
timp de electroliză: i – 0 min; 1 - 30 min; 2 - 60 min; 3 – 120 min
- Fig. 5.20 Spectrele de absorbție în UV ale DCF în Na₂SO₄ 0,1 M
anod: Ti/RuO₂-TiO₂; concentrație inițială: 100 mg/L; densitate de curent: 200 A/m²;
timp de electroliză: i – 0 min; 1 - 30 min; 2 - 60 min; 3 – 120 min
- Fig. 5.21 Spectrele de absorbție în UV ale DCF în Na₂SO₄ 0,1 M
anod: Ti/RuO₂-TiO₂; concentrație inițială: 100 mg/L; densitate de curent: 300 A/m²;
timp de electroliză: i – 0 min; 1 - 30 min; 2 - 60 min; 3 – 120 min
- Fig. 5.22 Spectrele de absorbție în UV ale DCF în Na₂SO₄ 0,1 M
anod: Ti/RuO₂-TiO₂; concentrație inițială: 200 mg/L; densitate de curent: 100 A/m²;
timp de electroliză: i – 0 min; 1 - 30 min; 2 - 60 min; 3 – 120 min
- Fig. 5.23 Spectrele de absorbție în UV ale DCF în Na₂SO₄ 0,1 M
anod: Ti/RuO₂-TiO₂; concentrație inițială: 200 mg/L; densitate de curent: 200 A/m²;
timp de electroliză: i – 0 min; 1 - 30 min; 2 - 60 min; 3 – 120 min
- Fig. 5.24 Spectrele de absorbție în UV ale DCF în Na₂SO₄ 0,1 M
anod: Ti/RuO₂-TiO₂; concentrație inițială: 200 mg/L; densitate de curent: 300 A/m²;
timp de electroliză: i – 0 min; 1 - 30 min; 2 - 60 min; 3 – 120 min
- Fig. 5.25 Spectrele de absorbție în UV ale DCF în Na₂SO₄ 0,1 M
anod: Ti/RuO₂/SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂; concentrație inițială: 50 mg/L; densitate de
curent: 100 A/m²; timp de electroliză: i – 0 min; 1 – 30 min; 2 – 60 min;
3 – 120 min
- Fig. 5.26 Spectrele de absorbție în UV ale DCF în Na₂SO₄ 0,1 M
anod: Ti/RuO₂/SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂; concentrație inițială: 50 mg/L; densitate de
curent: 200 A/m²; timp de electroliză: i – 0 min; 1 – 60 min; 2 – 120 min

- Fig. 5.27 Spectrele de absorbție în UV ale DCF în Na₂SO₄ 0,1 M
anod: Ti/RuO₂/SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂; concentrație inițială: 50 mg/L; densitate de curent: 300 A/m²; timp de electroliză: i – 0 min; 1 – 60 min; 2 – 120 min
- Fig. 5.28 Spectrele de absorbție în UV ale DCF în Na₂SO₄ 0,1 M
anod: Ti/RuO₂/SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂; concentrație inițială: 100 mg/L; densitate de curent: 100 A/m²; timp de electroliză: i – 0 min; 1 – 30 min; 2 – 60 min; 3 – 120 min
- Fig. 5.29 Spectrele de absorbție în UV ale DCF în Na₂SO₄ 0,1 M
anod: Ti/RuO₂/SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂; concentrație inițială: 100 mg/L; densitate de curent: 200 A/m²; timp de electroliză: i – 0 min; 1 – 30 min; 2 – 60 min; 3 – 120 min
- Fig. 5.30 Spectrele de absorbție în UV ale DCF în Na₂SO₄ 0,1 M
anod: Ti/RuO₂/SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂; concentrație inițială: 100 mg/L; densitate de curent: 300 A/m²; timp de electroliză: i – 0 min; 1 - 30 min; 2 - 60 min; 3 – 120 min
- Fig. 5.31 Spectrele de absorbție în UV ale DCF în Na₂SO₄ 0,1 M
anod: Ti/RuO₂/SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂; concentrație inițială: 200 mg/L; densitate de curent: 100 A/m²; timp de electroliză: i – 0 min; 1 - 30 min; 2 - 60 min; 3 – 120 min
- Fig. 5.32 Spectrele de absorbție în UV ale DCF în Na₂SO₄ 0,1 M
anod: Ti/RuO₂/SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂; concentrație inițială: 200 mg/L; densitate de curent: 200 A/m²; timp de electroliză: i – 0 min; 1 – 30 min; 2 – 60 min; 3 – 120 min
- Fig. 5.33 Spectrele de absorbție în UV ale DCF în Na₂SO₄ 0,1 M
anod: Ti/RuO₂/SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂; concentrație inițială: 200 mg/L; densitate de curent: 300 A/m²; timp de electroliză: i – 0 min; 1 - 30 min; 2 - 60 min; 3 – 120 min
- Fig. 5.34 Spectrele de absorbție în UV ale DCF în Na₂SO₄ 0,1 M
anod: DDB; concentrație inițială: 50 mg/L; densitate de curent: 50 A/m²; timp de electroliză: i – 0 min; 1 - 30 min; 2 - 60 min; 3 – 120 min
- Fig. 5.35 Voltamogramele ciclice înregistrate la electrodul de DDB în prezența soluțiilor rezultate de la degradarea unei soluții inițiale cu 50 mg/L DCF pe Ti/RuO₂-TiO₂: soluția inițială (i) și după 120 min de electroliză la 100 A/m² (1), 200 A/m² (2) și 300 A/m² (3); viteza de scanare: 0,05 V/s; domeniul de potențial: -0,5→+1,5 V/ ESC
- Fig. 5.36 Voltamogramele ciclice înregistrate la electrodul de DDB în prezența soluțiilor rezultate de la degradarea unei soluții inițiale cu 100 mg/L DCF pe Ti/RuO₂-TiO₂: soluția inițială (i) (dil. 1:2) și după 120 min de electroliză la 100 A/m² (1), 200 A/m² (2) și 300 A/m² (3); viteza de scanare: 0,05 V/s; domeniul de potențial: -0,5→+1,5 V/ ESC

- Fig. 5.37 Voltamogramele ciclice înregistrate la electrodul de DDB în prezența soluțiilor rezultate de la degradarea unei soluții inițiale cu 200 mg/L DCF pe Ti/RuO₂-TiO₂: soluția inițială (i) (dil. 1:4) și după 120 min de electroliză la 100 A/m² (1) (dil. 1:4), 200 A/m² (dil. 1:4) și 300 A/m² (2,3) (dil. 1:4); viteza de scanare: 0,05 V/s; domeniul de potențial: -0,5→+1,5 V/ ESC
- Fig. 5.38 Voltamogramele ciclice înregistrate la electrodul de DDB în prezența soluțiilor rezultate de la degradarea unei soluții inițiale cu 50 mg/L DCF pe Ti/RuO₂/SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂: soluția inițială (i) și după 120 min de electroliză la 100 A/m² (1), 200 A/m² (2) și 300 A/m² (3); viteza de scanare: 0,05 V/s; domeniul de potențial: -0,5→+1,5 V/ ESC
- Fig. 5.39 Voltamogramele ciclice înregistrate la electrodul DDB în prezența soluțiilor rezultate de la degradarea unei soluții inițiale cu 100 mg/L DCF pe Ti/RuO₂/SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂: timp de electroliză 120 min; densitate de curent: 100 A/m² (1), 200 A/m² (2) și 300 A/m² (3); viteza de scanare: 0,05 V/s; domeniul de potențial: -0,5→+1,5 V/ ESC
- Fig. 5.40 Voltamogramele ciclice înregistrate la electrodul de DDB în prezența soluțiilor rezultate de la degradarea unei soluții inițiale cu 200 mg/L DCF pe Ti/RuO₂/SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂: soluția inițială (i) (dil. 1:4) și după 120 min de electroliză la 100 A/m² (1), 200 A/m² (2) și 300 A/m² (3); viteza de scanare: 0,05 V/s; domeniul de potențial: -0,5→+1,5 V/ ESC
- Fig. 5.41 Structura chimică a NPX
- Fig. 5.42 Spectrul de absorbție în UV al NPX în Na₂SO₄ 0,1 M; domeniu UV: 200-400 nm
- Fig. 5.43 Spectrul de absorbție în UV al NPX în Na₂SO₄ 0,1 M; domeniu UV: 250-350 nm
- Fig. 5.44 Spectrele de absorbție în UV ale NPX în Na₂SO₄ 0,1 M
anod: Ti/RuO₂-TiO₂; concentrație inițială: 10 mg/L; densitate de curent: 100 A/m²; timp de electroliză: i – 0 min; 1 - 60 min; 2 - 120 min; 3 – 180 min; domeniu UV: 200-400 nm
- Fig. 5.45 Spectrele de absorbție în UV ale NPX în Na₂SO₄ 0,1 M
anod: Ti/RuO₂-TiO₂; concentrație inițială: 10 mg/L; densitate de curent: 100 A/m²; timp de electroliză: i – 0 min; 1 - 60 min; 2 - 120 min; 3 – 180 min; domeniu UV: 250-350 nm
- Fig. 5.46 Spectrele de absorbție în UV ale NPX în Na₂SO₄ 0,1 M
anod: Ti/RuO₂-TiO₂; concentrație inițială: 50 mg/L; densitate de curent: 100 A/m²; timp de electroliză: i – 0 min; 1 - 60 min; 2 - 120 min; 3 – 180 min; domeniu UV: 200-400 nm
- Fig. 5.47 Spectrele de absorbție în UV ale NPX în Na₂SO₄ 0,1 M
anod: Ti/RuO₂-TiO₂; concentrație inițială: 50 mg/L; densitate de curent: 100 A/m²; timp de electroliză: i – 0 min; 1 - 60 min; 2 - 120 min; 3 – 180 min; domeniu UV: 250-350 nm

- Fig. 5.48 Spectrele de absorbție în UV ale NPX în Na₂SO₄ 0,1 M
anod: Ti/RuO₂-TiO₂; concentrație inițială: 50 mg/L; densitate de curent: 300 A/m²; timp de electroliză: i – 0 min; 1 - 60 min; 2 - 120 min; 3 - 180 min; domeniu UV: 200-400 nm
- Fig. 5.49 Spectrele de absorbție în UV ale NPX în Na₂SO₄ 0,1 M
anod: Ti/RuO₂-TiO₂; concentrație inițială: 50 mg/L; densitate de curent: 300 A/m²; timp de electroliză: i – 0 min; 1 - 60 min; 2 - 120 min; 3 - 180 min; domeniu UV: 250-350 nm
- Fig. 5.50 Spectrele de absorbție în UV ale NPX în Na₂SO₄ 0,1 M
anod: Ti/RuO₂/SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂; concentrație inițială: 50 mg/L; densitate de curent: 300 A/m²; timp de electroliză: i - 0 min; 1 - 60 min; 2 - 120 min; 3 - 180 min; domeniu UV: 200-400 nm
- Fig. 5.51 Spectrele de absorbție în UV ale NPX în Na₂SO₄ 0,1 M
anod: Ti/RuO₂/SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂; concentrație inițială: 50 mg/L; densitate de curent: 300 A/m²; timp de electroliză: i - 0 min; 1 - 60 min; 2 - 120 min; 3 - 180 min; domeniu UV: 250-350 nm
- Fig. 5.52 Spectrele de absorbție în UV ale NPX în Na₂SO₄ 0,1 M
anod: Ti/RuO₂-TiO₂; concentrație inițială: 100 mg/L; densitate de curent: 200 A/m²; timp de electroliză: i – 0 min; 1 - 180 min; domeniu UV: 200-400 nm
- Fig. 5.53 Spectrele de absorbție în UV ale NPX în Na₂SO₄ 0,1 M
anod: Ti/RuO₂-TiO₂; concentrație inițială: 100 mg/L; densitate de curent: 200 A/m²; timp de electroliză: i – 0 min; 1 - 60 min; 2 - 180 min; domeniu UV: 250-350 nm
- Fig. 5.54 Spectrele de absorbție în UV ale NPX în Na₂SO₄ 0,1 M
anod: Ti/RuO₂/SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂; concentrație inițială: 100 mg/L; densitate de curent: 200 A/m²; timp de electroliză: i – 0 min; 1 – 60 min; 2 - 120 min; 3 – 180 min; domeniu UV: 200-400 nm
- Fig. 5.55 Spectrele de absorbție în UV ale NPX în Na₂SO₄ 0,1 M
anod: Ti/RuO₂/SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂; concentrație inițială: 100 mg/L; densitate de curent: 200 A/m²; timp de electroliză: i – 0 min; 1 – 60 min; 2 - 120 min; 3 – 180 min; domeniu UV: 250-350 nm
- Fig. 5.56 Structura chimică a PXC
- Fig. 5.57 Spectrul de absorbție în UV al PXC în Na₂SO₄ 0,1 M
- Fig. 5.58 Spectrele de absorbție în UV ale PXC în Na₂SO₄ 0,1 M
anod: Ti/RuO₂-TiO₂; concentrație inițială: 50 mg/L; densitate de curent: 200 A/m²; timp de electroliză: i – 0 min; 1 - 60 min; 2 - 120 min; 3 – 180 min
- Fig. 5.59 Spectrele de absorbție în UV ale PXC în Na₂SO₄ 0,1 M
anod: Ti/RuO₂-TiO₂; concentrație inițială: 50 mg/L; densitate de curent: 300 A/m²; timp de electroliză: i – 0 min; 1 - 60 min; 2 - 120 min; 3 – 180 min

- Fig. 5.60 Spectrele de absorbție în UV ale PXC în Na_2SO_4 0,1 M
anod: $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2$; concentrație inițială: 200 mg/L; densitate de curent:
200 A/m^2 ; timp de electroliză: i – 0 min; 1 - 60 min; 2 - 120 min; 3 – 180 min
- Fig. 5.61 Spectrele de absorbție în UV ale PXC în Na_2SO_4 0,1 M
anod: $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2$; concentrație inițială: 200 mg/L; densitate de curent:
300 A/m^2 ; timp de electroliză: i – 0 min; 1 - 60 min; 2 - 120 min; 3 – 180 min
- Fig. 5.62 Spectrele de absorbție în UV ale PXC în Na_2SO_4 0,1 M
anod: $\text{Ti/RuO}_2\text{/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-RuO}_2$; concentrație inițială: 50 mg/L; densitate de
curent: 200 A/m^2 ; timp de electroliză: i – 0 min; 1 - 60 min; 2 - 120 min;
3 – 180 min
- Fig. 5.63 Spectrele de absorbție în UV ale PXC în Na_2SO_4 0,1 M
anod: $\text{Ti/RuO}_2\text{/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-RuO}_2$; concentrație inițială: 50 mg/L; densitate de
curent: 300 A/m^2 ; timp de electroliză: i – 0 min; 1 - 60 min; 2 - 120 min;
3 – 180 min
- Fig. 5.64 Spectrele de absorbție în UV ale PXC în Na_2SO_4 0,1 M
anod: $\text{Ti/RuO}_2\text{/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-RuO}_2$; concentrație inițială: 200 mg/L; densitate de
curent: 200 A/m^2 ; timp de electroliză: i – 0 min; 1 - 60 min; 2 - 120 min;
3 – 180 min
- Fig. 5.65 Spectrele de absorbție în UV ale PXC în Na_2SO_4 0,1 M anod: $\text{Ti/RuO}_2\text{/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-RuO}_2$; concentrație inițială: 200 mg/L; densitate de curent: 300 A/m^2 ; timp de electroliză: i – 0 min; 1 – 60 min; 2 – 120 min; 3 – 180 min

Listă de tabele

Tabelul 1.1	Reacții implicate în epurarea electrochimică a apelor uzate
Tabelul 1.2	Reactivi generați electrolytic pentru degradarea poluanților
Tabelul 1.3	Entalpia standard pentru tranziția oxid inferior →oxid superior
Tabelul 4.1	Programul eluției cu gradient
Tabelul 5.1	Condițiile de lucru și variația relativă a A_{277}
Tabelul 5.2	Structura chimică a intermediarilor rezultați în urma degradării DCF pe ADS
Tabelul 5.3	Condițiile de lucru, îndepărtarea COT și numărul de atomi de carbon mineralizați la 120 min de electroliză; COT_{ini} : 29,88 mgC/L pentru $c_{ini}=50$ mg/L DCF; 59,97 mgC/L pentru $c_{ini}=100$ mg/L DCF; 108,07 pentru $c_{ini}=200$ mg/L DCF
Tabelul 5.4	Valoarea COT pentru soluțiile rezultate în urma degradării DCF pe DDB la 120 minute de electroliză; COT_{ini} : 29,88 mgC/L pentru $c_{ini}=50$ mg/L DCF; 59,97 mgC/L pentru $c_{ini}=100$ mg/L DCF; 108,07 pentru $c_{ini}=200$ mg/L DCF
Tabelul 5.5	Performanța procesului de electrodegradare utilizând diferite materiale de anod
Tabelul 5.6	Valorile curentului util (Δi) determinat pentru evaluarea concentrației de DCF rezultată din degradarea DCF pe Ti/RuO ₂ -TiO ₂ la o concentrație a soluției inițiale de 50 mg/L DCF
Tabelul 5.7	Valorile curentului util (Δi) determinat pentru evaluarea concentrației de DCF rezultată din degradarea DCF pe Ti/RuO ₂ -TiO ₂ la o concentrație a soluției inițiale de 100 mg/L DCF
Tabelul 5.8	Valorile curentului util (Δi) determinat pentru evaluarea concentrației de DCF rezultată din degradarea DCF pe Ti/RuO ₂ -TiO ₂ la o concentrație a soluției inițiale de 200 mg/L DCF
Tabelul 5.9	Valorile curentului util (Δi) determinat pentru evaluarea concentrației de DCF rezultată din degradarea DCF pe Ti/RuO ₂ /SnO ₂ -Sb ₂ O ₅ -RuO ₂ la o concentrație a soluției inițiale de 50 mg/L DCF
Tabelul 5.10	Valorile curentului util (Δi) determinat pentru evaluarea concentrației de DCF rezultată din degradarea DCF pe Ti/RuO ₂ /SnO ₂ -Sb ₂ O ₅ -RuO ₂ la o concentrație a soluției inițiale de 100 mg/L DCF
Tabelul 5.11	Valorile curentului util (Δi) determinat pentru evaluarea concentrației de DCF rezultată din degradarea DCF pe Ti/RuO ₂ /SnO ₂ -Sb ₂ O ₅ -RuO ₂ la o concentrație a soluției inițiale de 200 mg/L DCF

- Tabelul 5.12 Randamentul de diminuare a maximului de curent în experimentele de voltametrie ciclică pe DDB efectuate cu soluțiile electrolizate rezultate la degradarea electrochimică a DCF pe anozii de $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2$ la diferite densități de curent și 120 minute de electroliză
- Tabelul 5.13 Randamentul de diminuare a maximului de curent în experimentele de voltametrie ciclică pe DDB efectuate cu soluțiile electrolizate rezultate la degradarea electrochimică a DCF pe anozii de $\text{Ti/RuO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-RuO}_2$ la diferite densități de curent și 120 minute de electroliză
- Tabelul 5.14 Variația relativă a absorbanței pentru electrodegradarea NPX pe $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2$ în funcție de condițiile de lucru; $c_{\text{NPX}}: 10 \text{ mg/L}$
- Tabelul 5.15 Variația relativă a absorbanței pentru electrodegradarea NPX pe $\text{Ti/RuO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-RuO}_2$ în funcție de condițiile de lucru; $c_{\text{NPX}}: 10 \text{ mg/L}$
- Tabelul 5.16 Structura chimică a intermediarilor rezultați în urma degradării NPX pe ADS
- Tabelul 5.17 Variația relativă a absorbanței pentru electrodegradarea NPX pe $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2$ în funcție de condițiile de lucru; $c_{\text{NPX}}: 50 \text{ mg/L}$
- Tabelul 5.18 Variația relativă a absorbanței pentru electrodegradarea NPX pe $\text{Ti/RuO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-RuO}_2$ în funcție de condițiile de lucru; $c_{\text{NPX}}: 50 \text{ mg/L}$
- Tabelul 5.19 Variația relativă a absorbanței pentru electrodegradarea NPX pe $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2$ în funcție de condițiile de lucru; $c_{\text{NPX}}: 100 \text{ mg/L}$
- Tabelul 5.20 Variația relativă a absorbanței pentru electrodegradarea NPX pe $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2$ în funcție de condițiile de lucru; $c_{\text{NPX}}: 200 \text{ mg/L}$
- Tabelul 5.21 Variația relativă a absorbanței pentru electrodegradarea NPX pe $\text{Ti/RuO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-RuO}_2$ în funcție de condițiile de lucru; $c_{\text{NPX}}: 100 \text{ mg/L}$
- Tabelul 5.22 Variația relativă a absorbanței pentru electrodegradarea NPX pe $\text{Ti/RuO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-RuO}_2$ în funcție de condițiile de lucru; $c_{\text{NPX}}: 200 \text{ mg/L}$
- Tabelul 5.23 Condițiile de lucru, îndepărtarea COT pentru electrodegradarea NPX pe ADS la 180 min de electroliză; $\text{COT}_{\text{ini}}: 7,5 \text{ mgC/L}$ pentru $c_{\text{ini}}=10 \text{ mg/L}$ NPX; $37,52 \text{ mgC/L}$ pentru $c_{\text{ini}}=50 \text{ mg/L}$ NPX; $72,54 \text{ mgC/L}$ pentru $c_{\text{ini}}=100 \text{ mg/L}$ NPX; $147,7$ pentru $c_{\text{ini}}=200 \text{ mg/L}$ NPX
- Tabelul 5.24 Maximele absorbanțelor specifice pentru compușii aromatici; E=banda etilenică, B=banda benzenoidă; K=banda de conjugare și cea datorată substituentului
- Tabelul 5.25 Evoluția absorbanței în domeniul UV în funcție de procesul de electrodegradare a PXC pe $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2$
- Tabelul 5.26 Evoluția absorbanței din domeniul UV în funcție de procesul de electrodegradare al PXC pe $\text{Ti/RuO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-RuO}_2$

- Tabelul 5.27 Variația relativă a absorbanței în procesul de electrodegradare a PXC pe Ti/RuO₂-TiO₂
- Tabelul 5.28 Variația relativă a absorbanței în procesul de electrodegradare a PXC pe Ti/RuO₂/SnO₂- Sb₂O₅-RuO₂
- Tabelul 5.29 Evoluția valorilor COT în procesul de degradare a PXC pe ADS; timp de electroliză: 180 min; COT sol. 200 mg/L PXC: 95,25 mg C/L; COT sol. 50 mg/L PXC: 25,25 mg C/L
- Tabelul 5.30 Parametrii cinetici pentru mineralizarea electrochimică a DCF pe Ti/RuO₂-TiO₂ în funcție de condițiile de lucru la 120 min de electroliză
- Tabelul 5.31 Parametrii cinetici pentru mineralizarea electrochimică a DCF pe Ti/RuO₂/SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂ în funcție de condițiile de lucru la 120 min de electroliză
- Tabelul 5.32 Parametrii cinetici pentru mineralizarea electrochimică a NPX pe Ti/RuO₂-TiO₂ în funcție de condițiile de lucru la 180 min de electroliză
- Tabelul 5.33 Parametrii cinetici pentru mineralizarea electrochimică a NPX pe Ti/RuO₂/SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂ în funcție de condițiile de lucru la 180 min de electroliză
- Tabelul 5.34 Parametrii cinetici pentru mineralizarea electrochimică a PXC pe Ti/RuO₂-TiO₂ în funcție de condițiile de lucru la 180 min de electroliză
- Tabelul 5.35 Parametrii cinetici pentru mineralizarea electrochimică a PXC pe Ti/RuO₂/SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂ în funcție de condițiile de lucru la 180 min de electroliză
- Tabelul 5.36 Consumul specific de energie pentru electrodegradarea poluanților pe Ti/RuO₂-TiO₂
- Tabelul 5.37 Consumul specific de energie pentru electrodegradarea poluanților pe Ti/RuO₂/SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂
- Tabelul 5.38 Condițiile de lucru pentru metodele bazate pe utilizarea ADS și valorile CCO, CBO₅ și R; CCO_{ini} = 583 mgO₂/L; CBO_{5 ini} = 29 mgO₂/L; R_{ini}=0,05
- Tabelul 5.39 Concentrația reziduală a DCF în soluțiile sintetice și EF-DCF; concentrație inițială: 1 mg/L DCF, densitate de curent: 300 A/m²; timp de electroliză: 120 min
- Tabelul 5.40 Condițiile de lucru în experimentele de degradare electrochimică a unui amestec de poluanți pe Ti/RuO₂-TiO₂; concentrații inițiale poluanți: 48 μg/L DCF, 38 μg/L IBP și 41 μg/L NPX
- Tabelul 5.41 Condițiile de lucru în experimentele de degradare electrochimică a unui amestec de poluanți pe Ti/RuO₂/SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂; concentrații inițiale poluanți: 48 μg/L DCF, 38 μg/L IBP și 41 μg/L NPX
- Tabelul 6.1 Rezultatele procesului de mineralizare a poluanților studiați pe ADS

Capitolul 1

Metode electrochimice aplicate la îndepărtarea și degradarea poluanților organici din apele uzate. Mecanism de oxidare pe ADS a substanțelor organice

1.1. Îndepărtarea din apele uzate a poluanților organici prin metode electrochimice

Metodele electrochimice și-au câștigat locul lor binemeritat ca și procese pentru epurarea apelor uzate ca urmare a avantajelor lor: eficiență energetică, eficiența costurilor, sunt prietenoase cu mediul, se pretează la automatizare și control, sunt versatile și nu necesită adăugare de reactivi [1,2].

În prezent sunt studiate mai multe procese electrochimice pentru epurarea apelor uzate cu conținut de poluanți organici, cum ar fi electrocoagularea, electro-Fenton sau oxidarea electrochimică. Principalele reacții chimice și electrochimice care au loc în aceste procese sunt redată în Tabelul 1.1.

În ceea ce privește oxidarea electrochimică a poluanților organici, pe de o parte, poate avea loc oxidarea directă pe electrozi cu activitate electrocatalitică așa cum este, de exemplu, platina. Pe de altă parte, este posibilă oxidarea indirectă, care se produce prin intermediul unor mediatori. Acești mediatori pot fi mediatori de suprafață, care rămân fixați pe suprafața anodului unde sunt generați continuu sau mediatori de volum, care se generează electrochimic, dar se detașează de suprafața electrodului și acționează în volumul soluției. Oxidarea indirectă cu mediatori de suprafață se poate realiza pe anozii activați cu un strat de oxizi cunoscuți și sub numele de anozii cu dimensiuni stabile (ADS).

Tabelul 1.1. Reacții implicate în epurarea electrochimică a apelor uzate [3]

Metoda	Reacția principală de electrod	Reacții cu participarea poluantului
Electrocoagulare	anod (+) $Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^-$ catod (-) $3H_2O + 3e^- \rightarrow 3/2H_2 + 3OH^-$ reacția globală: $Al + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + 3/2H_2$	Obs. R este adsorbit pe suprafața hidroxidului
Electro-Fenton	$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$ $O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$	$Fe^{2+} + H_2O_2 + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + H_2O + \cdot OH$ $RH + \cdot OH \rightarrow ROH + 1/2H_2$
Oxidare indirectă cu mediatori de volum - oxigenul ca mediator	$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$	$H_2O_2 \rightarrow HO_2 \cdot + H^+ + e^-$ $RH + HO_2 \cdot \rightarrow ROH + OH^-$
Oxidare indirectă cu mediatori de volum - clorul ca mediator	$2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$	$Cl_2 + H_2O \rightarrow HOCl + H^+ + Cl^-$ $HOCl + R \rightarrow ROH + Cl^-$
Oxidare directă (anozi de platină)	$R + H_2O \rightarrow RO + zH^+ + ze^-$ (în proporție majoră) $R + H_2O \rightarrow CO_2 + zH^+ + ze^-$ (în proporție redusă)	
Oxidare indirectă neselectivă (anozi „non-activi”)	$MO_x + H_2O \rightarrow MO_x(\cdot OH) + H^+ + e^-$	$MO_x(\cdot OH) + R \rightarrow MO_x + CO_2 + zH^+ + ze^-$
Oxidare indirectă selectivă (anozi „activi”)	$MO_x(\cdot OH) \rightarrow MO_{x+1} + H^+ + e^-$	$R + MO_{x+1} \rightarrow RO + MO_x$

R = poluantul organic

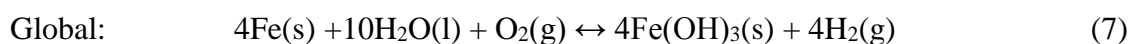
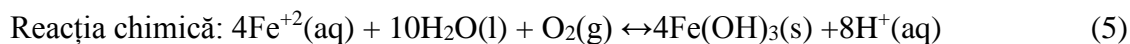
1.1.1. Electrocoagularea

Electrocoagularea este un proces electrochimic ideal care preia avantajele efectului combinat al dizolvării anodice (cum ar fi fer și aluminiu) cu formarea de policaioni. Bulele de gaz transportă poluantul la suprafața soluției unde poate fi mai ușor concentrat, colectat și îndepărtat.

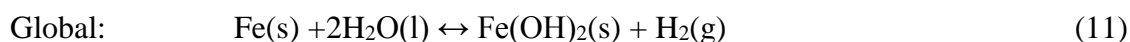
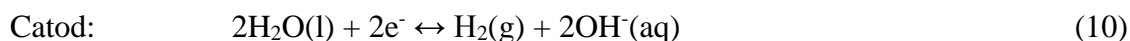
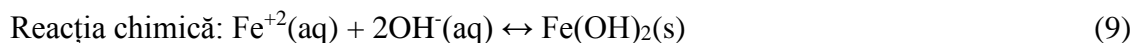
Ionii metalici reacționează cu ionii OH^- produși la catod în timpul degajării hidrogenului, spre a produce hidroxizi insolubili. Aceștia adsorb poluanții din soluție contribuind astfel la procesul de coagulare prin neutralizarea oricăror particule coloidale încărcate negativ.

În cazul anozilor de fer sau oțel s-au propus două mecanisme pentru producerea hidroxidului metalic [4]:

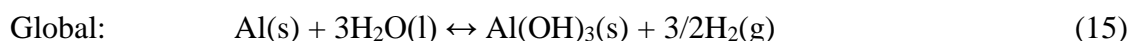
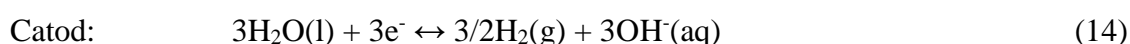
Mecanism I



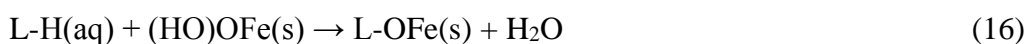
Mecanism II



În cazul anozilor de aluminiu reacțiile care au loc pentru producerea hidroxidului metalic sunt:



Hidroxizii de fer îndepărtează poluanții prin complexarea pe suprafață sau prin atracția electrostatică. În complexarea pe suprafață se presupune că poluantul acționează ca un ligand pentru a lega unitatea structurală a ferului hidratat:



În cazul atracției electrostatice particulele de oxid de fer conțin sarcina aparent pozitivă și negativă care atrage speciile poluante cu sarcina opusă și le îndepărtează din soluție.

Similar electrocoagulării cu Fe, îndepărtarea poluanților cu anozii de Al poate fi explicată prin complexarea pe suprafață sau atracția electrostatică.

Electrocoagularea oferă o serie de avantaje, incluzând următoarele [5]:

1. echipament simplu și operare ușoară
2. pot fi tratate cele mai mici particule coloidale, deoarece acestea se pot mișca mai ușor decât omologii lor mai mari într-un câmp electric; aceasta facilitează coagularea; în plus, această mișcare duce la evitarea folosirii agitării mecanice, care (dacă este necontrolată) poate distruge precipitatele de cum se formează
3. cantitățile de reactivi chimici sunt mult mai mici decât în alte procese
4. echipament sumar sau neglijabil pentru adăugarea reactivilor; nu este necesară amestecarea reactivilor
5. se produc cantități mici de nămol; nămolul generat electrochimic este mai hidrofob ceea ce duce la reziduuri mai compacte, cu timpi de decantare mai mici
6. durabilitatea electrozilor tinde spre „timp de cădere” scăzut pentru mentenanță sau înlocuire
7. îndepărtarea materiilor organice (incluzând substanțele organice biorefractare) este mai eficientă; aceasta facilitează epurarea biologică ulterioară
8. dozele de coagulant precum și suprapotențialele pot fi ușor calculate și controlate
9. aceste procese sunt potrivite pentru instalații mici de epurare a apei
10. s-a observat o creștere a pH-ului, ceea ce ajută la îndepărtarea ionilor metalici prin precipitarea lor ca și hidroxizi sau prin adsorbție pe alte flocule sau precipitate (de ex. în apa uzată acidă de mină)
11. cel mai des controlul pH-ului nu este necesar, în afară de cazul când acest parametru capătă valori extreme
12. în sisteme bine proiectate se pot atinge randamente de curent foarte bune (~90%)
13. este necesar un timp mic de electroliză (de exemplu, 8 minute pentru decolorarea unei ape textile tipice)
14. costurile de operare sunt mult mai mici comparativ cu ale celor mai multe tehnologii convenționale

În același timp electrocoagularea poate prezenta o serie de dezavantaje:

1. producerea H_2 la catod poate împiedica sedimentarea completă a materialului precipitat
2. concentrația Al sau Fe în efluent poate fi crescută față de procedeele convenționale

3. hidroxidul insolubil produs se poate aglomera între electrozi stânjind producerea lui ulterioară
4. aceste procese (anodice și catodice) sunt frecvent însoțite de pasivarea anodică și depunerea nămolului pe electrozi
5. costurile pentru investiții sunt relativ ridicate, deși costurile de operare tind să fie mai mici decât în alte tehnici

Îndepărtarea poluanților prin electrocoagulare este influențată de: densitatea de curent, numărul perechilor de electrozi, distanța dintre electrozi, concentrația poluantului, concentrația electrolitului, materialul de anod, debitul de intrare și pH-ul inițial.

Electrocoagularea a fost aplicată la îndepărtarea materiei organice petroliere așa cum este gazolina din apele uzate de la fluidele de foraj [6]. Anozii au fost confecționați din Al, au fost de tip plasă, iar configurația lor a fost orizontală. Catozii au fost din oțel inoxidabil. Procesul a fost urmărit prin diminuarea CCO în funcție de diferite condiții de lucru, parametri variați fiind: timpul de electroliză, de la 5 la 45 de minute; densitatea de curent, de la 0,008 la 0,034 A/cm²; numărul anozilor; concentrația electrolitului. Astfel, s-a obținut o diminuare a CCO de 89% la o densitate de curent de 0,0083 A/cm², pH 7, NaCl 14 g/L, doi anozii de Al și 45 minute de electroliză.

Colorantul Roșu Direct 81 a fost îndepărtat dintr-un efluent textil sintetic printr-un proces de electrocoagulare-flotație cu anod de sacrificiu Al care s-a desfășurat într-un reactor operat în mod continuu [7]. Reactorul a inclus o celulă electrochimică și un separator de nămol. A fost studiată influența următorilor parametri de operare asupra randamentului de îndepărtare a colorantului: densitatea de curent, debitul efluentului ce conține colorantul, CCO, turbiditatea și viteza de dizolvare a Al. S-a constatat că odată cu creșterea debitului a avut loc diminuarea randamentului de îndepărtare a colorantului pentru aceeași densitate de curent. Astfel, randamentul de îndepărtare a crescut de la 71,5% la 100 A/m² la 90,2% la 200 A/m² la un debit de 10 l/h. Atunci când debitul a crescut la 28 l/h, randamentul de îndepărtare a colorantului a crescut de la 61,5% la 100 A/m² la 76,8% la 200 A/m². Pentru a obține valori mari pentru randamentul de îndepărtare a substanțelor organice (cuantificat prin valorile CCO) densitatea de curent trebuie să fie mai mare (de exemplu 200 A/m² față de 100 A/m²) atunci când crește debitul. Pentru a obține un randament de îndepărtare a substanțelor organice mai mare de 50%, densitatea de curent a fost menținută în jur de 150 A/m² la valoarea maximă a debitului. Creșterea debitului de la 10 la 22 l/h, a dus la descreșterea randamentului de îndepărtare a turbidității de la 99,90% la 97,83% la 200 A/m² și respectiv de

la 95,60% la 85,50% la 100 A/m². Prin urmare, pentru a obține diminuări importante ale turbidității la același debit a fost nevoie de o densitate de curent mai mare. Concentrația maximă de Al a fost de 420 mg/L la o densitate de curent de 200 A/m² și un debit de 10 l/h și poate fi atribuită densității mari de curent. Consumul specific de energie (CE) a fost de 52-58 kWh/kg Al la 150 A/m².

A fost efectuat un studiu care a avut drept scop investigarea îndepărtării prin electrocoagulare cu anod de sacrificiu Fe a HAP dintr-un efluent industrial de la o fabrică de hârtie [8]. Efluentul a fost colectat din treapta secundară a instalației de epurare biologică a apei uzate industriale. De asemenea, a fost investigată relația dintre îndepărtarea și transformarea HAP în timpul electrocoagulării. Au fost îndepărtate 86% din HAP. Transformarea HAP în timpul electrocoagulării are două aspecte. Pe de o parte, HAP cu trei sau patru nuclee aromatice, acenaften, antracen, fenantren, fluoren și fluoranten, au fost îndepărtate în proporție mare prin transformarea lor în molecule mai mici sau mineralizare. De menționat că îndepărtarea COT a avut valoarea cea mai bună la 40 mA/cm². Pe de altă parte HAP cu două nuclee aromatice, naftalina și dimetilnaftalina, au fost generate prin degradarea substanțelor humice sau fulvice, având ca rezultat concentrații crescute după epurarea prin electrocoagulare. În plus față de transformarea chimică, HAP, incluzând naftalina, dimetilnaftalina, acenaften, antracen și fenantren au fost de asemenea detectate în flocoanele sedimentate. Aceasta sugerează că HAP s-au adsorbit pe flocoanele de hidroxid de Fe produse în timpul electrocoagulării. Deoarece în timpul electrocoagulării s-au format HAP cu două nuclee aromatice este necesar ca acestea să fie înlăturate din efluentul epurat și din nămolul de la electrocoagulare pentru a minimiza poluarea mediului.

Electrocoagularea cu anod de sacrificiu Al a fost investigată în vederea epurării apei de santină [9]. Experimentele au fost efectuate în șarjă cu o apă sintetică și a fost studiat efectul parametrilor de operare asupra eficienței procesului. Astfel, s-a obținut valoarea maximă de 85% pentru randamentul de îndepărtare a substanțelor organice în următoarele condiții de operare: pH de 7, tensiune de 10 V, o suprafață anodică utilă de 45 cm² și un timp de electoliză de 120 min. De asemenea, studiul comparativ între electrocoagulare și coagulare a arătat că prin coagulare se obține un randament de îndepărtare a substanțelor organice de doar 59,3%. Nămolul rezultat în urma electrocoagulării a fost caracterizat pentru identificarea compoziției minerale și a grupelor funcționale. Spectrele de raze X și IR cu transformată Fourier au relevat formarea hidroxidului de aluminiu în timpul procesului de electrocoagulare, iar prezența în nămol a hidrocarburilor și a metalelor grele a indicat îndepărtarea acestor poluanți din apa de santină prin procesul de electrocoagulare. Au fost testate diferite

combinații de electrozi de Al și Fe, iar combinația Al-Al a dus la randamentul maxim de îndepărtare. Studiul de caz realizat pe o apă reală de santină a înregistrat un randament maxim de îndepărtare de 89,84% cu electrozi de Al.

1.1.2. Electro-Fenton

Procesul electro-Fenton poate fi definit ca și proces Fenton asistat electrochimic [10]. Se utilizează un catod adecvat la care prin reducerea oxigenului dintr-un flux de aer barbotat se ajunge la ionul de superoxid (O_2^-), ceea ce duce la formarea continuă în mediu acid a H_2O_2 (ec. (17)). Catalizatori cum sunt Fe^{2+} , Fe^{3+} sau oxizii de fer reacționează cu H_2O_2 (ec. (18)), conform reacției Fenton, formând radicalii hidroxil ($\cdot OH$). Ioni de Fe^{3+} produși prin reacția Fenton sunt reduși electrochimic la ioni de Fe^{2+} (sistemul electrocatalitic Fe^{3+}/Fe^{2+}) (ec. (19)), care catalizează producerea de $\cdot OH$ prin reacția Fenton. Pe de altă parte, oxigenul molecular poate fi de asemenea produs în compartimentul anodic prin oxidarea apei pe platină sau alți anodi care au supratensiune mică pentru descărcarea O_2 (ec. (20)).



Radicalul $\cdot OH$ care este un oxidant puternic poate fie să dehidrogeneze compușii nesaturați sau să hidroxileze compușii aromatici sau alți compuși care au legături nesaturate până la mineralizarea lor toatală (transformarea în CO_2 , H_2O și ioni anorganici). În electro-Fenton, parametrii de operare precum: alimentarea cu oxigen, viteza de agitare sau debitul lichidului, temperatura, pH-ul soluției, densitatea de curent, compoziția electrolitului, concentrația catalizatorului și a poluantului, influențează randamentul de degradare/mineralizare.

A fost studiată posibilitatea dezvoltării unui reactor electrochimic de la scară de laborator la o scară pilot urmărind aplicarea procesului electro-Fenton la epurarea apelor cu conținut de compuși organici biorefractari [11]. Reactorul electrochimic la scară de laborator

a fost echipat cu un catod tridimensional cu strat fix, compact din granule de carbon vitros, iar ca anodi s-au folosit doi ADS (Ti/RuO₂). Experimentele la scară de laborator au folosit bisfenolul A (BFA) ca model de poluant biorefractar. Au fost preparate soluții sintetice apoase de BFA, electrolitul suport a fost Na₂SO₄, iar pH-ul a fost ajustat la 2,9 cu H₂SO₄. Fe(II) a fost adăugat în soluție la o concentrație de 0,5 mM. Randamentul de îndepărtare a BFA a fost studiat în funcție de densitatea de curent aplicată cu scopul determinării densității de curent limită pentru reducerea O₂. A fost studiată cinetica degradării BFA, influența reacțiilor care au avut loc pe ADS, precum și efectul concentrației inițiale a BFA. De asemenea, a fost evaluată cantitativ generarea de H₂O₂ și •OH în condițiile optime de operare a reactorului. Randamentul reacției electro-Fenton (conversia H₂O₂ la •OH) a avut valori mai mari decât 99%. Valorile CCO, COT și CBO₅ au indicat că pentru îndepărtarea BFA din soluții diluate (10 și 25 mg/L) au fost necesare doar câteva minute de epurare prin procesul electro-Fenton. În acest caz, biodegradabilitatea soluțiilor epurate s-a obținut în timp foarte scurt. Pentru concentrații mai mari, o îndepărtare eficientă a BFA s-a realizat la un timp de epurare mai mare de o oră și au fost necesare 90 de minute pentru a obține biodegradabilitatea soluțiilor de BFA. În condițiile optime de operare, mărirea la scară a reactorului utilizat pentru aplicarea procesului electro-Fenton depinde de concentrația poluantului. Parametrii de operare ai reactorului mărit la scară pilot pot fi deduși din noua secțiune a fiecărui strat fix expus fluxului, din viteza de curgere a lichidului și din densitatea de curent limită obținută cu reactorul la scară de laborator. Utilizarea acestui reactor electrochimic este promițătoare ca pre-epurare electro-Fenton urmată de epurarea biologică a apelor cu conținut de poluanți biorefractari.

Procesul electro-Fenton folosind anodi de Pt sau DDB și catod de pâslă de carbon, a fost aplicat la degradarea carbarilului care este al doilea cel mai frecvent insecticid găsit în apă [12]. Această metodă se bazează pe reacția dintre radicalii hidroxil produși electrochimic și moleculele de carbaril care duce la degradarea oxidativă și mineralizarea insecticidului. Studiile cinetice au relevat că reacția dintre carbaril și radicalii hidroxil a fost de pseudo-ordin I în condițiile de operare ale procesului și a avut loc destul de rapid cu oricare dintre electrozi. Constanta de viteză de ordinul II a reacției de oxidare a carbarilului cu radicalii hidroxil a fost $4,60 \times 10^{-9} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Mineralizarea insecticidului a fost monitorizată prin determinarea COT și a fost mai eficientă pe DDB decât pe Pt. Pentru o concentrație inițială a carbarilului de 0,1 mM după 2 ore de aplicare a procesului electro-Fenton la o intensitate a curentului de 300 mA COT a scăzut cu 73,7% pe anodul de Pt și respectiv cu 90,2% pe anodul de DDB. Producții de degradare au fost identificați și cuantificați prin

tehnicele de analiză cum sunt CLIP și GC-SM. Astfel, s-au identificat intermediari aromatici, acizi carboxilici cu lanț scurt și ioni anorganici.

Posibilitatea aplicării procesului electro-Fenton la degradarea tilozinei, un antibiotic biorefractar, a fost examinată într-o celulă electrochimică cu spațiul anodic divizat de cel catodic și funcționare discontinuă [13]. A fost utilizat un catod din pâslă de carbon și anod de Pt. În următoarele condiții de electroliză: concentrația inițială a tilozinei de 100 mg/L, intensitate de curent de 300 mA, concentrația catalizatorului Fe^{2+} de 0,1 mM, electrolit suport Na_2SO_4 0,05 M și $\text{pH}=3$, au fost necesare doar 15 min pentru degradarea totală a tilozinei. În schimb, randamentele de mineralizare au fost de 45, 62 și 88% după 2, 4 și respectiv 6 h de electroliză. Îmbunătățirea biodegradabilității a fost reflectată de creșterea raportului CBO_5/CCO de la 0 (inițial) la 0,6 după 6 ore de electroliză (pentru o concentrație inițială de tilozină de 100 mg/L). Cu scopul de a combina electro-Fenton cu epurarea biologică, un timp de oxidare cuprins între 2 și 4 ore a fost totuși luat în considerare. Rezultatele SMO și raportul CCO/COT au sugerat că preepurarea ar putea fi oprită după 2 ore și nu după 4 ore; În același timp, creșterea biodegradabilității între un timp de preepurare de 2 și 4 ore a sugerat că această ultimă durată pare mai potrivită. Pentru a putea trage o concluzie, culturile biologice au fost realizate pentru diferiți timpi de electroliză. Soluțiile electrolizate de tilozină timp de 2 și 4 ore au fost apoi epurate cu nămol activ timp de 25 de zile, îndepărtarea COT fiind de 57 și respectiv 67%, iar dacă se iau în considerare ambele procese, îndepărtarea totală COT a fost de 77 și respectiv 88%. Prin urmare, culturile de nămol activ s-au dovedit a fi în concordanță cu evaluarea efectuată prin analizarea parametrilor fizico-chimici (SMO și CCO/COT), deoarece câștigul de mineralizare așteptat din cauza creșterii duratei de electroliză a fost prea scăzut pentru a echilibra consumul suplimentar de energie.

Procesul electro-Fenton poate fi aplicat și în sistemul fotoelectro-Fenton în vederea creșterii randamentului de mineralizare a compușilor organici biorefractari [14-16]. Astfel, mineralizarea erbicidului desmetrină din soluții apoase acide a fost studiată prin procese cum ar fi oxidarea anodică cu H_2O_2 electrogenerată (AO- H_2O_2), electro-Fenton (EF) și fotoelectro-Fenton (PEF) cu radiație UVA [17]. Electrolizele au fost efectuate într-o celulă cilindrică deschisă, nedivizată și termostată echipată cu anod de DDB și un catod cu difuzie de O_2 pentru generarea H_2O_2 . Creșterea curentului până la 300 mA a dus la creșterea vitezei de degradare în toate procesele studiate, dar curentul de mineralizare a scăzut. Intervalul de pH optim pentru procesul electro-Fenton a fost cuprins între 2 și 3, în timp ce pentru procesul fotoelectro-Fenton a fost de 2. În cazul tuturor metodelor aplicate, prezența desmetrinei în cantitate mai mare în soluție a dus la scăderea gradului de mineralizare, dar

COT a fost distrus în măsură mai mare ceea ce a dus la creșterea RCM. Speciile oxidante principale sunt radicalii $\cdot\text{OH}$ formați la suprafața DDB în toate procesele aplicate și în volumul soluției din reacția Fenton între Fe^{2+} adăugat și H_2O_2 electrogenerată în procesele electro-Fenton și fotoelectro-Fenton. A fost realizat un grad de mineralizare redus în cazul oxidării anodice cu H_2O_2 electrogenerată prin oxidarea lentă a produșilor secundari de către $\cdot\text{OH}$ pe suprafața DDB. Acțiunea sinergică a $\cdot\text{OH}$ în volumul soluției a îmbunătățit viteza de degradare în procesul electro-Fenton, deși mineralizarea aproape totală a fost obținută în procesul fotoelectro-Fenton datorită generării suplimentare a $\cdot\text{OH}$ și fotoliza intermediarilor cu radiație UVA. Degradarea desmetrinei a urmat întotdeauna o cinetică de pseudo-ordin I, fiind mai rapid distrusă în secvența: oxidarea anodică cu H_2O_2 electrogenerată < electro-Fenton < fotoelectro-Fenton. În toate procesele, au fost identificați ca și produși secundari heteroatomici persistenți amelina și acidul cianuric, iar ca și acizi carboxilici generați au fost detectați acizii oxamic și formic. Ambii acizi au fost îndepărtați rapid în oxidarea anodică cu H_2O_2 electrogenerată și au persistat mai mult în procesele electro-Fenton și fotoelectro-Fenton. Acidul formic a fost distrus mult mai repede în procesul fotoelectro-Fenton datorită îndepărtării mai rapide a complexilor Fe(III)-formiat rezultați în urma iradiării UVA. Generarea acidului cianuric în principal prin oxidarea cu $\cdot\text{OH}$ la suprafața DDB este calea predominantă pentru degradarea desmetrinei. Azotul din desmetrină a dus la formarea ionului NO_3^- în proporție redusă și a ionului de NH_4^+ într-o măsură și mai mică, sugerând că cea mai mare parte a lui s-a pierdut ca și derivați volatili ce conțin azot.

1.1.3. Oxidarea indirectă cu mediatori de volum

Agenții oxidanți cum ar fi O_3 , HClO , Cl_2 , H_2O_2 pot fi generați electrolitic și apoi utilizați la degradarea poluanților. Tabelul 1.2 cuprinde o listă de reactivi care pot fi generați electrolitic pentru degradarea poluanților. Valorile potențialului standard de reducere sunt toate pozitive dovedind capacitatea acestor reactivi de a oxida o mare varietate de substraturi organice [5].

Un avantaj major al generării electrolitice a acestor reactivi este acela că ea se poate realiza *in situ*. Astfel, acești reactivi chimici, mulți dintre ei periculoși nu necesită transportul pe distanțe mari. În plus, mulți dintre reactivii cuprinși în Tabelul 1.2 sunt instabili pentru o stocare pe termen lung. Nu în ultimul rând, generarea electrolitică a reactivilor într-un reactor pentru epurarea poluanților este eficace deoarece procesul, prin natura sa electrică, poate fi

controlat cu precizie, iar cantitatea necesară de reactiv generat poate fi corelată eficient cu gradul de poluare al efluentului.

Tabelul 1.2. Reactivi generați electrolytic pentru degradarea poluanților [5]

Nr.crt.	Reactiv	Potențial standard de reducere V vs. ESH
1	Radical hidroxil	2,80
2	Oxigen atomic	2,42
3	Ozon	2,07
4	Peroxid de hidrogen	1,78
5	Radical perhidroxil	1,70
6	Clor	1,36

Se admite ca soluția are pH 0

1.1.3.1. Oxidanți generați electrochimic utilizați în epurarea apelor uzate

1.1.3.1.1. Ozonul

Ozonul reprezintă o alternativă atrăgătoare pentru epurarea apei deoarece nu eliberează nici un reactiv suplimentar în aceasta.

Ozonul se formează prin descompunerea electrolytică a apei, care poate fi reprezentată prin următoarea reacție de semicelulă [21]:



Oxidarea oxigenului degajat poate produce de asemenea ozon:



Generarea anodică a oxigenului are loc preferențial înaintea descărcării ozonului deoarece este un proces care se desfășoară la un potențial mai mic:



Pentru a obține ozon la concentrații rezonabile și pentru ca reacțiile să aibă loc cu randamente de curent semnificative este necesară inhibarea descărcării oxigenului. De aceea trebuie adoptate una sau mai multe din următoarele strategii [5]:

1. alegerea unui material de anod cu supratensiune mare pentru descărcarea oxigenului
2. aplicarea unei densități mari de curent pentru a obține un potențial de electrod pozitiv mare
3. adăugarea unui adsorbant cum ar fi: F^- , BF_4^- sau PF_6^- pentru a bloca mecanismul descărcării oxigenului

Alte cerințe pentru generarea ozonului ar fi [18]:

1. utilizarea de electroliți ai căror ioni nu intră în competiție cu reacțiile care produc ozonul
2. folosirea de anodi în starea de oxidare maximă sau refractari din punct de vedere cinetic la oxidare
3. utilizarea unor anodi stabili în mediul puternic acid rezultat ca urmare a descompunerii anodice a apei

Avantajele generării electrochimice a ozonului sunt date de producerea lui on-site și obținerea sa la concentrații mult mai mari decât pot fi atinse prin oricare altă metodă. Principalele aplicații ale celulelor de generare a ozonului sunt sterilizarea apei și oxidarea apelor de proces care conțin substanțe organice [19].

S-a raportat generarea electrochimică a ozonului cu randamente de curent de până la 33% și un CE de 25 kWh/kgO₃ la temperatura camerei folosind anodi de Ti/Sn-Sb-Ni într-o celulă bazată pe ansamblul electrod membrană, și catodi de titan platinat separați printr-o membrană Nafion [20]. Decolorarea completă a 200 ml de soluție cu concentrația de 1000 mg/L colorant Albastru Reactiv 50 (RB50) a avut loc în decurs de 8 minute la 2,7 V cu un randament de curent de 100% și un CE de 8 kWh/kgCCO în primele 5 minute de electroliză. Diminuarea CCO și a COT a necesitat însă un timp mai îndelungat. Intermediarii rezultați au fost investigați cu ajutorul cromatografiei ionice. Din reprezentarea grafică a ariei maximului intermediarilor identificați prin cromatografie ionică în funcție de timpul de electroliză s-a constatat că în urma degradării oxidative a colorantului s-au format specii organice și anorganice. Cei din urmă formați au fost acizii acetic și maleic. Concentrația lor a crescut cu timpul de electroliză, concentrația acidului maleic crescând până la un maxim după 30 minute. Speciile anorganice au fost NO_2^- , NO_3^- , Br^- și SO_4^{2-} . Concentrația Br^- a fost constantă în primele 15 minute de electroliză, după care a scăzut, ceea ce sugerează formarea BrO^- sau/și a Br_2 .

Un colorant antrachinonic, Albastru Reactiv 19 (RB19), a fost degradat pe anodi de Ti/Sn-Sb-Ni de către ozonul generat electrochimic *in situ* prin oxidare electrochimică în mediu acid la temperatura camerei [21]. Ozonul a fost generat prin oxidarea electrochimică a

apei pe anod de Ti/Sn-Sb-Ni. Electrocul a fost caracterizat din punct de vedere al proprietăților electrochimice prin VC, iar caracterizarea morfologică s-a făcut prin MES și DRX. Au fost obținute concentrații mari de ozon generat la 2,4 V versus Ag/AgCl în HClO₄ 1 M după 10 minute de electroliză. Îndepărtarea culorii și a CCO au fost de 100 % după 3 minute și respectiv 48,2 % după 15 minute de reacție. Spectrele UV/Vis au relevat că structura antrachinonică a fost degradată de ozonul generat dizolvat. Câțiva intermediari au fost identificați prin GC-SM după 20 minute de ozonoliză. Speciile intermediare detectate au fost: anhidrida acetică, acid propanoic, 2,4,4-trimetil-1-pentanol, hidroperoxid, 1-penten-3-onă, dodecan, hexadecan, acid oxalic și 1, 2-propadienă. Rezultatele au arătat că cei mai mulți intermediari sunt compuși alifatici, deși au fost identificați și compuși cum ar fi 1,2,3-trimetilbenzen și 1,3-ciclohexandionă. Câțiva intermediari au avut structură liniară care are un efect mai puțin dăunător asupra mediului.

Un reactor electrochimic cu electrozi planari perforați a fost utilizat pentru producerea ozonului [22]. Un strat de β -PbO₂ electroformat, depus pe un substrat de titan platinat, a fost utilizat ca și anod în timp ce catodul a fost din titan platinat. Producerea ozonului depinde de densitatea de curent, compoziția chimică și temperatura electrolitului. În funcție de acești parametri s-au obținut randamente de curent pentru obținerea ozonului cuprinse între 0,5–21%. Acest domeniu larg al randamentului de curent permite o flexibilitate pentru aplicarea lui. Producția maximă de ozon a fost obținută la densități mari de curent, temperaturi scăzute și un electrolit de bază soluție de acid sulfuric (3,0 mol/L) cu conținut de KPF₆ (0,03 mol/l). Ozonul generat electrochimic a fost utilizat la degradarea în mediu alcalin a doi coloranți reactivi utilizați în industria textilă, Galben Reactiv 143 (GR 143) și Albastru Reactiv 264 (AR 264). Eficiența procesului de degradare a fost investigată prin monitorizarea cineticii procesului de decolorare și a gradului de îndepărtare a COT. Pentru amândoi coloranții constanta de viteză a reacției de pseudo-ordin I a crescut odată cu creșterea concentrației O₃. Eficiențele de decolorare au fost mai mari decât 99% în cazul celor doi coloranți. A avut loc doar mineralizarea parțială și s-au format intermediari. Astfel, îndepărtarea COT după 60 minute de ozonizare a fost de 40, 45 și 55% (GR 143) și 33, 37 și 46% (AR 264), pentru concentrații ale O₃ de 210, 250 și respectiv 330 mg/h.

Utilizând aceeași instalație ca și în cazul degradării coloranților GR 143 și AR 264, au fost ozonizate soluții apoase ale colorantului Portocaliu Reactiv 122 (PR 122) în mediu acid, respectiv bazic [23]. Determinările experimentale au arătat că pH-ul a influențat atât viteza de decolorare cât și îndepărtarea CCO și COT. Decolorarea PR 122 a decurs după o reacție de pseudo-ordin I, iar constanta de viteză a fost influențată de concentrația inițială a colorantului

și pH-ul soluției. În cazul soluțiilor acide, constanta de viteză a fost influențată de timpul de ozonizare. Decolorarea a fost mai eficientă în mediu alcalin, la fel ca și îndepărtarea CCO și COT. După o oră de ozonizare s-a atins un grad de mineralizare mai mare de 70% la un debit de ozon de 0,25 g/h. De asemenea, experimentele au demonstrat că mediul alcalin a favorizat considerabil posibilitatea oxidării materiei organice dizolvate.

După cum s-a menționat mai sus, una din principalele aplicații ale ozonului generat electrochimic este sterilizarea apei. Astfel, a fost investigat potențialul utilizării electrozodului de DDB pentru dezinfectia bacteriană în diferite matrici de apă cu conținut variabil de cloruri [24]. Apa de alimentare cu conținut de *Pseudomonas aeruginosa* a fost tratată electrochimic. În funcție de densitatea de curent aplicată și timpul de expunere, a fost realizată inactivarea microorganismelor cu 4-log până la 8-log. Eficiența dezinfecției a fost controlată prin generarea clorului în funcție de concentrația clorurii în apă. Efectul sinergic al generării *in situ* în timpul dezinfecției atât a clorului cât și a ozonului, a avut ca rezultat un impact bactericid eficient. Formarea produșilor nedoriti clorat și perclorat a depins de matricea apei, de densitatea de curent aplicată și de gradul dorit de dezinfecție. În cazul unei ape sintetice cu conținut scăzut de clorură (20 mg/L) și o densitate de curent aplicată de 167 mA/cm² s-a obținut o inactivare a *Pseudomonas aeruginosa* de 6-log după 5 minute de expunere. CE a fost cuprins între 0,3 și 0,6 kWh/m³ în funcție de densitatea de curent și matricea apei. Prin urmare, dezinfectia electrochimică a apei reprezintă un proces indicat și totodată eficient pentru producerea apei liberă de patogeni fără adăugarea de reactivi.

1.1.3.1.2. Apa oxigenată

Apa oxigenată este un agent oxidant nepoluant a cărui electrogenerare a renăscut grație aplicării sale în reducerea concentrației poluanților indezirabili în mediul înconjurător.

Interesul sporit pentru producerea electrochimică a H₂O₂ se datorează următorilor factori [5]:

1. la epurarea apelor uzate sunt necesare doar soluții diluate și ele trebuie obținute on-site
2. un proces catodic alcalin dă posibilitatea reducerii semnificative a consumului de energie față de vechiul proces anodic bazat pe hidroliza persulfatului obținut printr-un proces anodic (datând din 1853)

3. disponibilitatea de noi materiale de electrod, pe care prima treaptă de reducere a primilor $2e^-$ este relativ ușoară (ducând la peroxid), dar supratensiunea pentru reducerea a încă $2e^-$ este mare (ducând la apă)

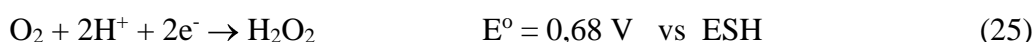
Deoarece hidroperoxidul de sodiu este o bază tare, produsul net este o soluție puternic alcalină de peroxid. În cursul procesului catodic se generează un mol de OH^- pentru fiecare mol de peroxid. Peroxidul este cel mai puțin stabil în mediu alcalin:



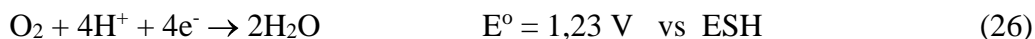
cea ce face dificilă separarea celor două specii (HO_2^- și OH^-); acest proces catodic este astfel mai puțin rentabil economic față de procedeul chimic de obținere, utilizat azi pe scară largă, constând în reducerea antrachinonei cu hidrogen urmată de oxidarea cu aer a antrahidrochinonei.

Cu toate acestea, ca urmare a cerințelor impuse de normele de protecția mediului și de anumite tehnologii specifice, utilizarea procesului catodic devine decisivă. Un exemplu în acest sens îl constituie cererea H_2O_2 ca și înlocuitor al Cl_2 în industria hârtiei și a celulozei care necesită efectiv condiții alcaline.

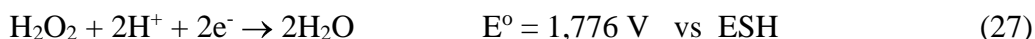
Apa oxigenată poate fi produsă electrochimic prin reducerea oxigenului la catod [18]. Reacția formală de semicelulă în mediu acid este dată de:



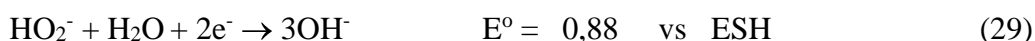
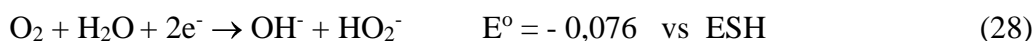
Aceasta arată că H_2O_2 este produsul transferului a doi electroni la oxigen. Dacă oxigenul este redus printr-un proces cu $4e^-$, ca și produs final se formează apa:



Apa oxigenată se poate reduce în continuare la apă:



În mediul alcalin, reacția stoichiometrică este dată de:



Ionul perhidroxil, HO_2^- , este format prin disocierea peroxidului de hidrogen în mediu bazic:



Inversarea sensului de desfășurare a reacțiilor (24) și (25) poate determina pierderi de produs sau o scădere a randamentului de curent. În plus, soluțiile de peroxid pot fi descompuse catalitic de urme ale ionilor metalici:



Reacția (31) se poate desfășura omogen (în volumul soluției) sau heterogen (pe suprafața electrodului). Deși reacția (29) este favorizată termodinamic față de reacția (28), cinetic ea este suficient de lentă astfel încât pierderea catodică a peroxidului poate fi semnificativă. Calea după care are loc reducerea oxigenului depinde de mediul electrolitic, compoziția lui și electrodul folosit.

A fost dezvoltată o nouă abordare pentru epurarea terțiară a apei, în special pentru dezinfecție și îndepărtarea compușilor organici refractari, fără adaus de reactivi chimici prin utilizarea H_2O_2 generate electrochimic *in situ* [25]. Anozii au fost din titan platinat (Ti/Pt) sau Ti/PbO₂, iar catodul a fost din carbon felt sau grafit. Intensitatea curentului a variat de la 1 la 4 A și s-a obținut H_2O_2 de concentrație relativ ridicată cu o viteză specifică de obținere de $0,05 \times 10^{-5}$ M/min/A. În plus, cu ajutorul spectroscopiei de absorbție UV/Vis, s-a constatat că în timpul electrolizei este posibilă și formarea simultană a altor specii reactive de oxigen, $\cdot\text{OH}$ și O_3 . Concentrația speciilor reactive de oxigen a scăzut de la $0,45 \times 10^{-5}$ M după 20 minute de electroliză la $2,87 \times 10^{-5}$ M după 100 minute de electroliză. Dezinfecția și îndepărtarea materiei organice au fost relativ mari în urma epurării terțiare a apelor uzate municipale și menajere. Mai mult de 90% din compușii organici au fost îndepărtați, iar 99% din bacteriile coliforme fecale au fost eliminate. În plus, procesul și-a dovedit eficiența și în înlăturarea turbidității, aceasta fiind îndepărtată în proporție de 90%.

Materiale de catod cum sunt grafitul, cărbunele activ imobilizat pe suprafață de grafit și nanotuburile de carbon imobilizate pe suprafață de grafit, au fost studiate pentru generarea electrochimică a H_2O_2 [26]. Cantitatea de H_2O_2 electrogenerată prin utilizarea nanotuburilor de carbon imobilizate pe suprafață de grafit și alimentate cu aer a fost de aproape trei ori mai mare decât în cazul cărbunelui activ imobilizat pe suprafață de grafit și de șapte ori mai mare

decât în cazul grafitului. Generarea H_2O_2 a fost influențată de densitatea de curent, electrolitul suport, concentrație, debitul de aer și pH. Rezultatele au arătat că pentru generarea H_2O_2 condițiile optime sunt: densitate de curent de $2,5 \text{ mA/cm}^2$, debit de $2,5 \text{ L/min}$ și $\text{pH} = 3$.

De asemenea și alte materiale pe bază de carbon au fost investigate pentru generarea electrochimică a H_2O_2 precum și posibilitatea utilizării H_2O_2 la degradarea poluanților organici: catozi cu difuzie de gaz cu strat de negru de fum-politetrafluoretilenă, strat de nanotuburi de carbon-politetrafluoretilenă și strat de negru de fum-nanotuburi de carbon-politetrafluoretilenă [27]. Ca și anod s-a folosit Pt, iar debitul de oxigen a fost de 1 L/min . Catodul pe bază de negru de fum-nanotuburi de carbon-politetrafluoretilenă a fost cel mai eficient pentru generarea H_2O_2 , dar cel pe bază de negru de fum-politetrafluoretilenă poate fi ales din punct de vedere economic. Cantitatea de H_2O_2 generată pe un catod fără strat de material pe bază de carbon, catod cu strat de nanotuburi de carbon-politetrafluoretilenă, negru de fum-politetrafluoretilenă și respectiv negru de fum-nanotuburi de carbon-politetrafluoretilenă a fost de $21,68$, $100,9$, $112,3$ și respectiv $123,5 \text{ } \mu\text{M}$ pentru un timp de reacție de 40 minute. Cantitatea de H_2O_2 a crescut odată cu creșterea intensității curentului și concentrația electrolitului. Având în vedere rezultatele obținute precum și considerentele economice, condițiile optime pentru pH, intensitatea de curent și concentrația electrolitului au fost 7 , 150 mA și respectiv $0,08 \text{ M}$. Datele obținute au arătat că un catod cu difuzie de gaz și strat de negru de fum-politetrafluoretilenă poate fi eficient pentru epurarea unei ape uzate cu conținut de colorant Roșu Acid 18 (RA 18) ales ca și model de poluant. Eficiența de decolorare de $95,35\%$ a fost realizată la o concentrație inițială a RA 18 de 10 mg/L și un timp de reacție de 70 minute

1.1.3.1.3. Clorul și hipocloritul

Sinteza electrochimică a clorului are loc prin electroliza soluției de clorură de sodiu. Reacțiile de electrod sunt (ec. (32)) și (ec. (33)) [18]:



Electrolizoarele de mic tonaj care sunt tipice pentru cerințele impuse de tratarea apelor uzate folosesc tehnologia celulelor cu membrană pentru obținerea clorului. Spre deosebire de

celulele cu mercur sau diafragmă, tehnologia cu membrană este mai potrivită pentru producerea intermitentă a clorului.

Reacțiile în sinteza hipocloritului sunt fundamental aceleași ca cele pentru descărcarea clorului. O diferență majoră în proiectarea celulei este că nu se folosește separator deoarece clorul obținut la anod este hidrolizat de hidroxidul obținut la catod (ec. (34)) [18]:



Electrolizoarele de mic tonaj care sunt tipice pentru cerințele impuse de epurarea apelor uzate folosesc tehnologia celulelor cu membrană pentru obținerea clorului. Spre deosebire de celulele cu mercur sau diafragmă, tehnologia cu membrană este mai potrivită pentru producerea intermitentă a clorului.

Utilizarea clorului și a hipocloritului la oxidarea substanțelor organice biorefractare este limitată de capacitatea lor de a forma compuși clorurați.

Două materiale cu aceeași compoziție de anod, Ti/Pt–Ir (comercial și preparat în laborator) și Ti/PdO–Co₃O₄ (preparat în laborator) au fost investigate pentru proprietățile lor electrocatalitice față de reacția de descărcare a Cl₂ [28]. Aceste materiale au fost utilizate într-un reactor electrochimic cu operare discontinuă pentru a trata compuși azo derivați. Ca model de compus s-a ales colorantul reactiv Roșu Procion H-EXGL. Preliminar au fost efectuate experimente de VC. Reacția investigată a fost (ec. (35)):



care este reacția globală pentru descărcarea clorului.

Indiferent de materialul de electrod și viteza de scanare (5–100 mV/s), voltamogramele ciclice înregistrate în electrolitul de bază NaClO₄ 0,1 M (pH=11) după adăugarea NaCl 0,1 M au prezentat un peak anodic la 1,40 V și un peak catodic la 1,09 V. Acest sistem reacție anod-catod poate fi atribuit oxidării Cl⁻ la Cl₂ (ec. (34)).

În mediu alcalin are loc reacția omogenă de disproportionare a Cl₂ cu generarea ionilor de ClO⁻ (ec. (36)) cuplată cu transferul heterogen de electroni (ec. (35)). Totodată are loc procesul de reducere a ClO⁻ (ec. (37)):



Adăugarea colorantului în electrolitul de bază nu duce la modificări semnificative ale caracteristicilor voltamogramei pentru oxidarea Cl^- la electrozii Ti/Pt–Ir. În schimb, se observă o ușoară descreștere atât a curentului anodic cât și a celui catodic la electrodul Ti/Pd–Co. Această comportare poate fi pusă pe seama unei ușoare pasivări a suprafeței electrodului datorită adsorbției.

Informațiile obținute cu ajutorul VC au arătat că cele trei materiale de anod au avut o bună comportare față de descărcarea clorului, precum și că în mediu bazic reacția de pierdere a „clorului activ” prin reducerea hipocloritului sunt guvernate de difuzie. Cinetici mai lente au fost obținute cu Ti/PdO– Co_3O_4 din cauza adsorbției colorantului, ceea ce duce la pasivarea lui parțială și diminuarea descărcării clorului. Oxidarea electrochimică, mediată de cuplul Cl_2/Cl^- , a fost eficientă pentru distrugerea acestei molecule organice complexe, ducând la desfacerea legăturilor duble conjugate și distrugerea legăturilor nesaturate. Reacția a urmat un model cinetic de ordinul II, cu ordine parțiale pentru concentrațiile colorantului și ale clorului egale cu unu. Analiza COT a relevat că mineralizarea nu a avut loc până când nu s-a produs decolorarea completă. CE de $3,12 \text{ kWh/m}^3$ a dovedit că procesul a fost mai economic decât reacția în fază omogenă cu hipoclorit. Reactorul a funcționat cel mai bine când a fost echipat cu anodi de Ti/Pt–Ir pentru care nu s-a observat pasivarea. Aplicarea oxidării electrochimice mediate a permis reducerea costurilor de exploatare la circa 15% din costurile oxidării cu hipoclorit.

A fost studiată posibilitatea îndepărtării culorii dintr-un efluent sintetic prin oxidare electrochimică indirectă pe anodi de Ti/ IrO_2 [29]. Obținerea clorului activ din soluție diluată de clorură a fost realizată prin generare electrochimică cu viteză mare ($2,8 \text{ mg/min}\cdot\text{A}$) într-o celulă de electroliză cu recirculare. Viteza de producere a clorului activ a fost proporțională cu densitatea de curent, iar randamentul de curent a fost mic, variind între 0,11 și 0,17. Au fost efectuate o serie de experimente cu un efluent sintetic conținând colorantul Metil Violet Acid 2B (MVA 2B) pentru a stabili care sunt performanțele oxidării electrochimice cu clor activ electrogenerat *in situ*. Electrolizele au fost efectuate la un pH în jurul valorii neutre (6-7) și variind parametrii de operare așa cum sunt densitatea de curent ($3,8\text{-}30 \text{ mA/cm}^2$), timpul de retenție (10-60 minute), concentrația inițială a colorantului (25-150 mg/L) și concentrația electrolitului (1,7-17 mM Cl^-). Procesul a fost condus în șarjă cu recirculare continuă. Procesul de degradare a MVA 2B a urmat o cinetică de ordinul I și a fost influențat de condițiile de operare așa cum sunt concentrația clorurii și a colorantului, densitatea de curent, debitul și materialul de anod. Eficiența procesului de oxidare electrochimică a fost direct proporțională cu concentrația clorurii, densitatea de curent și a variat invers proporțional cu

concentrația inițială a MVA 2B și debitul. Performanța cea mai bună pentru degradarea MVA 2B prin oxidare electrochimică pe Ti/IrO₂ a fost obținută la o densitate de curent de 15 mA/cm² în timpul a 40 minute de electroliză în prezența a 3,42 mM ioni de clorură. Oxidarea electrochimică a fost în mod special eficientă când concentrația MVA 2B a fost mică, 25 mg/L. În aceste condiții, mai mult de 99% din MVA 2B a fost îndepărtat (cu o constantă aparentă a vitezei de reacție de 0,20 min⁻¹), în timp ce îndepărtarea CCO și COT a fost de 51% și respectiv 75%.

Oxidarea electrochimică a unui levigat real de la un depozit de deșeuri municipale a fost investigată prin oxidarea anodică folosind o celulă echipată cu anod de PbO₂ și oțel inoxidabil ca și catod [30]. A fost evaluată influența mai multor parametri de operare cum ar fi densitatea de curent (de la 0,5 până la 3 A), debitul de lichid (de la 50 la 420 L/h), temperatura (de la 25 la 50 °C) și pH-ul (de la 3,5 la 8,2) asupra îndepărtării CCO, randamentului de curent și consumului de energie. Electrolizele au fost conduse în regim galvanostatic și au dus la valori ale CCO situate sub limita admisă (CCO < 160 mg/L); viteza de îndepărtare a CCO a crescut atunci când a crescut densitatea de curent și pH-ul soluției. Influența debitului de recirculare a fost ne semnificativă ceea ce relevă că procesul nu a fost controlat de transportul de masă. Aceste rezultate indică îndepărtarea compușilor organici în principal prin oxidare indirectă mediată de clorul activ electrogenerat prin oxidarea clorurilor, contribuția procesului mediat de ·OH fiind mai mică. De asemenea, CE pentru a reduce încărcarea organică sub limita admisă a fost de 90 kWh/m³, iar pentru îndepărtarea completă 220 kWh/m³.

A fost investigată generarea electrochimică a clorului activ pe anodi de Ti/Sn_(1-x)Ir_xO₂ cu diferite rapoarte molare Sn:Sb în stratul electrocatalitic (x = 0,01, 0,05, 0,10 și 0,30) [31]. Au fost obținute până la 60 mg/L de clor activ pe un anod de Ti/Sn_{0,99}Ir_{0,01}O₂ folosind o concentrație scăzută de ioni de clorură (0,05 mol/L) și o densitate de curent mică (5 mA/cm²). De asemenea, a fost studiată posibilitatea decolorării soluțiilor sintetice cu conținut de Roșu Acid 29 (RA 29), un colorant textil azoic, cu clor activ generat electrochimic *in situ* pe anodi de Ti/Sn_(1-x)Ir_xO₂. S-a sugerat că generarea clorului activ și/sau a oxidanților puternici cum sunt radicalii hidroxil și radicalii de clor (Cl·, ClO· și Cl₂·) sunt responsabili pentru degradarea mai rapidă a colorantului. Au fost efectuate experimente și în Na₂SO₄ în loc de NaCl pentru a confirma această ipoteză. Îndepărtarea culorii a avut loc lent, iar gradul de mineralizare în mediu de sulfat a fost redus, ceea ce sugerează că atunci când nu sunt generate speciile de clor activ are loc doar ruperea parțială a legăturilor chimice din molecula colorantului. Decolorarea 100% și degradarea maximă (70% reducere COT) s-au obținut în următoarele

condiții: NaCl, pH 4, densitate de curent 25 mA/cm² și 4 ore de electroliză. Constantele de viteză calculate din eficiență decolorare versus timp au relevat o cinetică de ordinul zero până la concentrații de 1,0 x 10⁻⁴ mol/L.

Procesele electrochimice și fotochimice au fost aplicate la degradarea unui efluent textil real [32]. A fost demonstrat că utilizarea simultană a celor două procese, în conjuncție cu generarea *in situ* a clorului liber și fotoliza lui ulterioară, este o tehnică promițătoare pentru îndepărtarea culorii și diminuarea CCO din efluenți. Experimentele s-au efectuat într-o celulă foto-electrochimică cu un singur compartiment echipată cu anodi de Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂. Apa uzată a fost furnizată de o fabrică textilă și a fost prelevată direct din rezervorul de amestecare a efluentului și a conținut coloranți reactivi pentru vopsirea țesăturilor de bumbac și componenți auxiliari. Crucial, combinația proceselor electrochimice și fotochimice a dus la cantități mai mici de produși secundari clorurați și nu s-a înregistrat creșterea globală a toxicității. În timpul epurării efluentului, s-au format cu până la 65% mai puțini produși de degradare clorurați, iar randamentele pentru îndepărtarea culorii și a CCO au fost mai mari.

1.1.4. Utilizarea ADS pentru epurarea apelor uzate

Datorită avantajelor pe care le prezintă, cum ar fi excelente proprietăți mecanice, electrice și electrocatalitice, ADS și-au găsit aplicații în epurarea apelor uzate cu conținut de poluanți organici.

Epurarea electrochimică a unei ape uzate de la tăbăcărie a fost investigată în regim galvanostatic folosind ADS având compozițiile: Ti/Ir_{0,01}Sn_{0,99}O₂, Ti/Ir_{0,10}Sn_{0,90}O₂, Ti/Ru_{0,10}Sn_{0,90}O₂, Ti/Ru_{0,30}Ti_{0,70}O₂, Ti/Ir_{0,15}Ru_{0,15}Sn_{0,70}O₂ și Ti/Ir_{0,30}Ti_{0,30}Sn_{0,40}O₂ [33]. A fost studiat efectul compoziției stratului electrocatalitic, a densității de curent și a conductivității, și a fost calculat randamentul de curent în funcție de timp pentru electrolizele efectuate. Valorile COT au scăzut în funcție de timpul de electroliză, dar îndepărtarea maximă de 40,5% a fost obținută după 5 ore de electroliză la 100mA/cm². Deși îndepărtarea COT nu a fost atât de eficientă, utilizarea oricărei compoziții de anod a dus la descreșterea în măsură mare a conținutului total de compuși fenolici, a absorbantei din domeniul UV/Vis și a toxicității apei. Pentru electrolizele efectuate la 20 mA/cm², cele mai bune rezultate au fost obținute pe anozii Ti/Ru_{0,30}Ti_{0,70}O₂ și Ti/Ir_{0,15}Ru_{0,15}Sn_{0,70}O₂. Electrolizele efectuate cu anodul de Ti/Ru_{0,30}Ti_{0,70}O₂ la 50 și 100 mA/cm² au dus la o mai bună îndepărtare a COT decât electrolizele efectuate la 20 mA/cm². Cu toate acestea, Cr(III) a fost oxidat la Cr(VI) și s-au

obținut randamente de curent mai mici. Testele de toxicitate efectuate pe *Daphnia similis* au demonstrat că epurarea electrochimică a redus toxicitatea apei uzate. Aceste rezultate arată că ADS pot fi utilizați pentru epurarea electrochimică a apelor de tăbăcărie dacă anodul și densitatea de curent sunt alese în mod convenabil pentru a evita oxidarea Cr(III) la Cr(VI) și formarea unor compuși mai toxici.

A fost investigată oxidarea electrochimică a erbicidului glifosat pe ADS având compoziția: Ti/(RuO₂)_{0,70}(Ta₂O₅)_{0,30}, Ti/Ru_{0,30}Ti_{0,70}O₂, Ti/Ru_{0,30}Sn_{0,70}O₂, Ti/Ru_{0,30}Pb_{0,70}O₂, and Ti/Ir_{0,30}Sn_{0,70}O₂ [34]. Electrolizele au fost efectuate în condiții galvanostatice, urmărindu-se efectul pH-ului, a concentrației glifosatului, a electrolitului suport și a densității de curent. Influența compoziției stratului electrocatalitic asupra degradării glifosatului a fost semnificativă atunci când electrolitul suport a fost Na₂SO₄, iar clorura a fost absentă; Ti/Ir_{0,30}Sn_{0,70}O₂ a fost cel mai bun material pentru oxidarea glifosatului, iar oxidarea lui a fost favorizată de valori mici ale pH-ului. Totuși, rezultatele obținute după 4 ore de electroliză indică valori mici ale randamentului de curent instantaneu, deoarece pentru cel mai bun anod (Ti/Ir_{0,30}Sn_{0,70}O₂) la 50 mA/cm² a avut loc îndepărtarea a doar 32% din glifosat și 24% din COT. Această rată scăzută de oxidare este o consecință a competiției între reacția de descărcare a oxigenului și oxidarea compusului organic. Utilizarea clorurii a crescut capacitatea de oxidare, iar influența compoziției stratului electrocatalitic nu a fost observată. În mediu de clorură, aplicarea unei densități de curent de 50 mA/cm² a dus la mineralizarea practic totală pentru oricare dintre anozii studiați.

Prelucrarea industrială a alunelor caju generează o serie de deșeuri. Cardanolul este un compus fenolic foarte toxic și biorefractar, și este componentul major care rezultă din această activitate. Prin urmare au fost efectuate studii pentru evaluarea performanțelor ADS având compoziția Ti/TiO₂-RuO₂ și Ti/TiO₂-RuO₂-IrO₂, în vederea tratării electrochimice adecvate a reziduurilor provenite din această industrie, folosind ca și model cardanolul [35]. Oxidarea electrochimică a fost realizată cu succes pe aceste compoziții de anod în ciuda stabilității și a caracterului adsorbativ al acestui compus fenolic. Rezultatele au arătat evident că pentru ambele compoziții de anod, creșterea densității de curent duce la accentuarea îndepărtării COT în funcție de timpul de electroliză. Îndepărtarea completă a COT a fost obținută eficient pe Ti/TiO₂-RuO₂ ($j \geq 40 \text{ mA/cm}^2$ și $t \geq 5 \text{ h}$) la 25 °C, deși pe Ti/TiO₂-RuO₂-IrO₂ a demonstrat performanțe corespunzătoare scopului propus pentru această cercetare ($j=60 \text{ mA/cm}^2$ și $t \geq 4 \text{ h}$). Independent de densitatea de curent aplicată, datele spectrofotometrice UV/Vis au prezentat similitudini între cineticile oxidării electrochimice a cardanolului pentru ambele compoziții de anod. La 25 °C, constanta de viteză a oxidării electrochimice Ti/TiO₂-RuO₂ a

variat de la 0,003 la 0,010 min⁻¹, iar pe Ti/TiO₂-RuO₂-IrO₂ de la 0,004 to 0,012 min⁻¹. Totuși, crescând temperatura de la 20 la 60 °C, s-a observat o contribuție semnificativă la îmbunătățirea vitezelor de reacție, mai ales pentru Ti/TiO₂-RuO₂-IrO₂. Creșterea temperaturii este de asemenea legată de un cost mai ridicat pentru pentru completa electrodegradare a cardanolului și a intermediarilor lui, dar atât pe Ti/TiO₂-RuO₂ cât și pe Ti/TiO₂-RuO₂-IrO₂ acest deziderat a fost atins la temperatura camerei la un preț convenabil. Analizele efectuate prin GC-SM au confirmat completa mineralizare a cardanolului și a intermediarilor, în special la densități de curent mai mari.

Au fost efectuate experimente pentru epurarea unei ape uzate industriale reale din industria de prelucrare a migdalelor prin oxidare electrochimică la scară de laborator și pilot [36]. În prima etapă au fost efectuate experimente la scară de laborator. Apa uzată a fost pre-epurată prin electrocoagulare deoarece materiile în suspensie pot reprezenta o problemă pentru sistemul de oxidare electrochimică. Condițiile experimentale de laborator pentru electrocoagulare au fost: pH initial 5,7 (nu a necesitat ajustare), densitate de curent 5 mA/m², timp de epurare 15 minute, anod de aluminiu și catod de fer. În procesul de oxidare electrochimică au fost testați la scară de laborator diferiți anodi (Ti/Pt, și anodi ADS (Ti/RuO₂ and Ti/IrO₂)) având fiecare aria geometrică de 63 cm² și au fost stabilite condițiile experimentale optime: pH, densitate de curent, temperatură și concentrația de clorură. Prin utilizarea Ti/RuO₂ la pH 9, densitate de curent de 50mA/cm², concentrație de clorură de 2000 mg/L și temperatura camerei, CCO a fost îndepărtat până la 75%. In etapa a doua, au avut loc testele la nivel de pilot. Pentru a reduce conținutul de materii în suspensie a fost aplicat un proces de electrocoagulare într-o instalație pilot în aceleași condiții ca și în laborator. Concentrația clorurii a fost adusă la 2000 mg/L prin adăugarea de NaCl pentru a reproduce condițiile optime pentru oxidarea electrochimică. Proba rezultată a fost utilizată ca probă inițială pentru oxidarea electrochimică. Materialul de anod a fost Ti/RuO₂, iar aria geometrică a unui electrod a fost de 3300 cm² Reactorul electrochimic a fost alimentat de la un generator fotovoltaic astfel realizându-se exploatarea sistemului prin folosirea energiei regenerabile. A fost obținută o îndepărtare de 70% a CCO și a fost redus sub limitele admise la evacuare de legislația în vigoare.

Au fost efectuate cercetări pentru combinarea digestiei anaerobe cu oxidarea electrochimică în vederea valorificării energetice și epurării apei uzate de la o moară de măslină [37]. Epurarea electrochimică a fost propusă ca și treaptă finală pentru mineralizarea fracțiunii de apă uzată de la reactorul anaerob. Oxidarea electrochimică a apei uzate de la digestia anaerobă a fost efectuată pe ADS. Anodul de Ti/RuO₂ a fost semnificativ mai eficient

decât cel de Ti/IrO_2 , în special pentru îndepărtarea CCO. Ti/IrO_2 a promovat o oxidare selectivă a fenolilor și îndepărtarea culorii. De exemplu, după aplicarea unei cantități de electricitate de $10,4 \times 10^4 \text{ C/L}$, îndepărtarea CCO a fost de 14 și 99%, îndepărtarea fenolilor de 91 și 100%, iar îndepărtarea culorii de 85 și 100% pentru Ti/IrO_2 și respectiv Ti/RuO_2 . Post-tratamentul electrochimic a fost efectuat fără a se folosi un electrolit suport și în prezența solidelor care rămân de la procesul anaerob, ceea ce face acest proces mai simplu și mai ieftin. Realizarea calității efluentului pentru evacuarea în sistemele de canalizare depinde de condițiile de operare ale procesului anaerob. Prin urmare, trebuie acordată multă atenție concentrațiilor de clorură și azot care pot depăși limitele admise la evacuare. Oxidarea electrochimică pe Ti/RuO_2 , este o treaptă secundară de epurare adecvată pentru evacuarea apei uzate de la moara de măslină, după recuperarea potențialului ei energetic.

Oxidarea electrochimică este o metodă eficientă de îndepărtare a poluanților organici din apa uzată cu salinitate ridicată, prin producerea clorului activ la anod sau a apei oxigenate la catod. Pentru a rezolva problemele existente cum ar fi eficiența scăzută, costul ridicat și consumul mare de energie, s-a testat un sistem format dintr-un anod $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}$ – catod cu difuzie de aer pentru îndepărtarea metiloranjului dintr-o soluție de NaCl , iar în sistemul de control s-a folosit doar anodul $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}$ [38]. Concentrațiile clorului activ, apei oxigenate, randamentul de îndepărtare a metiloranjului, COT și valoarea pH-ului au fost înregistrate la diferite densități de curent. Anodul $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}$ și catodul cu difuzie de aer s-au dovedit a fi buni catalizatori pentru descărcarea clorului și respectiv reducerea oxigenului. Deși metiloranjul a fost aproape complet îndepărtat în ambele sisteme, în cazul folosirii sistemului cu anod $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}$ – catod cu difuzie de aer s-a obținut o rata mai ridicată de îndepărtare a COT, un timp mai scurt necesar pentru îndepărtare și un consum mai scăzut de energie. Valoarea pH-ului a fost mai stabilă (6,0 – 6,4) în cazul sistemului cu anod $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}$ – catod cu difuzie de aer decât în cazul unui sistem doar cu anod $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}$ (6,0 – 9,4), sugerând o capacitate mai bună de dezîncrustare în cazul epurării apelor uzate cu salinitate ridicată și cu ioni precum Ca^{2+} și Mg^{2+} .

Oxidarea la anod a poluanților organici dintr-o apă uzată produsă la prelucrarea petrolului a fost studiată folosind ADS [39]. Electrolizele au fost efectuate într-o celulă de electroliză cu un singur compartiment. Anodul utilizat a fost $\text{Ti}/\text{Ru}_{0,23}\text{Ti}_{0,66}\text{Sn}_{0,11}\text{O}_2$, iar catodul a fost fabricat din oțel inoxidabil. Procesul a fost condus în regim galvanostatic la densitatea de curent de 89 mA/cm^2 . Proba de apă uzată cu un volum de 5 dm^3 a fost recirculată prin celula de electroliză cu ajutorul unei pompe centrifuge cu scopul de a

investiga influența debitului de recirculare asupra randamentului de îndepărtare a poluanților organici. În urma analizelor GC s-a observat că performanța procesului a fost influențată de debit. S-a observat faptul că degradarea poluanților organici la diferite debite: 0,25, 0,5, 0,8 și 1,3 dm³/h a dus la obținerea unor randamente diferite de îndepărtare de 98%, 97%, 95% și respectiv 84%. Completa îndepărtare a fost obținută la debite mai mici, ceea ce indică că oxidarea pe Ti/Ru_{0,23}Ti_{0,66}Sn_{0,11}O₂ nu este un proces controlat de transferul de masă, ceea ce sugerează că oxidarea directă a hidrocarburilor pe acest anod este mecanismul principal.

1.2. Electrooxidarea substanțelor organice pe ADS

Materialul electrodului este un parametru foarte important în oxidarea electrochimică a substanțelor organice deoarece mecanismul și producția reacțiilor anodice depind de acesta. În literatură sunt descrise două căi pentru oxidarea anodică a substanțelor organice nedorite: conversia electrochimică și combustia electrochimică [40].

Conversia electrochimică are loc pe anodi care favorizează oxidarea parțială și selectivă a poluanților. Are loc doar transformarea poluanților organici biorefractari în substanțe organice biodegradabile, astfel încât este necesară epurarea biologică după oxidarea electrochimică.

Combustia electrochimică are loc pe anodi care favorizează transformarea completă la CO₂ și nu este necesară o epurare ulterioară.

Comninellis [40] propune o schemă generalizată a conversiei/combustiei electrochimice a substanțelor organice pe ADS. În schema propusă conversia/combustia are loc cu descărcarea simultană a oxigenului (Fig. 1.1). Prima etapă o reprezintă descărcarea apei și formarea radicalilor hidroxil adsorbiți. Etapele următoare se desfășoară în funcție de natura materialului de anod. Oxidarea selectivă are loc pe anozii „activi” (anozi care participă la oxidare) via formării oxidului superior (de exemplu anodul de IrO₂). La anozii „non-activi” (anozi care nu participă la oxidare) oxidarea completă a substanțelor organice la CO₂ este realizată datorită formării radicalilor hidroxil (de exemplu anozii de SnO₂, PbO₂).

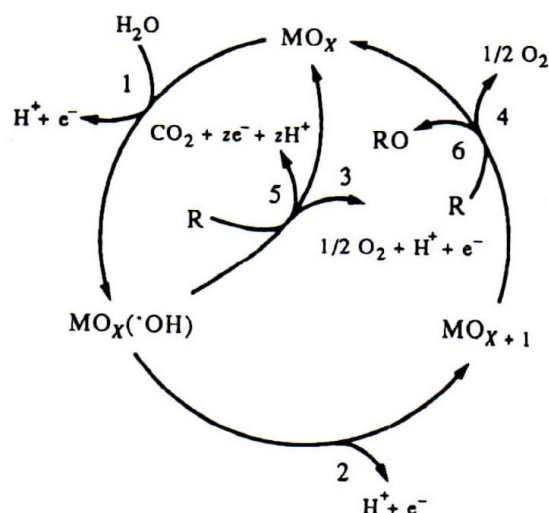


Fig. 1.1. Schema generalizată a conversiei/combustiei electrochimice a substanțelor organice cu descărcarea simultană a oxigenului [40]

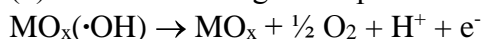
(1) descărcarea H₂O cu formarea radicalilor hidroxil:



(2) formarea oxidului metalic superior:



(3) descărcarea oxigenului prin oxidarea electrochimică a radicalilor hidroxil:



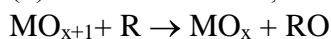
(4) descărcarea oxigenului prin descompunerea chimică a oxidului metalic superior:



(5) oxidarea substanței organice R, via radicalilor hidroxil:



(6) oxidarea substanței organice via oxidului metalic superior :



În practică, totuși, cei mai mulți anozii prezintă o comportare mixtă, deoarece amândouă căile de reacție paralele participă la reacțiile de oxidare a substanțelor organice și a descărcării oxigenului [41].

În schema non-selectivă, electrozidul pentru combustia completă a poluanților necesită o tranziție a oxidului mai lentă decât producerea hidroxilului. Anozii pentru combustia completă nu trebuie să aibă vacanțe de oxigen, dimpotrivă trebuie să aibă un nivel de oxidare ridicat sau exces de oxigen (condiție valabilă și în cazul dopării cu alte metale). Prezența vacanțelor de oxigen este preferabilă în cazul anozilor pentru procese selective. Din aceste motive oxidul de staniu (SnO₂) prezintă o comportare neselectivă, iar platina și titanul cu peliculă de IrO₂ sunt electrozi selectivi [3].

O explicație pentru acest tip de fenomene catalitice este dată de Trasatti [42], care sugerează că reacțiile care au loc la un electrod activat cu un strat de oxizi (ADS) sunt rezultatul mecanismului de interacțiune chimică între oxigen și pozițiile active de pe suprafața electrodului. Trasatti susține existența unei relații între activitatea electrocatalitică și stabilitatea oxidului superficial (MO_x) în reacția cu oxigenul și tranziția la oxidul superior (MO_{x+1}). Aceasta sugerează existența unei scale unitare a reactivității oxizilor metalici în reacțiile de tranziție la oxidul superior (Tabelul 1.3 și Fig. 1.2).

Oxid	Tranziție	$-\Delta H_t^0$ (kJ/atom de oxigen)
RuO ₂	Ru ₂ O ₃ → RuO ₂	79,5
IrO ₂	Ir ₂ O ₃ → IrO ₂	83,7
Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄ → Fe ₂ O ₃	238,5
	FeO → Fe ₃ O ₄	317,6
Co ₃ O ₄	Co ₃ O ₄ → Co ₂ O ₃	90
	CoO → Co ₃ O ₄	160,7
PtO ₂	Pt ₃ O ₄ → PtO ₂	67
PbO ₂	Pb ₃ O ₄ → PbO ₂	48,1
MnO ₂	Mn ₂ O ₃ → MnO ₂	71,1
Ni ₂ O ₃	NiO → Ni ₂ O ₃	54,4

Tabelul 1.3. Entalpia standard pentru tranziția oxid inferior → oxid superior [42]

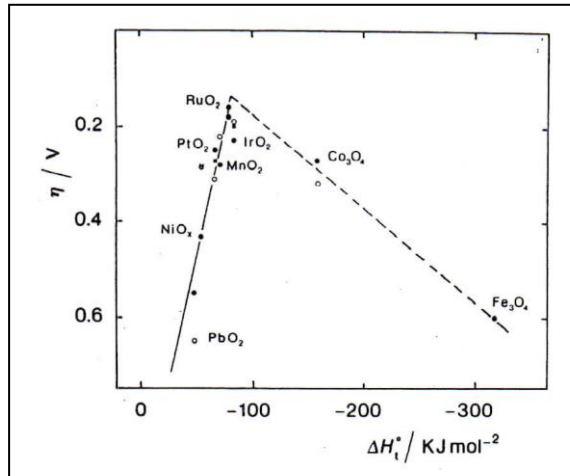


Fig. 1.2. Curba tip vulcan a reactivității oxizilor metalici în tranziția la oxizi superiori (•) soluții acide, (○), (×) soluții alcaline [42]

Se observă că oxizii aflați pe ramura ascendentă a curbei tip vulcan se împart net în două grupe, după cum supratensiunea reacției lor de oxidare este mai mică sau mai mare.

Oxizii cu o supratensiune mai scăzută prezintă o activitate de electrod mai ridicată. Aceasta se corelează cu faptul că, după hidroxilare, oxizii respectivi pot fi oxidați în continuare la MO_{x+1} . Într-adevăr, acest proces este analog reacțiilor de oxidare organică, în care molecula organică [R], după adsorbția pe pozițiile MO_x , formează un complex $MO_x[R]$ și apoi este oxidată de oxigenul excedentar din MO_{x+1} [1].

Bibliografie

- [1] K. Jüttner, U. Galla, H. Schmieder, Electrochemical approaches to environmental problems in the process industry, *Electrochimica Acta* 45 (2000) 2575–2594.
- [2] P.M. Bersier, C.P. de León, F.C. Walsh., “Electrochemical Approaches to Environmental Treatment and Recycling”, *Encyclopedia of Life Support Systems – (EOLSS)* – J. Feliu, V. Martinez, V. Climent - Eds, (2008), EOLSS Publishers, Oxford, UK.
- [3] M. De Francesco, P. Costamagna, On the design of electrochemical reactors for the treatment of polluted water, *Journal of Cleaner Production* 12 (2004) 159-163.
- [4] N. Daneshvar, H. Ashassi-Sorkhabi, A. Tizpar, Decolorization of orange II by electrocoagulation method, *Separation and Purification Technology* 31 (2003) 153-162.
- [5] K. Rajeshwar, J.G. Ibanez, *Environmental Electrochemistry: Fundamentals and Applications in Pollution Abatement*, edited by Krishnan Rajeshwar and Jorge Ibanez, Academic Press, Inc., San Diego, California, 1997.
- [6] E.M.H. Elnenay, E. Nassef, G.F. Malash, M. Hussein A. Magid, Treatment of drilling fluids wastewater by electrocoagulation, *Egyptian Journal of Petroleum* 26 (2017) 203–208.
- [7] S. Zodi, B. Merzouk, O. Potier, F. Lapique, J.-P. Leclerc, Direct red 81 dye removal by a continuous flow electrocoagulation/flotation reactor, *Separation and Purification Technology* 108 (2013) 215–222.
- [8] C. Gong, G. Shen, H. Huang, P. He, Z. Zhang, B. Ma, Removal and transformation of polycyclic aromatic hydrocarbons during electrocoagulation treatment of an industrial wastewater, *Chemosphere* 168 (2017) 58-64.
- [9] P. Aswathy, R. Gandhimathi, S.T. Ramesh, P.V. Nidheesh, Removal of organics from bilge water by batch electrocoagulation process, *Separation and Purification Technology* 159 (2016) 108–115.
- [10] L. Feng, E.D. van Hullebusch, M. A. Rodrigo, G. Esposito, M.A. Oturan, Removal of residual anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals from aqueous systems by electrochemical advanced oxidation processes. A review, *Chemical Engineering Journal* 228 (2013) 944–964.
- [11] Chmayssem, S. Taha, D. Hauchard, Scaled-up electrochemical reactor with a fixed bed three-dimensional cathode for electro-Fenton process: Application to the treatment of bisphenol A, *Electrochimica Acta* 225 (2017) 435–442.
- [12] M.S. Çelebi, N. Oturan, H. Zazou, M. Hamdani, M.A. Oturan, Electrochemical oxidation of carbaryl on platinum and boron-doped diamond anodes using electro-Fenton technology, *Separation and Purification Technology* 156 (2015) 996–1002.
- [13] F. Ferrag-Siagh, F. Fourcade, I. Soutrel, H. Aït-Amar, H. Djelal, A. Amrane, Electro-Fenton pretreatment for the improvement of tylosin biodegradability, *Environmental Science and Pollution Research* 21 (2014) 8534–8542
- [14] A.M. Sales Solano, C.A. Martínez-Huitle, S. Garcia-Segura, A. El-Ghenymy, E. Brillas, Application of electrochemical advanced oxidation processes with a boron-doped diamond anode to degrade acidic solutions of Reactive Blue 15 (Turquoise Blue) dye, *Electrochimica Acta* 197 (2016) 210–220.
- [15] G.F. Pereira, A. El-Ghenymy, A. Thiam, C. Carlesi, K.I.B. Eguiluz, G.R. Salazar-Banda, E. Brillas, Effective removal of Orange-G azo dye from water by electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes using a boron-doped diamond anode, *Separation and Purification Technology* 160 (2016) 145–151.

- [16] N. Flores, P. Lluís Cabot, F. Centellas, J.A. Garrido, R.M. Rodríguez, E. Brillas, I. Sirés, 4-Hydroxyphenylacetic acid oxidation in sulfate and real olive oil millwastewater by electrochemical advanced processes with boron-doped diamond anode, *Journal of Hazardous Materials* 321 (2017) 566–575.
- [17] N. Borràs, C. Arias, R. Oliver, E. Brillas, Mineralization of desmetryne by electrochemical advanced oxidation processes using a boron-doped diamond anode and an oxygen-diffusion cathode, *Chemosphere* 85 (2011) 1167–1175.
- [18] P. Tatapudi, J.M. Fenton, *Electrochemical oxidant generation for wastewater treatment in Environmental Electrochemistry*, edited by C.A.C. Sequeira, Elsevier, Amsterdam, 1994.
- [19] K. Scott, *Electrochemical Processes for Clean Technology*, edited by Keith Scott, Royal Society of Chemistry, Thomas Graham House, Cambridge, 1995.
- [20] K. Zakaria, P.A. Christensen, The use of Ni/Sb–SnO₂-based membrane electrode assembly for electrochemical generation of ozone and the decolourisation of Reactive Blue 50 dye solutions, *Electrochimica Acta* 135 (2014) 11–18.
- [21] J. Basiri Parsa, M. Abbasi, Application of in situ electrochemically generated ozone for degradation of anthraquinone dye Reactive Blue 19, *J Appl Electrochem* 42 (2012) 435–442.
- [22] L.M. Da Silva, D.V. Franco, J.C. Forti, W.F. Jardim, J.F.C. Boodts, Characterisation of a laboratory electrochemical ozonation system and its application in advanced oxidation processes, *Journal of Applied Electrochemistry* 36 (2006) 523–530.
- [23] M.H.P. Santana, L.M. Da Silva, A.C. Freitas, J.F.C. Boodts, K.C. Fernandes, L.A. De Faria, Application of electrochemically generated ozone to the discoloration and degradation of solutions containing the dye Reactive Orange 122, *Journal of Hazardous Materials* 164 (2009) 10–17.
- [24] M. Rajab, C. Heim, T. Letzel, J.E. Drewes, B. Helmreich, Electrochemical disinfection using boron-doped diamond electrode – The synergetic effects of in situ ozone and free chlorine generation, *Chemosphere* 121 (2015) 47–53.
- [25] L. Guitaya, P. Drogui, J.F. Blais, In situ reactive oxygen species production for tertiary wastewater treatment, *Environmental Science and Pollution Research* 22 (2015) 7025–7036.
- [26] A.R. Khataee, M. Safarpour, M. Zarei, S. Aber, Electrochemical generation of H₂O₂ using immobilized carbon nanotubes on graphite electrode fed with air: Investigation of operational parameters, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 659 (2011) 63–68.
- [27] R.D.C. Soltani, A. Rezaee, A.R. Khataee, H. Godini, Electrochemical generation of hydrogen peroxide using carbon black-, carbon nanotube-, and carbon black/carbon nanotube-coated gas-diffusion cathodes: effect of operational parameters and decolorization study, *Research on Chemical Intermediates* 39 (2013) 4277–4286.
- [28] L. Szpyrkowicz, M. Radaelli, S. Daniele, Electrocatalysis of chlorine evolution on different materials and its influence on the performance of an electrochemical reactor for indirect oxidation of pollutants, *Catalysis Today* 100 (2005) 425–429.
- [29] F. Zaviscka, P. Drogui, J.-F. Blais, G. Mercier, In situ active chlorine generation for the treatment of dye-containing effluents, *Journal of Applied Electrochemistry* 39 (2009) 2397–2408.
- [30] M. Panizza, M. Delucchi, I. Sirés, Electrochemical process for the treatment of landfill leachate, *Journal of Applied Electrochemistry* 40 (2010) 1721–1727.
- [31] F.H. Oliveira, M. E. Osugi, F.M.M. Paschoal, D. Profeti, P. Olivi, M.V. Boldrin Zanoni, Electrochemical oxidation of an acid dye by active chlorine generated using Ti/Sn_(1-x)Ir_xO₂ electrodes, *Journal of Applied Electrochemistry* 37 (2007) 583–592.

- [32] P.A. Alves, H.D. Johansen, S.A. Neto, A.R. de Andrade, A. de Jesus Motheo, G.R. Pointer Malpass, Photo-assisted electrochemical degradation of textile effluent to reduce organic halide (AOX) production, *Water, Air, & Soil Pollution* 225 (2014) 2144.
- [33] C.R. Costa, C.M.R. Botta, E.L.G. Espindola, P. Olivi, Electrochemical treatment of tannery wastewater using DSA[®] electrodes, *Journal of Hazardous Materials*, 153(1-2) (2008) 616-627.
- [34] S. Aquino Neto, A.R. de Andrade, Electrooxidation of glyphosate herbicide at different DSA[®] compositions: pH, concentration and supporting electrolyte effect, *Electrochimica Acta*, 54(7) (2009) 2039-2045.
- [35] M.J.R. Santos, M.C. Medeiros, T.M.B.F. Oliveira, C.C.O. Morais, S.E. Mazzetto, C.A. Martínez-Huitle, S.S.L. Castro, Electrooxidation of cardanol on mixed metal oxide (RuO₂-TiO₂ and IrO₂-RuO₂-TiO₂) coated titanium anodes: insights into recalcitrant phenolic compounds, *Electrochimica Acta*, 212 (2016) 95-101.
- [36] D. Valero, V. García-García, E. Expósito, A. Aldaz, V. Montiel, Electrochemical treatment of wastewater from almond industry using DSA-type anodes: Direct connection to a PV generator, *Separation and Purification Technology*, 123 (2014) 15-22.
- [37] M.R. Gonçalves, I.P. Marques, J.P. Correia, Electrochemical mineralization of anaerobically digested olive mill wastewater, *Water Research* 46(1)3 (2012) 4217-4225.
- [38] H. Yu, Y. Li, M. Zhao, H. Dong, H. Yu, S. Zhan, L. Zhang, Energy-saving removal of methyl orange in high salinity wastewater by electrochemical oxidation via a novel Ti/SnO₂-Sb anode - Air diffusion cathode system, *Catalysis Today* 258 (2015) 156-161.
- [39] A.M. Zambotto Ramalho, C.A. Martínez-Huitle, D. Ribeiro da Silva, Application of electrochemical technology for removing petroleum hydrocarbons from produced water using a DSA-type anode at different flow rates, *Fuel* 89(20) (2010) 531-534.
- [40] C. Comninellis, Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for water treatment, *Electrochimica Acta* 39(11-12) (1994) 1857-1862.
- [41] M. Panizza, G. Cerisola, Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants, *Chemical Review* 109 (2009) 6541-6569.
- [42] S. Trasatti, G. Lodi in *Electrodes of conductive metallic oxides, Part B*, S. Trasatti Ed, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam-Oxford-New York, 1981.

Capitolul 2

Antiinflamatoare nesteroidiene

Compușii activi farmaceutici sunt produși pe scară largă, iar folosirea lor și diversitatea lor crește an de an [1]. În Uniunea Europeană în jur de 3 000 de diferite substanțe au fost utilizate în medicina umană și de asemenea multe altele în medicina veterinară [2].

Compușii activi farmaceutici sunt compuși chimici organici cu structuri complexe, iar cei mai mulți dintre ei sunt biorefractari și prin urmare nu sunt complet îndepărtați în stațiile municipale de epurare a apelor uzate [3,4]. Efluenții stațiilor de epurare a apelor uzate reprezintă una din principalele surse prin care substanțele farmaceutice ajung în mediul acvatic [5]. De asemenea, apele uzate de la spitale, fabricile producătoare de substanțe farmaceutice, fermele piscicole și levigatul de la depozitele de deșeuri sunt căi importante ale poluării acvatice, ele fiind evacuate în stațiile de epurare a apelor uzate via sisteme de canalizare [6,7]. Cel mai adesea substanțele farmaceutice sunt biodegradate în mică măsură în stațiile de epurare a apelor uzate sau chiar trec neschimbate și ca urmare, substanțele farmaceutice pătrund în apele de suprafață [4,8].

În prezent, datorită performanțelor înregistrate de chimia analitică, este posibilă detectarea compușilor activi farmaceutici în mediu [9,10]. Concentrația acestora în efluenții stațiilor de epurare municipală și în apele de suprafață este de ordinul ng/L – μg/L.

În ultimii ani, prezența substanțelor farmaceutice în mediul acvatic a căpătat o atenție sporită din partea comunității științifice. Prezența substanțelor farmaceutice în mediul acvatic chiar și în concentrație foarte scăzută este de nedorit. Pătrunderea lor continuă în acest mediu constituie pe termen lung un risc potențial pentru organismele acvatice [1,11,12].

O categorie importantă de compuși activi farmaceutici o constituie antiinflamatoarele nesteroidiene (AINS) administrate pentru ameliorarea durerilor. Printre reprezentanții AINS menționăm: diclofenac (DCF), naproxen (NPX) și piroxicam (PXC).

2.1. Diclofenac

DCF este un AINS care aparține poluanților biorefractari și este utilizat pe scară foarte mare pentru atenuarea durerilor. Din păcate DCF are efecte dăunătoare asupra organismelor acvatice așa cum au dovedit-o studiile referitoare la ecotoxicologia sa.

Efectele DCF asupra midiei comune (*Mytilus spp.*) au arătat că DCF induce semnificativ peroxidarea lipidelor indicând posibilitatea vătămării țesutului [13]. De

asemenea, testele de toxicitate standard care au folosit speciile marine *Vibrio fischeri*, *Skeletonema costatum* și *Tisbe battagliai* au arătat diferențe în sensibilitatea față de DCF în domeniul mg/L. Studiile au demonstrat că DCF este cel mai citotoxic pentru scoica zebra (*Dreissena polymorpha*), un intervertebrat acvatic, dintre cele patru substanțe farmaceutice utilizate pentru investigațiile *in vitro*: atenolol, carbamazepine, diclofenac și gemfibrozil [14].

Intr-o perioadă de observare mai mare s-a constatat că DCF și IBP pătrunzând în concentrații mici (ng/L) în ecosistemul unui râu, a dus la toleranță în rândul comunităților cu diversitate mai mică și a alterat profilul metabolic al organismelor microbiene [5].

Toxicitatea substanțelor farmaceutice detectate în mod obișnuit în mediul acvatic, acidul clofibrinic și DCF, a fost investigată asupra crapului mare indian (*Cirrhinus mrigala*) prin expunerea la o concentrație a substanțelor farmaceutice de ordinul μg/L [15]. Rezultatele au sugerat că atât acidul clofibrinic cât și DCF induc schimbări importante ale nivelelor de hormoni tiroidieni ale *Cirrhinus mrigala*. DCF induce stres oxidativ asupra crapului comun (*Cyprinus carpio*), cu incidența cea mai mare a vătămării oxidative în ficat și branhiile [16]. Efectele DCF au fost studiate asupra peștelui mascul *Hoplias malabaricus* după expunerea trofică. Rezultatele au sugerat că DCF a provocat stres oxidativ și a redus concentrația de testosteron ceea ce poate avea efecte dăunătoare asupra organismelor acvatice [17].

Datorită efectelor dăunătoare ale DCF asupra organismelor acvatice și a ineficienței stațiilor de epurare a apelor uzate de a biodegrada DCF, este necesar să se îndepărteze/degradeze acest poluant din efluenții care îl conțin. În literatura de specialitate sunt raportate aplicații ale diverselor procese pentru atingerea acestui scop: ultrafiltrare/osmoză inversă urmată de oxidarea electrochimică a concentratului de la osmoza inversă [18], adsorbția pe materiale hibride [19,20] sau soluri calcaroase [21], procese de oxidare avansată [22,23], procese combinate bazate pe cavitația hidrodinamică-fotocataliză heterogenă sau degradarea biologică secvențială-oxidare fotocatalitică solară [24,25].

2.2. Naproxen

Prezența NPX a fost menționată în apa de adâncime, apa de suprafață precum și în apa uzată [26-31].

Concentrația NPX în apa de suprafață și în efluenții stațiilor de epurare a apelor uzate variază între ng/L și μg/L [31-34]. Chiar și la această concentrație prezența NPX în mediul acvatic trezește îngrijorări din cauza efectelor negative asupra organismelor acvatice.

Mai multe studii au raportat despre ecotoxicitatea NPX. Astfel, s-au efectuat teste standardizate cu alge (*Pseudokirchneriella subcapitata*), rotifere (*Brachionus calyciflorus*) și microcrustacee (*Thamnocephalus platyurus*, *Ceriodaphnia dubia*) pentru a evalua toxicitatea acută și cronică a NPX, NPX-Na și a fotoprodușilor lor [35]. Rezultatele au arătat că fotoprodușii au fost mai toxici decât compusul de bază pentru organismele testate.

Pe baza rezultatelor CE_{50} cronic obținute pentru *Hydra attenuata* și interpretând datele de toxicitate folosind directiva EU 93/67/EEC, NPX a fost clasificat ca și toxic având un CE_{50} care a variat între 1 to 10 mg/L [36]. Epurarea efluentului unei ape uzate reale îmbogățită cu substanțe farmaceutice cu ferat (VI) [37] a dus la rezultate încurajatoare. Astfel, eficiența de îndepărtare cea mai bună s-a obținut pentru ciprofloxacin (63%) și NPX (43%). În plus, evaluările preliminare ale toxicității efluentului au arătat că efluenții primari au avut toxicitate față de peștele zebură, în schimb efluenții epurați cu ferat(VI) nu au avut efecte adverse. De asemenea, s-a raportat că sedimentele artificiale îmbogățite cu 76,60 și 399,28 mg/kg NPX-Na, cantitate egală cu 1/10 din CL_{50} și respectiv nivelul la care nu se observă nici efect advers (NOAEL), induc stres și genotoxicitate asupra *Hyalella azteca* [38].

Pentru câțiva compuși farmaceutici dintr-o apă de spital au fost estimați HQ [30]. Nivelul de detectare pentru evaluarea riscului de mediu a arătat că NPX s-a găsit la concentrația care duce la un HQ de 21,5 și este anticipat un risc ridicat pentru organismele acvatice.

Deoarece prin epurarea apelor uzate sau a celor de suprafață nu se realizează îndepărtarea/biodegradarea celor mai multe substanțe farmaceutice (implicit și NPX), sunt necesare cercetări pentru a răspunde acestei provocări.

Au fost efectuate experimente utilizând soluții sintetice de ape uzate, efluenți secundari ai stațiilor de epurare a apelor uzate, apă de râu, ape uzate sau apă de râu îmbogățită cu substanțe farmaceutice [32, 37, 39, 40-42]. Concentrația inițială a NPX a fost de la sute de ng/L până la sute de $\mu\text{g/L}$, zeci și sute de mg/L (până la 200 mg/L).

Au fost raportate experimente pentru îndepărtarea NPX din ape prin diferite procese.

Adsorbția s-a efectuat atât pe materiale ieftine pe bază de carbon [43, 44] cât și materiale nou dezvoltate: nanoparticule de Fe_3O_4 superparamagnetic suportate pe β -ciclodextrină aminată [45], polimeri pe bază de ciclodextrină [46] și nanotuburi de carbon tratate cu UV, H_2O_2 sau UV/ H_2O_2 [47].

Epurarea biologică s-a bucurat de atenție sporită ca proces pentru îndepărtarea NPX. [48-53]. Oxidarea heterogenă a NPX a fost efectuată folosind nanostructuri de $\alpha\text{-MnO}_2$ [54].

Procesele de oxidare avansată au fost de asemenea eficiente în degradarea NPX. Astfel, fotodegradarea a fost efectuată prin fotoliză UV directă, oxidare UV/H₂O₂, și fotocataliză în sistemele UV/hidroxizi dublu stratificați calcinați pe bază de Mg-Al și UV/TiO₂ [55-57]. TiO₂ a fost utilizat în ozonizarea catalitică [58]. Sonocataliza a fost efectuată în sistemele US/nanotuburi de carbon cu un singur perete, US/Fenton/nanotuburi de TiO₂ și US/ nanoparticule de ZnO pe montmorilonită [59-61].

Procesele de oxidare electrochimică avansată și-au dovedit eficiența în degradarea NPX. Experimentele au fost efectuate folosind ca și anodi Pt-FTO și Pt/MWCNTs-FTO [62] și anodi de Pt, pe bază de IrO₂ (ADS-O₂), pe bază de RuO₂ (ADS-Cl₂) sau DDB în procesele electro-Fenton [63].

A fost raportată ca proces de îndepărtare a NPX extracția cu material adsorbant de tip polimer solid impregnat cu lichid ionic [64] precum și procese combinate: electrooxidarea combinată cu fotocataliza [65], ultrafiltrarea combinată cu preepurarea cu cărbune activ [66] și epurarea biologică cuplată cu cavitația hidrodinamică/H₂O₂ și epurarea UV [67].

2.3. Piroxicam

PXC este un AINS cu utilizare pe scară largă în afecțiunile reumatice. Prezența PXC este semnalată în influenții stațiilor de epurare municipale, precum și în efluenții acestora [68,69].

PXC poate avea efecte adverse asupra mediului și implicit asupra sănătății umane, așa cum o dovedesc studiile efectuate în acest sens. Astfel, au fost întreprinse studii despre efectul unor AINS, printre care și PXC, asupra unor culturi de cianobacterii și alge eucariote [70]. Concentrația de lucru a AINS fost de 0,1 mg/mL. Conținutul de clorofila-a a fost un parametru de creștere mult mai sensibil pentru culturile de laborator decât numărul individual în timpul celor zece zile de experimente. Prin urmare, efectul AINS asupra creșterii culturilor de laborator a fost evaluat pe baza conținutului de clorofila-a. Astfel, inhibarea creșterii de către PXC raportată la culturile de control în a zecea zi de experimente fost de 13, 25 și respectiv 73,5% asupra cianobacteriilor *Synechococcus elongatus*, *Microcystis aeruginosa* și respectiv *Cylindrospermopsis raciborskii*, și 44, 63 și respectiv 58% asupra algelor eucariote *Desmodesmus communis*, *Haematococcus pluvialis* și respectiv *Cryptomonas ovata*.

Apa uzată evacuată de la un spital a prezentat toxicitate acută pentru organismele vertebrate, așa cum este *Cyprinus carpio* [34]. De asemenea, au fost efectuate teste de

toxicitate cu un amestec de 19 compuși farmaceutici, inclusiv PXC, care s-au găsit în concentrații semnificative în apa uzată. Concentrația fiecărui compus farmaceutic în soluția amestec a fost de 10 mg/L. Rezultatele testului de toxicitate acută au indicat pentru CL_{50} o valoare de 60,68 mg/L pentru soluția amestec la peste 96 de ore în testul efectuat cu *Cyprinus carpio* (3,19 mg/L pentru fiecare compus farmaceutic). Pentru comparație au fost efectuate teste de toxicitate folosind doar un singur compus farmaceutic. Rezultatele au arătat că la concentrația de 3,19 mg/L compușii farmaceutici individuali nu au prezentat toxicitate, toți peștii supraviețuind după 96 de ore. Cu toate acestea, jumătate din pești au murit atunci când s-a preparat o soluție amestec care a conținut 3,19 mg/L din fiecare din cei 19 compuși farmaceutici, ceea ce demonstrează efectul sinergic potențial al amestecurilor de compuși farmaceutici asupra organismelor acvatice.

Datele de literatură sunt destul de sărace în ceea ce privește îndepărtarea PXC din apele uzate. De semnalat îndepărtarea PXC din apă prin adsorbție pe cărbune non-activ obținut prin piroliza nămolului primar de la o fabrică de hârtie și cărbune activ disponibil comercial [71]. Concentrația PXC în soluția inițială a fost de 5 mg/L. Pe cărbunele non-activ echilibrul a fost atins foarte repede, în mai puțin de 5 minute de contact cu adsorbantul. Acest fapt denotă rolul cheie pe care îl joacă proprietățile acestui adsorbant asupra procesului de adsorbție, care este prin urmare mai puțin dependent de adsorbat. Datele experimentale au fost descrise printr-un model cinetic de pseudo-ordinul II. Pe de altă parte, adsorbția pe cărbunele activ a atins echilibrul în 30 până la 120 minute, iar datele experimentale au fost descrise printr-un model cinetic de pseudo-ordinul I. Analiza calitativă a rezultatelor obținute a arătat că mecanismul adsorbției pe cărbune non-activ este determinat în cea mai mare parte de chimia suprafeței sale, în timp ce în cazul cărbunelui activ adsorbția este în principal definită de suprafața sa mare. Utilizarea adsorbantilor testați în experimentele de îndepărtare a PXC poate reprezenta o opțiune de epurare atât a apelor uzate menajere cât și a efluenților industriali foarte poluați.

De asemenea, au fost efectuate experimente de biodegradare a unor AINS printre care și PXC cu nouă tulpini identificate de ciuperci endofitice și epifite adaptate produselor naturale asemănătoare produselor farmaceutice [72]. Aceste tulpini au fost izolate din frunzele uscate ale plantei medicinale *Plantago lanceolata*, iar tulpina cea mai activă pentru biodegradarea PXC a fost *Aspergillus nidulans*. PXC a fost unul dintre AINS cel mai rezistent la biodegradare. La concentrația inițială de 100 $\mu\text{g/mL}$ PXC, după 28 de zile de incubare, concentrația reziduală de PXC în mediul lichid Czapek-Dox inoculat cu ciuperci asociate plantelor a fost de 68 $\mu\text{g/mL}$. Au fost identificați hidroxi și dihidroxi metaboliți ai

PXC. Această biotransformare are toate șansele de a modifica potențialul de toxicitate și bioacumulare al acestor produse farmaceutice și s-a constatat că etapele de biotransformare se aseamănă cu cele din faza I al metabolismului mamiferelor. Aceste rezultate au evidențiat aplicabilitatea materialelor din plante medicinale uscate bogate în polifenoli ca excelente surse de ciuperci cu potențial mare de biotransformare.

2.4. Aplicarea proceselor electrochimice la îndepărtarea/degradarea AINS din apă

Ca urmare a eliminării incomplete în stațiile de epurare municipale, AINS au fost detectați în apele de suprafață. Prezența AINS în mediu a trezit îngrijorări în anii din urmă deoarece acești compuși pot avea efecte nedorite asupra organismelor acvatice chiar și în concentrații foarte mici, de ordinul ng sau $\mu\text{g/L}$. Prin urmare se caută soluții pentru înlăturarea eficientă a AINS din efluenții care îi conțin, iar procesele electrochimice datorită avantajelor pe care le au, asigură fie inducerea biodegradabilității fie mineralizarea AINS.

Astfel, degradarea acidului salicilic a fost realizată prin oxidare electrochimică pe anod de DDB [73] în regim galvanostatic. Suprafața anodului a fost de 3 cm^2 , iar catodul a fost din oțel inoxidabil. Densitățile de curent aplicate au fost de 330, 1000 și 1500 A/m^2 . pH-ul inițial a fost de 3, 7 și 10. Concentrația acidului salicilic a variat de la 50 la 200 mg/L , electrolitul suport a fost $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{ }0,05\text{ M}$, iar soluțiile de lucru au avut un volum de 100 ml și au fost supuse agitării magnetice. Rezultatele au relevat că degradarea acidului salicilic a fost mai eficientă în mediu acid, CCO diminuându-se cu 90% la $\text{pH}=3$. Atunci când cantitatea de electricitate a fost mai mică decât $0,5\text{ Ah/L}$, CCO a scăzut liniar, iar descreșterea a avut loc cu atât mai repede cu cât densitatea de curent a fost mai mare. Când cantitatea de electricitate a fost mai mare decât $0,5\text{ Ah/L}$, diminuarea CCO are valori mult mai mici odată cu creșterea densității de curent. În timpul oxidării electrochimice a acidului salicilic au fost detectați intermediarii aromatici catecol, acid 2,5-dihidroxibenzoic, acid 2,3-dihidroxibenzoic și hidrochinonă, iar ca produși finali de degradare acizii carboxilici fumaric, maleic, oxalic și formic. Pentru concentrația inițială de 100 mg/L acid salicilic, $\text{pH}=3$ și 330 A/m^2 mineralizarea totală s-a obținut după trecerea a 4 Ah/L ceea ce a demonstrat că radicalii hidroxil electrogenerați au mineralizat eficient intermediarii aromatici hidroxilați și acizii carboxilici.

Degradarea ketoprofenului s-a efectuat pe DDB, iar pentru optimizarea procesului acesta a fost modelat aplicând procedura proiectării experimentelor (PPE) [74].

Experimentele au fost efectuate în regim galvanostatic folosind un modul electrochimic operat în mod continuu care a inclus o celulă cu un singur compartiment, doi electrozi DDB și o sursă de curent continuu. Suprafața unui electrod a fost de $12,5 \text{ cm}^2$, electrolitul suport a fost Na_2SO_4 . Concentrația inițială a ketoprofenului în toate experimentele a fost de $1,96 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$. Instalația experimentală a asigurat variația debitului între 0 și $10 \text{ cm}^3/\text{min}$, iar densitatea curentului între 0 și 3200 A/m^2 . PPE a fost realizată cu scopul de a optimiza procesul și a studia interacțiunea dintre următoarele variabile folosind metodologia suprafeței de răspuns (MSR). Variabilele studiate au fost: pH (în domeniul 3-11), curent (în domeniul 0– 3200 A/m^2), concentrația electrolitului suport (în domeniul 0,05-0,50 mol/L) și debitul electrolitului (în domeniul 1,42 și $8,34 \text{ cm}^3/\text{min}$). Cea mai mare influență dintre variabilele studiate a avut-o curentul, a doua a fost concentrația sării, iar a treia a fost debitul. A patra variabilă, pH-ul nu a avut o influență semnificativă. Condițiile pentru degradarea optimă a ketoprofenului de 100% au fost: pH 3,99, debit $1,42 \text{ cm}^3/\text{min}$, densitate de curent 2350 A/m^2 și concentrația Na_2SO_4 0,5 mol/L. A fost realizat un experiment în condițiile optime determinate pentru a afla gradul de îndepărtare a ketoprofenului și diminuarea CCO. Rezultatele au fost de 100% pentru degradarea ketoprofenului și 38% pentru scăderea CCO.

Degradarea IBP a fost efectuată pe trei compoziții de anod ADS: Ti/SnO₂-Sb/Ce-PbO₂, Ti/Ce-PbO₂ și Ti/SnO₂-Sb [75]. Experimentele s-au efectuat într-o celulă de electroliză cu un singur compartiment. Catozii au fost confecționați din Ti. Pentru investigarea influenței parametrilor de operare asupra eficienței de degradare au fost utilizate soluții având concentrația inițială de 20 mg/L. Au fost utilizate volume ale soluțiilor de 30 mL pentru operarea celulei de electroliză la diferite densități de curent ($2\text{-}40 \text{ A/m}^2$) și valori ale pH-ului inițial (4-12) în prezența Na_2SO_4 10 mM ca și electrolit suport. Pentru investigarea influenței distanței între electrozi asupra procesului de degradare au fost utilizate volume ale soluțiilor de lucru de 30-100 mL. Rezultatele cele mai bune pentru mineralizarea IBP au fost obținute pe Ti/SnO₂-Sb/Ce-PbO₂. Pentru o soluție cu concentrația inițială de 20 mg/L și timp de electroliză de 60 minute, îndepărtarea COT a fost de 93,2% în condițiile optime de electroliză: densitate de curent de 100 A/m^2 , Na_2SO_4 10 mM, distanța între electrozi de 5 mm și pH 5,2. Au fost identificați șase intermedari aromatici ca produși ai degradării IBP: acid 2-(4-izobutilfenil)-2-hidroxipropanoic, 1-(4-(1-hidroxietyl)fenil)-2-metilpropan-1-onă, 4-izobutilacetofenonă, 4-(1-hidroxietyl) benzaldehidă, acid 2-(4-metilfenil) propanoic și 4-acetiltoluen.

Bibliografie

- [1] Kummerer K., The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use - present knowledge and future challenges, *Journal of Environmental Management* 90 (2009) 2354-2366.
- [2] K. Fent, A.A. Weston, D. Caminada, *Ecotoxicology of human pharmaceuticals*, *Aquatic Toxicology* 76 2006 122-159.
- [3] N. Kulik, M. Trapido, A. Goi, Y. Veressinina, R. Munter, Combined chemical treatment of pharmaceutical effluents from medical ointment production, *Chemosphere* 70 (2008) 1525-1531.
- [4] V.L. Cunningham, S.P. Binks, M.J. Olson, Human health risk assessment from the presence of human pharmaceuticals in the aquatic environment, *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 53 (2009) 39-45.
- [5] N. Corcoll, V. Acuña, D. Barceló, M. Casellas, H. Guasch, B. Huerta, M. Petrovic, L. Ponsatí, S. Rodríguez-Mozaz, S. Sabater, Pollution-induced community tolerance to non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs) in fluvial biofilm communities affected by WWTP effluents, *Chemosphere* 112 (2014) 185-193.
- [6] A.M. Christensen, B. Markussen, A. Baun, B. Halling-Sørensen, Probabilistic environmental risk characterization of pharmaceuticals in sewage treatment plant discharges, *Chemosphere* 77 (2009) 351-358.
- [7] E. Bezerra Cavalcanti, S. Garcia-Segura, F. Centellas, E. Brillas, Electrochemical incineration of omeprazole in neutral aqueous medium using a platinum or boron-doped diamond anode: Degradation kinetics and oxidation products, *Water Research* 47 (2013) 1803-1815.
- [8] T. Deblonde, C. Cossu-Leguille, P. Hartemann, Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature, *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 214 (2011) 442-448.
- [9] F. Hernández, L. Bijlsma, J. V. Sancho, R. Díaz, M. Ibáñez, Rapid wide-scope screening of drugs of abuse, prescription drugs with potential for abuse and their metabolites in influent and effluent urban wastewater by ultrahigh pressure liquid chromatography–quadrupole-time-of-flight-mass spectrometry, *Analytica Chimica Acta* 684 (2011) 96-106.
- [10] S. Carbonaro, M.N. Sugihara, T.J. Strathmann, Continuous-flow photocatalytic treatment of pharmaceutical micropollutants: Activity, inhibition, and deactivation of TiO₂ photocatalysts in wastewater effluent, *Applied Catalysis B: Environmental* 129 (2013) 1-12.
- [11] G. Laera, M.N. Chong, B. Jin, A. Lopez, An integrated MBR–TiO₂ photocatalysis process for the removal of Carbamazepine from simulated pharmaceutical industrial effluent, *Bioresource Technology* 102 (2011) 7012-7015.
- [12] C. Preda, M.C. Ungureanu, C. Vulpoi, Endocrine disruptors in the environment and their impact on human health, *Environmental Engineering and Management Journal* 11 (2012) 1697-1706.
- [13] W. Schmidt, K. O'Rourke, R. Hernan, B. Quinn, Effects of the pharmaceuticals gemfibrozil and diclofenac on the marine mussel (*Mytilus* spp.) and their comparison with standardized toxicity tests, *Marine Pollution Bulletin* 62 (2011) 1389-1395.
- [14] M. Parolini, B. Quinn, A. Binelli, A. Provini, Cytotoxicity assessment of four pharmaceutical compounds on the zebra mussel (*Dreissena polymorpha*) haemocytes, gill and digestive gland primary cell cultures, *Chemosphere* 84 (2011) 91-100.

- [15] M. Saravanan, J.-H. Hur, N. Arul, M. Ramesh, Toxicological effects of clofibrac acid and diclofenac on plasma thyroid hormones of an indian major crap, *Cirrhinus mrigala* during short and long-term exposures, *Environmental Toxicology and Pharmacology* 38 (2014) 948-958.
- [16] H. Islas-Flores, L. M. Gómez-Olivan, M. Galar-Martínez, A. Colín-Ruz, N. Neri-Cruz, S. García-Medina, Diclofenac-induced oxidative stress in brain, liver, gill and blood of common carp (*Cyprinus carpio*), *Ecotoxicology and Environmental Safety* 92 (2013) 32-38.
- [17] C. Guiloski, J.L. Coelho Ribas, L. Da Silva Pereira, A.P. Perbiche Neves, H.C. De Assis, Effects of trophic exposure to dexamethasone and diclofenac in freshwater fish, *Ecotoxicology and Environmental Safety* 114 (2015) 204-211.
- [18] A.M. Urriaga, G. Pérez, R. Ibáñez, I. Ortiz, Removal of pharmaceuticals from a WWTP secondary effluent by ultrafiltration/reverse osmosis followed by electrochemical oxidation of the RO concentrate, *Desalination* 331 (2013) 26-34.
- [19] Thanhmingliana, D. Tiwari, Efficient use of hybrid materials in the remediation of aquatic environment contaminated with micro-pollutant diclofenac sodium, *Chemical Engineering Journal* 263 (2015) 364-373.
- [20] B. Tiwari, C. Lalhriatpuia, S.-M. Lee, Hybrid materials in the removal of diclofenac sodium from aqueous solutions: Batch and column studies, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 30 (2015) 167-173.
- [21] M. Graouer-Bacart, S. Sayen, E. Guillon, Adsorption and co-adsorption of diclofenac and Cu(II) on calcareous soils, *Ecotoxicology and Environmental Safety* 124 (2016) 386-392.
- [22] I. Michael, A. Achilleos, D. Lambropoulou, V. Osorio Torrens, S. Pérez, M. Petrović, D. Barceló, D. Fatta-Kassinou, Proposed transformation pathway and evolution profile of diclofenac and ibuprofen transformation products during (sono)photocatalysis, *Applied Catalysis B: Environmental* 147 (2014) 1015-1027.
- [23] S.-Y. Arzate-Salgado, A.-A. Morales-Pérez, M. Solís-López, R.-M. Ramírez-Zamora, Evaluation of metallurgical slag as a Fenton-type photocatalyst for the degradation of an emerging pollutant: Diclofenac, *Catalysis Today* 266 (2016) 126-135.
- [24] M.V. Bagal, P.R. Gogate, Degradation of diclofenac sodium using combined processes based on hydrodynamic cavitation and heterogeneous photocatalysis, *Ultrasonics Sonochemistry* 21 (2014) 1035.
- [25] O. Gimeno, J.F. García-Araya, F.J. Beltrán, F. J. Rivas, A. Espejo, Removal of emerging contaminants from a primary effluent of municipal wastewater by means of sequential biological degradation-solar photocatalytic oxidation processes, *Chemical Engineering Journal* 290 (2016) 12.
- [26] C. Fernández, M. González-Doncel, J. Pro, G. Carbonell, J.V. Tarazona, Occurrence of pharmaceutically active compounds in surface waters of the Henares-Jarama-Tajo river system (Madrid, Spain) and a potential risk characterization, *Science of the Total Environment* 408 (2010) 543-551.
- [27] E. Vulliet, C. Cren-Olivé, Screening of pharmaceuticals and hormones at the regional scale, in surface and groundwaters intended to human consumption, *Environmental Pollution* 159 (2011) 2929-2934.
- [28] V. de Jesus Gaffney, C.M.M. Almeida, A. Rodrigues, E. Ferreira, M. João Benoliel, V. Vale Cardoso, Occurrence of pharmaceuticals in a water supply system and related human health risk assessment, *Water Research* 72 (2015) 199-208.

- [29] J. Sun, Q. Luo, D. Wang, Z. Wang, Occurrences of pharmaceuticals in drinking water sources of major river watersheds, China, *Ecotoxicology and Environmental Safety* 117(2015) 132–140.
- [30] A. Mendoza, J. Aceña, S. Pérez, M. López de Alda, D. Barceló, A. Gil, Y. Valcárcel, Pharmaceuticals and iodinated contrast media in a hospital waste- water: A case study to analyse their presence and characterise their environmental risk and hazard, *Environmental Research* 140 (2015) 225–241.
- [31] P. Paíga, L.H.M.L.M. Santos, S. Ramos, S. Jorge, J.G. Silva, C. Delerue-Matos, Presence of pharmaceuticals in the Lis river (Portugal): Sources, fate and seasonal variation, *Science of the Total Environment* 573 (2016) 164-177.
- [32] J.L. Rodríguez-Gil, M. Catalá, S. González Alonso, R. Romo Maroto, Y. Valcárcel, Y. Segura, R. Molina, J.A. Melero, F. Martínez, Heterogeneous photo-Fenton treatment for the reduction of pharmaceutical contamination in Madrid rivers and ecotoxicological evaluation by miniaturized fern spores bioassay, *Chemosphere* 80 (2010) 381-388.
- [33] E. Lundström, M. Adolfsson-Erici, T. Alsberg, B. Björlenius, B. Eklund, M. Lavén, M. Breitholtz, Characterization of additional sewage treatment technologies: Ecotoxicological effects and levels of selected pharmaceuticals, hormones and endocrine disruptors, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 73 (2010) 1612-1619.
- [34] S.-W. Li, A. Yu-Chen Lin, Increased acute toxicity to fish caused by pharmaceuticals in hospital effluents in a pharmaceutical mixture and after solar irradiation, *Chemosphere*, 139 (2015) 190-196.
- [35] M. Isidori, M. Lavorgna, A. Nardelli, A. Parella, L. Previtera, M. Rubino, Ecotoxicity of naproxen and its phototransformation products, *Science of the Total Environment* 348 (2005) 93-101.
- [36] B. Quinn, F. Gagné, C. Blaise, An investigation into the acute and chronic toxicity of eleven pharmaceuticals (and their solvents) found in wastewater effluent on the cnidarian, *Hydra attenuata*, *Science of the Total Environment* 389 (2008) 306-314.
- [37] J.-Q. Jiang, Z. Zhou, S. Patibandla, X. Shu, Pharmaceutical removal from wastewater by ferrate(VI) and preliminary effluent toxicity assessments by the zebrafish embryo model, *Microchemical Journal* 110 (2013) 239–245.
- [38] L. García-Medina, M. Galar-Martínez, S. García-Medina, L. M. Gómez-Oliván, C. Razo-Estrada, Naproxen-Enriched Artificial Sediment Induces Oxidative Stress and Genotoxicity in *Hyalella azteca*, *Water, Air, and Soil Pollution* 226 (2015) 195.
- [39] Y. Önal, C. Akmil-Başar, Ç. Sarici-Özdemir, Elucidation of the naproxen sodium adsorption onto activated carbon prepared from waste apricot: Kinetic, equilibrium and thermodynamic characterization, *Journal of Hazardous Materials* 148 (2007) 727-734.
- [40] M. Urtiaga, G. Pérez, R. Ibáñez, I. Ortiz, Removal of pharmaceuticals from a WWTP secondary effluent by ultrafiltration/reverse osmosis followed by electrochemical oxidation of the RO concentrate, *Desalination* 331 (2013) 26–34.
- [41] B.A. Wols, C.H.M. Hofman-Caris, D.J.H. Harmsen, E.F. Beerendonk, Degradation of 40 pharmaceuticals by UV/H₂O₂, *Water Research* 47 (2013) 5876-5888.
- [42] L.N. Nguyen, F.I. Hai, L.D. Nghiem, J. Kang, W.E. Price, C. Park, K. Yamamoto, Enhancement of removal of trace organic contaminants by powdered activated carbon dosing into membrane bioreactors, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 45 (2014) 571–578.
- [43] E.M. Cuerda-Correa, J.R. Domínguez-Vargas, F.J. Olivares-Marín, J. Beltrán de Heredia On the use of carbon blacks as potential low-cost adsorbents for the removal

- of non-steroidal anti-inflammatory drugs from river water, *Journal of Hazardous Materials* 177 (2010) 1046–1053.
- [44] H.E. Reynel-Avila, D.I. Mendoza-Castillo, A. Bonilla-Petriciolet, J. Silvestre-Albero, Assessment of naproxen adsorption on bone char in aqueous solutions using batch and fixed-bed processes, *Journal of Molecular Liquids* 209 (2015) 187–195.
- [45] S. Ghosh, A.Z.M. Badruddoza, K. Hidajat, M.S. Uddin, Adsorptive removal of emerging contaminants from water using superparamagnetic Fe₃O₄ nanoparticles bearing aminated β-cyclodextrin, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 1 (2013) 122–130.
- [46] Z.M. Nagy, M. Molnár, I. Fekete-Kertész, I. Molnár-Perl, É. Fenyvesi, K. Gruiz, Removal of emerging micropollutants from water using cyclodextrin, *Science of the Total Environment* 485-486 (2014) 711-719.
- [47] B. Czech, P. Oleszczuk, Sorption of diclofenac and naproxen onto MWCNT in model wastewater treated by H₂O₂ and/or UV, *Chemosphere* 149 (2016) 272-278.
- [48] E. Marco-Urrea, M. Pérez-Trujillo, P. Blánquez, T. Vicent, G. Caminal, Biodegradation of the analgesic naproxen by *Trametes versicolor* and identification of intermediates using HPLC-DAD-MS and NMR, *Bioresource Technology* 101 (2010) 2159-2166.
- [49] P. Falås, A. Baillon-Dhumez, H.R. Andersen, A. Ledin, J. la Cour Jansen, Suspended biofilm carrier and activated sludge removal of acidic pharmaceuticals, *Water Research* 46 (2012) 1167-1175.
- [50] J. L. Tambosi, R. F. de Sena, M. Favier, W. Gebhardt, H. J. José, H. F. Schröder, R. de Fátima Peralta Muniz Moreira, Removal of pharmaceutical compounds in membrane bioreactors (MBR) applying submerged membranes, *Desalination* 261 (2010) 148–156.
- [51] T. Alvarino, S. Suárez, M. Garrido, J. M. Lema, F. Omil, A UASB reactor coupled to a hybrid aerobic MBR as innovative plant configuration to enhance the removal of organic micropollutants, *Chemosphere* 144 (2016) 452–458.
- [52] X. Li, J. Xu, R. Alves de Toledo, H. Shim, Enhanced removal of naproxen and carbamazepine from wastewater using a novel countercurrent seepage bioreactor immobilized with *Phanerochaete chrysosporium* under non-sterile conditions, *Bioresource Technology* 197 (2015) 465–474.
- [53] W.H. Krkošek, S.J. Payne, G.A. Gagnon, Removal of acidic pharmaceuticals within a nitrifying recirculating biofilter, *Journal of Hazardous Materials* 273 (2014) 85–93.
- [54] Y. Zhang, Y. Yang, Y. Zhang, T. Zhang, M. Ye, Heterogeneous oxidation of naproxen in the presence of α-MnO₂ nanostructures with different morphologies, *Applied Catalysis B: Environmental* 127 (2012) 182–189.
- [55] Z. Shu, J.R. Bolton, M. Belosevic, M.G. El Din, Photodegradation of emerging micropollutants using the medium-pressure UV/H₂O₂ Advanced Oxidation Process, *Water Research* 47 (2013) 2881-2889.
- [56] G. Jácome-Acatitla, F. Tzompantzi, R. López-González, C. García-Mendoza, J. M. Alvaro, R. Gómez, Photodegradation of sodium naproxen and oxytetracycline hydrochloride in aqueous medium using as photocatalysts Mg-Al calcined hydrotalcites, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 277 (2014) 82–89.
- [57] N. Jallouli, K. Elghniji, O. Hentati, A.R. Ribeiro, A.M.T. Silva, M. Ksibi, UV and solar photo-degradation of naproxen: TiO₂ catalyst effect, reaction kinetics, products identification and toxicity assessment, *Journal of Hazardous Materials* 304 (2016) 329–336.

- [58] R. Rosal, A. Rodríguez., M.S. Gonzalo, E. García-Calvo, Catalytic ozonation of naproxen and carbamazepine on titanium dioxide, *Applied Catalysis B: Environmental* 84 (2008) 48–57.
- [59] J.-K. Im, J. Heo, L. K. Boateng, N. Her, J. R. V. Flora, J. Yoon, K.-D. Zoh, Y. Yoon, Ultrasonic degradation of acetaminophen and naproxen in the presence of single-walled nanotubes, *Journal of Hazardous Materials* 254-255 (2013) 284-292.
- [60] J.-K. Im, J. Yoon, N. Her, J. Han, K.-D. Zoh, Y. Yoon, Sonocatalytic-TiO₂ nanotube, Fenton, and CCl₄ reactions for enhanced oxidation, and their applications to acetaminophen and naproxen degradation, *Separation and Purification Technology* 141 (2015) 1–9.
- [61] M. Karaca, M. Kıranşan, S. Karaca, A. Khataee, At. Karimi, Sonocatalytic removal of naproxen by synthesized zinc oxide nanoparticles on montmorillonite, *Ultrasonics Sonochemistry* 31 (2016) 250–256.
- [62] C.-J. M. Chin, T.-Y. Chen, M. Lee, C.-F. Chang, Y.-T. Liu, Y.-T. Kuo, Effective anodic oxidation of naproxen by platinum nanoparticles coated FTO glass, *Journal of Hazardous Materials*, 277 (2014) 110-119.
- [63] G. Coria, I. Sirés, E. Brillas, J. L. Nava, Influence of the anode material on the degradation of naproxen by Fenton-based electrochemical processes, *Chemical Engineering Journal* 304 (2016) 817–825.
- [64] K. Wieszczycka, J. Zembruska, J. Bornikowska, A. Wojciechowska, I. Wojciechowska, Removal of naproxen from water by ionic-liquid-modified polymer sorbents, *Chemical Engineering Research and Design* 117 (2017) 698-705.
- [65] X. Zhao, J. Qu, H. Liu, Z. Qiang, R. Liu, C. Hu, Photoelectrochemical degradation of anti-inflammatory pharmaceuticals at Bi₂MoO₆-boron-doped diamond hybrid electrode under visible light irradiation, *Applied Catalysis B: Environmental* 91 (2009) 539–545.
- [66] C. Sheng, A.G. Agwu Nnanna, Y. Liu, J.D. Vargo, Removal of trace pharmaceuticals from water using coagulation and powdered activated carbon as pretreatment to ultrafiltration membrane system, *Science of the Total Environment* 550 (2016) 1075–1083.
- [67] M. Zupanc, T. Kosjek, M. Petkovšek, M. Dular, B. Kompare, B. Širok, Ž. Blažeka, E. Heath, Removal of pharmaceuticals from wastewater by biological processes, hydrodynamic cavitation and UV treatment, *Ultrasonics Sonochemistry* 20 (2013) 1104-1112.
- [68] N. Collado, S. Rodríguez-Mozaz, M. Gros, A. Rubirola, D. Barceló, J. Comas, I. Rodríguez-Roda, G. Buttiglieri, Pharmaceuticals occurrence in a WWTP with significant industrial contribution and its input into the river system, *Environmental Pollution* 185 (2014) 202-212.
- [69] M. Papageorgiou, C. Kosma, D. Lambropoulou, Seasonal occurrence, removal, mass loading and environmental risk assessment of 55 pharmaceuticals and personal care products in a municipal wastewater treatment plant in Central Greece, *Science of the Total Environment* 543 (2016) 547–569.
- [70] I. Bácsi, V. B-Béres, Z. Kókai, S. Gonda, Z. Novák, S.A. Nagy, G. Vasas, Effects of non-steroidal anti-inflammatory drugs on cyanobacteria and algae in laboratory strains and in natural algal assemblages, *Environmental Pollution* 212 (2016) 508-518.
- [71] V. Calisto, C.I.A. Ferreira, J.A.B.P. Oliveira, M. Otero, V.I. Esteves, Adsorptive H. Islas-Flores, L. M. Gómez-Oliván, M. Galar-Martínez, A. Colín-Ruz, N. Neri-Cruz, S. García-Medina, Diclofenac-induced oxidative stress in brain, liver, gill and blood

- of common carp (*Cyprinus carpio*), *Ecotoxicology and Environmental Safety* 92 (2013) 32-38.
- [72] B. Quinn, F. Gagné, C. Blaise, An investigation into the acute and chronic toxicity of eleven pharmaceuticals (and their solvents) found in wastewater effluent on the cnidarian, *Hydra attenuata*, *Science of the Total Environment* 389 (2008) 306-314.
- [73] I. Bácsi, V. B-Béres, Z. Kókai, S. Gonda, Z. Novák, S.A. Nagy, G. Vasas, Effects of non-steroidal anti-inflammatory drugs on cyanobacteria and algae in laboratory strains and in natural algal assemblages, *Environmental Pollution* 212 (2016) 508-518.
- [74] V. Calisto, C.I.A. Ferreira, J.A.B.P. Oliveira, M. Otero, V.I. Esteves, Adsorptive removal of pharmaceuticals from water by commercial and waste-based carbons, *Journal of Environmental Management* 152 (2015) 83-90.
- [76] S. Gonda, A. Kiss-Szikszai, Z. Szűcs, B. Balla, G. Vasas, Efficient biotransformation of non-steroid anti-inflammatory drugs by endophytic and epiphytic fungi from dried leaves of a medicinal plant, *Plantago lanceolata* L., *International Biodeterioration & Biodegradation* 108 (2016) 115-121.
- [77] N. Rabaaoui, M.S. Allagui, Anodic oxidation of salicylic acid on BDD electrode: Variable effects and mechanisms of degradation, *Journal of Hazardous Materials* 243 (2012) 187-192.
- [78] J.R. Domínguez, T. González, P. Palo, J. Sánchez-Martín, Anodic oxidation of ketoprofen on boron-doped diamond (BDD) electrodes. Role of operative parameters, *Chemical Engineering Journal* 162 (2010) 1012–1018.
- [79] C. Wang, Y. Yu, L. Yin, J. Niu, L.-A. Hou, Insights of ibuprofen electro-oxidation on metal-oxide-coated Ti anodes: Kinetics, energy consumption and reaction mechanisms, *Chemosphere* 163 (2016) 584-591.

CAPITOLUL 3

MOTIVAȚIA, SCOPUL ȘI PRINCIPALELE OBIECTIVE ALE TEZEI

Tema de cercetare se înscrie în preocupările actuale existente pe plan european legate de asigurarea și dezvoltarea unor metode de tratare a efluenților cu conținut de poluanți organici biorefractari astfel încât să se asigure transformarea acestora în compuși care să nu pună în pericol habitatul natural.

Conștientizarea problemelor de mediu a stimulat dezvoltarea de noi procese pentru înlăturarea poluanților. Metodele electrochimice sunt instrumente importante pentru epurarea apelor uzate și sunt luate în studiu pentru acele cazuri în care metodele tradiționale nu permit atingerea valorilor concentrațiilor limită impuse de lege sau când par mai convenabile din punct de vedere economic.

Avantajele principale ale metodelor electrochimice sunt: versatilitatea, posibilitatea de automatizare, aplicabilitatea la diferiți poluanți, nu necesită temperaturi și presiuni ridicate. De asemenea, metodele electrochimice sunt compatibile cu mediul, principalul reactiv folosit fiind electronul care este un reactiv curat.

Tema de cercetare abordează îndepărtarea/degradarea poluanților organici biorefractari din ape uzate prin electrodegradare pe anodi cu dimensiuni stabile (ADS). ADS sunt materiale de electrod care conțin un strat de oxizi metalici conductivi cu proprietăți electrocatalitice depus pe suport de titan. Introducerea reacției catalitice în tehnologia electrochimică, cunoscută și ca tehnologie electrocatalitică, nu numai că determină o creștere notabilă a eficienței, dar mărește disponibilitatea pentru îndepărtarea/degradarea poluanților organici biorefractari.

Prin urmare, electrodegradarea poate induce biodegradabilitatea poluanților organici biorefractari sau asigură îndepărtarea acestora prin mineralizare și de aceea, poate fi integrată ca treaptă de epurare înainte sau după etapa biologică ca și treaptă de epurare avansată în schemele convenționale de epurare a apelor uzate.

Concepți inițial pentru industria clor-alkalină, ADS sunt din ce în ce mai mult studiate ca material de electrod pentru oxidarea electrochimică a substanțelor organice.

ADS sunt materiale de electrod care conțin oxizi metalici conductivi și care prezintă următoarele avantaje:

1. o arie a suprafeței mare (rugozitate) care poate fi modificată cu ușurință, dacă acest lucru este cerut
2. excelente proprietăți mecanice, electrice și electrocatalitice
3. catalizatorul este imobilizat

4. proprietățile catalitice pot fi modificate prin introducerea unui oxid ajustant (amestecuri de oxizi binari și ternari)
5. reacțiile de descărcare a clorului și a oxigenului pot fi cercetate pentru a introduce modificări structurale în substraturile organice
6. stabilitate ridicată
7. ADS sunt materiale compatibile cu mediul înconjurător

Printre poluanții biorefractari se numără și antiinflamatoarele nesteroidiene (AINS). Acești compuși farmaceutici chiar și în concentrații de ordinul ng- μ g/L au efecte adverse asupra organismelor acvatiche. Antiinflamatoarele luate studiu în cadrul temei de cercetare sunt: diclofenac (DCF), naproxen (NPX) și piroxicam (PXC).

Principalul scop al temei de cercetare îl constituie aplicarea metodelor electrochimice în protecția mediului. Obiectivele propuse sunt: (i) aplicarea electrooxidării pe ADS la epurarea efluenților ce conțin poluanți organici biorefractari și (ii) obținerea de date pentru elaborarea de modele experimentale care asigură efluenți compatibili cu mediul înconjurător.

Atingerea acestor obiective implică parcurgerea următoarelor etape:

- obținerea ADS cu diferite compoziții specifice, în care pelicula electrocatalitică este formată din oxizi ai metalelor nobile (Ru) și nenobile (Sn, Sb)
- caracterizarea peliculelor electrocatalitice din punct de vedere morfologic și structural prin microscopie electronică de scanare (MES), difracție de raze X (DRX) și din punct de vedere al proprietăților electrochimice prin voltametrie ciclică (VC)
- testarea compozițiilor de ADS pentru îndepărtarea/degradarea compușilor activi farmaceutici din clasa AINS, care sunt considerați compuși organici biorefractari și stabilirea parametrilor optimi de operare
- caracterizarea efluenților rezultați prin spectrometrie de absorbție în ultraviolet și vizibil (UV/Vis), determinare de carbon organic total (COT), consum chimic de oxigen (CCO), consum biochimic de oxigen (COB₅)
- determinarea calitativă a produșilor de degradare prin gaz-cromatografie cuplată cu spectrometria de masă (GC-SM) și determinarea concentrațiilor reziduale de antiinflamatoare prin cromatografie de lichide de înaltă performanță (CLIP) cu detecție UV, care prin coroborare cu metodele utilizate la caracterizarea efluenților rezultați permit elucidarea unor aspecte privind mecanismul procesului de electrodegradare.

Capitolul 4

Materiale și metode

4.1. Prepararea materialelor de electrod

În cadrul lucrărilor experimentale au fost preparați ADS care au avut în pelicula electrocatalitică metale nobile (Ru) sau nenobile (Sn, Sb):

1. Ti/RuO₂-TiO₂ Raport molar Ru:Ti în soluția precursorare 30:70
2. Ti/RuO₂/SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂ Raport molar Sn:Sb:Ru în soluția precursorare 94:3:3

ADS au fost preparați utilizând plăci de titan ca și suport. Suportul a fost curățat în prealabil prin sablare, după care a fost tratat cu o soluție HCl 15%, la fierbere, timp de 20 minute. Apoi, suportul de titan a fost spălat cu H₂O, cu H₂O distilată, alcool etilic absolut (Chimopar Bucuresti). S-a uscat în atmosferă și apoi s-au aplicat soluțiile precursorilor prin pensulare.

Soluția precursorilor pentru stratul electrocatalitic RuO₂-TiO₂ a fost obținută prin dizolvarea RuCl₃·nH₂O (Fluka) și TiCl₄ (Carlo Erba) într-o soluție de acid clorhidric (37%) și izopropanol (Chimopar București).

Soluția precursorilor pentru stratul electrocatalitic care conține SnO₂ și Sb₂O₅ a fost obținut prin dizolvarea SnCl₄·5H₂O (Aldrich) și SbCl₃ (Aldrich), și RuCl₃·nH₂O (Fluka) într-o soluție de acid clorhidric (37%) și izopropanol (Chimopar București).

Materialul anodic a fost ulterior uscat în etuvă la 110°C. Apoi, s-a făcut o descompunere termică a sărurilor din soluțiile precursorilor la 450-480 °C (strat electrocatalitic RuO₂-TiO₂), respectiv 550 °C (strat electrocatalitic care conține SnO₂ și Sb₂O₅) timp de 10 minute. Ciclul de pensulare-uscarea-descompunere termică se repetă de 12-15 ori. Final se face un tratament termic de 1 oră pentru stabilizarea peliculei.

Stratul intermediar de RuO₂ a fost obținut prin descompunerea termică a sării dintr-o soluție precursorare obținută prin dizolvarea RuCl₃·nH₂O (Fluka) într-o soluție de acid clorhidric (37%) și izopropanol (Chimopar București). Descompunerea termică a avut loc la 450 °C.

4.2. Caracterizarea morfologică a materialelor de electrod prin microscopie electronică de scanare (MES)

Informații calitative despre morfologia suprafeței ADS s-au obținut cu ajutorul MES. Imaginile MES ale ADS au fost obținute cu ajutorul unui microscop electronic de baleiaj Inspect S (PANanalytical Spectris Australia Pty Ltd., Sydney, New South Wales, Australia).

4.3. Caracterizarea materialelor de electrod prin difracție de raze X (DRX)

Informații calitative despre structura stratului electrocatalitic au fost obținute prin DRX. Spectrele DRX au fost înregistrate cu difractometrul de raze X Bruker D8 Advance.

4.4. Caracterizarea materialelor de electrod din punct de vedere al proprietăților electrochimice prin voltametrie ciclică (VC)

Răspunsul voltametric al ADS a furnizat informații importante privind comportarea lor electrochimică în procesul de oxidare a poluanților biorefractari studiați, compușii activi farmaceutici: DCF, NPX și PXC.

Pentru măsurătorile potențostatice și stocarea datelor s-a folosit un potențostat/galvanostat EcoChemie Autolab-PGSTAT 302 (Eco Chemie, Olanda) controlat de soft-ul GPES (General Purpose Electrochemical System) versiunea 4.9 și o celulă Methrom cu trei electrozi. Condițiile de lucru au fost următoarele: electrolit suport Na₂SO₄ 0,1 M (Sigma-Aldrich); viteza de scanare 0,05 V/s. Ca și contraelectrod s-a folosit un electrod de platină cu suprafața de 1 cm², iar ca electrozi de lucru ADS cu suprafețe mai mici sau egale cu 1 cm². Electrocul de referință a fost electrocul saturat de calomel (ESC).

Compușii farmaceutici activi supuși îndepărtării/degradării pe ADS au fost:

1. diclofenac, sarea de sodiu a acidului {2-[(2,6-Diclorfenil)amino]fenil}acetic, furnizată de Amoli Organics Ltd., numită în continuare DCF
2. naproxen, acid (2S)-2-(6-Metoxi-2-naftil)propanoic, furnizat de o companie producătoare de medicamente, numit în continuare NPX
3. piroxicam, 4-Hidroxi-2-metil-N-(2-piridinil)-2H-1,2-benzotiazina-3-carboxamida 1,1-dioxid, furnizat de Nantong Jinghua Pharmaceutical Co. Ltd., numit în continuare PXC

4.5. Degradarea electrochimică pe ADS

Degradarea electrochimică prin oxidare anodică a compușilor studiați pe ADS având următoarele compoziții de anod:

1. Ti/RuO₂- TiO₂ Raport molar Ru:Ti în soluția precursoră 30:70
2. Ti/RuO₂/SnO₂ – Sb₂O₅-RuO₂ Raport molar Sn:Sb:Ru în soluția precursoră 94:3:3

s-a realizat într-o celulă de electroliză din plexiglas. S-au folosit câte doi electrozi din fiecare compoziție de anod și trei catozi din oțel inoxidabil, distanța anod - catod fiind de 1 cm. Suprafața anodică utilă a fost de 38 cm². S-a lucrat la următoarele densități de curent : 100, 200 și 300 A/m², la un timp de electroliză de 30, 60, 120 și 180 min.

Experimentele s-au efectuat cu soluții ale compușilor studiați având concentrațiile de 10, 50, 100 și 200 mg/L, iar ca electrolit suport s-a folosit Na₂SO₄ 0,1 M (Sigma-Aldrich). Volumele soluțiilor de lucru au fost de 75 ml. Soluțiile de lucru s-au preparat din soluții stoc de 1 mg/L pentru fiecare compus, prin diluarea corespunzătoare și ajustarea pH-ului cu NaOH sau H₂SO₄ (ambele Sigma-Aldrich). pH-ul de lucru a fost după cum urmează: 5,8 pentru DCF, 7,5 pentru NPX și 7 pentru PXC.

De menționat că pentru fiecare compus s-a ales un set de valori pentru parametrii de lucru: concentrație, densitate de curent și timp.

4.6. Degradarea electrochimică pe DDB

Degradarea electrochimică prin oxidare anodică a DCF pe DDB s-a realizat într-o celulă de plexiglas. S-a folosit un anod de DDB furnizat de firma Magneto și doi catozi de inox, distanța anod-catod fiind de 1 cm. Suprafața anodică utilă a fost de 125 cm². S-a lucrat la densități de curent de 10, 50 și 75 A/m².

Experimentele s-au efectuat cu soluții de DCF având concentrațiile de 50, 100 și 200 mg/L, iar ca electrolit suport s-a folosit Na₂SO₄ 0,1 M. Volumul soluțiilor de lucru a fost de 200 ml, iar pH-ul a avut valoarea de 5,5.

4.7. Evaluarea electrodegradării DCF pe ADS cu ajutorul voltametriei ciclice (VC)

Experimentele de VC au fost efectuate utilizând un potențostat/galvanostat EcoChemie Autolab-PGSTAT 302 controlat de soft-ul GPES 4.9 și o celula Methrom cu trei electrozi. Ca și electrod de referință s-a folosit ESC, iar ca și contraelectrod un electrod de

platină cu suprafața de 1 cm². Electrodele de lucru au fost electrode DDB cu o arie a suprafeței active de 0,071 cm² și au fost furnizate de Windsor Scientific Ltd.

Înainte de efectuarea măsurătorilor electrochimice, electrodele de lucru, DDB, au fost curățate cu atenție, degresate și tratate prin lustruire cu pulbere de oxid de aluminiu (0,1 mm), și în final spălate cu apă distilată. Interfața electrodele de lucru cu mediul apos a fost stabilizată prin scanări repetate în soluția electrolitului suport Na₂SO₄ 0,1 M în domeniul de potențial - 0,5 V și +1,5 V vs. SCE. Voltamogramele ciclice au fost înregistrate la o viteză de scanare de 50 mV/s și la temperatura camerei.

Experimentele de VC au fost efectuate în soluțiile inițiale de DCF (50, 100 și 200 mg/L DCF în Na₂SO₄ 0,1 M), și în soluții electrolizate. Soluțiile electrolizate au rezultat din experimentele de degradare a DCF prin oxidare electrochimică pe cele două compoziții de anod:

1. Ti/RuO₂- TiO₂ Raport molar Ru:Ti în soluția precursoră 30:70
2. Ti/RuO₂/SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂ Raport molar Sn:Sb:Ru în soluția precursoră 94:3:3

4.8. Îmbunătățirea biodegradabilității efluenților farmaceutici

4.8.1. Caracteristicile efluentului simulat cu conținut de DCF (EF-DCF)

EF-DCF utilizat în experimente a avut caracteristicile: pH - 5,8, DCF - 50 mg/L, lactoză - 500 mg/L, CCO - 583 mg O₂/L, CBO₅ - 29,0 mgO₂/L, raportul CBO₅/CCO (R) - 0,05, Na₂SO₄ - 14,2 g/L. Lactoza a fost aleasă ca și component al EF-DCF deoarece este un excipient pentru formulările farmaceutice ale medicamentelor cu conținut de DCF.

Condițiile de lucru au fost alese ținând cont de faptul că rezultatele cele mai bune pentru îndepărtarea/degradarea DCF pe ADS au fost obținute pe Ti/RuO₂-TiO₂ la 300 A/m² și 120 min de electroliză.

4.8.2. Metoda electrochimică

Metoda electrochimică aplicată a fost oxidarea electrochimică pe ADS având compoziția de anod Ti/RuO₂-TiO₂ (raport molar Ru:Ti în soluția precursoră 30:70). S-a folosit o celulă din plexiglass, doi anodi Ti/RuO₂-TiO₂ și trei catodi din oțel inoxidabil cu o distanță anod-catod de 1 cm. Suprafața anodică utilă a fost de 36 cm², iar volumul soluțiilor de lucru a fost de 100 ml. Experimentele s-au efectuat la o densitate de curent de 300 A/m², un timp de electroliză de 120 min, iar soluțiile de lucru au fost agitate magnetic.

4.8.3. Metoda foto-electrochimică

Metoda foto-electrochimică a fost efectuată pe Ti/RuO₂-TiO₂ (raport molar Ru:Ti în soluția precursoră 30:70) la o densitate de curent de 300 A/m², timp de electroliză de 120 min și aplicând agitarea și iradierea soluțiilor de lucru cu volume de 100 ml. Sursa de radiație UV a fost o lampă UVP cu următoarele caracteristici: 254 nm UV, 8-Watt, 230 V~50Hz și 0,32 Amps.

4.8.4. Metoda combinată electrochimic – fotocatalitic

Pentru degradarea fotocatalitică a EF-DCF au fost utilizați doi fotocatalizatori pe bază de material zeolitic funcționalizat cu TiO₂ respectiv TiO₂ dopat furnizați de un institut de cercetări, obținerea lor nefăcând obiectul prezentei teze [1]. Utilizarea lor în experimentele de îndepărtare/degradare a DCF a fost făcută cu scopul de a compara electrodegradarea DCF pe ADS cu alte metode.

Fotocatalizatorii utilizați au fost:

1. Z-TiO₂-Ag raport masic zeolit : TiO₂ dopat cu Ag în amestecul de sinteză - 50:1
2. Z2-TiO₂ raport masic zeolit : TiO₂ în amestecul de sinteză - 15:1

Concentrația fotocatalizatorului în soluțiile de lucru a fost de 1 g/L și a fost menținut în suspensie cu ajutorul unui agitator magnetic. Soluțiile de lucru au avut volumul de 200 mL. Caracteristicile sursei de radiație UV a fost prezentată mai sus. După o iradiere de 60 min, soluția rezultată în urma tratării fotocatalitice a fost centrifugată la 5000 rot/min timp de 20 min. Un volum de 100 ml a fost supus electrodegradării pe Ti/RuO₂- TiO₂ într-o celulă din plexiglas echipată cu un agitator magnetic. Suprafața anodică utilă a fost de 36 cm². S-a lucrat la densitatea de curent de 300 A/m² și 120 min de electroliză.

4.9. Aplicații ale electrodegradării pe ADS pentru ape reale cu conținut de antiinflamatoare nesteroidiene (AINS)

Electrodegradarea pe ADS s-a aplicat pe efluentul unei stații de epurare municipale îmbogățit cu DCF și respectiv cu un amestec de AINS: diclofenac (DCF), ibuprofen (IBP) și naproxen (NPX).

Experimentele de electrodegradare s-au realizat cu ADS având compoziția de anod:

1. Ti/RuO₂- TiO₂ Raport molar Ru:Ti în soluția precursoră 30:70
2. Ti/RuO₂/SnO₂ – Sb₂O₅-RuO₂ Raport molar Sn:Sb:Ru în soluția precursoră 94:3:3

S-a utilizat o celulă de electroliză din plexiglas. S-au folosit câte doi electrozi din fiecare compoziție de anod și trei catodi din oțel inoxidabil, distanța anod - catod fiind de 1 cm. Suprafața anodică utilă a fost de 38 cm², iar volumul soluțiilor de lucru a fost de 75 ml.

În cazul electrodegradării DCF s-a lucrat la densitatea de curent de 300 A/m² și un timp de electroliză de 120 min. În cazul electrodegradării amestecului de AINS s-a lucrat la următoarele densități de curent: 50, 100, 200 și 300 A/m², la un timp de electroliză de 120 și 180 min.

Electrodegradarea pe ADS a DCF din efluentul unei stații de epurare municipale a implicat efectuarea de experimente atât cu soluții sintetice cu conținut DCF cât și cu efluentul unei stații de epurare municipale îmbogățit cu DCF (EF-DCF). Experimentele în care s-a aplicat electrodegradarea DCF în soluții sintetice au fost efectuate utilizând soluții de DCF având concentrația de 1 mg/L, la valori ale pH-ului de 5,8 și respectiv 11, iar ca electrolit suport s-a folosit Na₂SO₄ 0,1 M. EF-DCF utilizat în experimentele de electrodegradare a avut următoarele caracteristici: pH 11, DCF 1 mg/L și Na₂SO₄ 14,2 g/L.

În cazul electrodegradării pe ADS a amestecului de AINS, experimentele au fost efectuate utilizând efluentul unei stații de epurare municipale îmbogățit cu poluanți. Astfel, conținutul de poluanți în efluentul stației de epurare municipale a fost de 48 μg/L DCF, 38 μg/L IBP și 41 μg/L NPX, la o valoare a pH-ului de 10,6, iar ca electrolit suport s-a folosit Na₂SO₄ 0,1 M.

4.10. Caracterizarea spectrofotometrică și evaluarea electrodegradării pe ADS a DCF, NPX, PXC

Caracterizarea spectrofotometrică a compușilor studiați și a evoluției electrodegradării lor pe ADS a fost efectuată prin înregistrarea spectrelor de absorbție în UV cu ajutorul unui spectrofotometru UV/Vis Specord 205- Analytic Jena controlat de soft-ul WinASPECT.

4.11. Determinarea carbonului organic total (COT)

Determinarea COT s-a efectuat conform SR EN 1484-2001. S-a folosit analizorul TOC SHIMADZU Model TOC - VCPH, controlat de computer. Principiul acestei metode de analiză este redat în continuare.

După acidularea probei, se barbotează cu gaz purtător timp de 2 minute pentru a elimina compușii ce conțin carbon anorganic. În continuare proba este introdusă în tubul de combustie, unde pe un catalizator de platină la 680 °C, carbonul organic este oxidat la dioxid

de carbon. Acesta este determinat cu ajutorul analizorului de gaz cu radiații infraroșii nedispersate. Rezultatele se exprimă în mg C/L. Limita de detecție este de 0,05 mg C/L.

4.12. Determinarea consumului biochimic de oxigen (CBO₅)

Determinarea CBO₅ s-a efectuat conform SR EN 1899/1-2003. Principiul metodei este redat în continuare.

CBO₅ rezultă din diferența între concentrațiile oxigenului dizolvat în proba supusă analizei la începutul și la sfârșitul perioadei de incubare. Incubarea probelor diluate în proporții convenabile cu apă de diluție saturată în oxigen și înșămânțate, se realizează la temperatura de 20±1 °C și la întuneric, în flacoane umplute complet și închise etanș, pe o perioadă de 5 zile±6 ore.

4.13. Determinarea consumului chimic de oxigen (CCO)

Determinarea CCO s-a efectuat conform SR ISO 6060-1996. Principiul metodei este redat în continuare.

Se fierbe cu refluxare pe o durată determinată, o probă de apă în amestec cu sulfat de mercur (II), cu o cantitate cunoscută de dicromat de potasiu, în prezența unui catalizator de argint în mediu puternic acidulat cu acid sulfuric, astfel încât o parte din dicromatul de potasiu este redus de materiile organice oxidabile prezente. Se titrează excesul de dicromat de potasiu cu o soluție titrată de sulfat de fier (II) și amoniu. Se calculează valoarea CCO plecând de la cantitatea de dicromat de potasiu redus. Rezultatele se exprimă în mg O₂/L.

4.14. Gaz cromatografia cuplată cu spectrometria de masă (GC-SM) pentru determinarea DCF din soluțiile tratate prin electrodegradare pe ADS

Ca tehnică de lucru pentru aprecierea calitativă a produșilor de degradare rezultați în procesul de electrooxidare a DCF pe ADS a fost utilizată GC-SM. Analizele GC-SM s-au efectuat utilizând un gaz-cromatograf Agilent 7890A cuplat cu spectrometru de masă tip trapă ionică Agilent 240MS.

Condițiile de lucru au fost următoarele:

- coloană cromatografică DB-5MS 60 m, 0,25 mm DI, 0,25 μm df
- injecție splitt 1:1
- temperatură injector 280 °C, probă injectată: 1 μL, debit: 1,4 mL/min

- gaz purtator: heliu 6,0
- program de temperatură pentru cuptor: 50 °C(1 min), 10°C/min până la 300 °C, unde se menține 20 min
- ionizarea probei s-a realizat extern (EI) în condiții standard (70 eV), la un curent de emisie de 25μA
- înregistrarea cromatogramelor s-a realizat în domeniul 50-500 m/z

Pregătirea extractelor organice este descrisă în continuare. Izolarea componentelor semivolatile s-a realizat prin extracție lichid-lichid cu diferiți solvenți, din probe aduse la pH 5-5,5 cu acid fosforic. S-au efectuat 3 extracții, fazele organice reunite fiind uscate pe Na₂SO₄ anhidru și apoi concentrate până la un volum de 10 mL. Sulfatul de sodiu a fost apoi spălat de două ori cu câte 10 mL hexan, solventul fiind apoi reunit cu proba.

Soluțiile electrolizate și analizate prin GC-SM au provenit dintr-o soluție inițială cu concentrația de 100 mg/L DCF în Na₂SO₄ 0,1 M și supusă electrolizei pe ADS la o densitate de curent de 300 A/m² și un timp de electroliză de 120 minute.

4.15. Gaz cromatografia cuplată cu spectrometria de masă (GC-SM) pentru determinarea NPX din soluțiile tratate prin electrodegradare pe ADS

Sistemul GC-SM utilizat a constatat din GC 6890N, MS MSD 5975B Ambele Agilent. Metoda de extracție a utilizat diclorometan puritate cromatografică și s-a efectuat o extracție lichid-lichid în 2 serii a 30 mL solvent la ~ 500 mL proba. Apoi, s-a procedat la uscare pe suflat de sodiu anhidru și concentrarea extractului la 0,5 mL sub azot.

Diclorometanul a fost achiziționat de la LGC Standards Germania. Apa utilizată a fost de tip 1, obținută de la un echipament Merck Millipore. Analizele au fost obținute și prelucrate cu softul ChemStation MSD pentru echipament GC MSD Agilent.

Metoda de analiză GC/MS a presupus:

- volum probă injectat: 1 μL
- coloană capilară tip 5% fenil, 50m x 0,25mm I.D., 0,25 μm
- port de injecție : 280 °C
- cuptor: 40 °C---1 min - rampă de 20 °C/min ---290 °C ---15 min
- linie transfer MS: 290 °C
- debit coloană: 1 mL/min

Condițiile de lucru pentru spectrometrul de masă au fost:

- temperatura sursei : 230 °C

- temperatura cuadropolului: 150 °C
- mod de achiziție: scanare în modul complet în domeniu de masă: 50-325 Da

Soluțiile electrolizate și analizate prin GC-SM au provenit dintr-o soluție inițială cu concentrația de 100 mg/L NPX în Na₂SO₄ 0,1 M și supusă electrolizei pe ADS la o densitate de curent de 300 A/m² și un timp de electroliză de 120 minute.

4.16. Metoda cromatografiei de lichide de înalta performanță (CLIP) cu detectie UV aplicată la determinarea DCF, IBP și NPX din ape reale

Controlul eficienței procesului aplicat s-a făcut prin determinarea concentrației reziduale a DCF, IBP și NPX din soluțiile electrolizate prin metoda CLIP cu detectie UV.

Pentru a studia comportarea în sistem cromatografic a DCF, IBP și NPX în testările de laborator efectuate s-a utilizat un sistem HPLC Agilent 1100 alcatuit din:

- pompă cuaternară cu eluție în gradient sau izocrată capabilă să furnizeze în sistem o fază mobilă cu 4, 3 sau 2 componente, cu debit variabil; suport flacoane reactivi și degazor cu membrană; autosampler cu o capacitate de 100 poziții și volum de injectare variabil (0,1-100 μl); termostat pentru menținerea constantă a temperaturii în coloana cromatografică;
- coloane cromatografice Zorbax Eclipse XDB C8, C18 cu lungimea de 15 cm, diametrul interior de 4,6 mm și diametrul particulelor de fază staționară de 5 μm;
- coloana cromatografică LiChrosphere® 100 RP-18 C18 cu lungimea de 12,5 cm, diametrul interior de 4 mm și diametrul particulelor de fază staționară de 5 μm achiziționată de la Merck (Darmstadt, Germany) protejată de o precoloană LiChrosphere® 100 RP-18 (4 mm x 4 mm i.d., 5 μm);
- detector UV/Vis (MWD) cu lungime de undă variabilă și capacitate de a înregistra simultan la cinci lungimi de undă diferite;
- soft de control aparat, achiziție, prelucrare, raportare date (ChemStation).

Experimentele privind izolarea antiinflamatoarelor în medii lipsite de interferențe precum și recuperarea cantitativă a acestora din probe de apă prin extracție EFS s-au realizat cu ajutorul unui sistem de extracție în fază solidă Macherey-Nagel prevazut cu o pompă cu vid reglabil, cu capacitatea 10 poziții pentru cartușe.

S-au utilizat cartușe de extracție: Oasis HLB (60 mg/3 mL), Waters (USA); Supelclean ENVI-18 (1000 mg/6 mL), Supelco și LiChrolut-EN (200 mg/3mL), Merck, confecționate din polipropilenă conținând ca material adsorbant octadecilsilice modificată pentru analiți polari.

Condițiile optime de separare cromatografică și detecție care au fost stabilite în urma studiului dependenței retenției cromatografice de structura compusului sunt următoarele:

- coloana: LiChrosphere® 100 RP-18 C18, 5 μm , lungime 125 mm, d.i. 4 mm
- temperatura coloanei: 250 °C
- volum injectat: 20 μl
- fază mobilă: acetonitril : 50 mM dihidrogenofosfat de potasiu în apă (pH=4,6)
- debit fază mobilă: 1 ml/min
- eluție cu gradient (programul este prezentat în Tabelul 1)
- detecție UV: $\lambda = 220$ nm pentru IBP, 230 nm pentru NPX, 248 și 285 nm pentru DCF

Tabelul 4.1. Programul eluției cu gradient

Timp (min)	Solvent A (%)	Solvent B (%)
0	85	15
4	85	15
9	75	25
19	55	55
35	60	40

*solvent A: 50 mM dihidrogenofosfat de potasiu; solvent B: acetonitril

Condițiile de pretratare a probei de apă prin extracție în faza solidă selectate în urma experimentelor efectuate sunt următoarele:

- condiționare cartuș: 3 mL acetat de etil, 3 mL metanol și 3 mL apă pentru uz CLIP acidulată (pH=2) cu un debit de 5 mL/min, reglat cu ajutorul pompei de vid
- trecerea probei de apă (1000 mL) prin cartuș cu un debit de 10 mL/min sub vacuum
- spălare cartuș cu 5 mL apă HPLC cu un debit de 5 mL/min sub vacuum
- uscarea fază adsorbantă sub un curent slab de aer timp de 30 minute
- eluția analitului cu 3 mL acetat de etil cu un debit de 1 mL/min sub vacuum
- concentrare și uscarea eluat și reconstituire la un volum de 1 mL cu metanol
- injectare în coloana cromatografică

Bibliografie

- [1] C. Lazau, C. Ratiu, C. Orha, R. Pode, F. Manea, Photocatalytic activity of undoped and Ag-doped TiO₂-supported zeolite for humic acid degradation and mineralization, Materials Research Bulletin 46 (2011) 1916-1921.

Capitolul 5.

Degradarea electrochimică avansată a antiinflamatoarelor nesteroidiene pe anodi cu dimensiuni stabile

5.1. Caracterizarea materialelor de electrod pentru îndepărtarea/degradarea poluanților organici biorefractari din ape uzate prin oxidare electrochimică

Cercetările privind obținerea, caracterizarea și testarea anozilor cu dimensiuni stabile (ADS) cuprind aspecte ale chimiei suprafeței, fizicii suprafeței, chimia stării solide, fizica stării solide și implică, pe lângă tehnicile electrochimice (VC – voltametrie ciclică, SIE – spectroscopie de impedanță electrochimică etc.) și utilizarea a numeroase tehnici spectroscopice și structurale cum ar fi: DRX – difracție de raze X, MES –microscopie electronică de scanare, MET – microscopie electronică de transmisie, XED – spectroscopie de raze X cu energie dispersivă, MIS – microspectroscopie ionică secundară etc. ceea ce conferă investigațiilor caracterul interdisciplinar tipic al științei materialelor [1].

5.1.1. Caracterizarea morfologică prin microscopie electronică de scanare (MES)

Imaginile MES ale ADS cu peliculă de oxizi ai metalelor nobile (Fig. 5.1 a) și oxizi ai metalelor nenobile (Fig. 5.1 b) relevă o morfologie a suprafeței relativ compactă, straturile de acoperire având relativ puține fisuri (așa numitele mud-like cracks) și fiind puțin poroase. Prezența acestor fisuri facilitează formarea TiO_2 cu o conductivitate slabă. Prin urmare, rezistența suprafeței electrodului în timpul testării lui poate crește și astfel activitatea electrodului ar putea fi redusă datorită formării TiO_2 .

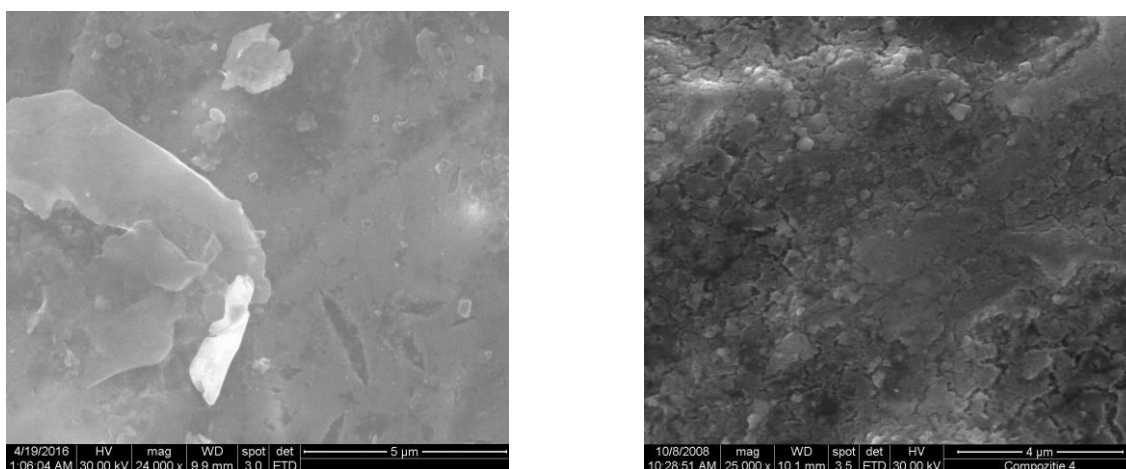


Fig. 5.1. Imagine MES a ADS: (a) $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2$ (mărire: 24000x) și (b) $\text{Ti/RuO}_2\text{/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-RuO}_2$ (mărire: 25000x)

În Fig. 5.2 și 5.3 sunt redate spectrele XED corespunzătoare imaginilor MES înregistrate pentru ADS preparați. Aceste spectre confirmă prezența în straturile electrocatalitice a oxizilor corespunzători metalelor din sărurile precursore.

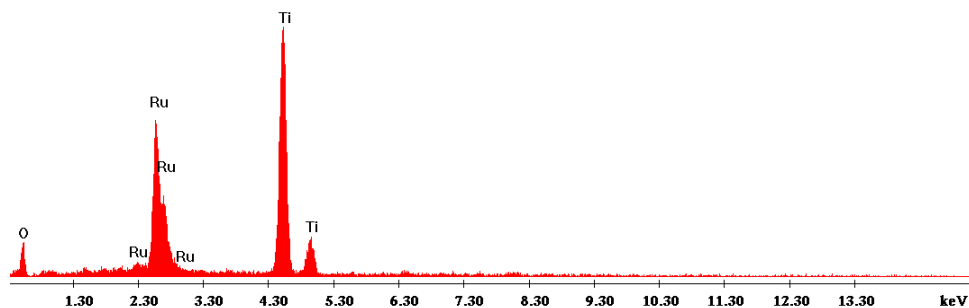


Fig.5.2 Spectrul XED pentru Ti/RuO₂-TiO₂

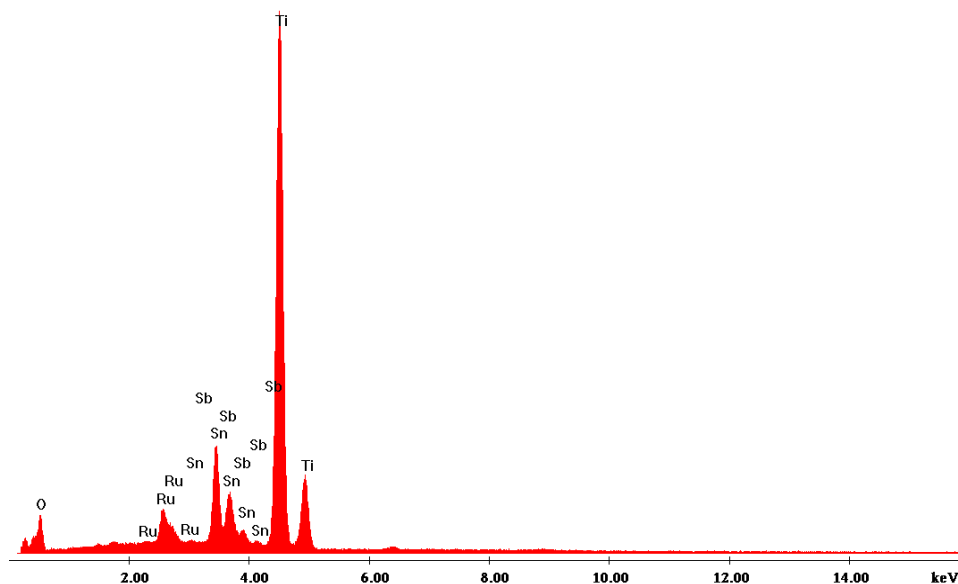


Fig. 5.3 Spectrul XED pentru Ti/RuO₂/SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂

5.1.2. Caracterizarea materialelor de electrod prin difracție de raze X (DRX)

Spectrele DRX sunt redate în Fig. 5.4 și 5.5. Analiza acestor spectre a confirmat că în pelicula electrocatalitică cu conținut de metale nobile sunt prezenți oxizii TiO₂ și RuO₂.

De asemenea, în pelicula electrocatalitică cu conținut de metale nenobile a fost identificat oxidul de SnO₂, în timp ce prezența oxizilor de Sb₂O₅, RuO₂ și TiO₂ nu a putut fi identificată cu certitudine deoarece fie apar suprapuneri ale liniilor spectrale, fie acești oxizi nu pot fi detectați ca urmare a conținutului redus de fază.

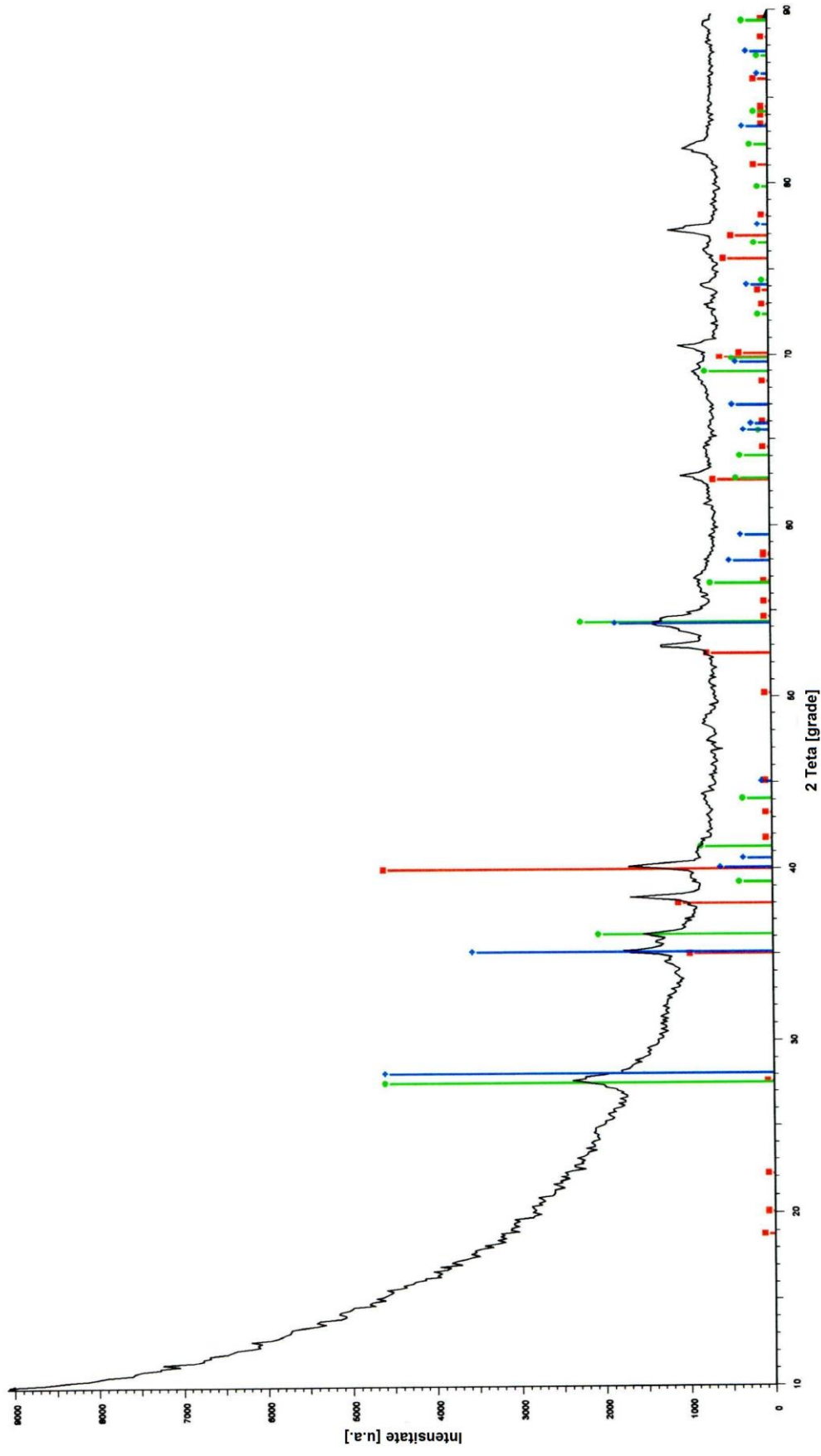


Fig. 5.4. Spectrul DRX pentru $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2$

■ TiO_2 ; ◆ RuO_2 ; ■ $\text{Ti}_6\text{OD}_{0,45}$

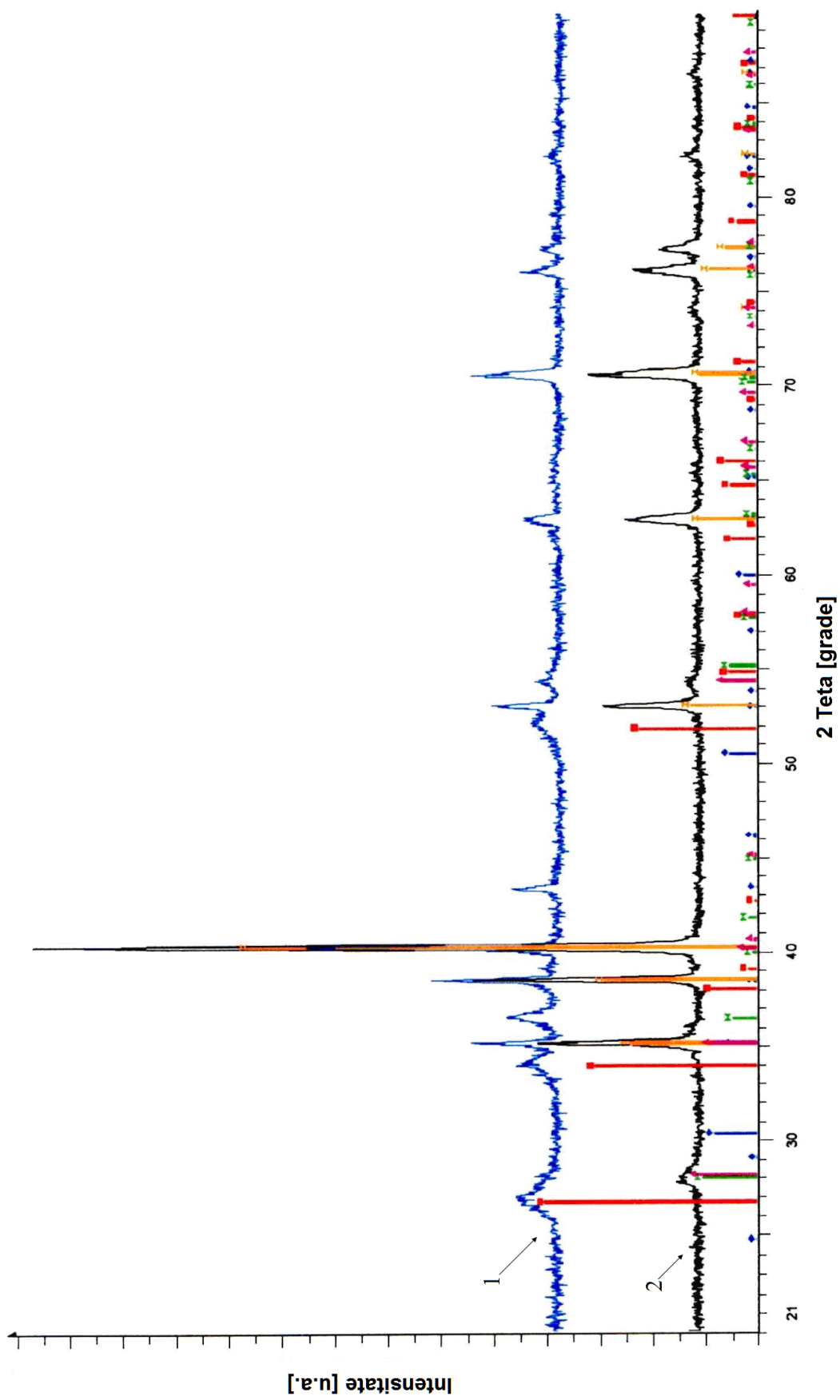


Fig. 5.5. Spectrul DRX pentru Ti/RuO₂/SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂ (1) și Ti/RuO₂ (2)

■ SnO₂ ; ■ Sb₂O₅ ; ▲ RuO₂ ; ■ TiO₂; ■ Ti

5.1.3. Caracterizarea electrozilor din punct de vedere al proprietăților electrochimice prin voltametrie ciclică (VC)

Voltamograma ciclică înregistrată pentru ADS cu peliculă de oxizi ai metalelor nobile în domeniul de potențial de $-0,5 \rightarrow +1,5$ V/ ESC în electrolitul suport Na_2SO_4 0,1 M (Fig. 5.6) relevă faptul că până la potențialul de descărcare al oxigenului de 1,1 V/ ESC curentul de oxidare este aproape constant după care crește brusc ca urmare a descărcării oxigenului. Nu se observă nici un curent de oxidare/reducere înainte de 1,1 V/ ESC pentru nici una dintre compozițiile de anod. Acest tip de comportare reflectă natura ușor polarizabilă a interfeței solid-electrolit. Alura curbelor de polarizare în cazul compozițiilor de anod în domeniul de potențial studiat este tipică electrozilor cu strat activ electrocatalitic obținut prin descompunerea termică a sărurilor corespunzătoare.

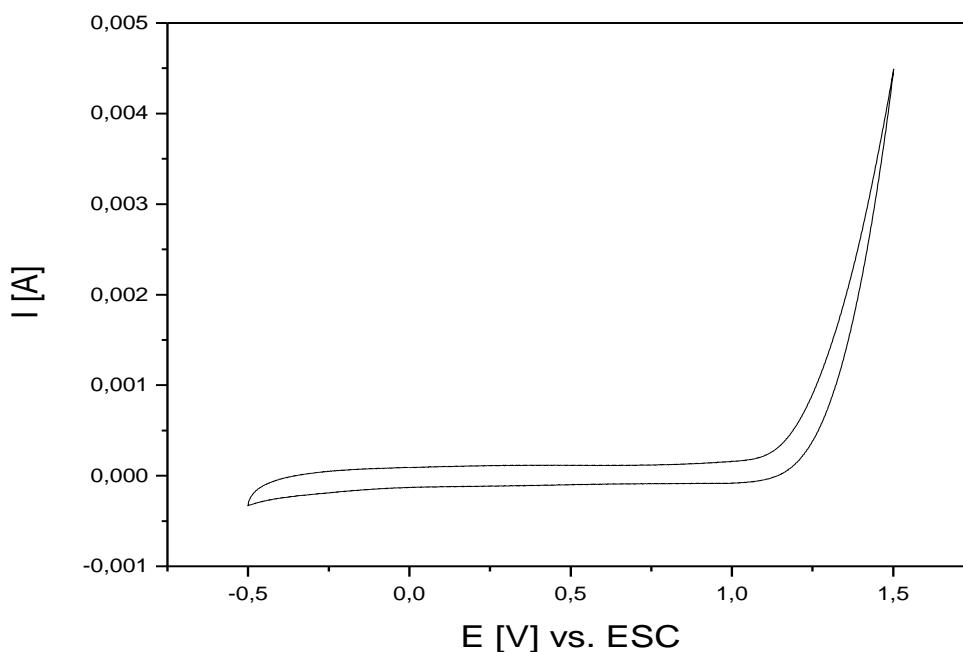


Fig. 5.6. Voltamograma ciclică în electrolit suport Na_2SO_4 0,1 M a electrodului $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2$
viteza de scanare: 0,05 V/s; domeniul de potențial: $-0,5 \rightarrow +1,5$ V/ESC

Curentul de fond și fereastra de potențial sunt două aspecte care se iau în considerare pentru caracterizarea materialelor de electrod cu proprietăți electrocatalitice. În general, curentul de fond considerat ca și componentă capacitivă datorată dublului strat electric este mai mare și fereastra de potențial mai îngustă pentru materialele de electrod cu

activitate electrocatalitică. Fereastra de potențial considerată ca fiind domeniul de potențial dintre descărcarea anodică a oxigenului și descărcarea catodică a hidrogenului diferă de la un material de electrod la altul în funcție de compoziția acestora. Pentru ADS, este importantă componenta anodică a ferestrei de potențial deoarece sunt vizate aplicații de electrooxidare anodică, astfel că nu se ia în considerare componenta catodică, acesta fiind motivul pentru care nu s-a ajuns cu domeniul de potențial la descărcarea hidrogenului.

Considerațiile de mai sus sunt adevărate și pentru voltamograma ciclică înregistrată pentru electrodul ADS cu peliculă de oxizi ai metalelor nenobile în domeniul de potențial $-0,5 \rightarrow +1,5$ V/ ESC în electrolitul suport Na_2SO_4 0,1 M (Fig. 5.7).

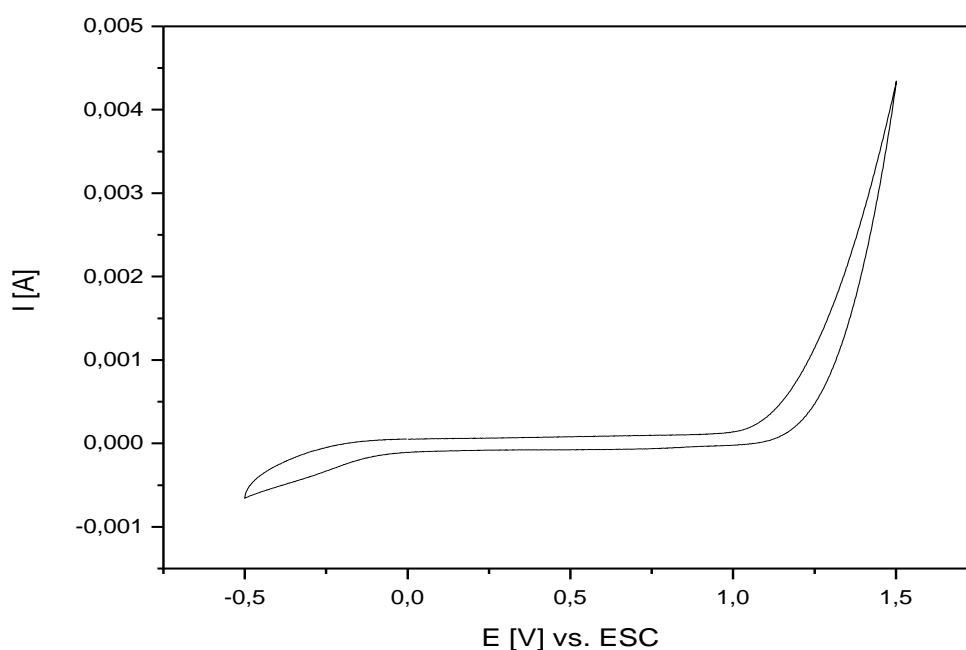


Fig. 5.7. Voltamograma ciclică în electrolit suport Na_2SO_4 0,1 M a electrodului $\text{Ti/RuO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-RuO}_2$; viteza de scanare: 0,05 V/s; domeniul de potențial: $-0,5 \rightarrow +1,5$ V/ ESC

Față de electrodul $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ pentru care potențialul de descărcare al oxigenului este de 1,4 V/ESC [2], în cazul $\text{Ti/RuO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-RuO}_2$ acesta devine 1,06 V/ESC. Această deplasare a potențialului de descărcare a oxigenului spre valori mai puțin pozitive se poate datora stratului intermediar de RuO_2 introdus în compoziția de anod pentru a mări ciclul de viață al electrozilor ADS cu peliculă de oxizi ai metalelor nenobile, inducând astfel și o posibilă îmbunătățire a activității electrocatalitice. Pe de altă parte, o valoare mai scăzută a suprapotențialului de descărcare a oxigenului ar putea conduce la o eficiență de degradare mai redusă a poluantului organic și la un randament de curent scăzut. Ținând cont

de clasificarea din cadrul secțiunii 1.2. referitoare la electrozii activați cu un strat de oxizi, această compoziție de anod este un amestec de oxizi metalici activi (RuO_2) și non-activi (SnO_2 , Sb_2O_5), comportarea acestui anod fiind mai apropiată de cea a oxizilor activi caracterizați prin valoare scăzută a suprapotențialului de descărcare a oxigenului.

În Fig. 5.8 – 5.13 sunt prezentate voltamogramele ciclice ale electrozilor studiați în electrolit suport Na_2SO_4 0,1 M și în prezența poluanților propuși spre îndepărtare/degradare.

Examinarea voltamogramelor în prezența și în absența poluanților arată că voltamogramele se suprapun perfect sau aproape perfect ceea ce sugerează că procesul de oxidare a poluanților nu are loc direct și că acesta se poate desfășura în condițiile descărcării simultane a oxigenului. Este posibilă oxidarea indirectă, care se produce prin intermediul unor mediatori. Acești mediatori pot fi mediatori de suprafață, care rămân fixați pe suprafața anodului unde sunt generați continuu sau mediatori de volum, care se generează electrochimic, dar se detașează de suprafața electrodului și acționează în volumul soluției.

Apar totuși mici diferențe funcție de compoziția ADS și tipul antiinflamatorului care ar putea influența procesul de electrodegradare prin efectul pe care îl au asupra suprapotențialului de descărcare a oxigenului și al unui posibil proces de adsorbție a poluantului pe suprafața materialului de electrod. O valoare mică a suprapotențialului de descărcare a oxigenului arată, așa cum s-a menționat mai sus, un proces de electrodegradare simultan cu reacția de descărcare a oxigenului sau un proces indirect de electrooxidare prin intermediul oxigenului rezultat sau a radicalilor hidroxil formați. În orice situație, este de așteptat ca procesul de electrodegradare să decurgă cu un randament de curent scăzut. Procesul de adsorbție poate fi remarcat prin creșterea dublului strat electric evidențiat prin componenta capacitivă, adică a curentului de fond.

Pe baza rezultatelor de VC se pot trage următoarele concluzii:

(i) pentru $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2$, prezența DCF și a PCX nu a influențat comportarea electrochimică a materialului de anod, în timp ce în prezența NPX s-a constatat o ușoară polarizare a materialului de electrod și creșterea curentului anodic înainte de descărcarea oxigenului care s-ar putea datora procesului de degradare a NPX pe suprafața anodului; aceeași comportare a NPX a fost identificată și pentru $\text{Ti/RuO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-RuO}_2$, cu mențiunea că gradul de polarizare este mai redus în comparație cu $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2$

(ii) DCF și PCX au avut o influență similară asupra materialului de anod $\text{Ti/RuO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-RuO}_2$, și anume se constată un efect de depolarizare și de creștere a curentului de fond; creșterea curentului de fond arată un potențial proces de adsorbție a poluantului pe suprafața materialului de anod, iar fenomenul de depolarizare arată o intensificare a

procesului de descărcare a oxigenului, care ar contribui la scăderea randamentului global de curent și o reducere a eficienței de degradare, respectiv de mineralizare a poluantului organic.

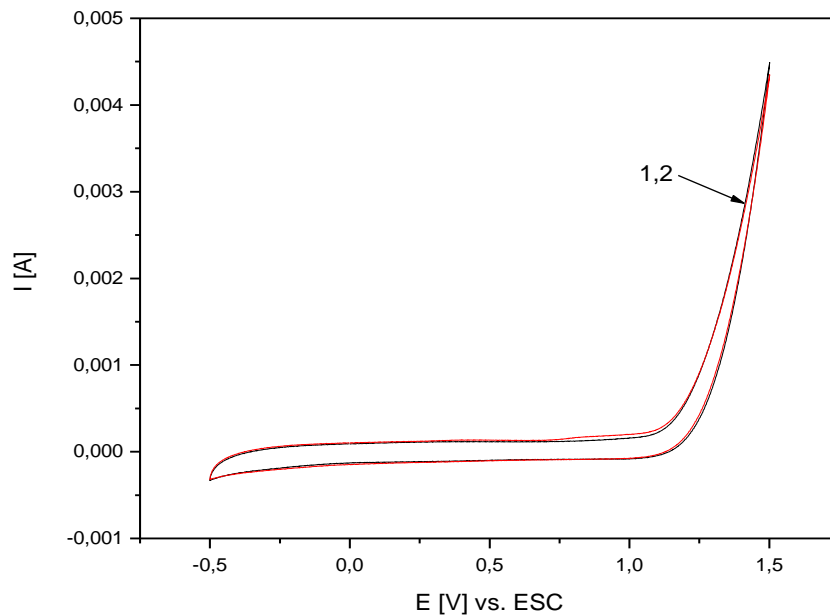


Fig. 5.8. Voltamogramele ciclice ale electrodului Ti/RuO₂-TiO₂ în electrolit suport Na₂SO₄ 0,1 M (1) și în prezență de DCF (2); viteza de scanare: 0,05 V/s; domeniul de potențial: -0,5→+1,5 V/ ESC

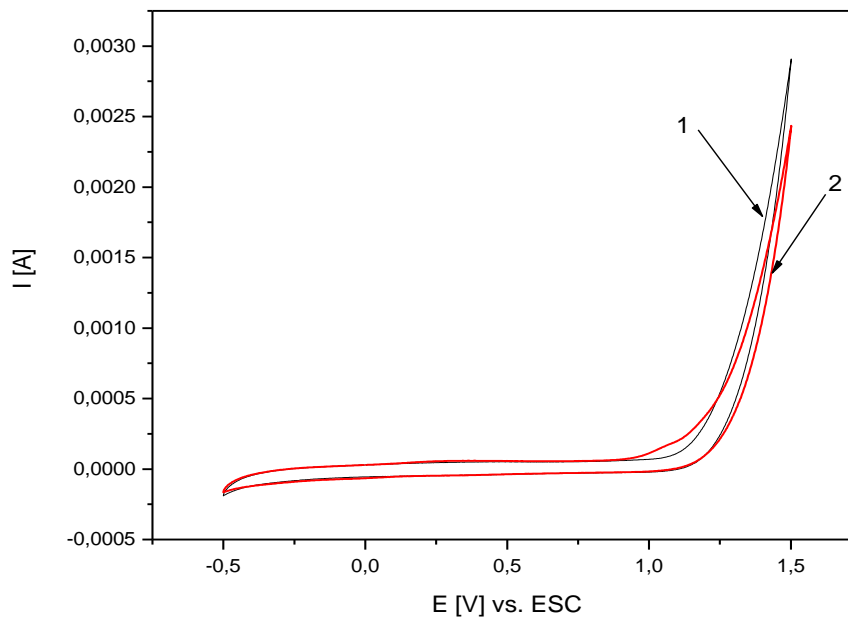


Fig. 5.9. Voltamogramele ciclice ale electrodului Ti/RuO₂-TiO₂ în electrolit suport Na₂SO₄ 0,1 M (1) și în prezență NPX (2); viteza de scanare: 0,05 V/s; domeniul de potențial: -0,5→+1,5 V/ ESC

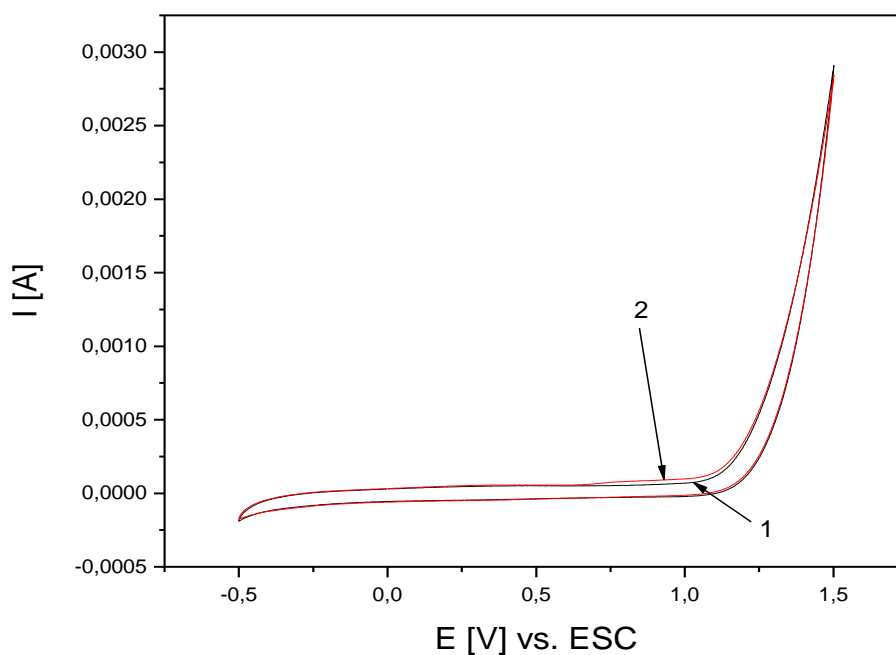


Fig. 5.10. Voltamogramele ciclice ale electrodului Ti/RuO₂-TiO₂ în electrolit suport Na₂SO₄ 0,1 M (1) și în prezența PXC (2); viteza de scanare: 0,05 V/s; domeniul de potențial: -0,5→+1,5 V/ ESC

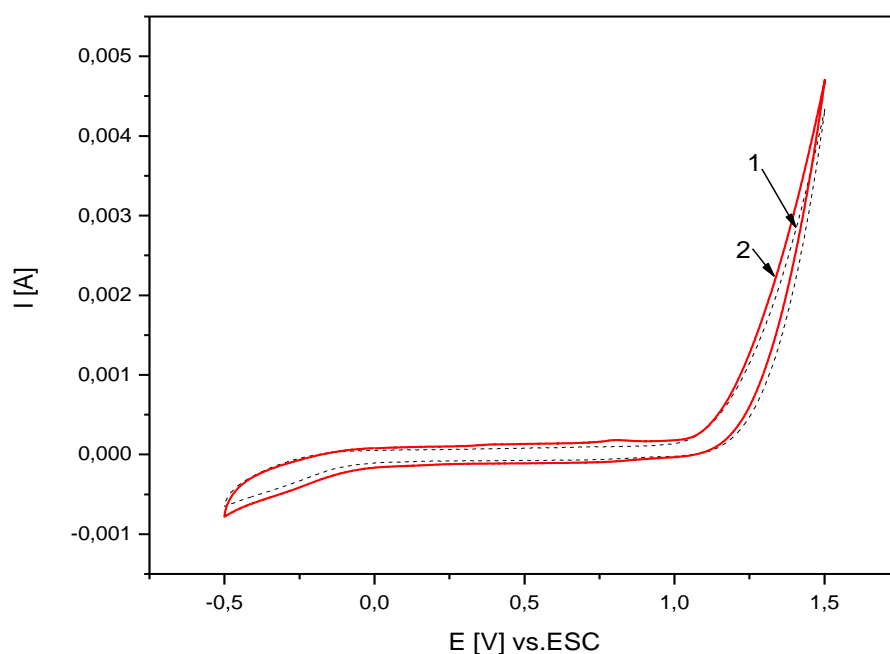


Fig. 5.11. Voltamogramele ciclice ale electrodului Ti/RuO₂/SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂ în electrolit suport Na₂SO₄ 0,1 M (1) și în prezența DCF (2); viteza de scanare: 0,05 V/s; domeniul de potențial: -0,5→+1,5 V/ ESC

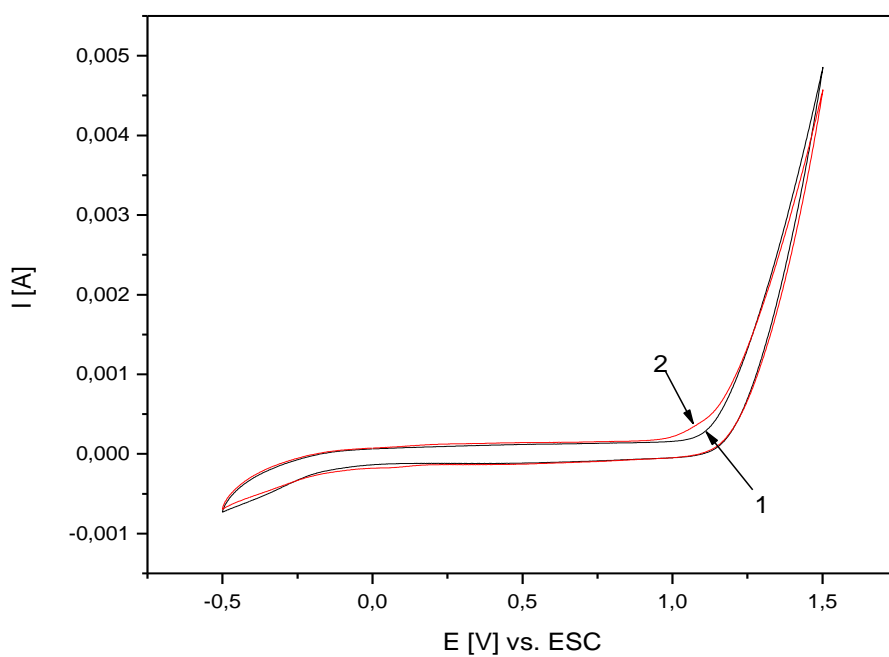


Fig. 5.12. Voltamogramele ciclice ale electrodului $\text{Ti/RuO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-RuO}_2$ în electrolit suport Na_2SO_4 0,1 M (1) și în prezența NPX (2); viteza de scanare: 0,05 V/s; domeniul de potențial: $-0,5 \rightarrow +1,5$ V/ ESC

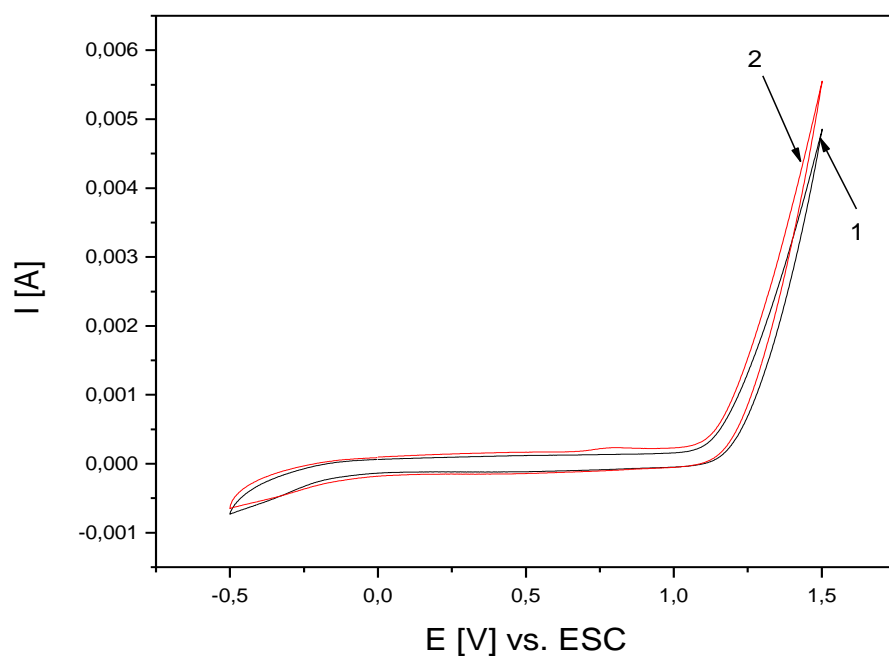


Fig. 5.13. Voltamogramele ciclice ale electrodului $\text{Ti/RuO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-RuO}_2$ în electrolit suport Na_2SO_4 0,1 M (1) și în prezența PXC (2); viteza de scanare: 0,05 V/s; domeniul de potențial: $-0,5 \rightarrow +1,5$ V/ ESC

5.1.4. Concluzii parțiale

Au fost preparați și caracterizați ADS cu peliculă electrocatalitică a metalelor nobile (Ru) și nenobile (Sn, Sb). Prepararea s-a făcut prin descompunerea termică a sărurilor corespunzătoare, iar caracterizarea straturilor electrocatalitice s-a făcut prin MES, DRX, și VC.

ADS au fost preparați pentru a fi utilizați la îndepărtarea/degradarea poluanților organici biorefractari, compușii activi farmaceutici diclofenac (DCF), naproxen (NPX) și piroxicam (PXC), prin oxidare electrochimică.

Imaginile MES ale electrozilor ADS cu peliculă de oxizi ai metalelor nobile și oxizi ai metalelor nenobile au prezentat o morfologie a suprafeței relativ compactă.

Spectrele DRX au confirmat că în pelicula electrocatalitică cu conținut de metale nobile sunt prezenți oxizii TiO_2 și RuO_2 . De asemenea, în pelicula electrocatalitică cu conținut de metale nenobile a fost identificat oxidul de SnO_2 , în timp ce prezența oxizilor de Sb_2O_5 , RuO_2 și TiO_2 nu a putut fi identificată cu certitudine.

Voltamogramele ciclice au permis caracterizarea electrochimică a materialelor de anod din punctul de vedere al ferestrei de potențial și al componentei capacitive. Ambele compoziții de anod sunt caracterizate prin fereastră de potențial anodică îngustă, adică descărcarea oxigenului decurge la valori scăzute ale suprapotențialului, comportare caracteristică oxizilor metalici activi. Această caracteristică se manifestă și pentru compoziția de anod $\text{Ti/RuO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-RuO}_2$, chiar dacă această compoziție de anod conține oxizi metalici non-activi, ceea ce arată o manifestare importantă a RuO_2 .

Prezența DCF și a PXC nu a influențat comportarea electrochimică a materialului de anod $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2$, arătând că degradarea acestora prin oxidare electrochimică pe ADS ar putea avea loc concomitent cu descărcarea oxigenului. O ușoară polarizare a materialului de electrod și creșterea curentului anodic înainte de descărcarea oxigenului s-a găsit în prezența NPX, care s-ar putea datora procesului de degradare a NPX pe suprafața anodului. Același efect al NPX a fost identificat și pentru compoziția de anod de $\text{Ti/RuO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-RuO}_2$, dar gradul de polarizare a fost mai redus.

Un efect de depolarizare și de creștere a curentului de fond a materialului de anod $\text{Ti/RuO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-RuO}_2$ a fost identificat în prezența DCF și PCX, care informează asupra posibilității de intensificare a procesului de descărcare a oxigenului, proces care ar contribui la scăderea randamentului global de curent, precum și la un potențial proces de adsorbție a poluantului pe suprafața materialului de anod.

5.2. Studii privind electrodegradarea compusilor de tipul antiinflamatoarelor nesteroidiene (diclofenac, naproxen și piroxicam) pe ADS

5.2.1. Electrodegradarea diclofenacului pe ADS

5.2.1.1. Caracterizarea spectrofotometrică a DCF și evaluarea electrodegradării DCF pe ADS

Sarea de sodiu a acidului {2-[(2,6-Diclorfenil)amino]fenil}acetic (DCF), are structura chimică prezentată în Fig. 5.14. Spectrul de absorbție în UV a DCF în Na₂SO₄ 0,1 M, redat în Fig. 5.15, prezintă două benzi de absorbție având maximele la 193 nm, și respectiv 277 nm. Absorbanta la 277 nm (A_{277}) a fost folosită pentru evaluarea procesului de degradare a DCF pe ADS în funcție de concentrația inițială a DCF, a densității de curent și a timpului de electroliză.

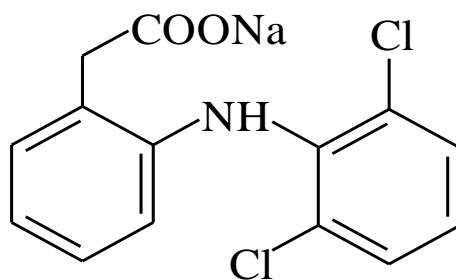


Fig. 5.14. Structura chimică a DCF

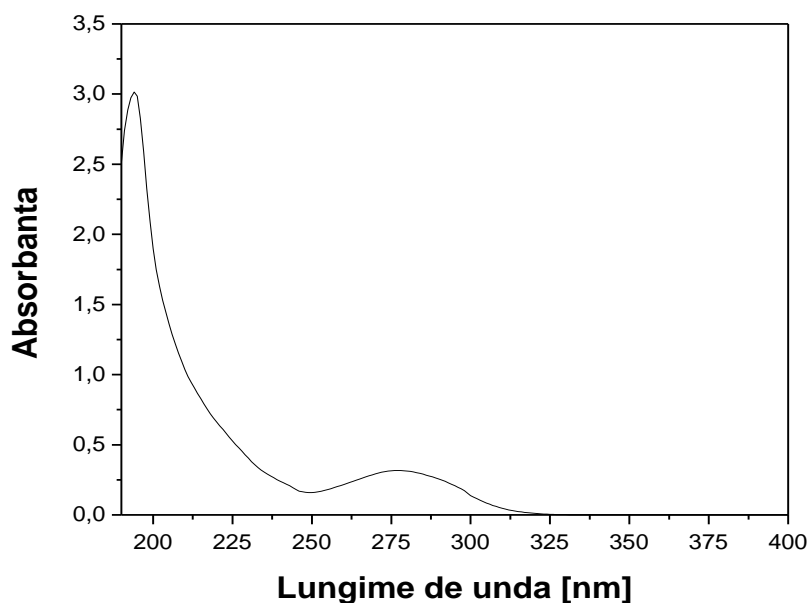


Fig. 5.15. Spectrul de absorbție în UV al DCF în Na₂SO₄ 0,1 M

Spectrele în UV ale soluțiilor rezultate în urma degradării pe Ti/RuO₂-TiO₂ sunt redate în Fig. 5.16 - 5.24. În cazul concentrației inițiale a DCF de 50 mg/L are loc deplasarea maximului absorbantei de la 277 nm la 274, 273 și respectiv 272 nm și se constată creșterea valorii absorbantei în raport cu cea a soluției inițiale la densitățile de curent de 100 și 200 A/m². Explicația este aceea că la aceste densități de curent are loc formarea unor produși de oxidare care au un coeficient molar de absorbție mai mare decât al DCF. La densitatea de curent de 300 A/m² procesul are loc cu viteză mai mare, iar acești produși sunt degradați în continuare astfel încât la 120 min de electroliză maximul absorbantei este aplatizat.

Se poate observa că la concentrația inițială de 100 și 200 mg/L DCF are loc scăderea valorii absorbantei cu creșterea densității de curent și a timpului de electroliză. Maximul absorbantei se deplasează de la 277 la 276, 275, 274 și respectiv 273 nm pentru concentrația de 100 mg/L DCF, iar pentru cea de 200 mg/L DCF de la 277 la 276 nm.

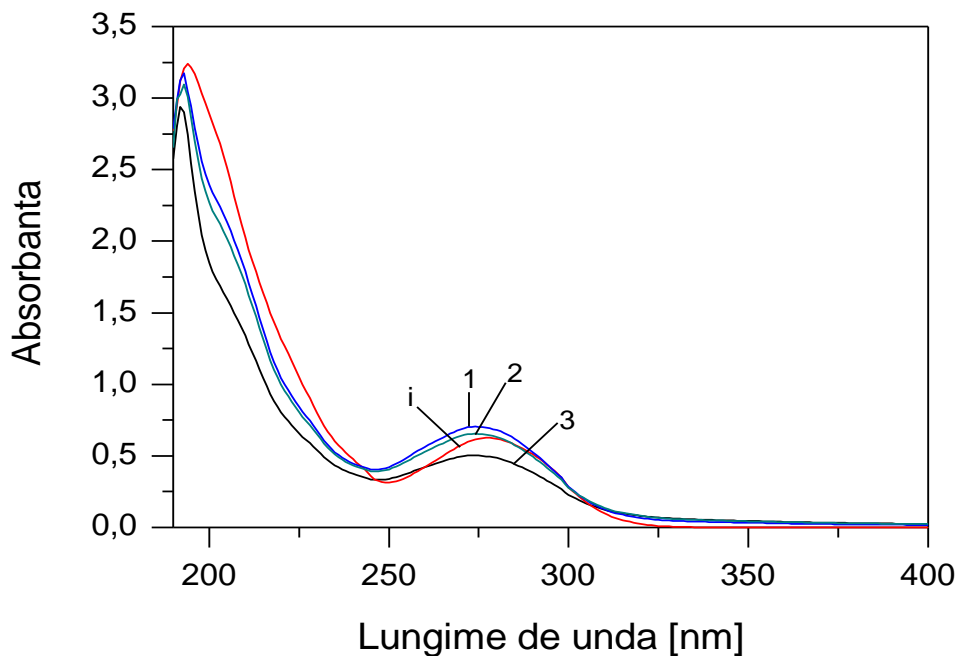


Fig. 5.16. Spectrele de absorbție în UV ale DCF în Na₂SO₄ 0,1 M
 anod: Ti/RuO₂-TiO₂; concentrație inițială: 50 mg/L; densitate de curent: 100 A/m²;
 timp de electroliză: i – 0 min; 1 - 30 min; 2 - 60 min; 3 – 120 min

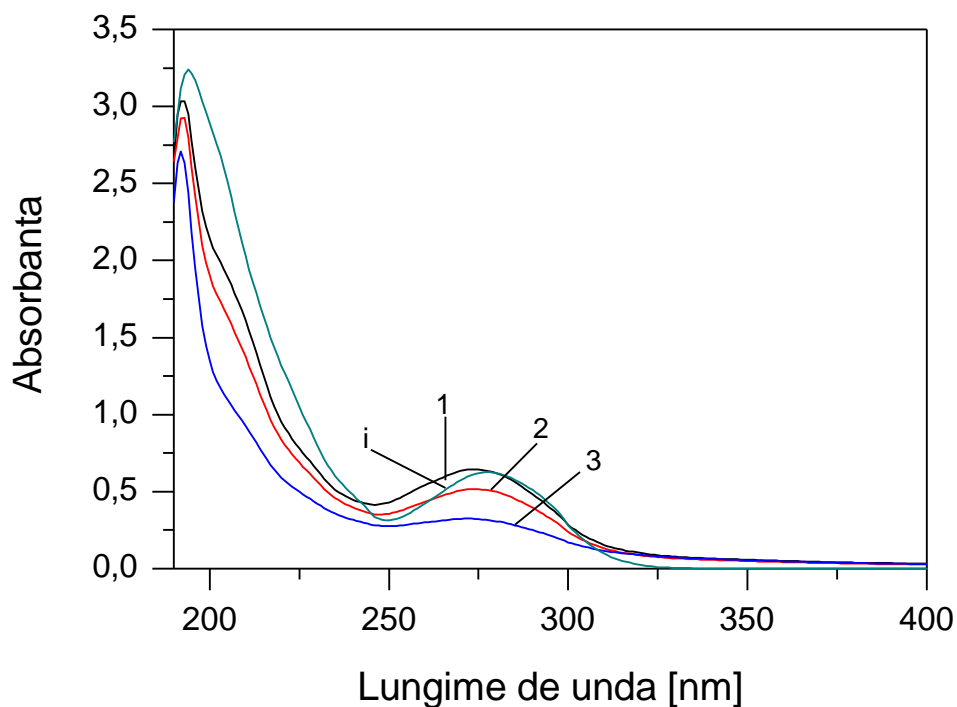


Fig. 5.17. Spectrele de absorbție în UV ale DCF în Na_2SO_4 0,1 M anod: $\text{Ti}/\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$; concentrație inițială: 50 mg/L; densitate de curent: 200 A/m^2 ; timp de electroliză: i – 0 min; 1 - 30 min; 2 - 60 min; 3 – 120 min

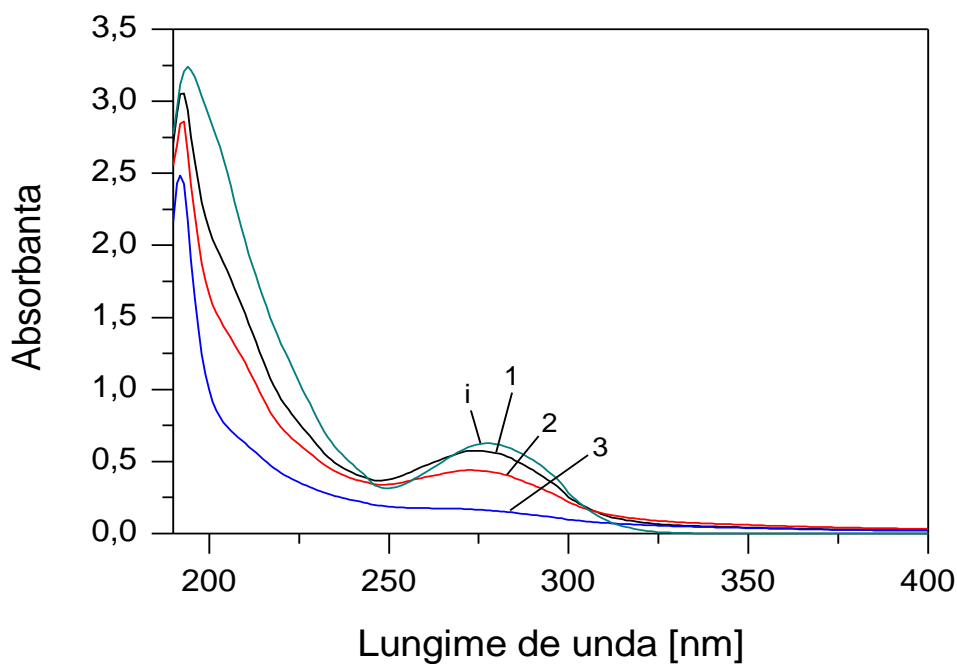


Fig. 5.18. Spectrele de absorbție în UV ale DCF în Na_2SO_4 0,1 M anod: $\text{Ti}/\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$; concentrație inițială: 50 mg/L; densitate de curent: 300 A/m^2 ; timp de electroliză: i – 0 min; 1 - 30 min; 2 - 60 min; 3 – 120 min

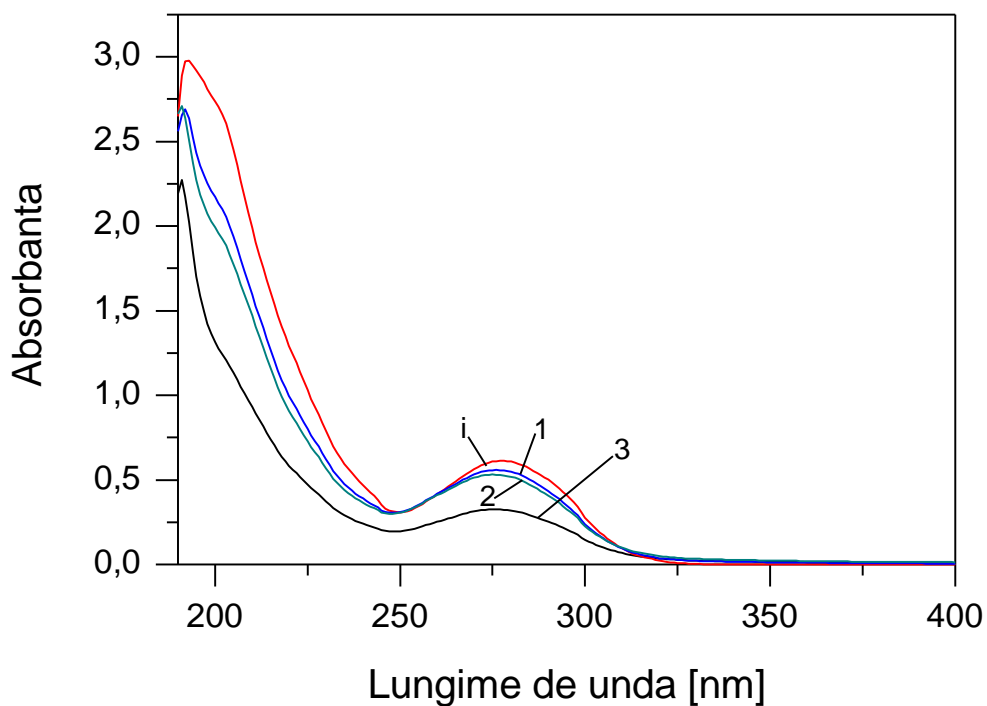


Fig. 5.19. Spectrele de absorbție în UV ale DCF în Na_2SO_4 0,1 M anod: $\text{Ti}/\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$; concentrație inițială: 100 mg/L; densitate de curent: 100 A/m^2 ; timp de electroliză: i – 0 min; 1 - 30 min; 2 - 60 min; 3 – 120 min

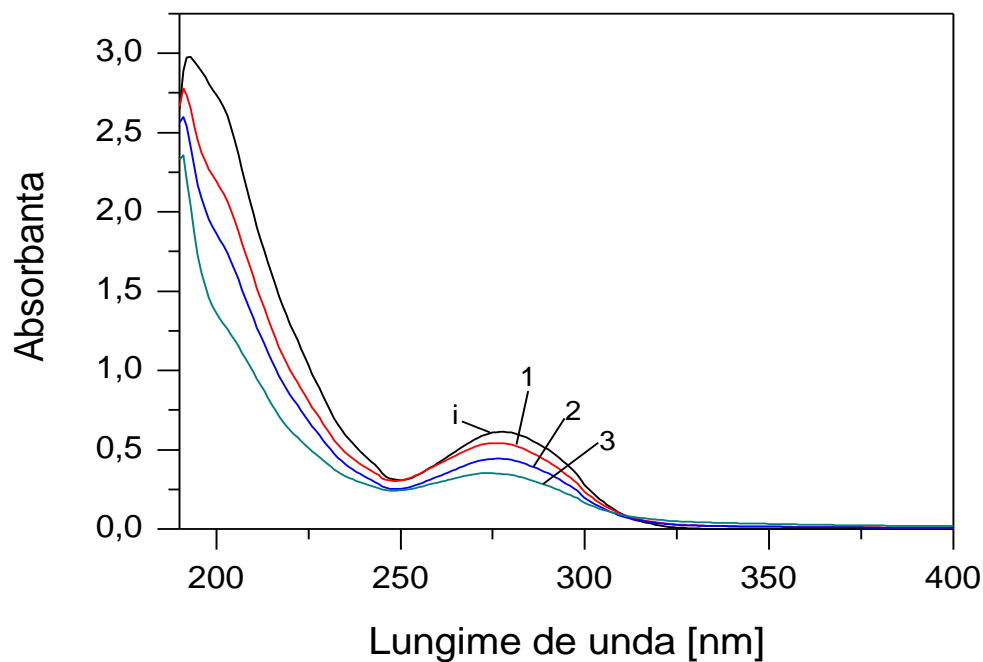


Fig. 5.20. Spectrele de absorbție în UV ale DCF în Na_2SO_4 0,1 M anod: $\text{Ti}/\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$; concentrație inițială: 100 mg/L; densitate de curent: 200 A/m^2 ; timp de electroliză: i – 0 min; 1 - 30 min; 2 - 60 min; 3 – 120 min

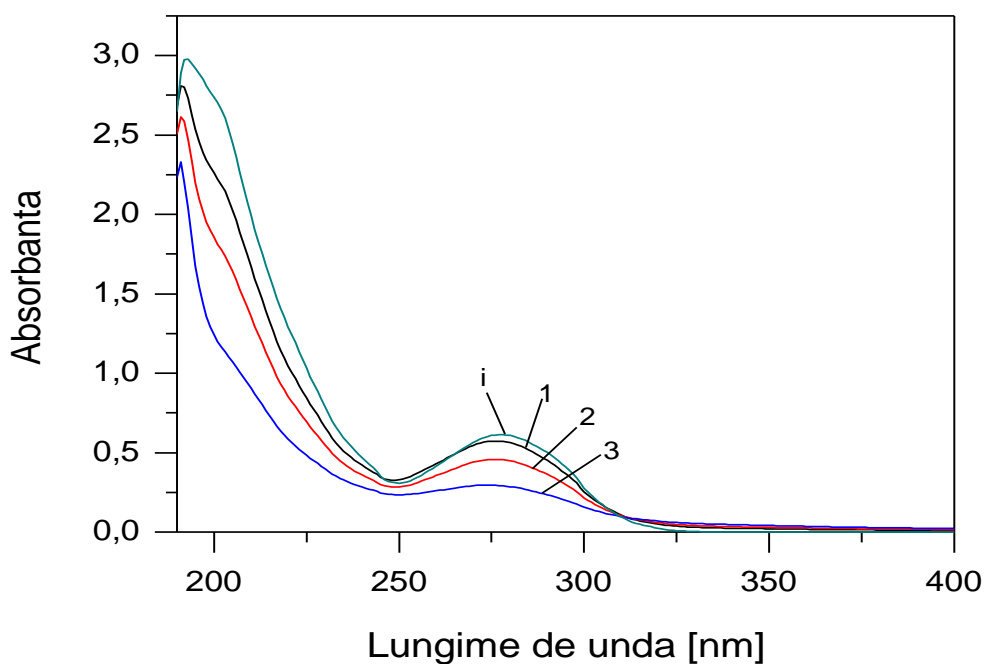


Fig. 21. Spectrele de absorbție în UV ale DCF în Na_2SO_4 0,1 M
 anod: $\text{Ti}/\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$; concentrație inițială: 100 mg/L; densitate de curent: 300 A/m^2 ;
 timp de electroliză: i – 0 min; 1 - 30 min; 2 - 60 min; 3 – 120 min

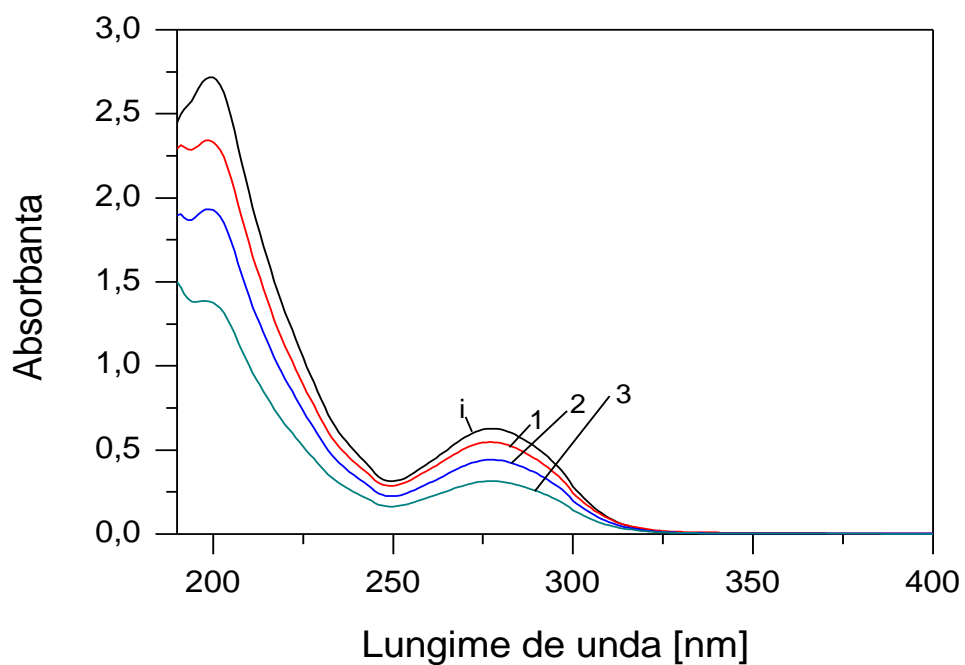


Fig. 5.22. Spectrele de absorbție în UV ale DCF în Na_2SO_4 0,1 M
 anod: $\text{Ti}/\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$; concentrație inițială: 200 mg/L; densitate de curent: 100 A/m^2 ;
 timp de electroliză: i – 0 min; 1 - 30 min; 2 - 60 min; 3 – 120 min

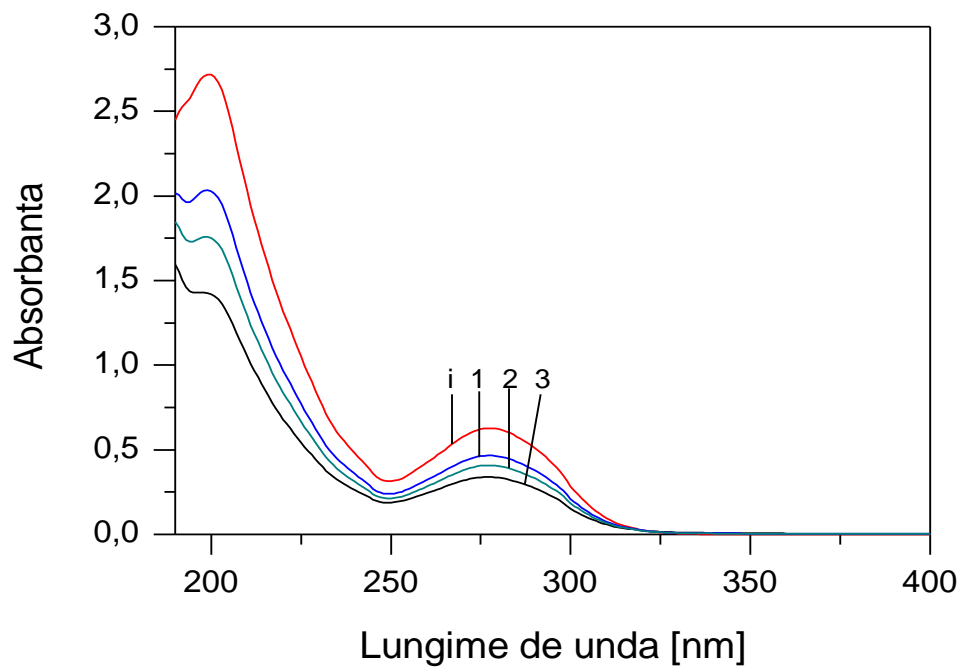


Fig. 5.23. Spectrele de absorbție în UV ale DCF în Na_2SO_4 0,1 M anod: $\text{Ti}/\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$; concentrație inițială: 200 mg/L; densitate de curent: 200 A/m^2 ; timp de electroliză: i – 0 min; 1 - 30 min; 2 - 60 min; 3 – 120 min

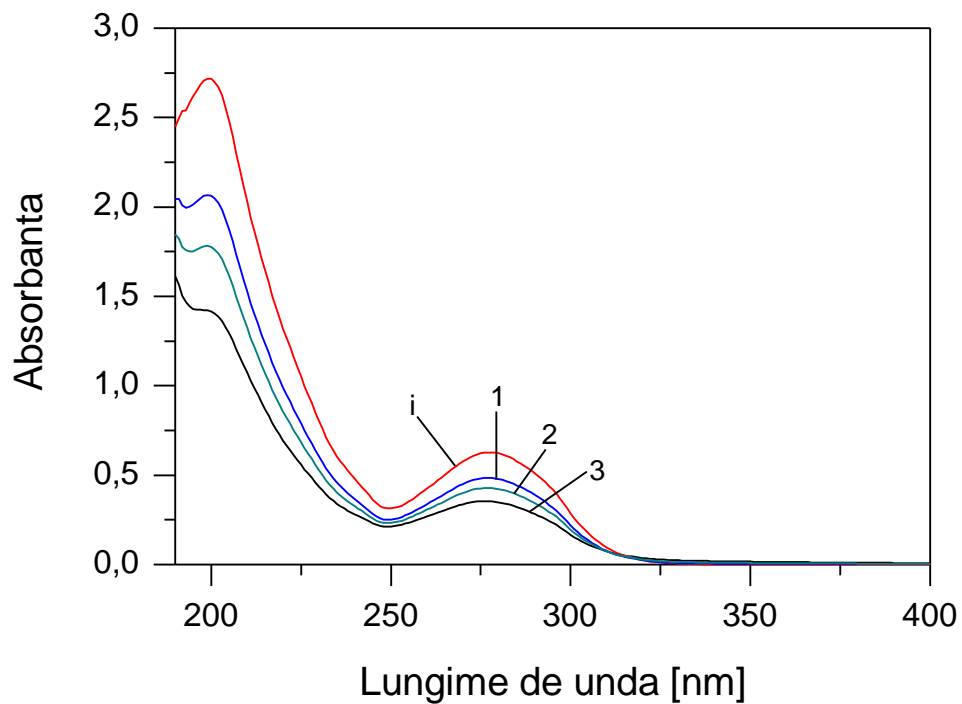


Fig. 5.24. Spectrele de absorbție în UV ale DCF în Na_2SO_4 0,1 M anod: $\text{Ti}/\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$; concentrație inițială: 200 mg/L; densitate de curent: 300 A/m^2 ; timp de electroliză: i – 0 min; 1 - 30 min; 2 - 60 min; 3 – 120 min

Spectrele înregistrate în UV pentru soluțiile inițiale și cele rezultate în urma aplicării procesului de electroliză pe $\text{Ti/RuO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-RuO}_2$ sunt redată în Fig. 5.25 – 5.33. Pentru concentrația inițială a DCF de 50 mg/L, se remarcă deplasarea maximului absorbantei de la 277 nm la 273, 272, 271 și 270 nm și că la densitatea de curent de 100 A/m^2 formarea produșilor de oxidare cu coeficient molar de absorbție mai mare decât al DCF este mult accentuată. La densități de curent de 200 și 300 A/m^2 și 120 min de electroliză maximul de la 277 nm se aplatizează extrem de mult.

La concentrația inițială a DCF de 100 mg/L procesul de formare a produșilor de oxidare este pus în evidență prin deplasarea maximului absorbantei de la 277 nm la valori de 274, 273 și respectiv 272 nm și valori ale acestuia mai mari sau egale decât/cu ale DCF în primele 30 și 60 min de electroliză pentru oricare densitate de curent aplicată. Degradarea acestor compuși se accentuează pe măsură ce crește densitatea de curent și timpul de electroliză astfel încât la 200 și 300 A/m^2 la 120 min asistăm la o aplatizare extremă a maximului de la 272 nm.

La concentrația inițială a DCF de 200 mg/L, pentru oricare densitate de curent aplicată, timp de electroliză și soluție rezultată în urma electrolizei se observă deplasarea maximului absorbantei de la 277 nm la valori de 276, 275, 274, 273 și 272 nm. Examinarea spectrelor arată că degradarea lor are loc mai eficient la 300 A/m^2 și 120 min de electroliză când în spectru maximul de la 273 nm se aplatizează.

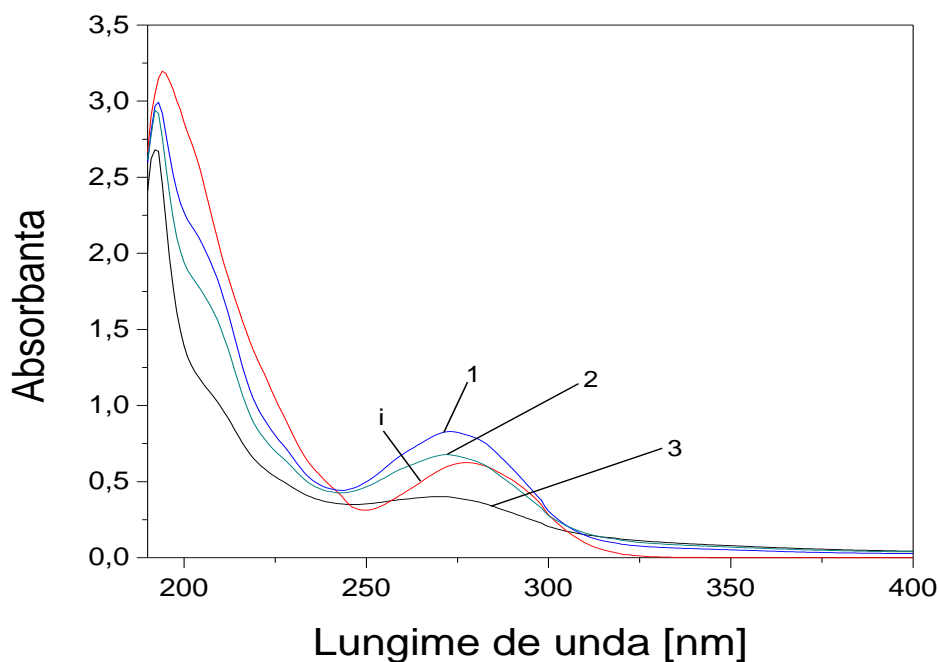


Fig. 5.25. Spectrele de absorbție în UV ale DCF în Na_2SO_4 0,1 M anod: $\text{Ti/RuO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-RuO}_2$; concentrație inițială: 50 mg/L; densitate de curent: 100 A/m^2 ; timp de electroliză: i – 0 min; 1 - 30 min; 2 - 60 min; 3 – 120 min

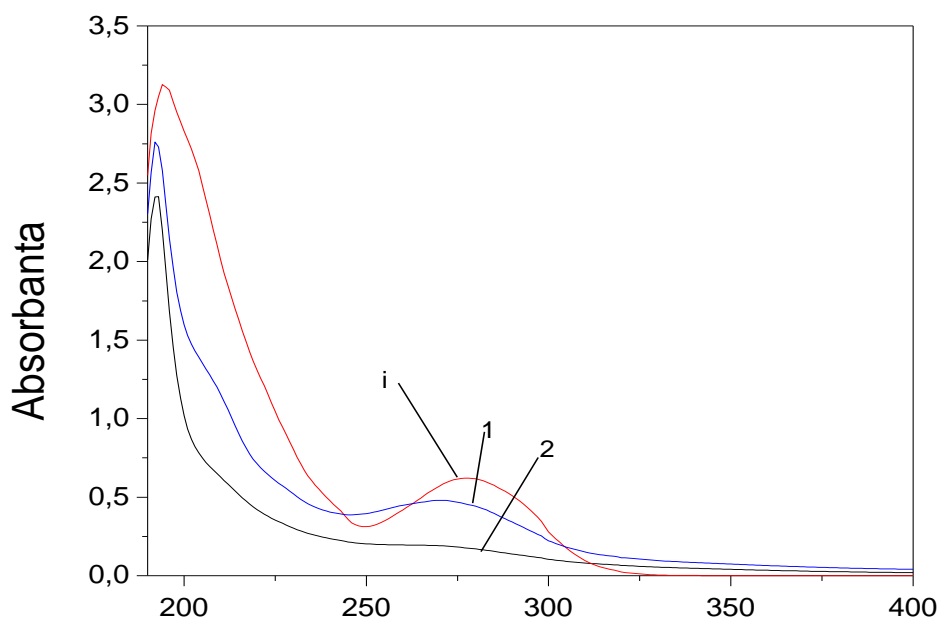


Fig. 5.26. Spectrele de absorbție în UV ale DCF în Na_2SO_4 0,1 M anod: $\text{Ti/RuO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-RuO}_2$; concentrație inițială: 50 mg/L; densitate de curent: 200 A/m^2 ; timp de electroliză: i – 0 min; 1 - 60 min; 2 – 120 min

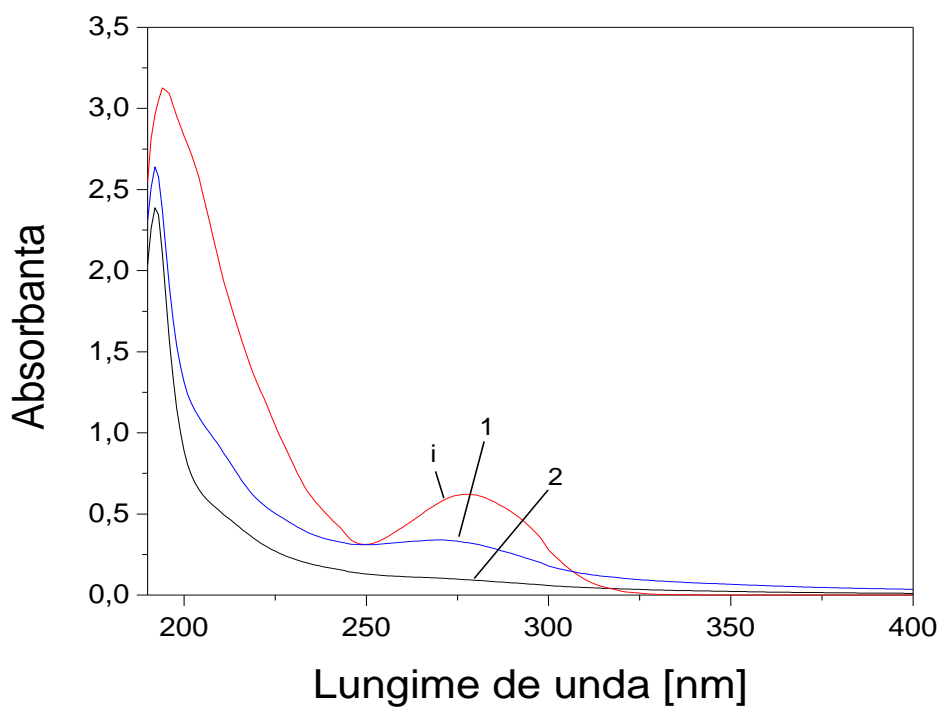


Fig. 5.27. Spectrele de absorbție în UV ale DCF în Na_2SO_4 0,1 M anod: $\text{Ti/RuO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-RuO}_2$; concentrație inițială: 50 mg/L; densitate de curent: 300 A/m^2 ; timp de electroliză: i – 0 min; 1 - 60 min; 2 – 120 min

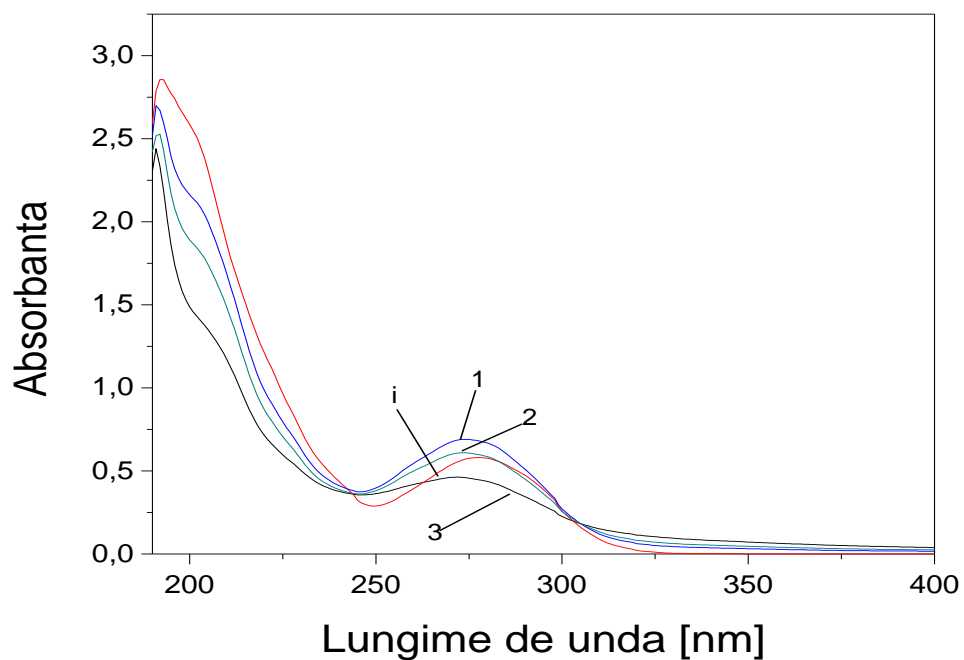


Fig. 5.28. Spectrele de absorbție în UV ale DCF în Na_2SO_4 0,1 M
 anod: $\text{Ti/RuO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-RuO}_2$; concentrație inițială: 100 mg/L; densitate de curent:
 100 A/m^2 ; timp de electroliză: i – 0 min; 1 - 30 min; 2 - 60 min; 3 – 120 min

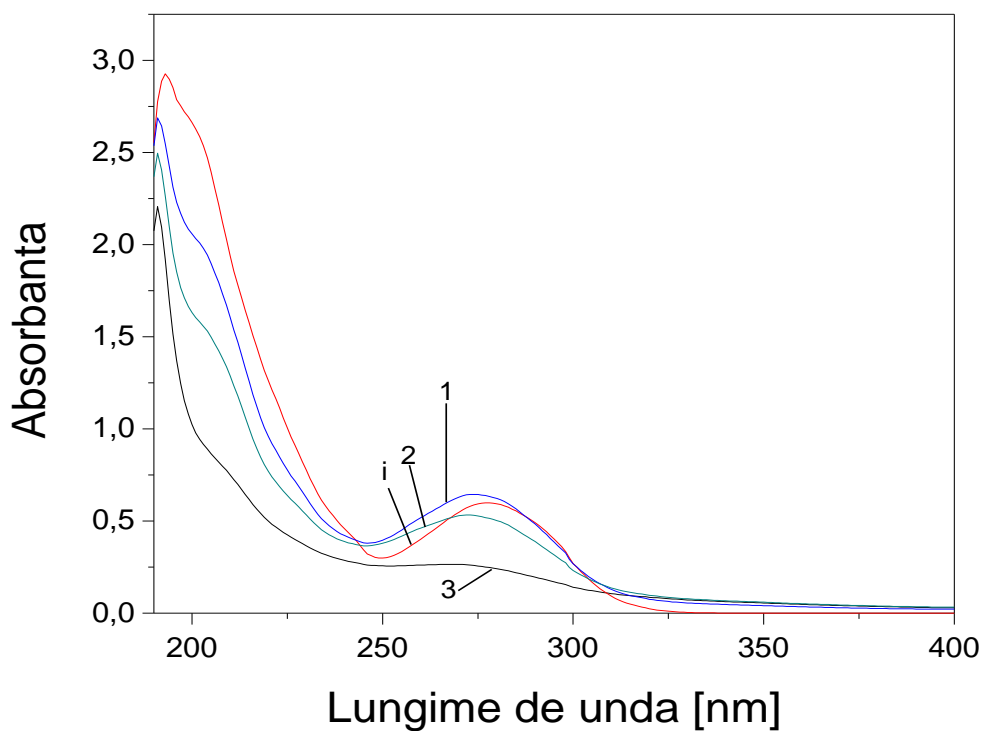


Fig. 5.29. Spectrele de absorbție în UV ale DCF în Na_2SO_4 0,1 M
 anod: $\text{Ti/RuO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-RuO}_2$; concentrație inițială: 100 mg/L; densitate de curent:
 200 A/m^2 ; timp de electroliză: i – 0 min; 1 - 30 min; 2 - 60 min; 3 – 120 min

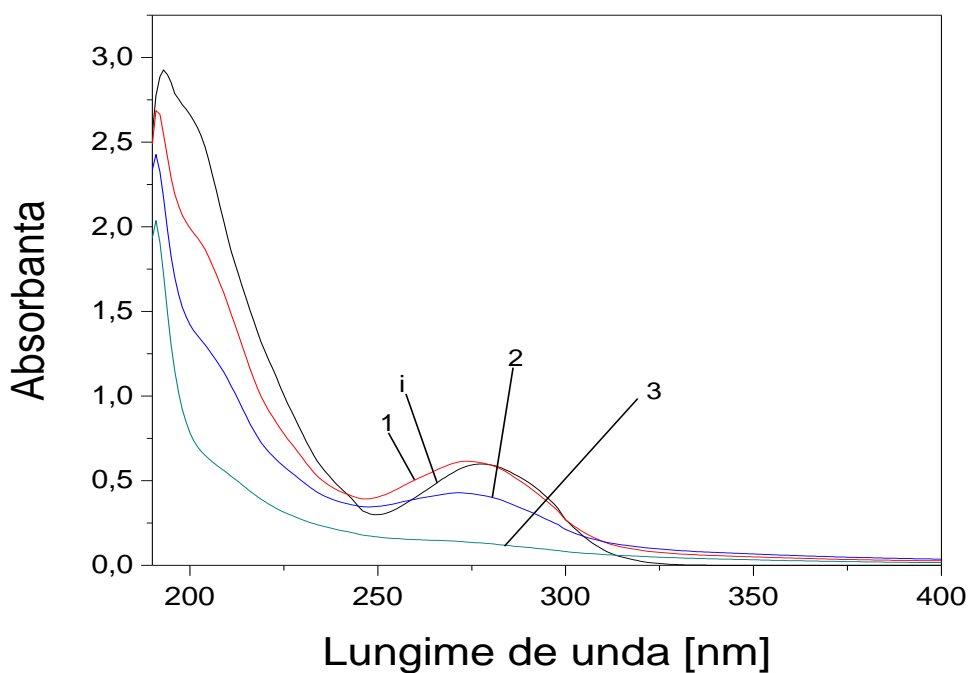


Fig. 5.30. Spectrele de absorbție în UV ale DCF în Na_2SO_4 0,1 M
 anod: $\text{Ti/RuO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-RuO}_2$; concentrație inițială: 100 mg/L; densitate de curent:
 300 A/m^2 ; timp de electroliză: i – 0 min; 1 - 30 min; 2 - 60 min; 3 – 120 min

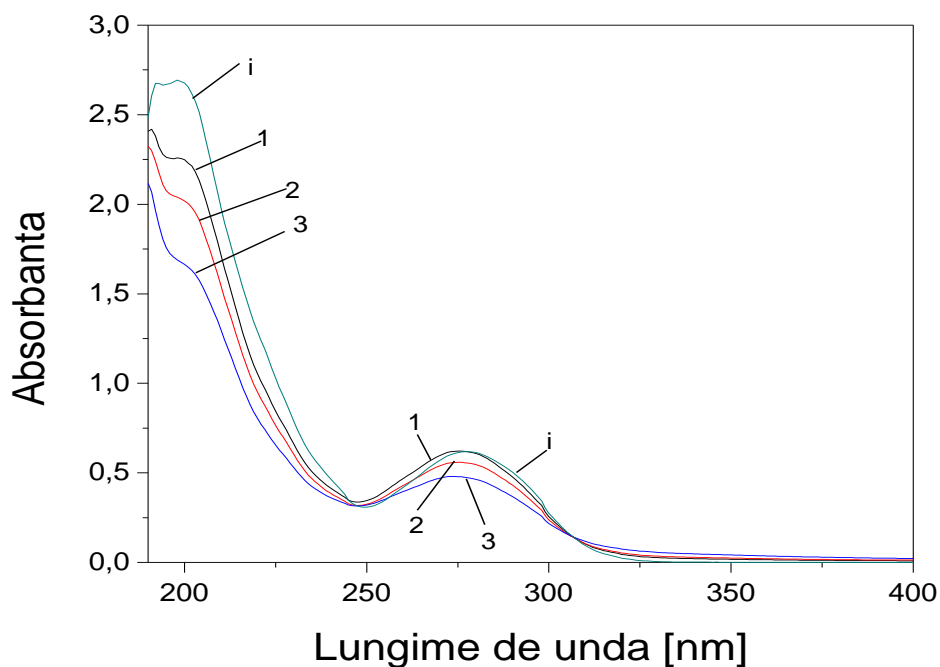


Fig. 5.31. Spectrele de absorbție în UV ale DCF în Na_2SO_4 0,1 M
 anod: $\text{Ti/RuO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-RuO}_2$; concentrație inițială: 200 mg/L; densitate de curent:
 100 A/m^2 ; timp de electroliză: i – 0 min; 1 - 30 min; 2 - 60 min; 3 – 120 min

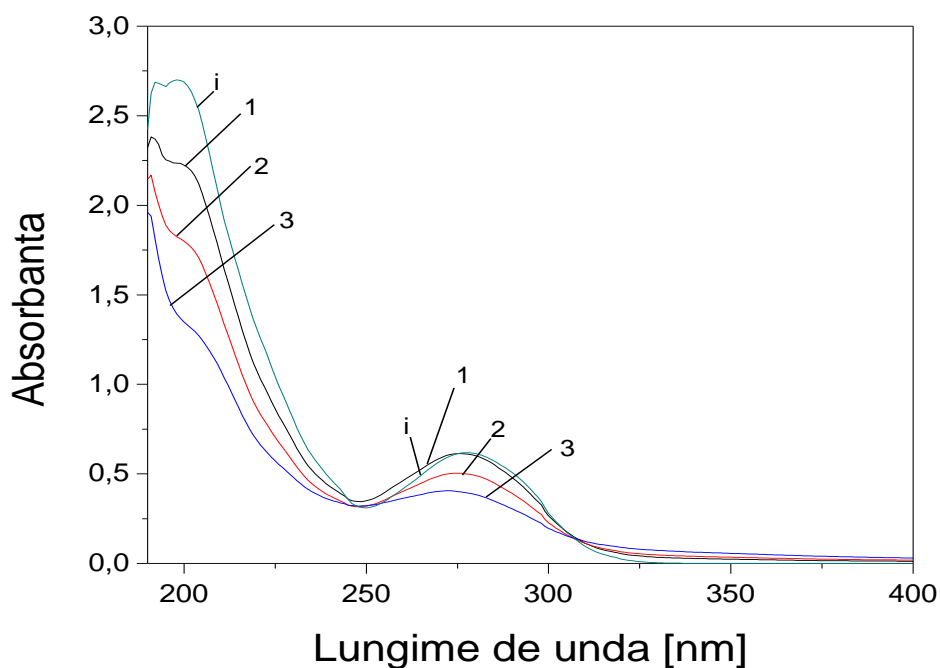


Fig. 5.32. Spectrele de absorbție în UV ale DCF în Na_2SO_4 0,1 M anod: $\text{Ti}/\text{RuO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-RuO}_2$; concentrație inițială: 200 mg/L; densitate de curent: 200 A/m^2 ; timp de electroliză: i – 0 min; 1 - 30 min; 2 - 60 min; 3 – 120 min

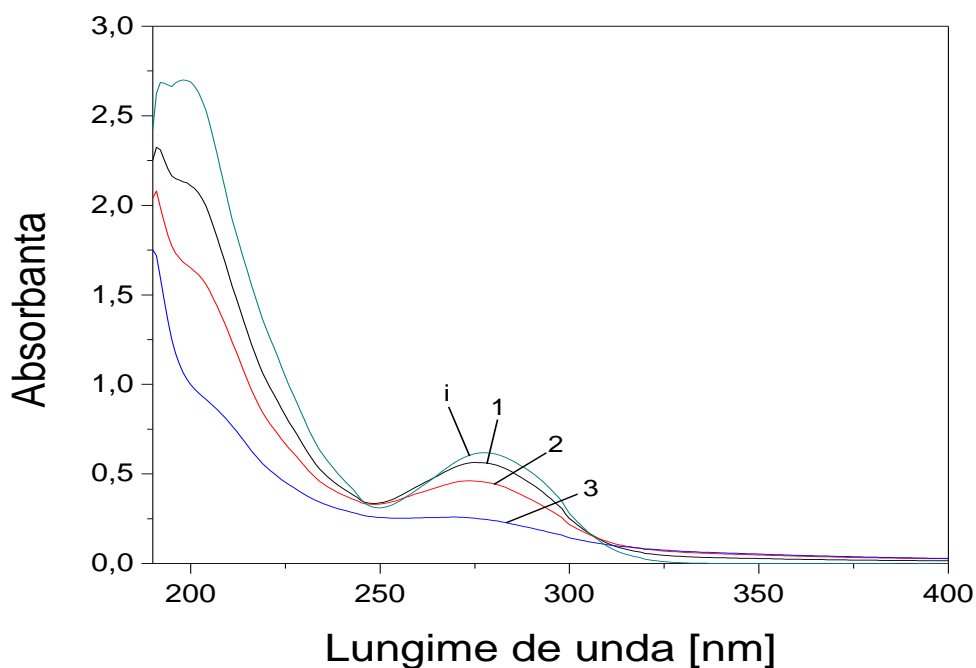


Fig. 5.33. Spectrele de absorbție în UV ale DCF în Na_2SO_4 0,1 M anod: $\text{Ti}/\text{RuO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-RuO}_2$; concentrație inițială: 200 mg/L; densitate de curent: 300 A/m^2 ; timp de electroliză: i – 0 min; 1 - 30 min; 2 - 60 min; 3 – 120 min

În Tabelul 5.1 este redată variația relativă A_{277} nm pentru cele două compoziții de anod. Așa cum era de așteptat, pentru ambele compoziții de anod și pentru oricare din concentrațiile și densitățile de curent utilizate are loc un progres al degradării DCF pe măsură ce timpul de electroliză a crescut.

Variația relativă a absorbanței în UV a fost calculată ca diferența dintre absorbanta soluției inițiale și absorbanta soluției rezultate în urma electrodegradării și măsurate la aceeași lungime de undă, raportată la absorbanta inițială.

Variația relativă negativă obținută în unele cazuri nu înseamnă creșterea concentrației DCF ci formarea unor compuși al căror coeficient molar de absorbție la lungimea de undă dată este mai mare decât al DCF.

Pentru concentrația de 50 mg/L DCF și Ti/RuO₂-TiO₂, în primele 30 min predomină formarea intermediarilor fapt reflectat de valorile negative ale variației relative A_{277} . Pe măsură ce timpul de electroliză crește, intermediarii sunt oxidați în continuare cu viteze cu atât mai mari cu cât densitatea de curent este mai mare. Pe măsură ce variația relativă A_{277} crește, procesul de mineralizare se intensifică după cum arată valorile pentru îndepărtarea COT (Tabelul 5.3, secțiunea 5.2.1.2).

Valorile variației relative A_{277} indică în cazul Ti/RuO₂-TiO₂ un proces de degradare mai avansat pentru concentrația DCF de 200 mg/L față de cea de 100 mg/L în primele 30-60 min pentru toate densitățile de curent, iar la timp de electroliză mai mare rezultatele sunt apropiate, după cum se poate observa în Tabelul 5.1.

Viteza de reacție globală a procesului de electrodegradare a DCF se compune din reacții care au loc succesiv și simultan, caracterizate prin modele cinetice diferite. În spectrele UV în funcție de timpul de electroliză pentru cele două concentrații (100 și 200 mg/L DCF) nu se observă prezența unor intermediari: aceasta arată că produșii intermediari formați în primele minute sunt oxidați în continuare cu viteze mai mari decât cele de formare a lor din DCF. Degradarea foarte rapidă a intermediarilor accelerează procesul de formare a lor în primele 30-60 min, iar rezultatul este diminuarea mai importantă a concentrației DCF pentru o concentrație inițială mai mare. La un timp de electroliză mai mare variația relativă A_{277} este apropiată pentru cele două concentrații, în acord cu evoluția COT (Tabelul 5.3, secțiunea 5.2.1.2) și arată că procesul în ansamblu este mai lent după 120 min.

Spre deosebire de Ti/RuO₂-TiO₂, în cazul Ti/RuO₂/SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂ la concentrația de 100 mg/L DCF și 30 min de electroliză se remarcă formarea produșilor de degradare cu coeficient molar de absorbție mai mare decât al DCF la 277 nm pentru oricare densitate de

curent aplicată. Viteza de reacție este dependentă atât de concentrația inițială cât și de compoziția de anod utilizată. Absorbanțele mai mari observate pentru electroлизele cu $\text{Ti/RuO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-RuO}_2$ arată că procesul este mai lent în acest caz și permite înregistrarea spectrofotometrică a intermediarilor, care au absorbanțe mai mari decât DCF. Pentru un timp de electroлизă mai mare, 60-120 min, are loc degradarea avansată a intermediarilor, iar absorbanțele devin semnificativ mai mici decât cele inițiale. Această evoluție a fost mai intensă pentru concentrația de 50 mg/L DCF la 100 A/m^2 , Fig. 5.16 și 5.25 pentru ambele compoziții de anod. De asemenea, așa cum s-a arătat mai sus, maximum absorbanței s-a deplasat progresiv de la 277 nm spre valori mai mici atât la 50 mg/L DCF, cât și la celelalte concentrații. Această deplasare a maximumului absorbanței se poate datora produșilor de degradare rezultați din desfacerea parțială a ciclurilor aromatice și degradarea lor ulterioară [3].

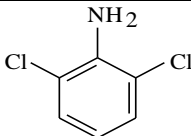
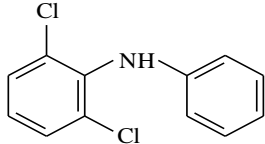
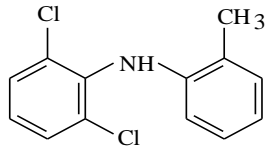
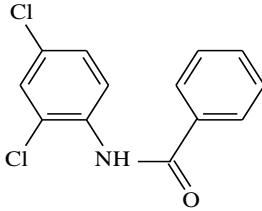
Tabelul 5.1. Condițiile de lucru și variația relativă a A_{277}

Compoziție de anod	Densitate de curent [A/m^2]	Timp de electroлизă [min]	Concentrație DCF [mg/L] Variația relativă A_{277} [%]		
			50	100	200
Ti/RuO ₂ -TiO ₂	100	30	-11,42	6,67	23,78
		60	-3,52	13,72	34,55
		120	20,47	47,01	54,77
	200	30	-1,60	11,73	32,80
		60	18,42	27,77	35,16
		120	49,45	43,07	45,98
	300	30	8,73	6,80	23,70
		60	30,93	25,62	31,22
		120	74,16	52,36	43,03
Ti/RuO ₂ /SnO ₂ -Sb ₂ O ₅ -RuO ₂	100	30	-29,89	-17,68	0
		60	-5,05	-3,34	10,01
		120	38,62	22,62	23,20
	200	30	11,38	-9,85	1,07
		60	26,62	10,69	18,99
		120	71,52	56,85	36,02
	300	30	25,10	-4,73	9,12
		60	47,88	28,34	26,25
		120	84,74	77,22	59,96

Afirmațiile de mai sus sunt susținute de rezultatele obținute prin GC-SM. Soluțiile electroлизate și supuse analizei GC-SM au provenit dintr-o soluție inițială cu concentrația de 100 mg/L DCF în Na_2SO_4 0,1 M și supusă electroлизei pe cele două compoziții de anod la o densitate de curent de 300 A/m^2 și un timp de electroлизă de 120 min.

Pentru ambele compoziții de anod a avut loc ruperea legăturii N-nucleu aromatic substituit cu gruparea $\text{CH}_2\text{-COO}^-$, prin analiza GC-SM detectându-se 2,6-Dicloranilina (Tabelul 5.2). Acest compus a fost identificat ca și intermediar aromatic și la degradarea DCF pe DDB [4,5]. În ceea ce privește $\text{Ti/RuO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-RuO}_2$, numărul compușilor rezultați în urma degradării a fost mai mare. Dintre aceștia putem menționa: 2,6-Diclor-N-fenilanilina, 2,6-Diclor-N-(2-metilfenil)anilina și N-(2,4-Diclorfenil)benzamidă (Tabelul 5.2).

Tabelul 5.2. Structura chimică a intermediarilor rezultați în urma degradării DCF pe ADS

Denumire intermediar	Timp de retenție [min] / Solvent			Structura chimică
	hexan	hexan: diclormetan	diclormetan	
2,6-Dicloranilină	13,25	13,26	13,26	
2,6-Diclor-N-fenilanilina		20,66	20,67	
2,6-Diclor-N-(2-metilfenil)anilina		21,31	21,31	
N-(2,4-Diclorfenil)benzamidă			21,69	

5.2.1.2. Mineralizarea DCF

A_{277} variază proporțional cu concentrația și poate fi folosită pentru evaluarea mineralizării DCF [6]. Cu toate acestea, produșii de degradare își aduc propria lor contribuție în spectru și de aceea variația relativă a A_{277} nm nu reflectă cu exactitate

mineralizarea DCF. Pentru a avea o evaluare corectă a mineralizării DCF s-au efectuat determinări ale COT în soluțiile electrolizate. Rezultatele obținute sunt redată în Tabelul 5.3.

Îndepărtarea COT a fost calculată cu ajutorul (ec.(1)):

$$\text{Indepărtare COT (\%)} = \frac{\Delta\text{COT}}{\text{COT}_0} \cdot 100 \quad (1)$$

unde COT_0 este valoarea inițială a carbonului organic total (în mg C/L), iar ΔCOT este diferența (în mg C/L) dintre COT_0 și valoarea COT la momentul t

Numărul atomilor de carbon mineralizați a fost calculat cu ajutorul (ec.(2)):

$$\text{Număr atomi de carbon} = \frac{\text{Indepărtare COT} \cdot 14}{100} \quad (2)$$

unde îndepărtarea COT este exprimată în %.

Rezultatele cele mai bune pentru mineralizarea DCF la cele două compoziții de anod s-au obținut la 300 A/m², 120 min de electroliză și 200 mg/L DCF, iar numărul atomilor de carbon mineralizați arată că în cazul degradării DCF pe cele două compoziții de anod a avut loc desfacerea ciclurilor aromatice și mineralizarea produșilor rezultați.

Acest proces a decurs cu randamente mai bune pe Ti/RuO₂-TiO₂. Pe Ti/RuO₂/SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂ mineralizarea DCF are loc în proporție mai mică spre deosebire de Ti/RuO₂-TiO₂ la care rezultatele pentru îndepărtarea COT sunt apropiate indiferent de concentrația inițială a DCF. Pentru Ti/RuO₂/SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂ a prevalat în măsură mai mare formarea produșilor de degradare în detrimentul mineralizării lor, așa cum indică și analiza GC-SM [7].

Tabelul 5.3. Condițiile de lucru, îndepărtarea COT și numărul de atomi de carbon mineralizați la 120 min de electroliză
 COT_{ini} : 29,88 mgC/L pentru $c_{ini}=50$ mg/L DCF; 59,97 mgC/L pentru $c_{ini}=100$ mg/L DCF;
 108,07 pentru $c_{ini}=200$ mg/L DCF

Compoziție de anod	Densitate de curent [A/m ²]	Concentrație DCF [mg/L]/ COT [mgC/L]			Concentrație DCF [mg/L]/ Îndepărtare COT [%]			Concentrație DCF [mg/L]/ Număr atomi C		
		50	100	200	50	100	200	50	100	200
Ti/RuO ₂ -TiO ₂	100	23,50	41,23	68,80	21,36	31,24	36,34	3	4	5
	200	17,92	34,47	60,73	40,04	42,52	43,80	6	6	6
	300	17,00	34,12	60,34	43,11	43,11	44,17	6	6	6
Ti/RuO ₂ /SnO ₂ -Sb ₂ O ₅ -RuO ₂	100	27,73	49,83	74,07	7,19	16,90	31,46	1	2	4
	200	27,62	45,02	69,45	7,56	24,93	35,73	1	3	5
	300	26,00	38,03	65,13	12,99	36,57	39,73	2	5	6

Aceste rezultate sunt în concordanță cu preconizările rezultate pe baza caracterizării materialelor de anod în prezența DCF, legate de generarea unei cantități mai mari de O₂ ca și reacție secundară și scăderea gradului de degradare/mineralizare a DCF. Totuși, concentrația ridicată a DCF nu a condus la colmatarea electrozilor, chiar dacă s-a sesizat un proces de adsorbție. Mai mult, acest proces de adsorbție a avut un efect pozitiv, probabil prin asigurarea unei concentrații locale mai ridicate la suprafața electrodului, care a asigurat un gradient de concentrație ca forță motrice a procesului global de degradare.

5.2.1.3. Compararea electrodegradării/electromineralizării DCF pe ADS cu electrodegradarea/electromineralizarea pe DDB

Electrodegradarea DCF pe ADS a fost comparată cu cea pe DDB pentru a vedea dacă utilizarea ADS este oportună având în vedere performanțele și costurile acestor materiale de electrod. Literatura menționează DDB ca fiind foarte eficient în ceea ce privește mineralizarea substanțelor organice [8-13]. Cu toate acestea este cunoscut faptul că DDB reprezintă totuși un material de anod destul de scump.

Spectrele în UV înregistrate pentru concentrația de 50 mg/L DCF și 50 A/m² (Fig. 5.34) arată descreșterea maximelor absorbanțelor tipice pentru DCF în Na₂SO₄ de la 193 și 277 nm, alături de apariția în spectru a unui umăr la 212 nm. Această evoluție sugerează formarea produșilor de oxidare. Odată cu creșterea timpului de electroliză acești produși sunt oxidați în continuare fapt sugerat de dispariția umărului de la 212 nm [14].

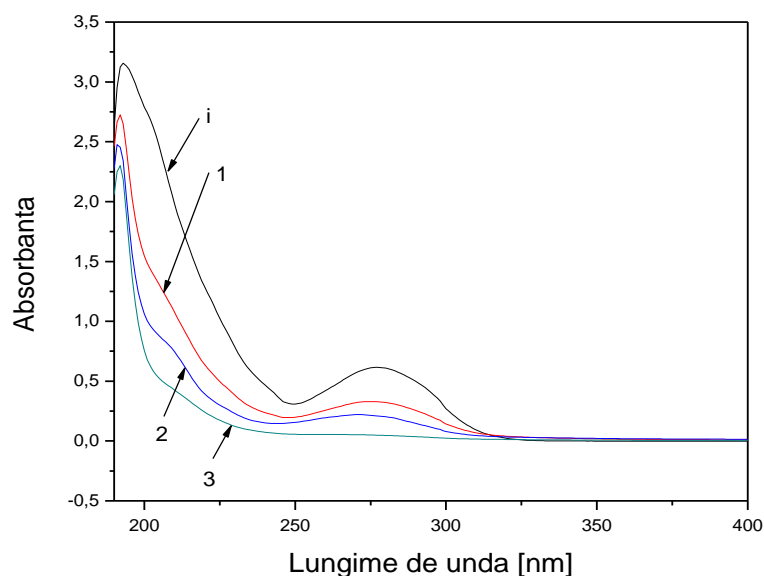


Fig. 5.34. Spectrele de absorbție în UV ale DCF în Na_2SO_4 0,1 M anod: DDB; concentrație inițială: 50 mg/L; densitate de curent: 50 A/m^2 ; timp de electroliză: i – 0 min; 1 - 30 min; 2 - 60 min; 3 – 120 min

În timpul electrodegradării DCF pe DDB a avut loc și un proces de mineralizare așa cum se vede din valorile îndepărtării COT redată în Tabelul 5.4.

Tabelul 5.4. Valoarea COT pentru soluțiile rezultate în urma degradării DCF pe DDB la 120 min de electroliză
 COT_{ini} : 29,88 mgC/L pentru $c_{\text{ini}}=50$ mg/L DCF; 59,97 mgC/L pentru $c_{\text{ini}}=100$ mg/L DCF; 108,07 pentru $c_{\text{ini}}=200$ mg/L DCF

Concentrație DCF [mg/L]	Densitate de curent [A/m^2]	COT [mg/L]	Indepărtare COT [%]
50	10	7,59	74,59
	50	4,27	85,70
	75	1,05	96,48
100	10	17,67	70,54
	50	9,00	85,00
	75	4,32	92,80
200	10	36,32	66,39
	50	17,51	83,80
	75	11,67	89,20

O comparație între rezultatele obținute pentru materialele de anod de ADS și anodul de DDB este prezentată în Tabelul 5.5 pentru o concentrație de 200 mg/L DCF. Chiar dacă gradul de mineralizare cel mai bun al DCF este obținut pentru anodul de DDB, consumul

specific de energie a fost mai mare în cazul aplicării DDB, observându-se de asemenea și o degradare a materialului de anod.

Tabelul 5.5. Performanța procesului de electrodegradare utilizând diferite materiale de anod

Material de anod	Raport suprafață electrod [cm ²] / volum soluție [mL]	Densitate de curent [A/m ²]	Grad de mineralizare [%]	Consum specific de energie [kWh/m ³]	Observații
DDB	1/2	75	89	45	degradarea anodului
Ti/RuO ₂ -TiO ₂	1/1,6	100	44	31	-
Ti/RuO ₂ /SnO ₂ -Sb ₂ O ₅ -RuO ₂	1/1,6	100	40	36	-

5.2.1.4. Evaluarea electrodegradării DCF pe ADS cu ajutorul voltametriei ciclice

Voltamogramele înregistrate pentru anodul de DDB în soluțiile inițiale neelectrolizate și în soluțiile de la degradarea DCF pe Ti/RuO₂-TiO₂ și Ti/RuO₂/SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂, la diferite concentrații ale soluției inițiale a DCF și diferite densități de curent sunt redate în Fig. 5.35 – 5.40.

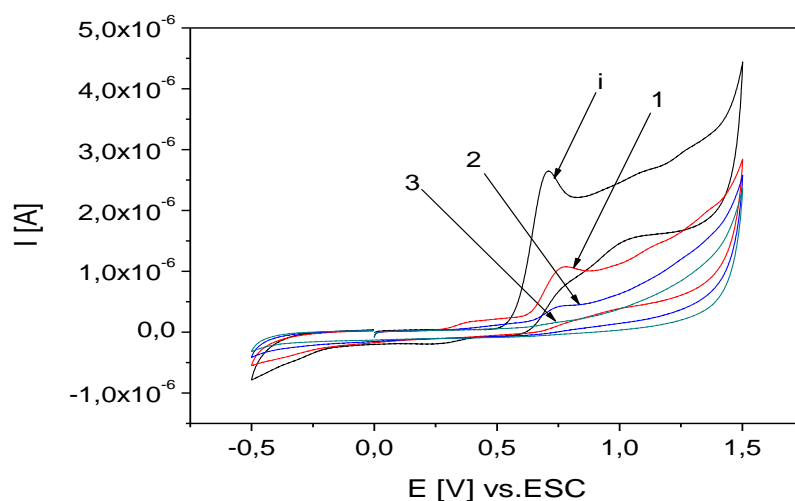


Fig. 5.35. Voltamogramele ciclice înregistrate la electrodul de DDB în prezența soluțiilor rezultate de la degradarea unei soluții inițiale cu 50 mg/L DCF pe Ti/RuO₂-TiO₂: soluția inițială (i) și după 120 min de electroliză la 100 A/m² (1), 200 A/m² (2) și 300 A/m² (3); viteza de scanare: 0,05 V/s; domeniul de potențial: -0,5 → +1,5 V/ ESC

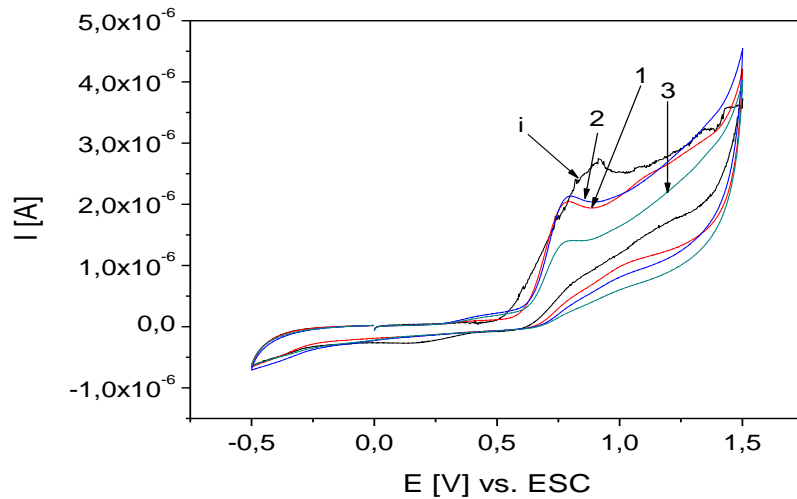


Fig. 5.36. Voltamogramele ciclice înregistrate la electrodul de DDB în prezența soluțiilor rezultate de la degradarea unei soluții inițiale cu 100 mg/L DCF pe Ti/RuO_2-TiO_2 : soluția inițială (i) (dil. 1:2) și după 120 min de electroliză la 100 A/m^2 (1), 200 A/m^2 (2) și 300 A/m^2 (3); viteza de scanare: 0,05 V/s; domeniul de potențial: -0,5 \rightarrow +1,5 V/ ESC

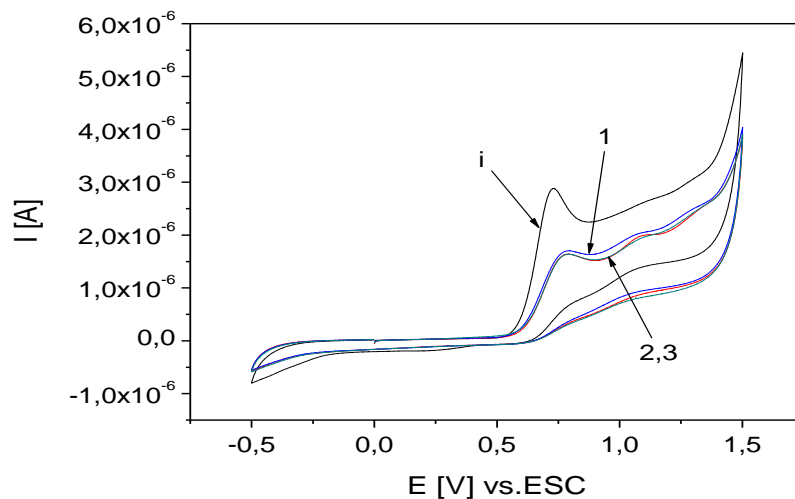


Fig. 5.37. Voltamogramele ciclice înregistrate la electrodul de DDB în prezența soluțiilor rezultate de la degradarea unei soluții inițiale cu 200 mg/L DCF pe Ti/RuO_2-TiO_2 : soluția inițială (i) (dil. 1:4) și după 120 min de electroliză la 100 A/m^2 (1) (dil. 1:4), 200 A/m^2 (dil. 1:4) și 300 A/m^2 (2,3) (dil. 1:4); viteza de scanare: 0,05 V/s; domeniul de potențial: -0,5 \rightarrow +1,5 V/ ESC

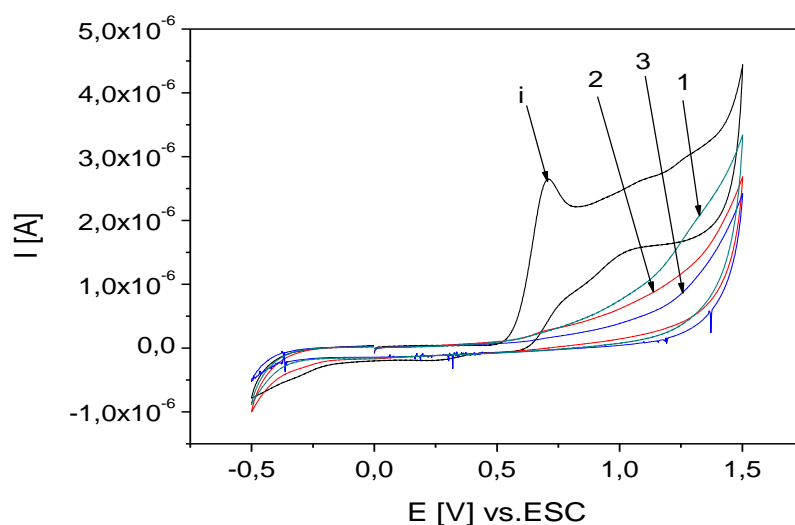


Fig. 5.38. Voltamogramele ciclice înregistrate la electrodul de DDB în prezența soluțiilor rezultate de la degradarea unei soluții inițiale cu 50 mg/L DCF pe $\text{Ti/RuO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-RuO}_2$: soluția inițială (i) și după 120 min de electroliză la 100 A/m^2 (1), 200 A/m^2 (2) și 300 A/m^2 (3); viteza de scanare: $0,05 \text{ V/s}$; domeniul de potențial: $-0,5 \rightarrow +1,5 \text{ V/ ESC}$

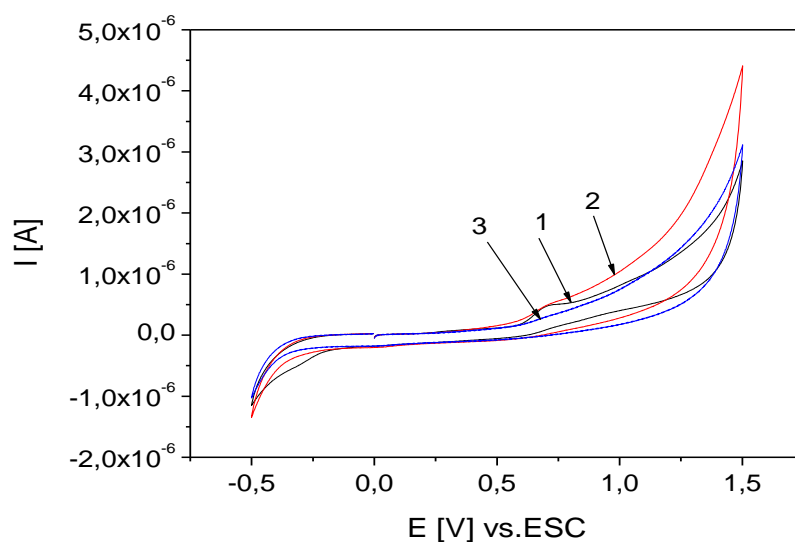


Fig. 5.39. Voltamogramele ciclice înregistrate la electrodului DDB în prezența soluțiilor rezultate de la degradarea unei soluții inițiale cu 100 mg/L DCF pe $\text{Ti/RuO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-RuO}_2$: timp de electroliză 120 min; densitate de curent: 100 A/m^2 (1), 200 A/m^2 (2) și 300 A/m^2 (3); viteza de scanare: $0,05 \text{ V/s}$; domeniul de potențial: $-0,5 \rightarrow +1,5 \text{ V/ ESC}$

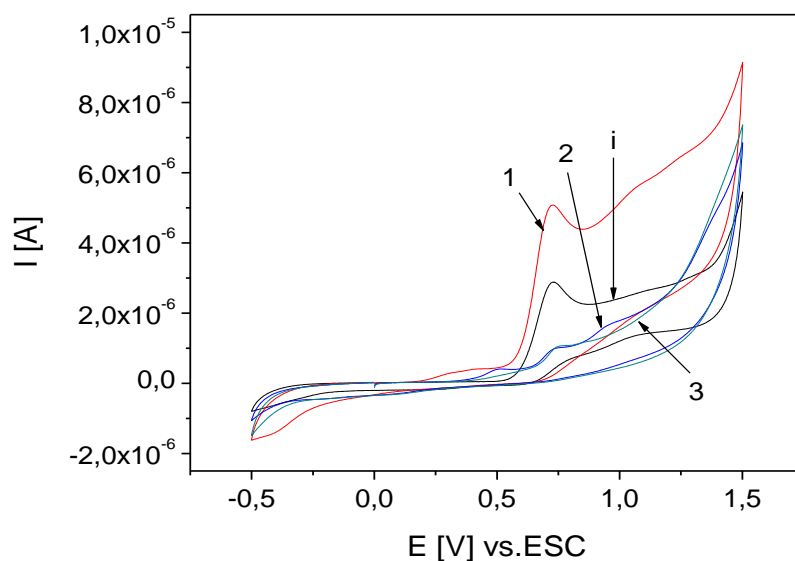


Fig. 5.40. Voltamogramele ciclice înregistrate la electrodul de DDB în prezența soluțiilor rezultate de la degradarea unei soluții inițiale cu 200 mg/L DCF pe $\text{Ti/RuO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-RuO}_2$: soluția inițială (i) (dil. 1:4) și după 120 min de electroliză la 100 A/m^2 (1), 200 A/m^2 (2) și 300 A/m^2 (3); viteza de scanare: $0,05 \text{ V/s}$; domeniul de potențial: $-0,5 \rightarrow +1,5 \text{ V/ESC}$

În experimente anterioare celor prezentate în această secțiune [15], referitoare la disponibilitatea DDB pentru detecția DCF, voltamogramele ciclice ale DDB înregistrate în prezența DCF au prezentat maxime ale curentului la $+0,7 \text{ V/ESC}$, indicat pentru detecție, și la $+1 \text{ V/ESC}$. Aceste două maxime pot fi de asemenea folosite pentru evaluarea degradării DCF pe electrozii ADS: $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2$ și $\text{Ti/RuO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-RuO}_2$.

Din Fig. 5.35 – 5.40 se poate observa că voltamogramele ciclice și-au păstrat alura în timpul procesului de degradare, chiar dacă gradul de scădere a maximumului de curent la $+0,7 \text{ V/ESC}$ și $+1 \text{ V/ESC}$ diferă pe măsură ce densitatea de curent crește, observându-se un peak mai proeminent corespunzător prezenței intermediarilor pentru procesul de electrooxidare condus la densitate de curent mai mică. Dispariția totală a maximumului de curent în voltamogramele ciclice la valoarea mai mare a potențialului ($+1 \text{ V/ESC}$) poate fi atribuită unui proces de degradare avansată sau mineralizare a DCF [16].

Din voltamogramele ciclice ale DDB în Na_2SO_4 $0,1 \text{ M}$ (fond) și în prezența soluțiilor de la degradarea DCF pe $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2$ și $\text{Ti/RuO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-RuO}_2$ s-a calculat curentul util (Δi) la $+0,7 \text{ V/ESC}$ și $+1 \text{ V/ESC}$, care este direct proporțional cu concentrația DCF.

Datele sunt prezentate în Tabelele 5.6 – 5.11.

Tabelul 5.6. Valorile curentului util (Δi) determinat pentru evaluarea concentrației de DCF rezultată din degradarea DCF pe Ti/RuO₂-TiO₂ la o concentrație a soluției inițiale de 50 mg/L DCF

Densitate de curent [A/m ²]	i la E=0,7 V [A]	Δi [A]	i la E=1,0 V [A]	Δi [A]
0 (conc.ini.)	$2,64 \cdot 10^{-6}$	$2,55 \cdot 10^{-6}$	$2,46 \cdot 10^{-6}$	$2,30 \cdot 10^{-6}$
100	$7,42 \cdot 10^{-7}$	$6,65 \cdot 10^{-7}$	$1,13 \cdot 10^{-6}$	$9,54 \cdot 10^{-7}$
200	$3,22 \cdot 10^{-7}$	$2,45 \cdot 10^{-7}$	$6,40 \cdot 10^{-7}$	$4,64 \cdot 10^{-7}$
300	$1,32 \cdot 10^{-7}$	$5,53 \cdot 10^{-8}$	$3,83 \cdot 10^{-7}$	$2,07 \cdot 10^{-7}$

Tabelul 5.7. Valorile curentului util (Δi) determinat pentru evaluarea concentrației de DCF rezultată din degradarea DCF pe Ti/RuO₂-TiO₂ la o concentrație a soluției inițiale de 100 mg/L DCF

Densitate de curent [A/m ²]	i la E=0,7 V [A]	Δi [A]	i la E=1,0 V [A]	Δi [A]
0 (conc.ini.)	$1,36 \cdot 10^{-6}$ (dil. 1:2)	$2,54 \cdot 10^{-6}$	$2,52 \cdot 10^{-6}$ (dil. 1:2)	$4,72 \cdot 10^{-6}$
100	$1,27 \cdot 10^{-6}$	$1,19 \cdot 10^{-6}$	$2,16 \cdot 10^{-6}$	$1,98 \cdot 10^{-6}$
200	$1,15 \cdot 10^{-6}$	$1,07 \cdot 10^{-6}$	$2,14 \cdot 10^{-6}$	$1,96 \cdot 10^{-6}$
300	$9,48 \cdot 10^{-7}$	$8,71 \cdot 10^{-7}$	$1,64 \cdot 10^{-6}$	$1,46 \cdot 10^{-6}$

Tabelul 5.8. Valorile curentului util (Δi) determinat pentru evaluarea concentrației de DCF rezultată din degradarea DCF pe Ti/RuO₂-TiO₂ la o concentrație a soluției inițiale de 200 mg/L DCF

Densitate de curent [A/m ²]	i la E=0,7 V [A]	Δi [A]	i la E=1,0 V [A]	Δi [A]
0 (conc.ini.)	$2,62 \cdot 10^{-6}$ (dil. 1:4)	$1,01 \cdot 10^{-5}$	$2,42 \cdot 10^{-6}$ (dil. 1:4)	$9,00 \cdot 10^{-6}$
100	$1,17 \cdot 10^{-6}$ (dil. 1:4)	$4,40 \cdot 10^{-6}$	$1,85 \cdot 10^{-6}$ (dil. 1:4)	$6,71 \cdot 10^{-6}$
200	$1,15 \cdot 10^{-6}$ (dil. 1:4)	$4,32 \cdot 10^{-6}$	$1,72 \cdot 10^{-6}$ (dil. 1:4)	$6,19 \cdot 10^{-6}$
300	$1,07 \cdot 10^{-6}$ (dil. 1:4)	$4,00 \cdot 10^{-6}$	$1,70 \cdot 10^{-6}$ (dil. 1:4)	$6,11 \cdot 10^{-6}$

Tabelul 5.9. Valorile curentului util (Δi) determinat pentru evaluarea concentrației de DCF rezultată din degradarea DCF pe Ti/RuO₂/SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂ la o concentrație a soluției inițiale de 50 mg/L DCF

Densitate de curent [A/m ²]	i la E=0,7 V [A]	Δi [A]	i la E=1,0 V [A]	Δi [A]
0 (conc.ini.)	$2,64 \cdot 10^{-6}$	$2,55 \cdot 10^{-6}$	$2,46 \cdot 10^{-6}$	$2,30 \cdot 10^{-6}$
100	$2,77 \cdot 10^{-7}$	$2,01 \cdot 10^{-7}$	$7,56 \cdot 10^{-7}$	$5,88 \cdot 10^{-7}$
200	$2,54 \cdot 10^{-7}$	$1,78 \cdot 10^{-7}$	$6,13 \cdot 10^{-7}$	$4,45 \cdot 10^{-7}$
300	$1,55 \cdot 10^{-7}$	$7,94 \cdot 10^{-8}$	$3,95 \cdot 10^{-7}$	$2,27 \cdot 10^{-7}$

Tabelul 5.10. Valorile curentului util (Δi) determinat pentru evaluarea concentrației de DCF rezultată din degradarea DCF pe Ti/RuO₂/SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂ la o concentrație a soluției inițiale de 100 mg/L DCF

Densitate de curent [A/m ²]	i la E=0,7 V [A]	Δi [A]	i la E=1,0 V [A]	Δi [A]
0 (conc.ini.)	1,36·10 ⁻⁶ (dil. 1:2)	2,54·10 ⁻⁶	2,52·10 ⁻⁶ (dil. 1:2)	4,72·10 ⁻⁶
100	4,72·10 ⁻⁷	3,96·10 ⁻⁷	1,06·10 ⁻⁶	8,92·10 ⁻⁷
200	4,72·10 ⁻⁷	3,96·10 ⁻⁷	8,17·10 ⁻⁷	6,49·10 ⁻⁷
300	2,90·10 ⁻⁷	2,14·10 ⁻⁷	7,54·10 ⁻⁷	5,86·10 ⁻⁷

Tabelul 5.11. Valorile curentului util (Δi) determinat pentru evaluarea concentrației de DCF rezultată din degradarea DCF pe Ti/RuO₂/SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂ la o concentrație a soluției inițiale de 200 mg/L DCF

Densitate de curent [A/m ²]	i la E=0,7 V [A]	Δi [A]	i la E=1,0 V [A]	Δi [A]
0 (conc.ini.)	2,62·10 ⁻⁶ (dil. 1:4)	1,01·10 ⁻⁵	2,42·10 ⁻⁶ (dil. 1:4)	9,00·10 ⁻⁶
100	4,79·10 ⁻⁶	4,71·10 ⁻⁶	5,13·10 ⁻⁶	4,96·10 ⁻⁶
200	8,14·10 ⁻⁷	7,38·10 ⁻⁷	1,79·10 ⁻⁶	1,62·10 ⁻⁶
300	7,28·10 ⁻⁷	6,52·10 ⁻⁷	1,53·10 ⁻⁶	1,36·10 ⁻⁶

Pe baza datelor din Tabelele 5.6 – 5.11 s-a calculat randamentul de diminuare a maximelor de curent (η_{reducere}) la + 0,7 V/ESC și + 1 V/ESC. Valorile acestuia pentru concentrațiile de DCF în soluțiile inițiale și densitățile de curent aplicate pentru cele două compoziții de anod sunt redată în Tabelele 5.12 și 5.13.

Tabelul 5.12. Randamentul de diminuare a maximului de curent în experimentele de voltametrie ciclică pe DDB efectuate cu soluțiile electrolizate rezultate la degradarea electrochimică a DCF pe anodi de Ti/RuO₂-TiO₂ la diferite densități de curent și 120 min de electroliză

Concentrația DCF în soluția inițială [mg/L]	Densitate de curent [A/m ²]	Randamentul de diminuare a maximului de curent la E = + 0,7 V/ESC [%]	Randamentul de diminuare a maximului de curent la E = + 1 V/ESC [%]
50	100	73,92	58,52
	200	90,39	79,82
	300	97,83	91
100	100	53,14	58,05
	200	57,87	58,47
	300	65,70	69,06
200	100	56,43	25,44
	200	57,22	31,11
	300	60,39	32,22

Tabelul 5.13. Randamentul de diminuare a maximumului de curent în experimentele de voltametrie ciclică pe DDB efectuate cu soluțiile electrolizate rezultate la degradarea electrochimică a DCF pe anozii de Ti/RuO₂/SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂ la diferite densități de curent și 120 min de electroliză

Concentrația DCF în soluția inițială [mg/L]	Densitate de curent [A/m ²]	Randamentul de diminuare a maximumului de curent la E = + 0,7 V/ESC [%]	Randamentul de diminuare a maximumului de curent la E = + 1 V/ESC [%]
50	100	92,10	74,43
	200	93,00	80,65
	300	96,89	90,13
100	100	84,40	81,10
	200	84,40	86,25
	300	91,57	87,58
200	100	53,36	44,88
	200	92,69	82,00
	300	93,54	84,88

După cum se vede în Tabelele 5.12 și 5.13 pentru ambele compoziții de anod creșterea randamentul de diminuare a maximumului de curent a avut loc mult mai repede la +0,7 V/ESC decât la +1 V/ESC, posibil ca rezultat al formării produșilor de degradare. Corelând aceste rezultate (i) cu cele ale îndepărtării COT care indică că pe Ti/RuO₂-TiO₂ mineralizarea a decurs mai eficient decât pe Ti/RuO₂/SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂, (ii) cu evoluția A₂₇₇ din spectrele UV și (iii) analiza GC-SM care indică că pe Ti/RuO₂/SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂ a prevalat în măsură mai mare formarea produșilor de degradare în detrimentul mineralizării lor, putem concluziona că evoluția maximumului de curent de la +1 V/ESC este o măsură a unei degradări mai avansate, dar nu a mineralizării DCF.

Prin urmare, în ceea ce privește eficiența ADS în degradarea DCF (formarea produșilor de degradare) exprimată ca randament de scădere a maximumului de curent, anozii de Ti/RuO₂-TiO₂ sunt comparabili cu anozii de Ti/RuO₂/SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂ la 50 mg/L DCF și mai puțin eficienți la 100 și 200 mg/L DCF.

5.2.1.5. Concluzii parțiale

Degradarea DCF pe compozițiile de anod Ti/RuO₂-TiO₂ și Ti/RuO₂/SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂ s-a studiat pentru concentrații de 50, 100 și 200 mg/L DCF în electrolit suport Na₂SO₄ 0,1 M, densitate de curent de 100, 200 și 300 A/m², timp de electroliză de 30, 60 și 120 min și o valoare a pH-ului de 5,8.

Formarea produșilor de degradare ai DCF, precum și degradarea lor ulterioară a fost pusă în evidență în spectrele UV ale soluțiilor rezultate în urma degradării pe Ti/RuO₂-TiO₂

și $\text{Ti/RuO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-RuO}_2$ prin deplasări ale maximului A_{277} și în unele cazuri creșterea valorii sale față de valoarea inițială urmată de scăderea ei odată cu creșterea densității de curent și a timpului de electroliză.

Analiza spectrelor UV și valorile COT ale soluțiilor electrolizate au demonstrat eficiența ADS în degradarea avansată a DCF. Alături de degradarea DCF a avut loc și un proces de mineralizare a acestuia, rezultatele cele mai bune obținându-se în cazul ambelor compoziții de anod la 300 A/m^2 și 120 min de electroliză, îndepărtarea COT fiind de 44,17% pentru $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2$ și respectiv 39,73% pentru $\text{Ti/RuO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-RuO}_2$. Analiza COT a demonstrat de asemenea și că pe cele două compoziții de anod studiate a avut loc deschiderea ciclurilor aromatice. Aceste rezultate sunt în concordanță cu previziunile rezultate în urma analizei comportării electrochimice a materialelor de anod prin VC în prezența DCF.

Analiza GC-SM a arătat că pentru ambele compoziții de anod a avut loc ruperea legăturii N-nucleu aromatic substituit cu gruparea $\text{CH}_2\text{-COO}^-$ și că degradarea pe $\text{Ti/RuO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-RuO}_2$ a dus la un număr mai mare de intermediari, pentru această compoziție de anod predominând formarea produșilor de degradare în detrimentul mineralizării lor.

Comparând îndepărtarea COT pentru ADS și DDB se vede cu ușurință că din punctul de vedere al mineralizării DDB are performanțe mai bune. Astfel, la 200 mg/L DCF și 75 A/m^2 pe DDB s-a obținut o îndepărtare COT de 89,20% față de 44,17% pe $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2$ și respectiv 39,73% pe $\text{Ti/RuO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-RuO}_2$. Neajunsul major al DDB este acela că în timpul experimentelor acest anod a suferit desprinderi ale stratului de DDB de pe suportul electrodului deși densitățile de curent aplicate nu au fost mari (cel mult 75 A/m^2).

Din acest punct de vedere, al rezistenței în mediul de lucru, ADS au dovedit o bună comportare. Nu s-a constatat desprinderea peliculei electrocatalitice de pe suport. În plus, așa cum este prezentat în secțiunea 5.2.5.1, deși ADS nu sunt atât de eficienți din punctul de vedere al mineralizării, induc biodegradabilitatea efluenților cu conținut de DCF și sunt mai ieftini. Aceste constatări recomandă ADS ca și candidați potențiali pentru îndepărtarea/degradarea DCF.

Procesul de degradare a diclofenacului prin electrooxidare pe $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2$ și $\text{Ti/RuO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-RuO}_2$ a fost evaluat cu ajutorul tehnicii VC și a electrodului de DDB, pentru care s-a dezvoltat o metodologie de detecție a DCF, dar care nu face obiectul acestei teze. Maximele curentului anodic înregistrate la +0,7 V și respectiv, +1 V vs. ESC sunt

direct proporționale cu concentrația DCF și a intermediarilor. Totuși, pentru +1V vs. ESC nu a fost posibilă identificarea intermediarilor.

Dispariția totală a maximului de curent în voltamogramele ciclice la valoarea mai mare a potențialului (+1V/ESC) poate fi atribuită unui proces de degradare avansată, dar nu a mineralizării DCF.

Pe baza randamentului de scădere a maximului de curent la 0,7 V/ESC și +1 V/ESC s-a constatat că degradarea DCF la concentrația de 100 și 200 mg/L a fost mai eficientă pe Ti/RuO₂/SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂ pentru oricare densitate de curent aplicată de 100, 200 și 300 A/m² și 120 min de electroliză. Aceste rezultate, corelate cu cele cele obținute pentru îndepărtarea COT care indică Ti/RuO₂-TiO₂ mai eficient în mineralizarea DCF, evoluția A₂₇₇ și analiza GC-SM, arată că pe Ti/RuO₂/SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂ predomină formarea produșilor de degradare în defavoarea mineralizării lor.

5.2.2. Electrodegradarea naproxenului pe ADS

5.2.2.1. Caracterizarea spectrofotometrică a NPX

Structura chimică a NPX, acid (2S)-2-(6-Metoxi-2-naftil)propanoic, este redată în Fig. 5.41, iar spectrul în UV în Fig. 5.42 și 5.43. Spectrul în UV al NPX prezintă trei benzi de absorbție în domeniul 200-350 nm. Banda cea mai intensă are maximul la 231 nm și este atribuită tranzițiilor n-σ* ale grupării metoxi din structura compusului [17]. Cea de a doua bandă are intensitate mult mai redusă și este situată între 250-300 nm având maxime la 264 și 272 nm care sunt atribuite tranzițiilor π – π* din nucleul aromatic [18,19]. A treia bandă este situată între 300-350 nm are o intensitate mai redusă comparativ cu banda a doua, iar maximele specifice sunt situate la 318 și 331 nm care sunt atribuite tranzițiilor π – π* din nucleul aromatic, respectiv n - π* din gruparea carboxilică [19,20].

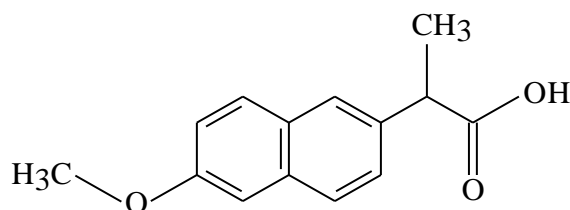


Fig. 5.41. Structura chimică a NPX

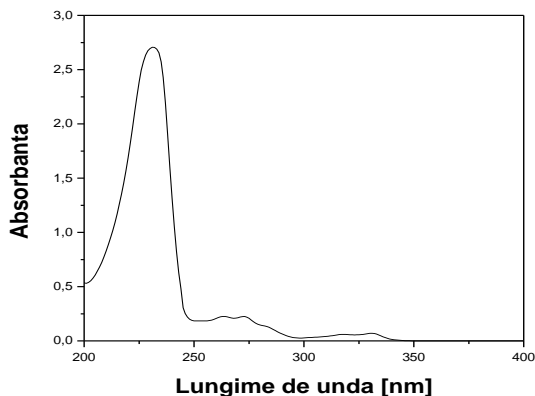


Fig.5.42. Spectrul de absorbție în UV al NPX în Na_2SO_4 0,1 M; domeniu UV: 200-400 nm

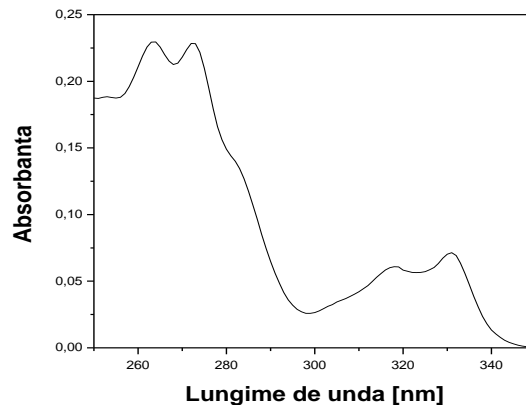


Fig.5.43. Spectrul de absorbție în UV al NPX în Na_2SO_4 0,1 M; domeniu UV: 250-350 nm

5.2.2.2. Influența concentrației NPX asupra performanței procesului de electrodegradare pe ADS

Intrucât forma spectrului de absorbție în UV a NPX prezintă mai multe maxime, în continuare se discută evoluția acestui spectru în timpul procesului de electrodegradare pentru fiecare concentrație NPX studiată.

a) Eficiența electrodegradării NPX pentru concentrația de 10 mg/L

Din analiza evoluției spectrelor de absorbție în UV în funcție de timpul de electroliză, densitatea de curent și concentrație s-a observat că ele prezintă modificări importante privind alura, inclusiv dispariția maximelor specifice ale NPX.

Spectrele în UV ale soluțiilor rezultate în urma electrodegradării NPX la concentrația de 10 mg/L pe $\text{Ti}/\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$ și 100 A/m^2 sunt redată în Fig. 5.44 și 5.45. Se observă diminuarea progresivă a absorbanței la 231 nm în funcție de timpul de electroliză: după 60 min diminuarea absorbantei a fost de 65,19%, iar după 120 min 81,11% (Tabelul 5.14). După 180 min nu se înregistrează diminuarea semnificativă a absorbantei, ea având valoarea de 85,19%. Evoluția acestei benzi arată că procesul de oxidare a avut loc în proporție importantă asupra grupării metoxi, iar conform datelor publicate are loc conversia ei în grupa hidroxil [21-23]. La densități de curent mai mari, 200 și 300 A/m^2 , absorbantele au fost mai mici cu 89,63% și respectiv 91,85% după 180 min.

Evoluția spectrelor în UV pentru electrodegradarea pe Ti/RuO₂/SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂ a fost similară. Diminuarea absorbantelor la 231 nm după 180 min și densitățile de curent de 100, 200 și 300 A/m² au fost de 86,3%, 88,89% și respectiv 90,74% (Tabelul 5.15).

Evoluția absorbanței la 331 nm în funcție de timp și densitatea de curent pentru Ti/RuO₂-TiO₂ relevă diminuarea sa importantă. Astfel, diminuarea a fost de 57,14% la 100 A/m² și 71,43% la 200 și 300 A/m², atât la 120 min cât și la 180 min. Pentru Ti/RuO₂/SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂ s-au realizat aceleași diminuări la 180 min, cu excepția densității de curent de 300 A/m² pentru care s-a obținut o valoare mai mare, de 85,71%. Scăderea intensității absorbantelor la 331 nm în funcție de condițiile de lucru arată electrodegradarea grupării carboxilice.

Diminuarea semnificativă a absorbantelor specifice grupărilor metoxi și carboxilică arată că transformarea lor reprezintă prima etapă în procesul electrodegradării NPX, cu formarea unor derivați metoxi și hidroxilici ai naftalinei [21,23].

Diminuarea importantă a absorbantelor la 318 nm, cu 50% după 180 min pentru densitățile de curent de 200 și 300 A/m² arată oxidarea parțială a ciclului naftalenic pe Ti/RuO₂-TiO₂. Aceasta este confirmată și prin evoluția absorbantelor tipice nucleelor aromatice la 264 nm și 272 nm. Astfel, pentru 100 A/m² intensitățile acestor absorbante cresc după 60 min, comparativ cu cele inițiale. În cazul densităților mai mari, 200 și 300 A/m², creșterea absorbantelor după 60 min a avut loc într-o măsură mai mică și a fost urmată de scăderea lor, de exemplu, cu 9,09% și respectiv 31,82% după 180 min și 300 A/m². Evoluția spectrelor indică formarea unor compuși de oxidare intermediari la densități de curent mai mici, cu absorbante mai intense în UV decât compusul inițial, NPX. Pentru densități de curent și timp de electroliză mai mare are loc oxidarea avansată a intermediarilor formați inițial, fapt confirmat de diminuarea absorbantelor.

Variația relativă negativă a absorbantelor obținută în unele cazuri nu înseamnă creșterea concentrației NPX ci formarea unor compuși al căror coeficient molar de absorbție la lungimea de undă dată este mai mare decât al NPX.

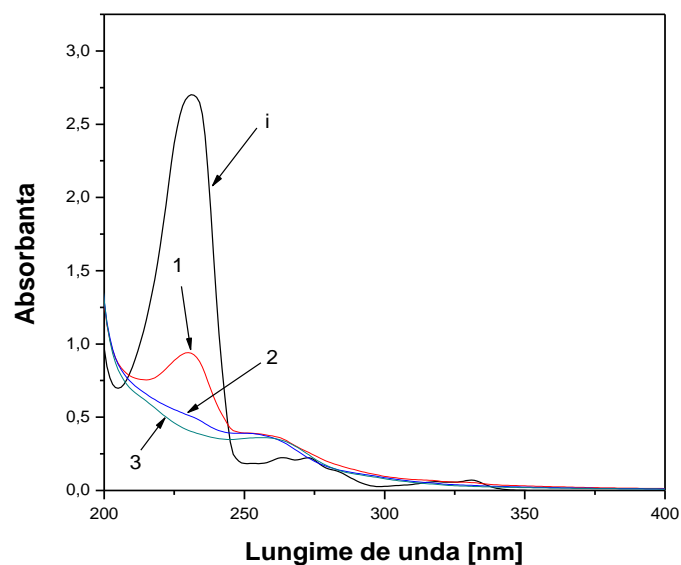


Fig. 5.44. Spectrele de absorbție în UV ale NPX în Na_2SO_4 0,1 M
 anod: $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2$; concentrație inițială: 10 mg/L; densitate de curent: 100 A/m^2 ; timp de
 electroliză: i – 0 min; 1 - 60 min; 2 - 120 min; 3 – 180 min; domeniu UV: 200-400 nm

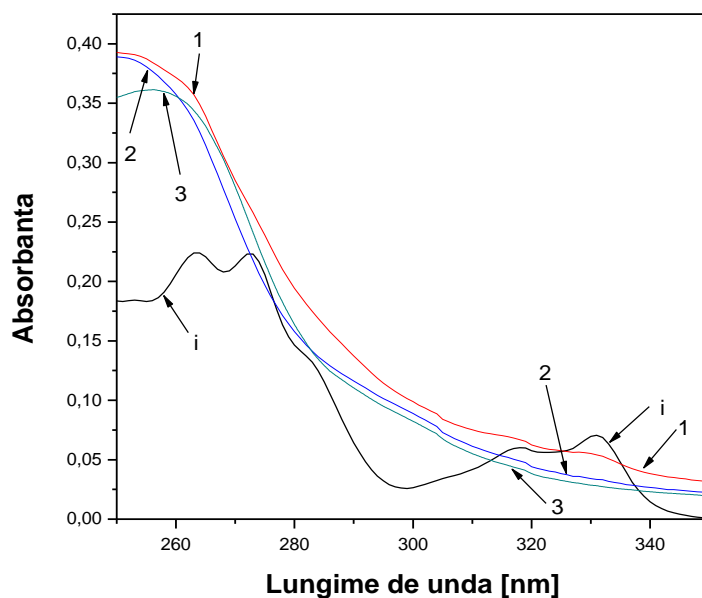


Fig. 5.45. Spectrele de absorbție în UV ale NPX în Na_2SO_4 0,1 M
 anod: $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2$; concentrație inițială: 10 mg/L; densitate de curent: 100 A/m^2 ;
 timp de electroliză: i – 0 min; 1 - 60 min; 2 - 120 min; 3 – 180 min;
 domeniu UV: 250-350 nm

Tabelul 5.14. Variația relativă a absorbantei pentru electrodegradarea NPX pe Ti/RuO₂-TiO₂ în funcție de condițiile de lucru; c_{NPX}:10 mg/L

Densitate de curent [A/m ²]	Timp [min]	Variația relativă a absorbantei la diferite lungimi de undă [%]				
		231 nm	264 nm	272 nm	318 nm	331 nm
100	60	65,19	-59,09	-22,73	-16,67	28,57
	120	81,11	-50,00	-4,55	16,67	57,14
	180	85,19	-54,55	-13,64	33,33	57,14
200	60	77,41	-31,82	-4,55	16,67	42,86
	120	87,04	-13,64	27,27	50,00	71,43
	180	89,63	-13,64	13,64	50,00	71,43
300	60	82,96	-13,64	22,73	33,33	57,14
	120	89,26	4,55	40,91	50,00	71,43
	180	91,85	9,09	31,82	50,00	71,43

Când electrodegradarea NPX a fost realizată pe Ti/RuO₂/SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂ s-au observat evoluții similare ale absorbanțelor în funcție de condițiile de lucru. Valorile determinate după 180 min și 300 A/m² sunt mai mici decât cele inițiale cu 22,73% la 264 nm, 40,91% la 272 nm și 66,67% la 318 nm (Tabelul 5.15).

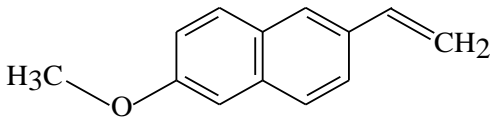
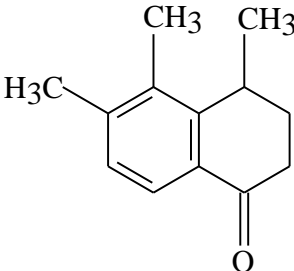
Evoluția procesului de electrodegradare investigat prin analiza COT confirmă rezultatele obținute din analiza spectrelor de absorbție în UV. Diminuarea COT la densitățile de curent de 100, 200 și 300 A/m² și 180 min a fost de 18,63%, 34,17% și respectiv 45,10 % pe Ti/RuO₂-TiO₂. Când procesul de electrodegradare a fost realizat pe Ti/RuO₂/SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂ diminuarea COT a avut succesiv valorile de 15,06%, 16,31% și respectiv 27,20% (valorile COT sunt prezentate în Tabelul 5.23).

Tabelul 5.15. Variația relativă a absorbantei pentru electrodegradarea NPX pe Ti/RuO₂/SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂ în funcție de condițiile de lucru; c_{NPX}:10 mg/L

Densitate de curent [A/m ²]	Timp [min]	Variația relativă a absorbantei la diferite lungimi de undă [%]				
		231 nm	264 nm	272 nm	318 nm	331 nm
100	60	72,22	-45,45	-18,18	-16,67	14,29
	120	84,44	-27,27	-4,55	0,00	42,86
	180	86,30	-22,73	0,00	16,67	57,14
200	60	78,89	-40,91	-13,64	-16,67	28,57
	120	87,04	-13,64	18,18	33,33	57,14
	180	88,89	0,00	22,73	50,00	71,43
300	60	82,59	-22,73	4,55	0,00	42,86
	120	88,89	4,55	27,27	50,00	71,43
	180	90,74	22,73	40,91	66,67	85,71

Evoluția absorbanțelor arată dinamica procesului de electrodegradare și formarea în prima etapă a unor intermediari care au coeficienți molari de absorbție mai mari pentru 264 nm și 272 nm decât NPX. Prin GC-SM a fost identificat un intermediar care conține gruparea metoxi, 2-Metoxi-6-vinilnaftalina, alături de compusul 4,5,6-Trimetil-3,4-dihidro-1(2H)-naftalinona (Tab. 5.16). Trebuie menționat că 2-Metoxi-6-vinilnaftalina a fost identificată în cazul degradării electro-Fenton cu anod DDB [23].

Tabelul 5.16. Structura chimică a intermediarilor rezultați în urma degradării NPX pe ADS

Denumire intermediar	Timp de retenție [min]	Structura chimică
2-Metoxi-6-vinilnaftalina	15,08	
4,5,6-Trimetil-3,4-dihidro-1(2H)-naftalinona	14,72	

b) Eficiența electrodegradării NPX pentru concentrația de 50 mg/L

Evoluția absorbantei de la 231 nm pentru NPX la concentrația de 50 mg/L în cazul Ti/RuO₂-TiO₂ și 100 A/m² este prezentată în Fig. 5.46 Prin creșterea concentrației NPX diminuarea absorbantei de la 231 nm are loc în măsură mai mică decât pentru 10 mg/L NPX. Astfel, după 60 și 180 min de electroliză și 100 A/m² absorbanta inițială de la 231 nm s-a diminuat cu 18,45% și respectiv 35,79% (Tabelul 5.17). Pentru densități de curent mai mari, de 200 și 300 A/m² și 180 min, procesul este mai intens, diminuarea absorbanțelor a fost de 76,38% și respectiv 87,08%. Valoarea obținută pentru 300 A/m² este apropiată de cea determinată pentru 10 mg/L NPX, 91,85%. Aceste rezultate arată că prin creșterea concentrației NPX oxidarea grupării metoxi are loc în măsură mai mică la 100 și 200 A/m², dar se menține ridicată pentru densitatea de curent mai mare.

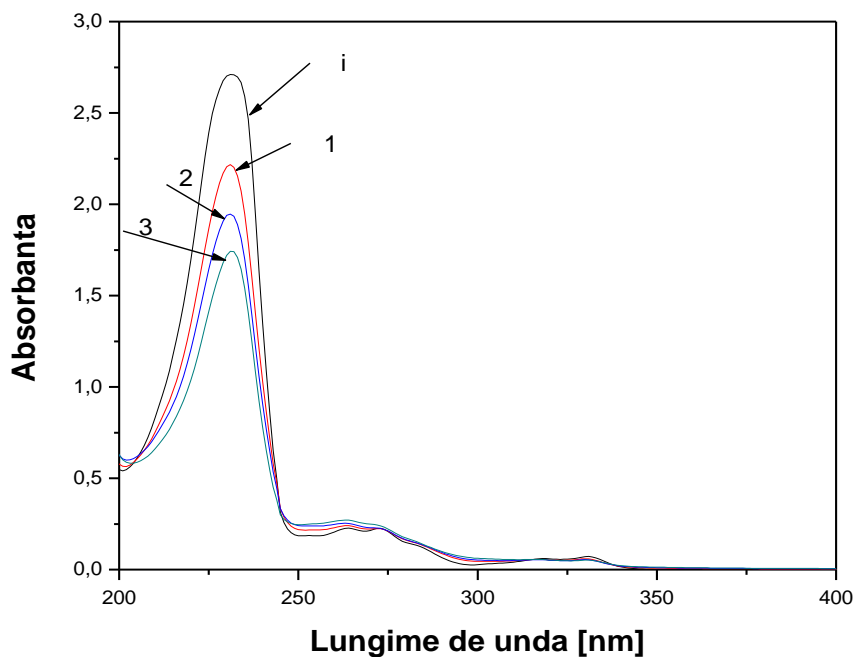


Fig. 5.46. Spectrele de absorbție în UV ale NPX în Na₂SO₄ 0,1 M
 anod: Ti/RuO₂-TiO₂; concentrație inițială: 50 mg/L; densitate de curent: 100 A/m²; timp de
 electroliză: i – 0 min; 1 - 60 min; 2 - 120 min; 3 – 180 min; domeniu UV: 200-400 nm

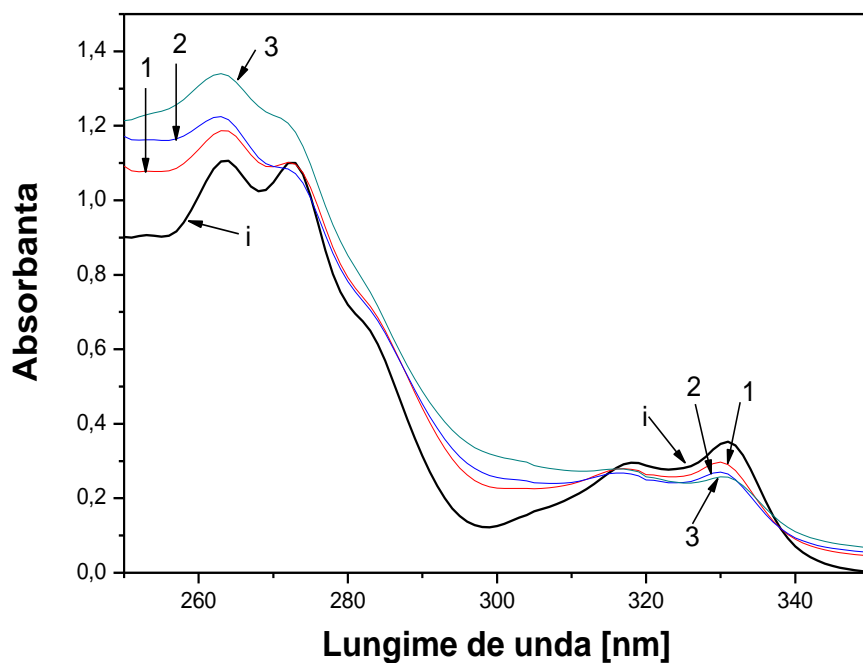


Fig. 5.47. Spectrele de absorbție în UV ale NPX în Na₂SO₄ 0,1 M
 anod: Ti/RuO₂-TiO₂; concentrație inițială: 50 mg/L; densitate de curent: 100 A/m²;
 timp de electroliză: i – 0 min; 1 - 60 min; 2 - 120 min; 3 – 180 min;
 domeniu UV: 250-350 nm

Tabelul 5.17. Variația relativă a absorbantei pentru electrodegradarea NPX pe Ti/RuO₂-TiO₂ în funcție de condițiile de lucru; c_{NPX}: 50 mg/L

Densitate de curent [A/m ²]	Timp [min]	Variația relativă a absorbantei la diferite lungimi de undă [%]				
		231 nm	264 nm	272 nm	318 nm	331 nm
100	60	18,45	-17,27	-10,91	-6,67	5,71
	120	28,41	-30,00	-17,27	-6,67	14,29
	180	35,79	-20,91	-9,09	10,00	25,71
200	60	31,37	-10,91	0,00	6,67	22,86
	120	56,83	-12,73	2,73	16,67	40,00
	180	76,38	-16,36	2,73	23,33	48,57
300	60	38,01	-10,91	0,00	6,67	25,71
	120	70,48	-4,55	16,36	33,33	54,29
	180	87,08	-9,09	14,55	40,00	62,86

În cazul electrodegradării NPX pe Ti/RuO₂/SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂ după 60 și 180 min la 100 A/m² absorbantele la 231 nm au fost mai mici cu 21,4% și 39,85% decât valoarea inițială (Tabelul 5.18). Pentru densitățile de curent mai mari, 200 și 300 A/m² diminuarea absorbantelor după 180 min a fost de 61,25% și respectiv 88,19%. Rezultatele sunt apropiate de cele obținute pentru Ti/RuO₂-TiO₂ la aceeași concentrație.

Comparativ cu diminuările înregistrate pentru 10 mg/L NPX după 180 min, valorile de mai sus sunt semnificativ mai mici, de 2,17 ori și 1,45 ori pentru 100 și respectiv 200 A/m². La densitate de curent mai mare, 300 A/m², diminuarea absorbantei este apropiată de cea obținută la 10 mg/L NPX.

Tabelul 5.18. Variația relativă a absorbantei pentru electrodegradarea NPX pe Ti/RuO₂/SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂ în funcție de condițiile de lucru; c_{NPX}: 50 mg/L

Densitate de curent [A/m ²]	Timp [min]	Variația relativă a absorbantei la diferite lungimi de undă [%]				
		231 nm	264 nm	272 nm	318 nm	331 nm
100	60	21,40	-9,91	-2,73	-10,00	8,57
	120	35,06	-3,60	6,36	0,00	17,14
	180	39,85	-8,11	-0,91	-3,33	20,00
200	60	18,08	-7,21	-0,91	-3,33	11,43
	120	38,38	-9,91	2,73	0,00	17,14
	180	61,25	-23,42	-11,82	-20,00	20,00
300	60	44,28	-16,22	-7,27	-16,67	14,29
	120	80,07	-16,22	4,55	10,00	40,00
	180	88,19	-3,60	16,36	30,00	57,14

Influența creșterii concentrației NPX la 50 mg/L asupra evoluției absorbantei la 331 nm în funcție de condițiile de electroliză s-a manifestat în același mod ca și în cazul concentrației de 10 mg/L NPX (Fig. 5.47 și Tabelul 5.17). Pentru electroliza cu Ti/RuO₂-TiO₂ și 100 A/m² diminuarea absorbantei după 180 min este de 25,71%, de 2,22 ori mai mică decât cea determinată în cazul concentrației de 10 mg/L NPX.

La densități de curent mai mari, 200 și 300 A/m², diminuarea absorbantei, 48,57% și respectiv 62,86% este de asemenea mai mică, de 1,47 și respectiv 1,14 ori. La aceste densități de curent maximul absorbantei NPX la 331 nm nu se mai regăsește în spectru după 180 de min (Fig. 5.48 și 5.49).

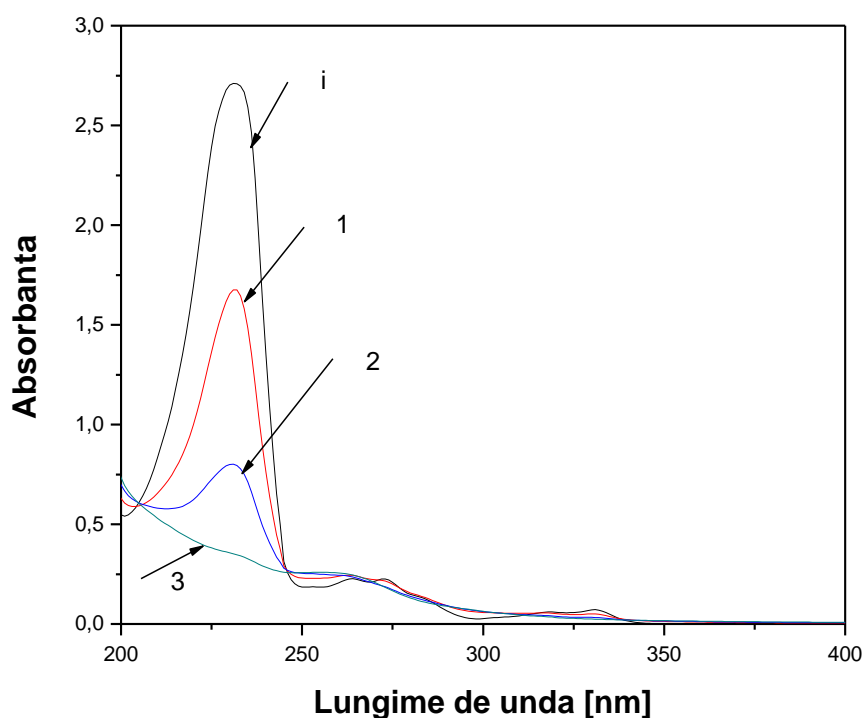


Fig. 5.48. Spectrele de absorbție în UV ale NPX în Na₂SO₄ 0,1 M anod: Ti/RuO₂-TiO₂; concentrație inițială: 50 mg/L; densitate de curent: 300 A/m²; timp de electroliză: i – 0 min; 1 - 60 min; 2 - 120 min; 3 - 180 min; domeniu UV: 200-400 nm

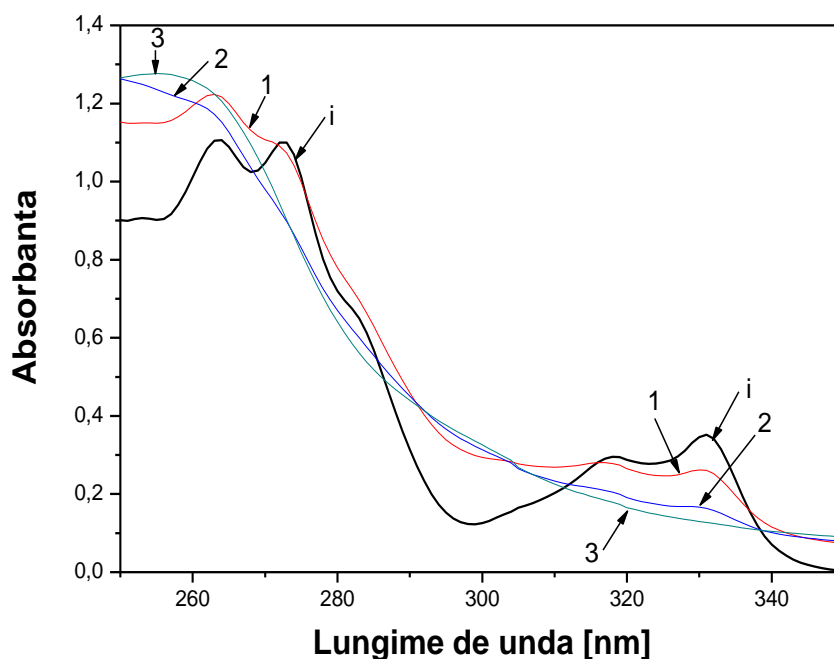


Fig. 5.49. Spectrele de absorbție în UV ale NPX în Na_2SO_4 0,1 M
 anod: $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2$; concentrație inițială: 50 mg/L; densitate de curent: 300 A/m^2 ;
 timp de electroliză: i – 0 min; 1 - 60 min; 2 - 120 min; 3 - 180 min;
 domeniu UV: 250-350 nm

Când electrolizele au fost efectuate cu $\text{Ti/RuO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-RuO}_2$ diminuarea absorbanței la 331 nm după electrooxidare timp de 180 min la densitățile de 100 și 200 A/m^2 sunt de 20%. Valorile sunt mai mici decât cele înregistrate pentru $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2$. La densitate de curent mai mare, 300 A/m^2 , valoarea determinată 57,14% este apropiată de cea obținută pe $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2$ (Tabelul 5.18). Maximul absorbanței la 331 nm se menține în spectru după electrolize la 180 min pentru 100 A/m^2 , iar la densități mai mari el nu se mai regăsește (Fig. 5.50 și 5.51).

Diminuările obținute au fost semnificativ mai mici decât cele pentru electrodegradarea NPX la concentrația de 10 mg/L la cele trei densități de curent studiate: de 2,86, 3,57 și respectiv de 1,5 ori. Prin creșterea concentrației NPX, dar în aceleași condiții de timp și densitate de curent, electrodegradarea grupării carboxilice se realizează cu randamente mai mici.

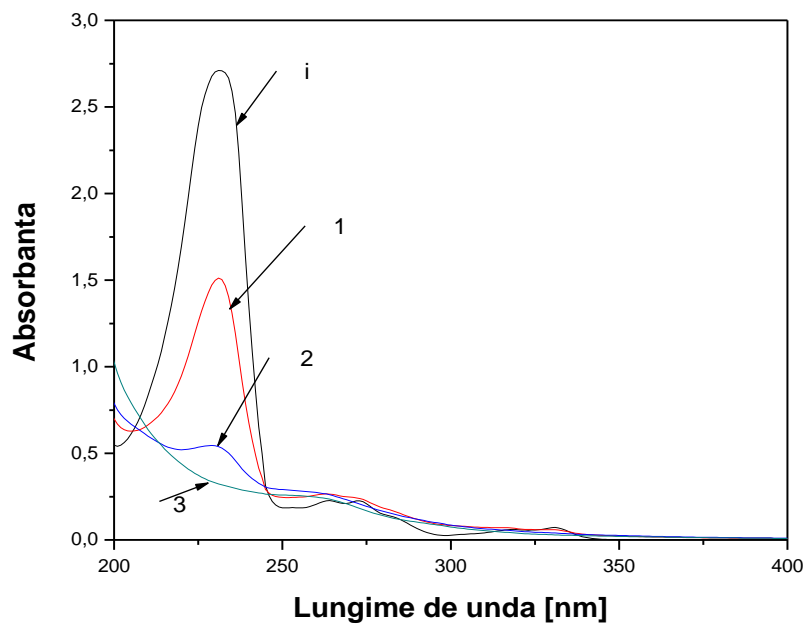


Fig. 5.50. Spectrele de absorbție în UV ale NPX în Na_2SO_4 0,1 M
 anod: $\text{Ti}/\text{RuO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-RuO}_2$; concentrație inițială: 50 mg/L; densitate de curent:
 300 A/m^2 ; timp de electroliză: i - 0 min; 1 - 60 min; 2 - 120 min; 3 - 180 min;
 domeniu UV: 200-400 nm

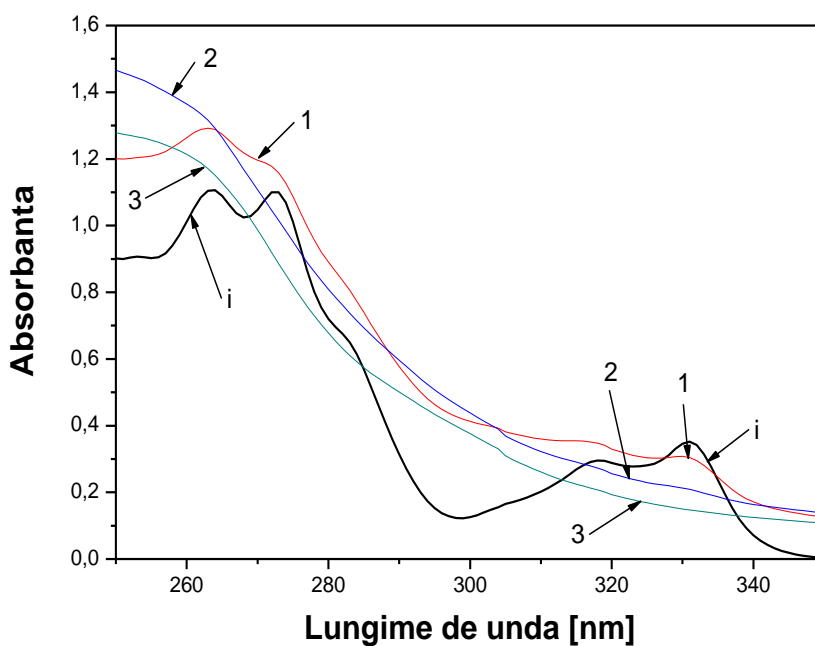


Fig. 5.51. Spectrele de absorbție în UV ale NPX în Na_2SO_4 0,1 M
 anod: $\text{Ti}/\text{RuO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-RuO}_2$; concentrație inițială: 50 mg/L;
 densitate de curent: 300 A/m^2 ; timp de electroliză: i - 0 min; 1 - 60 min; 2 - 120 min;
 3 - 180 min; domeniu UV: 250-350 nm

Diminuarea absorbantei la 318 nm în procesul de electrodegradare a NPX la concentrația de 50 mg/L este mai redusă decât pentru concentrația anterioară. În cazul Ti/RuO₂-TiO₂ și 100, 200 și 300 A/m² absorbantele sunt mai mici decât valoarea inițială cu 10%, 23,33% și respectiv 40%, după 180 min. Simultan, absorbanta de la 264 nm specifică scheletului aromatic se mărește în funcție de cele trei densități de curent după 180 min de electroliză după cum urmează: 20,91%, 16,36% și respectiv 9,09%. De asemenea, pentru absorbanta la 272 nm s-a înregistrat o creștere de 9,09% la 100 A/m² și 180 min, urmată de diminuarea la 200 și 300 A/m² cu 2,73% și respectiv 14,55%.

Dinamica absorbanțelor specifice ale NPX în funcție de condițiile de electroliză este similară celei observate pentru 10 mg/L NPX. Această evoluție arată formarea în prima etapă a unor intermediari metoxinaftalenici de oxidare cu absorbante mai mari decât cele inițiale la 100 A/m². Acumularea acestor intermediari în vecinătatea anodului favorizează oxidarea lor, iar diminuarea absorbanțelor la densități de curent mai mari arată electrodegradarea lor.

Diminuările COT după 180 min și densitățile de curent de 100, 200 și 300 A/m² au fost de 22,44%, 43,34% și respectiv 49,30% când electrolizele s-au efectuat cu Ti/RuO₂-TiO₂. Aceste diminuări sunt mai mari decât cele determinate pentru 10 mg/L NPX cu 3,81-9,17% (valorile COT sunt prezentate în Tabelul 5.23).

În cazul procesului de electrodegradare realizat cu Ti/RuO₂/SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂ diminuările obținute au avut succesiv valorile de 25,71%, 33,31% și respectiv 39,92%, mai mari cu 10,65-17,0 mgC/L decât cele obținute pentru 10 mg/L NPX.

b) Eficiența electrodegradării NPX pentru concentrațiile de 100 și 200 mg/L

Evoluția absorbanțelor la 231 nm pentru electroliza soluției conținând 100 mg/L NPX pe Ti/RuO₂-TiO₂ este prezentată în Tabelul 5.19. La 100 A/m² diminuarea absorbanțelor este mai puțin intensă decât la 50 mg/L NPX. Pentru un timp de electroliză mai îndelungat, 180 min, această diferență este mai mică cu 3,94%.

Rezultatele obținute la 200 A/m² după 180 min arată că absorbantele la 231 și 331 nm au scăzut mai puțin decât în cazul concentrației de 50 mg/L NPX în aceleași condiții de lucru, cu 22,31% și respectiv 5,71%. În același timp, absorbantele la 272 și 318 nm s-au diminuat în măsură mai mare decât pentru concentrația anterioară, cu 4,89% și respectiv

2,09%. Absorbanța corespunzătoare pentru 264 nm a crescut cu 3,77%, iar pentru 50 mg/L NPX absorbanța a crescut cu 16,36%. Aceste rezultate arată că prin creșterea concentrației NPX în aceleași condiții de lucru, grupările metoxi și carboxilică sunt electrodegradate în măsura mai redusă, în schimb sunt electrodegradate mai intens nuceele aromatice.

Procesul este mai evident la densitatea de curent mai mare, 300 A/m²: absorbanțele la 231 și 331 nm sunt mai puțin intense cu 27,82% și respectiv 8,57%, iar cele la 272 și 264 nm au scăzut mai mult, cu 9,26% și respectiv 22,77%, decât cele observate pentru 50 mg/L NPX și 180 min.

Din analiza evoluției spectrelor UV în funcție de condițiile de lucru pentru 100 mg/L NPX se observă că după 180 min de electroliză și 200 A/m² maximele absorbanțelor NPX sunt prezente la lungimile de undă de 231, 264, 272, 318 și 331 nm, dar cu intensitate mai mică (Fig. 5.52 și 5.53). Compusul este încă prezent parțial în soluție alături de intermediarii formați în fazele procesului de electrodegradare.

Tabelul 5.19. Variația relativă a absorbanței pentru electrodegradarea NPX pe Ti/RuO₂-TiO₂ în funcție de condițiile de lucru; c_{NPX}: 100 mg/L

Densitate de curent [A/m ²]	Timp [min]	Variația relativă a absorbanței la diferite lungimi de undă [%]				
		231 nm	264 nm	272 nm	318 nm	331 nm
100	60	15,56	-6,13	0,00	0,00	12,86
	120	25,19	-8,49	0,00	5,08	21,43
	180	31,85	-16,04	-7,62	3,39	21,43
200	60	18,52	-2,36	3,33	10,17	21,43
	120	44,44	3,30	15,71	25,42	38,57
	180	54,07	-3,77	7,62	25,42	42,86
300	60	*	32,55	37,62	44,07	50,00
	180	59,26	13,68	23,81	40,68	54,29

* n.d. (nedeterminata)

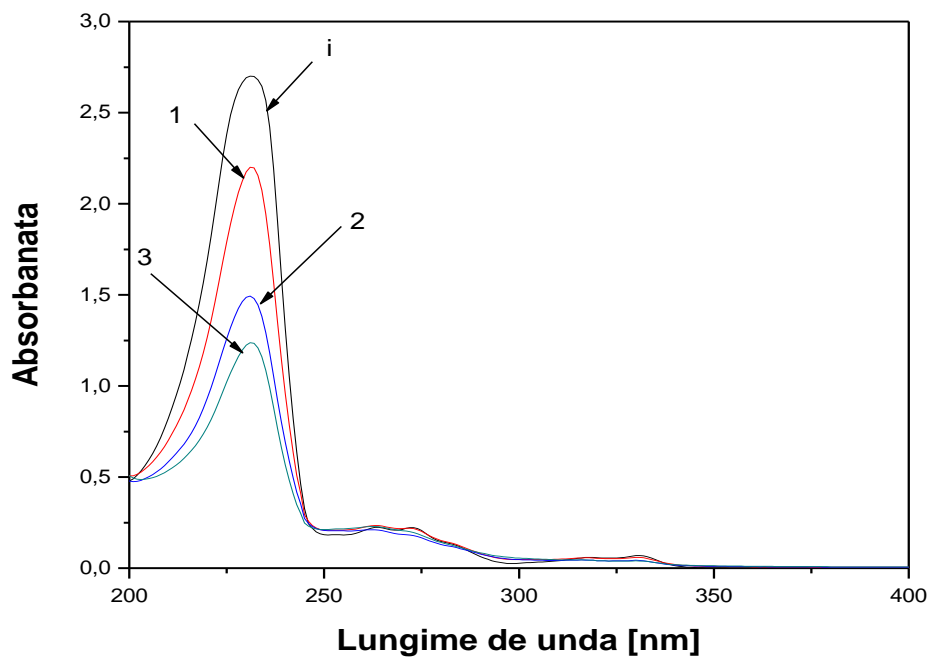


Fig. 5.52. Spectrele de absorbție în UV ale NPX în Na_2SO_4 0,1 M anod: $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2$; concentrație inițială: 100 mg/L; densitate de curent: 200 A/m^2 ; timp de electroliză: i – 0 min; 1 - 180 min; domeniu UV: 200-400 nm

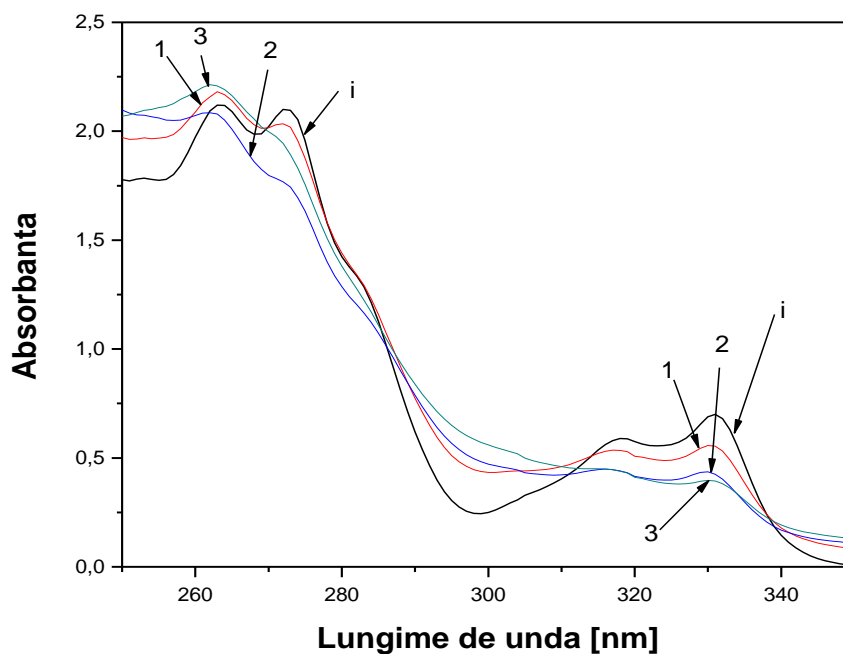


Fig. 5.53. Spectrele de absorbție în UV ale NPX în Na_2SO_4 0,1 M anod: $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2$; concentrație inițială: 100 mg/L; densitate de curent: 200 A/m^2 ; timp de electroliză: i – 0 min; 1 - 60 min; 2 - 180 min; domeniu UV: 250-350 nm

Procesul de oxidare al NPX pe ADS și la densitățile de curent aplicate este controlat de difuzie, așa cum este arătat în secțiunea 5.2.4.1. Formarea succesivă prin electrodegradare a unor intermediari în concentrații diferite are ca efect un proces de difuzie complex din masa soluției spre anod. La concentrații mai mari ale NPX acumularea continuă a intermediarilor în apropierea anodului duce la formarea unor gradienti de concentrație a acestora, care participă în sistem concurențial cu NPX la electrodegradare, iar datele spectrale și analiza COT arată intensificarea procesului.

Randamentele pentru mineralizarea NPX la concentrația de 100 mg/L exprimate prin analiza COT sunt dependente de densitatea de curent după cum urmează: 27,73% la 100 A/m², 47,89% la 200 A/m² și 49,79% la 300 A/m², după 180 min. Aceste rezultate sunt mai mari decât cele obținute pentru 50 mg/L NPX cu 5,29%, 4,55%, respectiv 0,49% (valorile COT sunt prezentate în Tabelul 5.23).

Pentru 200 mg/L NPX procesul de oxidare la 100 A/m² este mai intens: după 60 min absorbantele măsurate la 231 și 331 nm scad cu 40,74% și respectiv 45,71%. De asemenea absorbantele la 318, 272 și 264 nm sunt mai mici decât cele inițiale cu 39,66%, 53,11% și respectiv 49,76% (Tabelul 5.20). Formarea intermediarilor cu coeficienți molari de absorbție mai mari decât ai compușilor prezenți în soluție la 60 min se observă prin creșterea absorbantelor la 264 și 272 nm pentru timpi de electroliză mai mari, 120 și 180 min. La densitate de curent mai mare, 200 A/m², dinamica acestor absorbante în funcție de timpul de electroliză se atenuază, arătând că vitezele de oxidare ale NPX și intermediarilor sunt apropiate.

Pentru 300 A/m² diminuarea absorbantelor la 264, 272 și 318 nm în funcție de timp este continuă, fapt ce indică un proces de electrodegradare mai rapid. După 180 min la 200 și 300 A/m² se observă că diminuarea absorbantelor la aceste lungimi de undă are valori apropiate.

De asemenea diferența mică între diminuarile COT de 65,27% și respectiv 72,73%, arată că eficiența electrodegradării NPX la densitate de curent mai mare decât 200 A/m² cu anod de Ti/RuO₂-TiO₂ nu se mărește semnificativ (valorile COT sunt prezentate în Tabelul 5.23). Maximele absorbantelor la 331, 318 și 272 nm se aplatizează după electroliza la 300 A/m² timp de 180 min, datorită oxidării avansate a NPX.

Tabelul 5.20. Variația relativă a absorbantei pentru electrodegradarea NPX pe Ti/RuO₂-TiO₂ în funcție de condițiile de lucru; c_{NPX}: 200 mg/L

Densitate de curent [A/m ²]	Timp [min]	Variatia relativă a absorbantei la diferite lungimi de undă [%]				
		231 nm	264 nm	272 nm	318 nm	331 nm
100	60	40,74	49,76	53,11	39,66	45,71
	120	42,59	24,17	29,19	34,48	48,57
	180	53,33	24,17	29,67	37,93	50,00
200	60	40,74	41,71	44,50	43,10	50,00
	120	55,56	36,97	40,67	48,28	55,71
	180	68,15	39,81	46,41	55,17	65,71
300	60	40,74	33,65	35,89	39,66	45,71
	120	61,48	40,28	44,50	51,72	61,43
	180	73,70	41,71	48,80	60,34	70,00

Evoluția absorbanțelor pentru 100 mg/L NPX și Ti/RuO₂/SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂ la densitățile de curent aplicate în funcție de timpul de electroliză este similară celei prezentate mai sus pentru Ti/RuO₂-TiO₂ (Tabelul 5.21). În cazul concentrației de 200 mg/L NPX procesul de electrodegradare are loc mai rapid decât în cazul Ti/RuO₂-TiO₂, formarea intermediarilor nefiind pusă în evidență (Tabelul 5.22).

Pentru 100 mg/L NPX și 100 A/m² diminuarea absorbantei la 231, 331 și 318 nm înregistrată după 180 min este mai mare cu 5,56-22,03% decât cea observată la electrodegradarea pe Ti/RuO₂-TiO₂. Aceasta arată un proces de electrodegradare mai avansat și este în acord cu diminuarea COT, 39,34%, mai mare cu 11,61% decât în cazul probei electrodegradate pe Ti/RuO₂-TiO₂ (valorile COT sunt prezentate în Tabelul 5.23).

Tabelul 5.21. Variația relativă a absorbantei pentru electrodegradarea NPX pe Ti/RuO₂/SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂ în funcție de condițiile de lucru; c_{NPX}: 100 mg/L

Densitate de curent [A/m ²]	Timp [min]	Variatia relativă a absorbantei la diferite lungimi de undă [%]				
		231 nm	264 nm	272 nm	318 nm	331 nm
100	60	18,89	9,43	15,71	10,17	24,29
	120	30,74	18,40	22,38	22,03	32,86
	180	37,41	20,28	23,33	25,42	37,14
200	60	27,41	11,32	16,19	13,56	25,71
	120	38,89	17,45	24,76	22,03	35,71
	180	45,56	6,60	14,29	10,17	32,86
300	60	29,26	6,60	14,29	6,78	22,86
	120	48,89	-0,94	8,57	0,00	27,14
	180	70,74	-9,43	4,76	6,78	40,00

Tabelul 5.22. Variația relativă a absorbânței pentru electrodegradarea NPX pe Ti/RuO₂/SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂ în funcție de condițiile de lucru; c_{NPX}: 200 mg/L

Densitate de curent [A/m ²]	Timp [min]	Variația relativă a absorbânței la diferite lungimi de undă [%]				
		231 nm	264 nm	272 nm	318 nm	331 nm
100	60	22,22	20,48	23,33	20,69	27,14
	120	47,04	36,19	40,00	37,93	47,14
	180	51,85	53,81	56,67	48,28	55,71
200	60	35,19	33,33	35,71	34,48	41,43
	120	49,26	39,05	42,86	39,66	50,00
	180	57,41	38,10	42,86	39,66	52,86
300	60	40,74	33,81	37,62	34,48	42,86
	120	58,52	33,33	40,00	32,76	50,00
	180	72,59	30,95	40,00	34,48	55,71

În Fig. 5.54 și 5.55 sunt prezentate ca și exemplu spectrele UV înregistrate pentru 100 mg/L NPX electrodegradat la 200 A/m² pe Ti/RuO₂/SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂. Spectrele de absorbție în UV ale NPX își păstrează maximele specifice după 180 min pentru densitățile de curent de 100 și 200 A/m². La 200 A/m² diminuarea COT este 40,80%, valoare apropiată de cea determinată pentru 100 A/m² (valorile COT sunt prezentate în Tabelul 5.23).

La 300 A/m² pentru 100 și 200 mg/L NPX maximele absorbânțelor la 331, 318 și 272 nm se aplatizează după 180 min, dar se constată o diminuare mai avansată a parametrului COT de 48,40% și respectiv 69,48%, ceea ce denotă un grad mai mare de mineralizare. Rezultatele sunt apropiate de cele obținute pentru Ti/RuO₂-TiO₂, fiind totuși mai mici cu 1,39% și respectiv 3,25%.

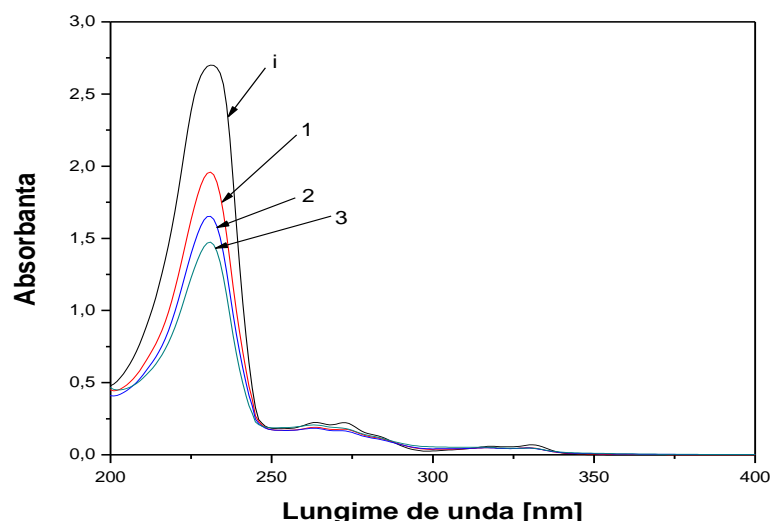


Fig. 5.54. Spectrele de absorbție în UV ale NPX în Na₂SO₄ 0,1 M anod: Ti/RuO₂/SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂; concentrație inițială: 100 mg/L; densitate de curent: 200 A/m²; timp de electroliză: i – 0 min; 1 – 60 min; 2 - 120 min; 3 – 180 min; domeniu UV: 200-400 nm

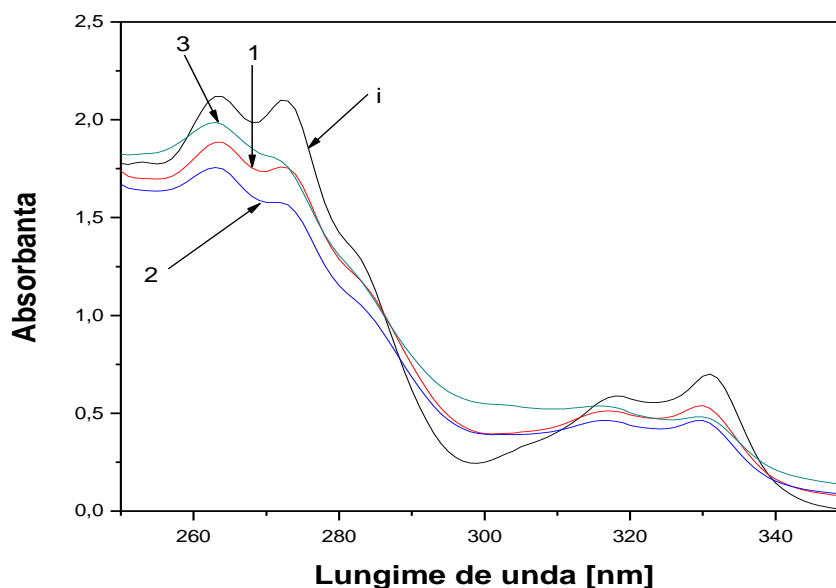


Fig. 5.55. Spectrele de absorbție în UV ale NPX în Na_2SO_4 0,1 M
 anod: $\text{Ti/RuO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-RuO}_2$; concentrație inițială: 100 mg/L;
 densitate de curent: 200 A/m^2 ; timp de electroliză: i – 0 min; 1 – 60 min; 2 - 120 min;
 3 – 180 min; domeniu UV: 250-350 nm

Tabelul 5.23. Condițiile de lucru, îndepărtarea COT pentru electrodegradarea NPX pe ADS la 180 min de electroliză

COT_{ini} : 7,5 mgC/L pentru $c_{\text{ini}}=10 \text{ mg/L}$ NPX; 37,52 mgC/L pentru $c_{\text{ini}}=50 \text{ mg/L}$ NPX;
 72,54 mgC/L pentru $c_{\text{ini}}=100 \text{ mg/L}$ NPX; 147,7 pentru $c_{\text{ini}}=200 \text{ mg/L}$ NPX

Compoziție de anod	Densitate de curent [A/m^2]	Concentrație NPX [mg/L]/ COT [mgC/L]				Concentrație NPX [mg/L] / Indepărtare COT [%]			
		10	50	100	200	10	50	100	200
$\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2$	100	6,10	29,10	52,42	67,77	18,63	22,44	27,73	54,12
	200	4,94	21,25	37,80	51,30	34,17	43,34	47,89	65,27
	300	4,12	19,02	36,42	40,28	45,10	49,30	49,79	72,73
$\text{Ti/RuO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-RuO}_2$	100	6,37	27,87	44,01	64,50	15,06	25,71	39,34	56,33
	200	6,28	25,02	42,94	52,50	16,31	33,31	40,80	64,45
	300	5,46	22,54	37,43	45,08	27,20	39,92	48,40	69,48

5.2.2.3. Concluzii parțiale

A fost studiat procesul de electrodegradare a NPX în soluții apoase la concentrația de 10, 50, 100 și 200 mg/L pe ADS având compozițiile $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2$ și respectiv $\text{Ti/RuO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-RuO}_2$. S-a folosit ca și electrolit suport Na_2SO_4 0,1 M, timpul de electroliză a fost de 60, 120 și 180 min, iar densitatea de curent aplicată a fost de 100, 200 și 300 A/m^2 .

Din analiza evoluției spectrelor în UV în funcție de timpul de electroliză, densitatea de curent și concentrație s-a observat că absorbanțele specifice grupărilor metoxi, carboxilice și scheletului naftalenic al NPX prezintă modificări importante. Rezultatele analizei COT au arătat că mineralizarea NPX este dependentă de condițiile de lucru.

Absorbanța la 231 nm atribuită grupării metoxi a prezentat diminuarea cea mai intensă pentru concentrațiile de 10 și 50 mg/L NPX. Astfel, în cazul compoziției de anod Ti/RuO₂-TiO₂, la 100 A/m² și 10 mg/L NPX, după 60 min diminuarea absorbantei a fost de 65,19%, iar după 180 min 85,19%. La 200 și 300 A/m² absorbantele au fost mai mici decât cele inițiale cu 89,63% și respectiv 91,85% după 180 min. Evoluția acestei benzi arată un proces de electrodegradare în principal al grupării metoxi.

Pentru concentrația de 50 mg/L NPX, la densitățile de curent de 100 și 200 A/m² diminuarea absorbantelor la 231 nm a fost 35,79% și respectiv 76,38% după 180 min, iar la 300 A/m² a fost apropiată de cea determinată pentru 10 mg/L NPX, 87,08%. La concentrații mai mari, 100 și 200 mg/L și 300 A/m² diminuările au fost de 59,26% și respectiv 73,70%.

Rezultate similare s-au obținut în cazul electrolizelor efectuate cu Ti/RuO₂/SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂. Pentru 10 și 50 mg/L NPX diminuarea absorbantelor la 231 nm după 180 min și o densitate de curent de 300 A/m² a fost 90,74% și respectiv 88,19%. La concentrații mai mari, 100 și 200 mg/L, rezultatele au fost de 70,74% și respectiv 72,59%. Rezultatele obținute sunt apropiate pentru cele două compoziții de anod și arată o afinitate similară pentru electrodegradarea grupării metoxi.

Evoluția absorbantei la 331 nm în funcție de timp și densitatea de curent pentru Ti/RuO₂-TiO₂ relevă diminuarea sa importantă. Astfel, diminuarea a fost de 57,14% la 100 A/m² și 71,43% la 200 și 300 A/m², atât la 120 min cât și 180 min. Pentru Ti/RuO₂/SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂ s-au obținut aceleași diminuări la 180 min, cu excepția densității de curent de 300 A/m² pentru care s-a obținut 85,71%. Scăderea intensității absorbantei la 331 nm în funcție de condițiile de lucru arată electrodegradarea grupării carboxilice. La concentrații mai mari ale NPX electrodegradarea grupării carboxilice a avut loc în măsură mai mică pentru Ti/RuO₂/SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂ decât pentru Ti/RuO₂-TiO₂.

Pentru concentrațiile de 10 și 50 mg/L NPX la 100 A/m² se observă creșterea absorbantelor la 264, 272 și 318 nm după 60 min de electroliză pentru ambele compoziții de anod. La densități de curent mai mari are loc diminuarea lor progresivă în funcție de timp datorită electrodegradării parțiale a scheletului naftalenic. Evoluția absorbantelor arată dinamica procesului și formarea în primă etapă a unor intermediari care au coeficienți molari

de absorbție mai mari decât NPX. Prin GC-SM a fost identificat un intermediar conținând gruparea metoxi, 2-Metoxi-6-vinilnaftalina, în acord cu rezultatele raportate anterior în literatură.

Procesul de oxidare NPX pe ADS și densitățile de curent aplicate este controlat de difuzie. Formarea succesivă prin electrodegradare a unor intermediari în concentrații diferite are ca efect un proces de difuzie complex din masa soluției spre anod.

La concentrații mai mari ale NPX acumularea continuă a intermediarilor în apropierea anodului duce la formarea unor gradienti de concentrație a acestora, care participă în sistem concurențial cu NPX la electrodegradare, iar datele spectrale și analiza COT arată intensificarea procesului.

Evoluția procesului de electrodegradare a NPX investigată prin analiza COT confirmă rezultatele obținute din analiza spectrelor de absorbție în UV. Oxidarea COT a fost dependentă de concentrația NPX și densitatea de curent la același timp de electroliză. Pentru 10 mg/L NPX la 100, 200 și 300 A/m² și 180 min diminuările COT au fost de 18,63%, 34,17% și respectiv 45,10 % pentru Ti/RuO₂-TiO₂. Când procesul de electrodegradare a fost realizat pe Ti/RuO₂/SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂ diminuările au fost mai mici, după cum urmează: 15,06%, 16,31% și respectiv 27,2%.

Pentru 50, 100 și 200 mg/L NPX după 180 de min la 100 A/m² s-a observat o diminuare mai mare a COT cu 2,21-11,61% în cazul electrodegradării pe Ti/RuO₂/SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂ decât pe Ti/RuO₂-TiO₂.

La densități de curent mai mari oxidarea COT pentru 50 mg/L a decurs mai eficient pe Ti/RuO₂-TiO₂ comparativ cu Ti/RuO₂/SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂, iar diminuarea COT a fost de 49,30% și respectiv 39,92%, la 300 A/m² și 180 min. Diminuarea COT la 100 mg/L și 300 A/m² a fost de 49,79% și respectiv 48,40% după 180 min. Dar, la 200 mg/L NPX și în aceleași condiții de lucru, diminuarea COT pentru Ti/RuO₂-TiO₂ a crescut la 72,73% și respectiv 69,48% pentru Ti/RuO₂/SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂. Aceste rezultate sunt în acord cu cele observate din analiza spectrelor de absorbție în UV și se explică prin acumularea la concentrații mari ale NPX a intermediarilor în apropierea anodului, formarea unor gradienti de concentrație a acestora și participarea în sistem concurențial cu NPX în procesul de electrodegradare.

5.2.3. Electrodegradarea piroxicamului pe ADS

5.2.3.1. Caracterizarea spectrofotometrică a PXC și evaluarea electrodegradării PXC pe ADS

În Fig. 5.56 este redată structura chimică a PXC, 4-Hidroxi-2-metil-N-(2-piridinil)-2H-1,2-benzotiazina-3-carboxamida 1,1-dioxid, iar în Fig. 5.57 spectrul de absorbție în UV a PXC. În Tabelul 5.24 sunt prezentate maximele absorbanțelor specifice pentru unii compuși aromatici [24].

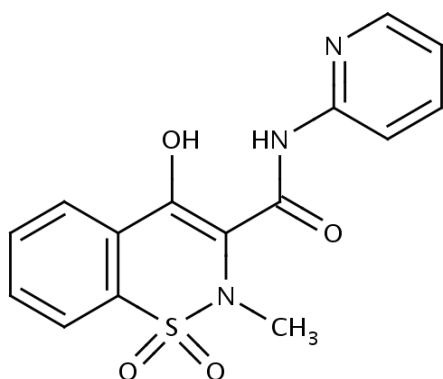


Fig. 5.56. Structura chimică a PXC

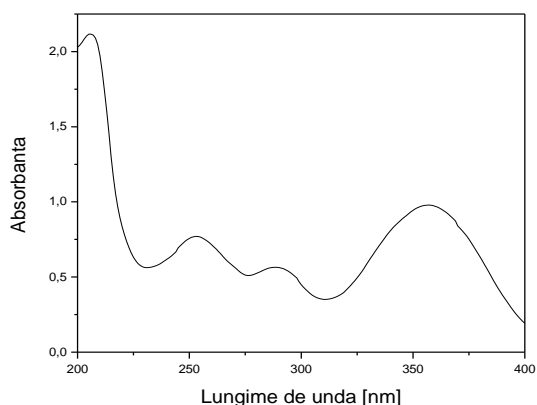


Fig.5.57. Spectrul de absorbție în UV al PXC în Na₂SO₄ 0,1 M

Tabelul 5.24. Maximele absorbanțelor specifice pentru compușii aromatici; E=banda etilenică, B=banda benzenoidă; K=banda de conjugare și cea datorată substituentului [24]

Compus	E	B	K	Banda datorată substituentului
benzen	204	254		
fenol	210,5	270		
Benzen disubstituit: NO ₂ , NH ₂ meta		280		358
toluen	206	262		
acid benzoic		275	230	
bezaldehida		280	242	328
piridina		251, 270		
naftalina	221	285, 311		

Maximele de absorbție ale piroxicamului sunt cele caracteristice derivaților benzenului, piridinei și naftalinei: 1. 206 nm; 2. 253 nm; 3. 288 nm; 4. 357 nm.

În Fig. 5.58 – 5.65 sunt redade spectrele de absorbție în UV ale soluțiilor rezultate în urma degradării electrochimice a PXC din soluții apoase pe Ti/RuO₂-TiO₂ și Ti/RuO₂/SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂. În funcție de concentrația PXC, densitatea de curent și timpul de electroliză se

remarcă modificări ale spectrelor ca urmare a ruperii legăturii între piridină și nucleele condensate, precum și oxidarea acestora. Apariția unor noi maxime la aproximativ 235 și 280 nm confirmă degradarea compusului. În Tabelele 5.25 și 5.26 este redată evoluția absorbantei în UV în funcție de procesul de electrodegradare a PXC pe cele două compoziții de anod.

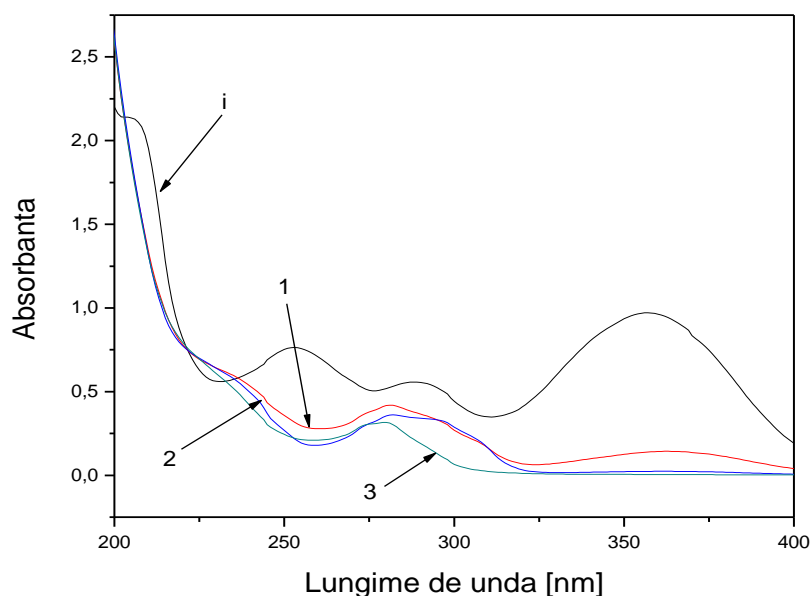


Fig. 5.58. Spectrele de absorbție în UV ale PXC în Na₂SO₄ 0,1 M anod: Ti/RuO₂-TiO₂; concentrație inițială: 50 mg/L; densitate de curent: 200 A/m²; timp de electroliză: i – 0 min; 1 - 60 min; 2 - 120 min; 3 – 180 min

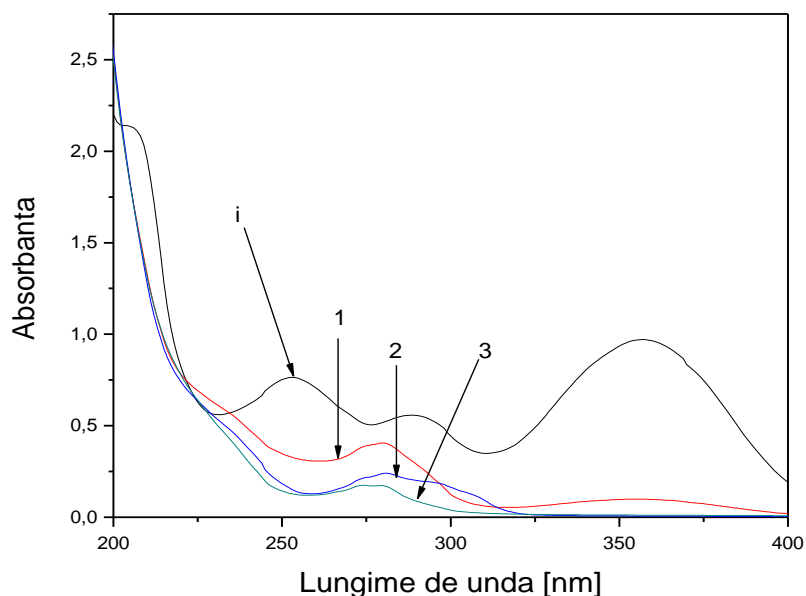


Fig. 5.59. Spectrele de absorbție în UV ale PXC în Na₂SO₄ 0,1 M anod: Ti/RuO₂-TiO₂; concentrație inițială: 50 mg/L; densitate de curent: 300 A/m²; timp de electroliză: i – 0 min; 1 - 60 min; 2 - 120 min; 3 – 180 min

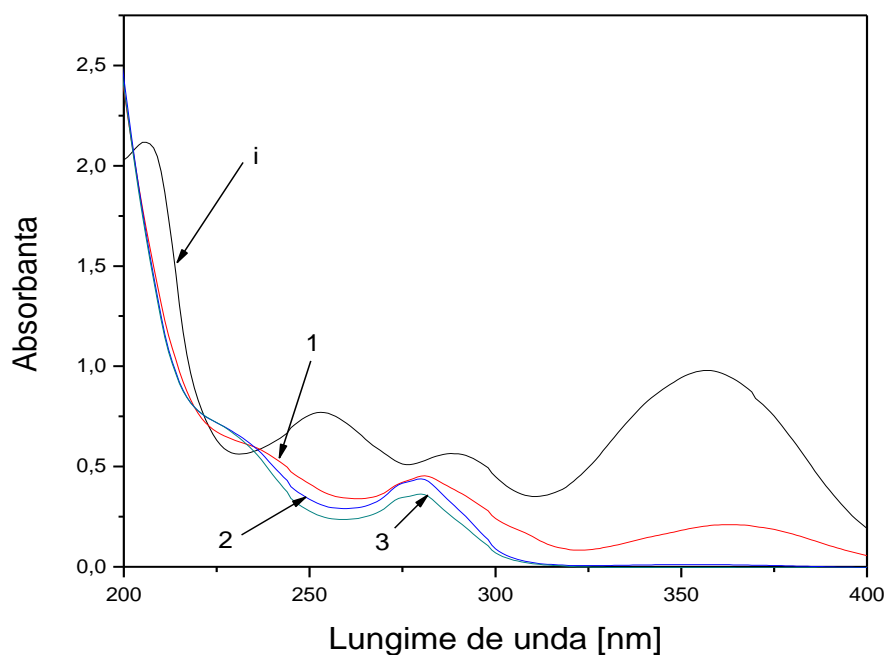


Fig. 5.60. Spectrele de absorbție în UV ale PXC în Na_2SO_4 0,1 M anod: $\text{Ti}/\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$; concentrație inițială: 200 mg/L; densitate de curent: 200 A/m^2 ; timp de electroliză: i – 0 min; 1 - 60 min; 2 - 120 min; 3 – 180 min

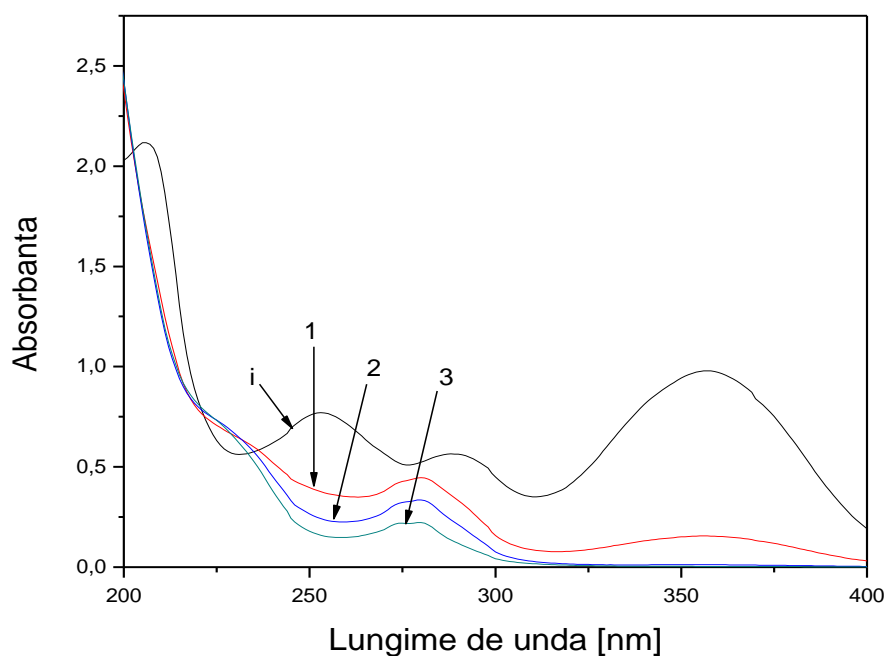


Fig. 5.61. Spectrele de absorbție în UV ale PXC în Na_2SO_4 0,1 M anod: $\text{Ti}/\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$; concentrație inițială: 200 mg/L; densitate de curent: 300 A/m^2 ; timp de electroliză: i – 0 min; 1 - 60 min; 2 - 120 min; 3 – 180 min

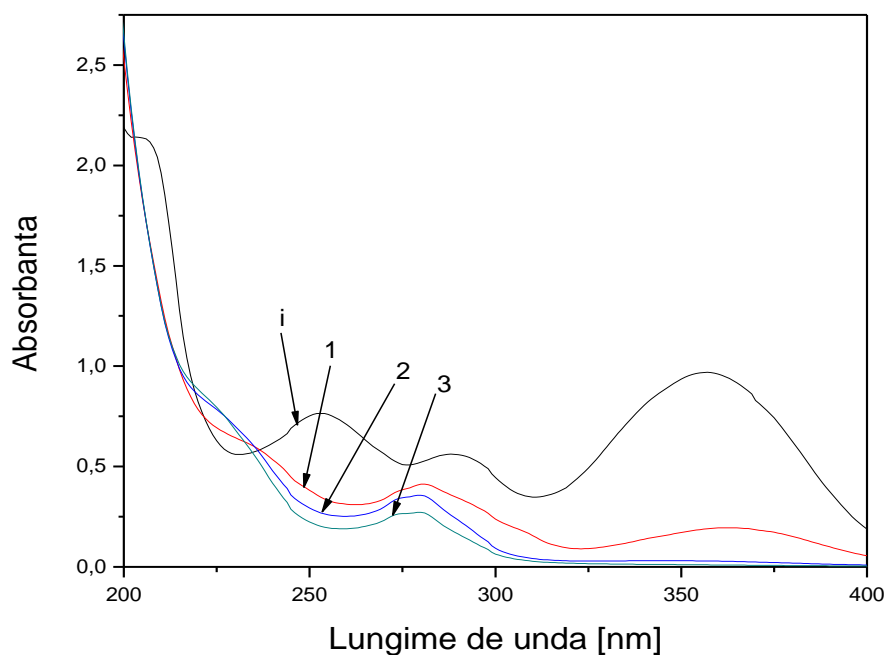


Fig. 5.62. Spectrele de absorbție în UV ale PXC în Na_2SO_4 0,1 M anod: $\text{Ti}/\text{RuO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-RuO}_2$; concentrație inițială: 50 mg/L; densitate de curent: 200 A/m^2 ; timp de electroliză: i – 0 min; 1 - 60 min; 2 - 120 min; 3 – 180 min

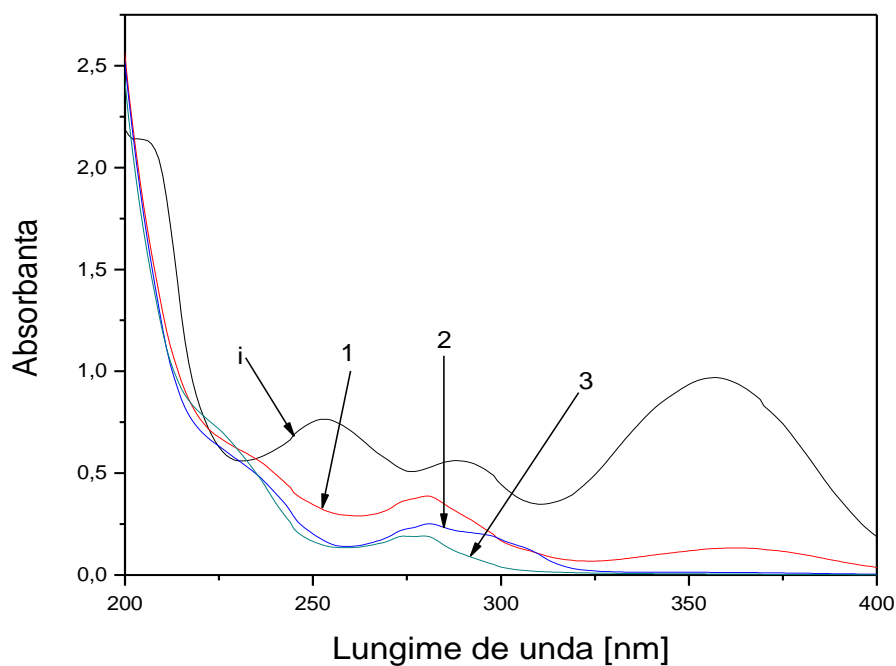


Fig. 5.63. Spectrele de absorbție în UV ale PXC în Na_2SO_4 0,1 M anod: $\text{Ti}/\text{RuO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-RuO}_2$; concentrație inițială: 50 mg/L; densitate de curent: 300 A/m^2 ; timp de electroliză: i – 0 min; 1 - 60 min; 2 - 120 min; 3 – 180 min

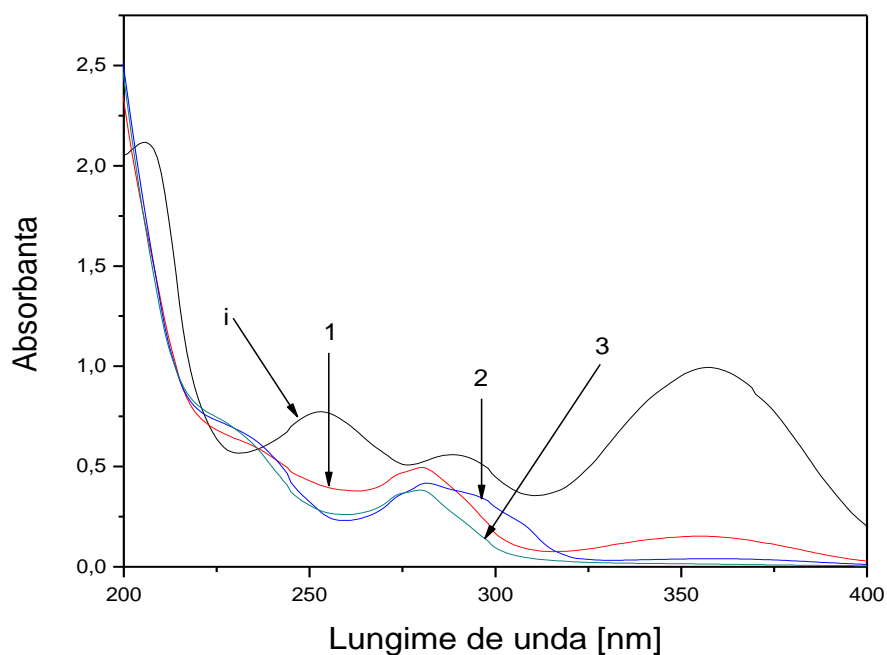


Fig. 5.64. Spectrele de absorbție în UV ale PXC în Na_2SO_4 0,1 M anod: $\text{Ti}/\text{RuO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-RuO}_2$; concentrație inițială: 200 mg/L; densitate de curent: 200 A/m^2 ; timp de electroliză: i – 0 min; 1 - 60 min; 2 - 120 min; 3 – 180 min

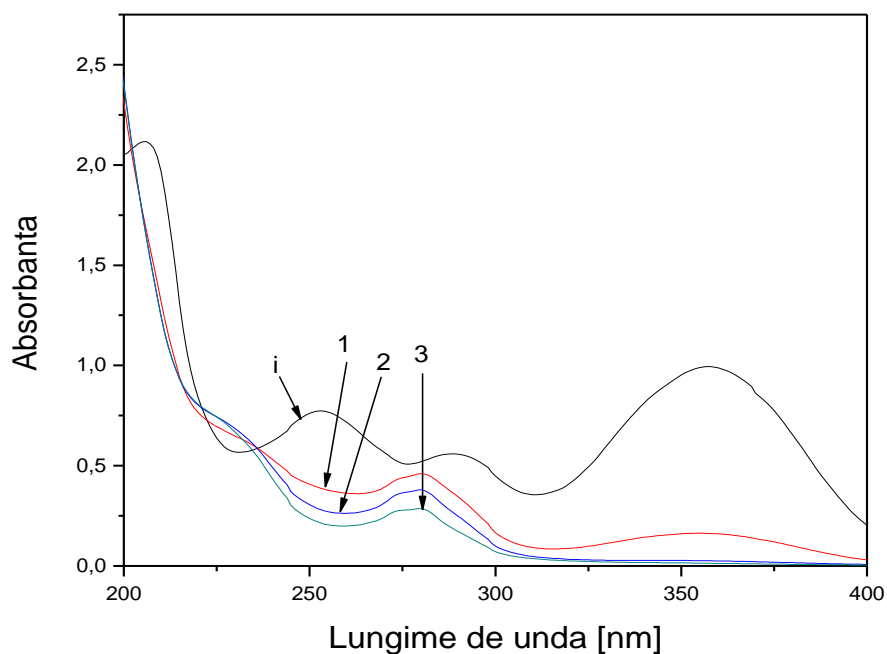


Fig. 5.65. Spectrele de absorbție în UV ale PXC în Na_2SO_4 0,1 M anod: $\text{Ti}/\text{RuO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-RuO}_2$; concentrație inițială: 200 mg/L; densitate de curent: 300 A/m^2 ; timp de electroliză: i – 0 min; 1 - 60 min; 2 - 120 min; 3 – 180 min

Tabelul 5.25. Evoluția absorbantei în domeniul UV în funcție de procesul de electrodegradare a PXC pe Ti/RuO₂-TiO₂

Concentrație PXC [mg/L]	Densitate de curent [A/m ²]	Timp de electroliză [min]	Lungime de undă [nm] / Absorbanta			
			206	253	288	357
50	200	0	2,12	0,76	0,55	0,97
		60	1,75	0,31	0,37	0,13
		120	1,76	0,21	0,34	0,02
		180	1,73	0,22	0,21	0
	300	60	1,70	0,32	0,31	0,09
		120	1,70	0,15	0,20	0
180		1,70	0,12	0,09	0	
200	200	0	2,11	0,77	0,55	0,99
		60	1,68	0,38	0,39	0,20
		120	1,66	0,31	0,32	0,01
		180	1,63	0,25	0,25	0
	300	60	1,69	0,37	0,36	0,15
		120	1,65	0,24	0,23	0,01
		180	1,68	0,16	0,13	0

Tabelul 5.26. Evoluția absorbantei din domeniul UV în funcție de procesul de electrodegradare al PXC pe Ti/RuO₂/SnO₂- Sb₂O₅-RuO₂

Concentrație PXC [mg/L]	Densitate de curent [A/m ²]	Timp de electroliză [min]	Lungime de undă [nm] / Absorbanta			
			206	253	288	357
50	200	0	2,12	0,76	0,55	0,97
		60	1,71	0,34	0,35	0,19
		120	1,71	0,26	0,25	0,03
		180	1,72	0,20	0,18	0,01
	300	60	1,70	0,31	0,31	0,13
		120	1,63	0,16	0,21	0,01
180		1,57	0,14	0,11	0	
200	200	0	2,11	0,77	0,55	0,99
		60	1,68	0,40	0,39	0,15
		120	1,73	0,27	0,38	0,04
		180	1,67	0,28	0,27	0,01
	300	60	1,67	0,38	0,37	0,16
		120	1,64	0,28	0,27	0,02
		180	1,64	0,21	0,19	0,01

Pe baza datelor din Tabelele 5.25 și 5.26 s-a calculat variația relativă a absorbantei în funcție de condițiile de lucru. Rezultatele sunt redată în tabelele 5.27 și 5.28.

Tabelul 5.27. Variația relativă a absorbanței în procesul de electrodegradare a PXC pe Ti/RuO₂-TiO₂

Concentrație PXC [mg/L]	Densitate de curent [A/m ²]	Timp de electroliză [min]	Lungime de undă [nm] / Variația relativă a absorbanței [%]			
			206	253	288	357
50	200	60	17,45	59,21	32,72	86,59
		120	16,98	72,36	38,18	97,93
		180	18,39	71,05	61,81	100
	300	60	19,81	57,89	43,63	90,72
		120	19,81	80,26	63,63	100
		180	19,81	84,21	83,63	100
200	200	60	20,37	50,64	29,09	79,79
		120	21,32	59,74	41,81	98,98
		180	22,74	67,53	54,54	100
	300	60	19,90	51,94	34,54	84,84
		120	21,80	68,83	58,18	98,98
		180	20,37	79,22	76,36	100

Tabelul 5.28. Variația relativă a absorbanței în procesul de electrodegradare a PXC pe Ti/RuO₂/SnO₂- Sb₂O₅-RuO₂

Concentrație PXC [mg/L]	Densitate de curent [A/m ²]	Timp de electroliză [min]	Lungime de undă [nm] / Variația relativă a absorbanței [%]			
			206	253	288	357
50	200	60	19,34	55,26	36,36	80,41
		120	19,34	65,79	54,55	96,91
		180	18,87	73,68	67,27	98,97
	300	60	19,81	59,21	43,64	86,60
		120	23,11	78,95	61,82	98,97
		180	25,94	81,58	80,00	100,00
200	200	60	20,38	48,05	29,09	84,85
		120	18,01	64,94	30,91	95,96
		180	20,85	63,64	50,91	98,99
	300	60	20,85	50,65	32,73	83,84
		120	22,27	63,64	50,91	97,98
		180	22,27	72,73	65,45	98,99

În cazul compoziției de anod Ti/RuO₂-TiO₂ se remarcă o diminuare redusă a absorbăței la lungimea de undă de 206 nm cu creșterea timpului de electroliză, indiferent de densitatea de curent aplicată și concentrația inițială a soluției. Astfel, variația relativă a absorbăței la 206 nm se situează în domeniul 19-26 % pentru concentrația de 50 mg/L și

18-22% pentru cea de 200 mg/L. Situația este diferită pentru celelalte lungimi de undă pentru care se înregistrează diminuări semnificative ale absorbanței cu creșterea timpului de electroliză și a densității de curent indiferent de concentrația inițială a soluției. Randamentele cele mai bune de reducere a absorbanței se înregistrează la lungimea de undă de 357 nm, urmată cea de la 253 nm și respectiv 288 nm. Această diferențiere poate indica că structura ciclului benzenic este puțin afectată, în timp ce ciclul piridinic și substituenții adiacenți nucleului aromatic sunt degradați cu randamente mai mari [25].

Considerațiile generale de mai sus sunt valabile atât pentru compoziția de anod Ti/RuO₂-TiO₂ cât și pentru cea de Ti/RuO₂/SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂. Rezultatele cele mai bune pentru ambele concentrații de lucru se obțin la o densitate de curent aplicată de 300 A/m² și 180 min de electroliză.

5.2.3.2. Mineralizarea PXC

Pentru soluțiile obținute în urma electrodegradării s-au făcut determinări COT. Valorile obținute sunt redate în Tabelul 5.29. Se constată concordanța între randamentele de reducere ale maximelor absorbanțelor în procesul de degradare electrochimică și evoluția valorilor COT.

Tabelul 5.29. Evoluția valorilor COT în procesul de degradare a PXC pe ADS
timp de electroliză: 180 min; COT sol. 200 mg/L PXC: 95,25 mg C/L;
COT sol. 50 mg/L PXC: 25,25 mg C/L

Concentrație PXC [mg/L]	Compoziția de anod	Densitate de curent [A/m ²]	COT [mg C/L]	Indepărtare COT [%]
50	Ti/RuO ₂ -TiO ₂	200	20,93	17,12
		300	14,63	42,07
	Ti/RuO ₂ /SnO ₂ - Sb ₂ O ₅ -RuO ₂	200	22,03	12,77
		300	20,58	18,51
200	Ti/RuO ₂ -TiO ₂	200	85,50	10,24
		300	77,25	18,90
	Ti/RuO ₂ /SnO ₂ - Sb ₂ O ₅ -RuO ₂	200	89,25	6,30
		300	87,00	8,66

Examinarea datelor din Tabelul 5.29 arată că procesul de degradare a poluantului decurge cu eficiențe mai mari pentru ambele concentrații ale soluțiilor inițiale, 50 mg/L și respectiv 200 mg/L PXC, în cazul Ti/RuO₂-TiO₂ față de Ti/RuO₂/SnO₂- Sb₂O₅-RuO₂.

5.2.3.3. Concluzii parțiale

Degradarea electrochimică a PXC s-a realizat pe $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2$ și $\text{Ti/RuO}_2\text{/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-RuO}_2$. Concentrațiile soluțiilor inițiale au fost de 50 mg/L și respectiv 200 mg/L PXC, iar pH-ul a fost de 7. S-au aplicat densități de curent de 200 și 300 A/m^2 , și un timp de electroliză de 60, 120 și 180 min. Procesul de degradare a fost urmărit prin înregistrarea spectrelor de absorbție în UV și determinarea COT.

Examinarea spectrelor în UV indică un proces de degradare complex care se explică prin ruperea oxidativă a legăturii între piridină și nucleele condensate, precum și oxidarea acestora. Apariția unor noi maxime în spectre confirmă oxidarea compusului.

Pe baza variației relative a absorbanței la lungimile de undă corespunzătoare maximelor absorbantei se poate presupune că structura ciclului benzenic este puțin afectată, în timp ce ciclul piridinic și substituenții adiacenți nucleului aromatic sunt degradați cu randamente mai mari.

Compoziția de anod $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2$ s-a dovedit a fi mai eficientă în mineralizarea PXC decât $\text{Ti/RuO}_2\text{/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-RuO}_2$, pentru oricare concentrație a PXC și densitate de curent aplicată. Astfel, valoarea cea mai bună pentru îndepărtarea COT a fost de 42,07% înregistrată pentru concentrația de 50 mg/L PXC, 300 A/m^2 și 180 min de electroliză.

5.2.4. Studii cinetice și aspecte privind mecanismul procesului de mineralizare. Consum energetic

5.2.4.1. Densitate de curent limită. Constantă de transfer de masă

Pentru conducerea unui proces electrochimic în regim galvanostatic, se ține seama de faptul că viteza reacției de electrod este controlată fie de către etapa de transfer de sarcină electrică sau etapa de transfer de masă a speciilor electroactive din volumul soluției către electrod în funcție de densitatea de curent aplicată. Atunci când densitatea de curent aplicată este mai mare decât densitatea de curent limită (j_{lim}) procesul este controlat de difuzie, iar când densitatea de curent aplicată este mai mică decât j_{lim} procesul este controlat de transferul de sarcină electrică. j_{lim} (A/m^2) este calculată cu ajutorul (ec.(3)), folosită pentru studii similare [22]:

$$j_{lim} = n \cdot F \cdot k_d \cdot c_R \quad (3)$$

unde n este numărul de electroni, F este constanta lui Faraday [96487 C/mol], k_d este constanta de transfer de masă [m/s], iar c_R este concentrația speciilor electroactive în volumul soluției [mol/m³].

k_d a fost calculată din datele analizei COT în acord cu (ec.(4)) [22]:

$$\frac{COT}{COT_0} = \exp\left(-\frac{A}{Vol} \cdot k_d \cdot t\right) \quad (4)$$

unde COT_0 și COT este concentrația inițială a carbonului organic total a compusului și respectiv la timpul t , A este suprafața anodică activă (în m², $A = 0,0038$ m²), Vol este volumul soluției supuse electrolizei (în m³, $Vol = 75 \cdot 10^{-6}$ m³), iar t este timpul de electroliză (în s, $t = 1,08 \cdot 10^4$).

În tabelele 5.30 - 5.35 sunt redate valorile constantei de transfer de masă și a densității de curent limită pentru ADS și se observă că pe măsură ce densitatea de curent aplicată crește k_d crește indiferent de concentrația compusului studiat pentru amândouă compozițiile de anod.

Această constatare arată că mineralizarea compușilor studiați a fost favorizată de o densitate de curent aplicată mai mare. La aceeași densitate de curent aplicată pentru amândouă compozițiile de anod k_d crește pe măsură ce crește concentrația compusului studiat, ceea ce sugerează că mineralizarea decurge cu viteză mai mare la concentrații mai mari, fapt în acord cu rezultatele analizei spectrelor UV.

Pentru Ti/RuO₂-TiO₂ viteza de mineralizare a compușilor studiați scade în secvența DCF > NPX > PXC pentru concentrația de 50 mg/L și NPX > DCF > PXC pentru concentrația de 200 mg/L. Pentru Ti/RuO₂/SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂ secvența este NPX > DCF și PXC pentru concentrația de 50 mg/L și NPX > DCF > PXC pentru concentrația de 200 mg/L. De asemenea, se constată că viteza de mineralizare este mai mare pe Ti/RuO₂-TiO₂ față de Ti/RuO₂/SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂.

Valorile j_{lim} au fost mai mici decât cele ale densității de curent aplicate practic pentru amândouă compozițiile de anod ceea ce dovedește că procesul este controlat de difuzie, fapt în concordanță cu analiza spectrelor UV.

Tabelul 5.30. Parametrii cinetici pentru mineralizarea electrochimică a DCF pe Ti/RuO₂-TiO₂ în funcție de condițiile de lucru la 120 min de electroliză

Densitate de curent [A/m ²]	k_d [m/s] și j_{lim} [A/m ²] la diferite concentrații ale DCF								
	50 mg/L			100 mg/L			200 mg/L		
	COT/COT ₀	$k_d \cdot 10^7$	j_{lim}	COT/COT ₀	$k_d \cdot 10^7$	j_{lim}	COT/COT ₀	$k_d \cdot 10^7$	j_{lim}
100	0,79	6,58	0,88	0,69	10,3	2,76	0,64	12,4	6,65
200	0,60	14	1,88	0,57	15,2	4,07	0,56	15,8	8,48
300	0,57	15,5	2,07	0,57	15,5	4,15	0,56	16	8,58

Tabelul 5.31. Parametrii cinetici pentru mineralizarea electrochimică a DCF pe Ti/RuO₂/SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂ în funcție de condițiile de lucru la 120 min de electroliză

Densitate de curent [A/m ²]	k_d [m/s] și j_{lim} [A/m ²] la diferite concentrații ale DCF								
	50 mg/L			100 mg/L			200 mg/L		
	COT/COT ₀	$k_d \cdot 10^7$	j_{lim}	COT/COT ₀	$k_d \cdot 10^7$	j_{lim}	COT/COT ₀	$k_d \cdot 10^7$	j_{lim}
100	0,93	2,05	0,27	0,83	5,08	1,36	0,69	10,4	5,56
200	0,92	2,16	0,29	0,75	7,86	2,11	0,64	12,1	6,51
300	0,87	3,81	0,51	0,63	12,5	3,35	0,60	13,9	7,45

Tabelul 5.32. Parametrii cinetici pentru mineralizarea electrochimică a NPX pe Ti/RuO₂-TiO₂ în funcție de condițiile de lucru la 180 min de electroliză

Densitate de curent [A/m ²]	k_d [m/s] și j_{lim} [A/m ²] la diferite concentrații ale NPX											
	10 mg/L			50 mg/L			100 mg/L			200 mg/L		
	COT/COT ₀	$k_d \cdot 10^7$	j_{lim}	COT/COT ₀	$k_d \cdot 10^7$	j_{lim}	COT/COT ₀	$k_d \cdot 10^7$	j_{lim}	COT/COT ₀	$k_d \cdot 10^7$	j_{lim}
100	0,81	3,7	0,10	0,78	4,6	0,62	0,72	5,9	1,59	0,46	14	7,64
200	0,66	7,6	0,21	0,57	10	1,39	0,52	11	3,20	0,35	19	10,38
300	0,55	11	0,29	0,51	12	1,67	0,50	12	3,38	0,27	23	12,75

Tabelul 5.33. Parametrii cinetici pentru mineralizarea electrochimică a NPX pe Ti/RuO₂/SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂ în funcție de condițiile de lucru la 180 min de electroliză

Densitate de curent [A/m ²]	k_d [m/s] și j_{lim} [A/m ²] la diferite concentrații ale NPX											
	10 mg/L			50 mg/L			100 mg/L			200 mg/L		
	COT/COT ₀	$k_d \cdot 10^7$	j_{lim}	COT/COT ₀	$k_d \cdot 10^7$	j_{lim}	COT/COT ₀	$k_d \cdot 10^7$	j_{lim}	COT/COT ₀	$k_d \cdot 10^7$	j_{lim}
100	0,85	2,9	0,08	0,74	5,4	0,73	0,61	9,1	2,45	0,44	15	8,13
200	0,84	3,2	0,09	0,67	7,4	0,99	0,59	9,5	2,57	0,36	18	10,15
300	0,73	5,8	0,16	0,60	9,3	1,25	0,52	12	3,25	0,31	21	11,65

Tabelul 5.34. Parametrii cinetici pentru mineralizarea electrochimică a PXC pe Ti/RuO₂-TiO₂ în funcție de condițiile de lucru la 180 min de electroliză

Densitate de curent [A/m ²]	k _d [m/s] și j _{lim} [A/m ²] la diferite concentrații ale PXC					
	50 mg/L			200 mg/L		
	COT/COT ₀	k _d ·10 ⁷	j _{lim}	COT/COT ₀	k _d ·10 ⁷	j _{lim}
200	0,83	3,43	0,46	0,90	1,97	1,06
300	0,58	9,97	1,34	0,81	3,83	2,06

Tabelul 5.35. Parametrii cinetici pentru mineralizarea electrochimică a PXC pe Ti/RuO₂/SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂ în funcție de condițiile de lucru la 180 min de electroliză

Densitate de curent [A/m ²]	k _d [m/s] și j _{lim} [A/m ²] la diferite concentrații ale PXC					
	50 mg/L			200 mg/L		
	COT/COT ₀	k _d ·10 ⁷	j _{lim}	COT/COT ₀	k _d ·10 ⁷	j _{lim}
200	0,87	2,49	0,33	0,94	1,19	0,64
300	0,82	3,74	0,50	0,91	1,66	0,89

5.2.4.2. Consum specific de energie

Consumul specific de energie (CE) s-a calculat în acord cu (ec.(5)):

$$CE (kWh/m^3) = \frac{E_{cel} \cdot I \cdot t}{Vol} \quad (5)$$

unde E_{cel} este tensiunea pe celulă [în V], t este timpul de electroliză [în h], Vol volumul de soluție [în L].

În tabelele 5.36 și 5.37 este redat CE pentru cele două compoziții de anod.

Tabelul 5.36. Consumul specific de energie pentru electrodegradarea poluanților pe Ti/RuO₂-TiO₂

Densitate de curent [A/m ²]	Tensiune pe celulă [V]	Intensitate [A]	Timp de electroliză [h]	Volum electrolit [L]	CE [kWh/m ³]
100	3,1	0,38	1	0,075	15,71
	3,1	0,38	2	0,075	31,41
	3,1	0,38	3	0,075	47,12
200	3,6	0,76	1	0,075	36,48
	3,6	0,76	2	0,075	72,96
	3,6	0,76	3	0,075	109,44
300	4,1	1,14	1	0,075	62,32
	4,1	1,14	2	0,075	124,64
	4,1	1,14	3	0,075	186,96

Tabelul 5.37. Consumul specific de energie pentru electrodegradarea poluanților pe Ti/RuO₂/SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂

Densitate de curent [A/m ²]	Tensiune pe celulă [V]	Intensitate [A]	Timp de electroliză [h]	Volum electrolit [L]	CE [kWh/m ³]
100	3,6	0,38	1	0,075	18,24
	3,6	0,38	2	0,075	36,48
	3,6	0,38	3	0,075	54,72
200	4,3	0,76	1	0,075	43,57
	4,3	0,76	2	0,075	87,15
	4,3	0,76	3	0,075	130,72
300	4,8	1,14	1	0,075	72,96
	4,8	1,14	2	0,075	145,92
	4,8	1,14	3	0,075	218,88

Nu se constată diferențe majore în ceea ce privește CE între cele două compoziții de anod, dar valorile sunt ușor mai mari pe Ti/RuO₂/SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂. Valorile din Tabelele 5.36 și 5.37 sunt de același ordin de mărime cu cele raportate anterior în literatură pentru oxidarea compușilor organici pe ADS [26-28]. Se poate concluziona că și din punct de vedere economic, compoziția de anod Ti/RuO₂-TiO₂ prezintă superioritate pentru degradarea poluanților studiați.

5.2.5. Aplicații ale electrodegradării pe ADS pentru ape reale

5.2.5.1. Îmbunătățirea biodegradabilității efluenților farmaceutici

Cei mai mulți dintre compușii farmaceutici trec prin stațiile de epurare municipale neschimbați pentru că sunt compuși biorefractari și ca urmare pătrund în apele de suprafață. Prezența acestor compuși este nedorită în mediul acvatic deoarece ei pot avea efecte nedorite asupra organismelor care se găsesc în acest mediu. De aceea este necesar să se îmbunătățească biodegradabilitatea efluenților farmaceutici înainte de evacuarea lor în sistemul de canalizare.

În acest scop s-au aplicat o serie de metode bazate pe utilizarea ADS pentru îmbunătățirea biodegradabilității unui efluent farmaceutic sintetic cu conținut de DCF (EF-DCF): electrochimică, foto-electrochimică și combinată electrochimic-fotocatalitic. Tratabilitatea biologică a efluentului supus epurării și a celui rezultat în urma ei a fost

evaluată prin determinarea raportului dintre consumul biochimic de oxigen (CBO_5) și consumul chimic de oxigen (CCO), raport notat în continuare cu R.

Datele prezentate în Tabelul 5.38 au arătat mineralizarea în proporție redusă a compușilor din EF-DCF, scăderea CCO fiind de 4,5 până la 8%. Contrar, CBO_5 a crescut prin aplicarea metodelor bazate pe utilizarea ADS cu 85-92%. Ca urmare, R a crescut și biodegradabilitatea EF-DCF a fost mult îmbunătățită. Astfel, efluentul poate fi supus unei degradări biologice eficiente [29].

Tabelul 5.38. Condițiile de lucru pentru metodele bazate pe utilizarea ADS și valorile CCO, CBO_5 și R
 $CCO_{ini} = 583 \text{ mgO}_2/\text{L}$; $CBO_{5\ ini} = 29 \text{ mgO}_2/\text{L}$; $R_{ini}=0,05$

Metoda bazată pe utilizarea ADS	Fotocatalizator	Fotocataliză [min]	Densitate de curent [A/m^2]	Timp de electroliză [min]	CCO [mgO_2/L]	CBO_5 [mgO_2/L]	R
electrochimică	-	-	300	120	545	185	0,34
foto-electrochimică	-	-	300	120	554	227	0,41
combinată electrochimic-fotocatalitic	Z-TiO ₂ -Ag	60	300	120	537	253	0,47
combinată electrochimic-fotocatalitic	Z2-TiO ₂	60	300	120	557	345	0,62

5.2.5.2. Aplicații ale electrodegradării pe ADS pentru ape reale cu conținut de antiinflamatoare nesteroidiene

5.2.5.2.1. Electrodegradarea pe ADS a DCF din efluentul unei stații de epurare municipale

Rezultatele obținute pentru electrodegradarea DCF pe ADS din efluentul unei stații de epurare sunt prezentate în Tabelul 5.39.

Tabelul 5.39. Concentrația reziduală a DCF în soluțiile sintetice și EF-DCF
 concentrație inițială: 1 mg/L DCF, densitate de curent: 300 A/m^2 ; timp de electroliză: 120 min

Tip de soluție	Compoziție de anod	pH inițial	Concentrație reziduală DCF [mg/L]	Randament îndepărtare DCF [%]
soluție sintetică	Ti/RuO ₂ -TiO ₂	5,8	0,43	57
		11	0,29	71
soluție sintetică	Ti/RuO ₂ /SnO ₂ -Sb ₂ O ₅ -RuO ₂	5,8	0,26	74
		11	0,14	86
EF-DCF	Ti/RuO ₂ /SnO ₂ -Sb ₂ O ₅ -RuO ₂	11	0,47	53

Datele din Tabelul 5.39 arată că pentru Ti/RuO₂/SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂ s-a obținut cel mai bun randament de îndepărtare a poluantului din soluțiile sintetice, care poate fi pus pe seama mineralizării, dar mai ales a degradării (formarea produșilor de degradare), așa cum s-a arătat în cadrul secțiunilor 5.2.1.2 și 5.2.1.4.

Randamentul de îndepărtare a DCF din efluentul stației de epurare la o densitate de curent de 300 A/m² și un timp de electroliză de 120 min pe anozii de Ti/RuO₂/SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂ a fost mai mic decât cel obținut în aceleași condiții pe soluții sintetice, ceea ce reflectă influența matricii în care se află DCF [30].

5.2.5.2.2. Degradarea avansată a unui amestec de antiinflamatoare nesteroidiene prin electrodegradare pe ADS

În Tabelele 5.40 și 5.41 sunt redată condițiile de lucru și randamentele de îndepărtare din efluentul stației de epurare municipale a poluanților diclofenac (DCF), ibuprofen (IBP) și naproxen (NPX).

Examinarea datelor tabelate demonstrează eficiența ADS în îndepărtarea poluanților studiați din efluentul stației de epurare municipale. Atât pe anozii Ti/RuO₂-TiO₂ cât și pe cei de Ti/RuO₂/SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂ are loc practic îndepărtarea DCF și NPX cu randamente de peste 99%, indiferent de densitatea de curent aplicată (50, 100, 200 sau 300 A/m²) și timpul de electroliză (120 sau 180 min).

Datele din tabelele 5.40 și 5.41 alături de rezultatele prezentate în secțiunile anterioare (5.2.1 și 5.2.5.2.1) demonstrează ca ambele compoziții de anod asigură degradarea/mineralizarea DCF pentru un domeniu larg de concentrații, de la zeci de μg/L la zeci sau sute de mg/L.

Tabelul 5.40. Condițiile de lucru în experimentele de degradare electrochimică a unui amestec de poluanți pe Ti/RuO₂-TiO₂
concentrații inițiale poluanți: 48 μg/L DCF, 38 μg/L IBP și 41 μg/L NPX

Densitate de curent [A/m ²]	Tensiune pe celulă [V]	Timp de electroliză [min]	Poluant			Randament de îndepărtare [%]		
			DCF [μg/L]	IBP [μg/L]	NPX / [μg/L]	DCF	IBP	NPX
50	2,5	120	< 0,2	19	< 0,2	> 99,6	50,0	> 99,5
	2,5	180	< 0,2	6	< 0,2	> 99,6	84,2	> 99,5
100	2,9	120	< 0,2	13	< 0,2	> 99,6	65,8	> 99,5
	2,9	180	< 0,2	5	< 0,2	> 99,6	86,8	> 99,5
200	3,5	120	< 0,2	12	< 0,2	> 99,6	68,4	> 99,5
	3,5	180	< 0,2	3	< 0,2	> 99,6	92,1	> 99,5
300	3,8	120	< 0,2	5	< 0,2	> 99,6	86,8	> 99,5
	3,8	180	< 0,2	< 0,4	< 0,2	> 99,6	> 99,0	> 99,5

Tabelul 5.41. Condițiile de lucru în experimentele de degradare electrochimică a unui amestec de poluanți pe Ti/RuO₂/SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂ concentrații inițiale poluanți: 48 μg/L DCF, 38 μg/L IBP și 41 μg/L NPX

Densitate de curent [A/m ²]	Tensiune pe celulă [V]	Timpul de electroliză [min]	Poluant			Randament de îndepărtare / %		
			DCF [μg/L]	IBP [μg/L]	NPX [μg/L]	DCF	IBP	NPX
50	3,3	120	< 0,2	12	< 0,2	> 99,6	68,4	> 99,5
	3,3	180	< 0,2	5	< 0,2	> 99,6	86,8	> 99,5
100	3,8	120	< 0,2	8	< 0,2	> 99,6	78,9	> 99,5
	3,8	180	< 0,2	< 0,4	< 0,2	> 99,6	> 99,0	> 99,5
200	4,6	120	< 0,2	4	< 0,2	> 99,6	89,5	> 99,5
	4,6	180	< 0,2	< 0,4	< 0,2	> 99,6	> 99,0	> 99,5
300	4,9	120	< 0,2	2	< 0,2	> 99,6	94,7	> 99,5
	4,9	180	< 0,2	< 0,4	< 0,2	> 99,6	> 99,0	> 99,5

5.2.5.3. Concluzii parțiale

Experimentele efectuate pentru îmbunătățirea biodegradabilității unui efluent cu conținut de DCF caracterizat printr-o biodegradabilitate scăzută s-au efectuat cu ajutorul următoarelor metode bazate pe utilizarea ADS: electrochimică, foto-electrochimică și combinată electrochimic-fotocatalitic. Toate metodele aplicate au fost eficiente și au dus la creșterea raportului R de la 0,05 la valori cuprinse între 0,30 și 0,62 ceea ce asigură efluenți care pot fi supuși unei biodegradări eficiente în stațiile de epurare municipale.

Experimentele de degradare a unui amestec de poluanți organici din categoria compușilor farmaceutici de tipul AINS: DCF, IBP și NPX dozați într-un efluent al unei stații de epurare municipale (zeci μg/L) au fost efectuate prin aplicarea electrodegradării pe ADS având compozițiile de anod: Ti/RuO₂-TiO₂ și Ti/RuO₂/SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂.

S-au obținut randamente de îndepărtare mai mari decât 99% pentru oricare dintre poluanții studiați pentru oricare dintre cele două compoziții de anod utilizate.

Bibliografie

- [1] S. Trasatti, Electrocatalysis: understanding the success of DSA, *Electrochimica Acta* 45 (2000) 2377-2385.
- [2] M. Ihos, G. Bocea, F. Manea, Preparation and characterization of SnO₂ anodes, *Book of Selected Proceedings of International Workshop, Methods Applied for Wastewater Control and Depollution-Regional and European Consolidation and Enlargement of Cooperation*, July 18-20th 2007 Alba Iulia, Romania, Casa Cărții de știință, Cluj-Napoca, 2007, 43-47.

- [3] M. D. Vedenyapina, D. A. Borisova, K.-H. Rosenwinkel, D. Weichgrebe, P. Stopp, A. A. Vedenyapin, *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 87(8) (2013) 1393–1396.
- [4] X. Zhao, Y. Hou, H. Liu, Z. Qiang, J. Qu, Electro-oxidation of diclofenac at boron doped diamond: Kinetics and mechanism, *Electrochimica Acta* 54 (2009) 4172–4179.
- [5] E. Brillas, S. Garcia-Segura, M. Skoumal, C. Arias, Electrochemical incineration of diclofenac in neutral aqueous medium by anodic oxidation using Pt and boron-doped diamond anodes, *Chemosphere* 79 (2010) 605–612.
- [6] D. Dobrin, C. Bradu, M. Magureanu, N.B. Mandache, V.I. Parvulescu, Degradation of diclofenac in water using a pulsed corona discharge, *Chemical Engineering Journal* 234 (2013) 389–396.
- [7] M. Ihos, C. Bogatu, I. Cristea, F. Manea, R. Pode, Custom-made dimensionally stable anodes for diclofenac electrochemical degradation, *Revista de Chimie*, 67(8) (2016) 1462–1465.
- [8] J.R. Dominguez, T. Gonzalez, P. Palo, J. Sanchez-Martin, Anodic oxidation of ketoprofen on boron doped diamond (BDD) electrodes. Role of operative parameters, *Chemical Engineering Journal* 162 (2010) 1012–1018.
- [9] G. F. Pereira, R.C. Rocha-Filho, N. Bocchi, S.R. Biaggio, Electrochemical degradation of bisphenol A using a flow reactor with a boron-doped diamond anode, *Chemical Engineering Journal* 198–199 (2012) 282–288.
- [10] M. Haidar, A. Dirany, I. Sires, N. Oturan, M.A. Oturan, Electrochemical degradation of the antibiotic sulfachloropyridazine by hydroxyl radicals generated at a BDD anode, *Chemosphere* 91 (2013) 1304–1309.
- [11] S. Moțoc, F. Manea, A. Pop, A. Baci, G. Burtică, R. Pode, Electrochemical mineralization of Reactive Red 147 dye on boron-doped diamond electrodes, *Environmental Engineering and Management Journal* 12 (2013) 509–516.
- [12] J. R. Steter, R. S. Rocha, D. Dionisio, M. R. V. Lanza, A. J. Motheo, Electrochemical oxidation route of methyl paraben on a boron-doped diamond anode, *Electrochimica Acta* 117 (2014) 127–133.
- [13] E. Brillas, A. Thiam, S. Garcia-Segura, Incineration of acidic aqueous solutions of dopamine by electrochemical advanced oxidation processes with Pt and BDD anodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 775 (2016) 189–197.
- [14] M. Ihos, F. Manea, M. Jitaru, C. Bogatu, R. Pode, Diclofenac removal from aqueous solutions by electrooxidation at boron-doped diamond (BDD) electrode, *Environmental Engineering and Management Journal* 14(6) (2015) 1339–1345.
- [15] M. Ihos, A. Remes, F. Manea, Electrochemical determination of diclofenac in water using boron-doped diamond electrode, *Journal of Environmental Protection and Ecology*, 13(4) (2012) 2096–2103.
- [16] M. Ihos, F. Manea, R. Pode, Cyclic voltammetry tool for assessing electrochemical degradation of diclofenac, *Proceedings of the 20th International Symposium on Analytical and Environmental Problems*, 22 September 2014, Szeged, Hungary, 18–21.
- [17] NIST Chemistry WebBook, <http://webbook.nist.gov/chemistry>.
- [18] J. W. Robinson, E. M. Skelly Frame, G. M. Frame II, *Undergraduate Instrumental Analysis*, Seventh Edition, CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, London, New York, 2014.
- [19] T. Arita, N. Manabe, K. Nakahara, Instant and supesaturated dissolution of naproxen and sesamin (poorly water drugs and supplements), *Journal of Nanoparticle Research* 14 (2012) 1251.

- [20] B. D. Mistry, *A Handbook of Spectroscopic Data: Chemistry*, Oxford Book Company, Jaipur, India, 2009.
- [21] L. Feng, *Advanced oxidation processes for the removal of residual non-steroidal anti-inflammatory pharmaceuticals from aqueous systems*, Université Paris Est - École doctorale Sciences, Ingénierie et Environnement and Università degli studi di Cassino e del Lazio Meridionale, Paris, 2013.
- [22] C.-J. M. Chin, T.-Y. Chen, M. Lee, C.-F. Chang, Y.-T. Liu, Y.-T. Kuo, Effective anodic oxidation of naproxen by platinum nanoparticles coated FTO glass, *Journal of Hazardous Materials*, 277 (2014) 110-119.
- [23] G. Coria, I. Sirés, E. Brillas, J.L. Nava, Influence of the anode material on the degradation of naproxen by Fenton-based electrochemical processes, *Chemical Engineering Journal* 304 (2016) 817–825.
- [24] A.T. Balaban, M. Banciu, L. Pogany, *Aplicații ale metodelor fizice în chimia organică*, Editura Științifică și enciclopedică, București, 1983.
- [25] M. Ihoș, F. Manea, R. Pode, Degradation of piroxicam by electrochemical oxidation at DSA electrodes, *Proceedings of the 4th International Conference „Ecology of urban areas 2014”*, 9-10 October 2014, Zrenjanin, Serbia, 276-284.
- [26] A.L.T. Fornazari, G.R.P. Malpass, D.W. Miwa, A.J. Motheo, Application of electrochemical degradation of wastewater composed of mixtures of phenol–formaldehyde, *Water Air & Soil Pollution* 223 (2012) 4895-4904.
- [27] L.F. Trigueiro, L.M. Silva, L.A.B.D. Itto, T.M.B.F. Oliveira, A.J. Motheo, C.A. Martínez-Huitle, J.J.F. Alves, S.S.L. Castro, Inactivation, lysis and degradation by-products of *Saccharomyces cerevisiae* by electrooxidation using DSA *Environmental Science and Pollution Research* 24 (2017) 6096-6105.
- [28] A.S. Fajardo, H.F. Seca, R.C. Martins, V.N. Corceiro, J.P. Vieira, M.E. Quinta-Ferreira, R. M. Quinta-Ferreira, Phenolic wastewaters depuration by electrochemical oxidation process using Ti/IrO₂ anodes, *Environmental Science and Pollution Research* 24 (2017) 7521-7533.
- [29] M. Ihoș, C. Lazău, F. Manea, DSA electrodes for treating pharmaceutical effluents, *Environmental Engineering and Management Journal*, 12(5) (2013) 901-905.
- [30] M. Ihoș, V. Iancu, J. Petre, Diclofenac removal at low concentrations from wastewaters by electrochemical oxidation, *Revista de Chimie*, 65(7) (2014) 840-843.

Capitolul 6. Concluzii finale

Tema de cercetare abordează îndepărtarea/degradarea poluanților organici biorefractari de tipul compușilor activ farmaceutici din clasa antiinflamatoarelor nesteroidiene din ape uzate prin electrodegradare pe anodi de dimensiuni stabile (ADS), care conțin un strat de oxizi metalici conductivi cu proprietăți electrocatalitice depuse pe suport de titan.

Compozițiile de anod studiate în această teză au fost :

1. Ti/RuO₂- TiO₂ Raport molar Ru:Ti în soluția precursoră 30:70
2. Ti/RuO₂/SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂ Raport molar Sn:Sb:Ru în soluția precursoră 94:3:3

ADS au fost obținuți prin descompunerea termică a sărurilor corespunzătoare oxizilor conținuți în pelicula electrocatalitică. Caracterizarea peliculelor electrocatalitice din punct de vedere morfologic și structural s-a realizat prin microscopie cu scanare de electroni (MSE), difracție de raze X (DRX) și din punct de vedere al proprietăților electrochimice prin voltametrie ciclică (VC).

Ca modele de poluanți au fost aleși compuși organici biorefractari și anume, compuși activi farmaceutici de tipul antiinflamatoarelor nesteroidiene: diclofenac (DCF), naproxen (NPX) și piroxicam (PXC). Îndepărtarea/degradarea acestor poluanți s-a realizat atât din soluții sintetice cât și din ape reale, individual sau în amestec, fiind stabiliți parametri optimi de operare pentru conducerea electrodegradării poluanților pe ADS.

Caracterizarea efluenților rezultați s-a făcut prin spectrometrie de absorbție în ultraviolet și vizibil (UV/Vis), determinare de carbon organic total (COT), consum chimic de oxigen (CCO), consum biochimic de oxigen (CBO₅). Determinarea calitativă a produșilor de degradare s-a efectuat prin gaz-cromatografie cuplată cu spectrometrie de masă (GC-SM), iar determinarea concentrațiilor reziduale de antiinflamatoare prin cromatografie de lichide de înaltă performanță (CLIP) cu detecție UV.

Imaginile MES ale electrozilor ADS cu peliculă de oxizi ai metalelor nobile și oxizi ai metalelor nenobile au prezentat o morfologie a suprafeței relativ compactă.

Spectrele DRX au confirmat că în pelicula electrocatalitică cu conținut de metale nobile sunt prezenți oxizii TiO₂ și RuO₂. De asemenea, în pelicula electrocatalitică cu conținut de metale nenobile a fost identificat SnO₂, în timp ce prezența oxizilor de Sb₂O₅, RuO₂ și TiO₂ nu a putut fi identificată cu certitudine.

VC a permis caracterizarea electrochimică a ADS în prezența poluanților, stabilindu-se fereastra de potențial pentru fiecare compoziție de anod și implicit, valoarea

potențialului de descărcare a oxigenului. Rezultatele obținute prin analizarea voltamogramelor ciclice au arătat că prezența poluanților nu a influențat semnificativ forma acestora, evidențiindu-se efecte de polarizare/depolarizare în funcție de compoziția de anod și de tipul poluantului. Aceste rezultate arată că oxidarea poluanților urmăriți în scopul degradării/mineralizării lor ar putea decurge doar în domeniul de potențial/curent corespunzător descărcării oxigenului.

Degradarea DCF pe compozițiile de anod Ti/RuO₂-TiO₂ și Ti/RuO₂/SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂ a fost efectuată la concentrația de 50, 100 și 200 mg/L DCF în electrolit suport Na₂SO₄ 0,1 M, densitate de curent de 100, 200 și 300 A/m², timp de electroliză de 30, 60 și 120 min și o valoare a pH-ului de 5,8.

Formarea produșilor de degradare ai DCF, precum și degradarea lor ulterioară a fost pusă în evidență în spectrele UV ale soluțiilor rezultate în urma degradării pe Ti/RuO₂-TiO₂ și Ti/RuO₂/SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂ prin deplasări ale maximului A₂₇₇ și în unele cazuri creșterea valorii sale față de valoarea inițială urmată de scăderea ei odată cu creșterea densității de curent și a timpului de electroliză.

Analiza spectrelor UV și valorile COT ale soluțiilor electrolizate au demonstrat eficiența ADS în degradarea avansată a DCF, punându-se în evidență desfășurarea unui proces de mineralizare a acestuia, rezultatele cele mai bune obținându-se în cazul ambelor compoziții de anod la 300 A/m² și 120 min de electroliză, îndepărtarea COT fiind de 44,17% pentru Ti/RuO₂-TiO₂ și respectiv 39,73% pentru Ti/RuO₂/SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂. Analiza COT coroborată cu analiza spectrelor UV a demonstrat de asemenea și deschiderea ciclurilor aromatice pe cele două compoziții de anod studiate.

Analiza GC-SM a arătat că pentru ambele compoziții de anod a avut loc ruperea legăturii NH-nucleu aromatic substituit cu gruparea CH₂-COO⁻ și că degradarea pe Ti/RuO₂/SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂ a dus la un număr mai mare de intermediari, pentru această compoziție de anod predominând formarea produșilor de degradare în detrimentul mineralizării lor.

Un aspect foarte important al acestui studiu îl reprezintă evaluarea procesului de degradare a DCF prin electrooxidare pe Ti/RuO₂-TiO₂ și Ti/RuO₂/SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂ cu ajutorul tehnicii VC utilizând electrodul de diamant dopat cu bor. Evaluarea evoluției voltamogramelor ciclice înregistrate după aplicarea electrodegradării pe ADS coroborată cu analiza spectrelor UV a permis caracterizarea procesului de degradare a DCF funcție de parametrii de operare. Aceste rezultate corelate cu cele obținute pentru îndepărtarea COT care indică Ti/RuO₂-TiO₂ mai eficient în mineralizarea DCF, evoluția A₂₇₇ și analiza GC-SM,

arată că pe $\text{Ti/RuO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-RuO}_2$ predomină formarea produșilor de degradare în defavoarea mineralizării lor.

Studiul procesului de electrodegradare a NPX pe $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2$ și $\text{Ti/RuO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-RuO}_2$ a fost condus astfel încât să urmărească influența concentrației inițiale a NPX, 10, 50, 100 și 200 mg/L, asupra performanței procesului. S-a folosit ca și electrolit suport Na_2SO_4 0,1 M, timpul de electroliză a fost de 60, 120 și 180 min, iar densitatea de curent aplicată a fost de 100, 200 și 300 A/m^2 . pH-ul de lucru a fost de 7,5.

Din analiza evoluției spectrelor în UV în funcție de timpul de electroliză, densitatea de curent și concentrație s-a observat că absorbantele specifice grupărilor metoxi, carboxilice și scheletului naftalenic al NPX prezintă modificări importante. Rezultatele analizei COT au arătat că oxidarea NPX este dependentă de condițiile de operare.

Absorbanța la 231 nm atribuită grupării metoxi a prezentat diminuarea cea mai intensă pentru concentrațiile de 10 și 50 mg/L NPX. Astfel, în cazul $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2$, la 100 A/m^2 și 10 mg/L NPX, după 60 min diminuarea absorbantei a fost de 65,19%, iar după 180 min 85,19%. La 200 și 300 A/m^2 absorbantele au fost mai mici decât cele inițiale cu 89,63% și respectiv 91,85% după 180 min. Evoluția acestei benzi arată că procesul de electrodegradare are loc în proporție importantă asupra grupării metoxi.

Pentru concentrația de 50 mg/L NPX, la densitățile de curent de 100 și 200 A/m^2 diminuarea absorbantelor la 231 nm au fost 35,79% și respectiv 76,38% după 180 min, iar la 300 A/m^2 a fost apropiată de cea determinată pentru 10 mg/L NPX, 87,08%. La concentrații mai mari, 100 și 200 mg/L și 300 A/m^2 diminuările au fost de 59,26% și respectiv 73,70%.

Rezultate similare s-au obținut în cazul electrolizelor efectuate cu $\text{Ti/RuO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-RuO}_2$. Pentru 10 și 50 mg/L NPX diminuarea absorbantelor la 231 nm după 180 min și o densitate de curent de 300 A/m^2 au fost 90,74% și respectiv 88,19%. La concentrații mai mari, 100 și 200 mg/L, rezultatele au fost de 70,74% și respectiv 72,59%. Rezultatele obținute sunt apropiate pentru cele două compoziții de anod și arată o afinitate similară pentru electrodegradarea grupării metoxi.

Evoluția absorbantei la 331 nm în funcție de timp și densitatea de curent pentru $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2$ relevă diminuarea sa importantă. Astfel, diminuarea a fost de 57,14% la 100 A/m^2 și 71,43% la 200 și 300 A/m^2 , atât la 120 min cât și 180 min. Pentru $\text{Ti/RuO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-RuO}_2$ s-au obținut aceleași diminuări la 180 min, cu excepția densității de curent de 300 A/m^2 pentru care s-a obținut 85,71%. Scăderea intensității absorbantei la 331 nm în funcție de condițiile de lucru arată electrodegradarea grupării carboxilice. La concentrații mai

mari ale NPX electrodegradarea grupării carboxilice a avut loc în măsură mai mică pentru Ti/RuO₂/SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂ decât pentru Ti/RuO₂-TiO₂.

Pentru concentrațiile de 10 și 50 mg/L NPX la 100 A/m² se observă creșterea absorbanțelor de la 264, 272 și 318 nm după 60 min de electroliză pentru ambele compoziții de anod. La densități de curent mai mari are loc diminuarea lor progresivă în funcție de timp datorită electrodegradării parțiale a scheletului naftalenic. Evoluția absorbanțelor arată dinamica procesului și formarea în primă etapă a unor intermediari care au coeficienți molari de absorbție mai mari decât NPX. Prin GC-MS a fost identificat un intermediar conținând gruparea metoxi, 2-Metoxi-6-vinilnaftalina, în acord cu rezultatele raportate anterior în literatură.

Procesul de oxidare a NPX pe ADS și densitățile de curent aplicate este controlat de etapa de difuzie. Formarea succesivă prin electrodegradare a unor intermediari în concentrații diferite are ca efect un proces de difuzie complex din masa soluției spre anod și invers.

La concentrații mai mari ale NPX acumularea continuă a intermediarilor în apropierea anodului duce la formarea unor gradienti de concentrație a acestora, care participă în sistem concurențial cu NPX la electrodegradare, iar datele spectrale și analiza COT arată intensificarea procesului.

Evoluția procesului de electrodegradare a NPX investigată prin analiza COT confirmă rezultatele obținute din analiza spectrelor de absorbție în UV. Oxidarea COT a fost dependentă de concentrația NPX și densitatea de curent la același timp de electroliză. Pentru 10 mg/L NPX la 100, 200 și 300 A/m² la 180 min diminuările COT au fost de 18,63%, 34,17% și respectiv 45,10 % pentru Ti/RuO₂-TiO₂. Când procesul de electrodegradare a fost realizat pe Ti/RuO₂/SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂ diminuările au fost mai mici, după cum urmează: 15,06%, 16,31% și respectiv 27,2%.

Pentru 50, 100 și 200 mg/L NPX după 180 de min la 100 A/m² s-a observat o diminuare mai mare a COT cu 2,21-11,61% în cazul electrodegradării pe Ti/RuO₂/SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂ decât pe Ti/RuO₂-TiO₂.

La densități de curent mai mari oxidarea COT pentru 50 mg/L a decurs mai eficient pe Ti/RuO₂-TiO₂ comparativ cu Ti/RuO₂/SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂, iar diminuarea COT a fost de 49,30% și respectiv 39,92%, la 300 A/m² și 180 min. Diminuarea COT la 100 mg/L și 300 A/m² a fost de 49,79% și respectiv 48,40% după 180 min. Dar, la 200 mg/L NPX și în aceleași condiții de lucru, diminuarea COT pentru Ti/RuO₂-TiO₂ a crescut la 72,73% și respectiv 69,48% pentru Ti/RuO₂/SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂. Aceste rezultate sunt în acord cu cele observate din analiza spectrelor de absorbție în UV și se explică prin acumularea la

concentrații mari ale NPX a intermediarilor în apropierea anodului, formarea unor gradienti de concentrație a acestora și participarea în sistem concurențial cu NPX în procesul de electrodegradare.

Electrodegradarea PXC s-a realizat pe Ti/RuO₂-TiO₂ și Ti/RuO₂/SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂.

Concentrațiile soluțiilor inițiale au fost de 50 mg/L și respectiv 200 mg/L PXC, iar pH-ul a fost de 7. S-au aplicat densități de curent de 200 și 300 A/m², și un timp de electroliză de 60, 120 și 180 min. Procesul de degradare a fost urmărit prin înregistrarea spectrelor de absorbție în UV și determinarea COT.

Examinarea spectrelor în UV indică un proces de degradare complex care se explică prin oxidarea și ruperea legăturii între piridină și nucleele condensate, precum și oxidarea acestora. Apariția unor noi maxime în spectre confirmă oxidarea compusului și formarea unor produși de degradare.

Pe baza variației relative a absorbanței la lungimile de undă corespunzătoare maximelor absorbantei se poate presupune că structura ciclului benzenic este puțin afectată, în timp ce ciclul piridinic și substituenții adiacenți nucleului aromatic sunt degradați într-o măsură mai mare.

Compoziția de anod Ti/RuO₂-TiO₂ s-a dovedit a fi mai eficientă în mineralizarea PXC decât Ti/RuO₂/SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂, pentru oricare concentrație a PXC și densitate de curent aplicată. Astfel, valoarea cea mai bună pentru îndepărtarea COT a fost de 42,07% înregistrată pentru concentrația de 50 mg/L PXC la 300 A/m² și 180 min de electroliză.

Rezultatele comparative ale proceselor de mineralizare ale poluanților de tipul antiinflamatoarelor nesteroidiene au fost sistematizate și prezentate în Tabelul 6.1:

Tabelul 6.1. Rezultatele procesului de mineralizare a poluanților studiați pe ADS

Compoziție de anod	Densitate de curent [A/m ²]	Concentrație DCF [mg/L] / Indepărtare COT [%]			Concentrație NPX [mg/L] / Indepărtare COT [%]			Concentrație PXC [mg/L] / Indepărtare COT [%]	
		50	100	200	50	100	200	50	200
Ti/RuO ₂ -TiO ₂	100	21,36	31,24	36,34	22,44	27,73	54,12	-	-
	200	40,04	42,52	43,80	43,34	47,89	65,27	17,12	10,24
	300	43,11	43,11	44,17	49,30	49,74	72,73	42,07	18,90
Ti/RuO ₂ /SnO ₂ - Sb ₂ O ₅ -RuO ₂	100	7,19	16,90	31,46	25,71	39,34	56,33	-	-
	200	7,56	24,93	35,73	33,31	40,80	64,45	12,77	6,30
	300	12,99	36,57	39,73	39,92	48,40	69,48	18,51	8,66

Se observă o similitudine între mineralizarea DCF și NPX pe ADS din punct de vedere a influenței concentrației inițiale a poluantului. Un grad mai ridicat de îndepărtare a COT s-a obținut cu creșterea concentrației inițiale a poluantului, datorat gradientului de concentrație la suprafața anodului. Totuși, comportarea PXC este diferită, creșterea concentrației sale inițiale a redus gradul de îndepărtare a COT, deci și a randamentului de mineralizare. S-a constatat că dintre toți poluanții studiați, PXC a fost cel mai dificil de mineralizat pe compozițiile de anod studiate.

De asemenea, s-a constatat că Ti/RuO₂-TiO₂ a arătat o performanță de mineralizare mai ridicată decât Ti/RuO₂/SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂ indiferent de concentrația poluantului studiat.

Rezultatele studiilor cinetice au arătat că mineralizarea poluanților studiați a fost favorizată de o densitate de curent aplicată mai mare decât densitatea de curent limită. La aceeași densitate de curent aplicată pentru ambele compoziții de anod, constanta de difuzie crește pe măsură ce crește concentrația poluantului studiat, ceea ce sugerează că mineralizarea decurge cu viteză mai mare la concentrații mai mari, rezultat care este în concordanță cu rezultatele analizei spectrelor UV.

Pentru Ti/RuO₂-TiO₂ viteza de mineralizare a poluanților studiați a scăzut în secvența DCF > NPX > PXC pentru concentrația de 50 mg/L și NPX > DCF > PXC pentru concentrația de 200 mg/L. Pentru Ti/RuO₂/SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂ secvența este NPX > DCF și PXC pentru concentrația de 50 mg/L și NPX > DCF > PXC pentru concentrația de 200 mg/L. De asemenea, s-a constatat că viteza de mineralizare a fost mai mare pe Ti/RuO₂-TiO₂ față de Ti/RuO₂/SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂. În plus, și din punct de vedere economic legat de consumul specific de energie, anodul cu compoziția pe Ti/RuO₂-TiO₂ a prezentat superioritate pentru degradarea poluanților studiați.

În vederea integrării acestui proces într-un flux tehnologic de epurare care conține epurare biologică, au fost efectuate experimente care au avut drept scop îmbunătățirea biodegradabilității unui efluent cu conținut de DCF caracterizat printr-o biodegradabilitate scăzută prin aplicarea unor metode bazate pe utilizarea ADS: electrochimică, foto-electrochimică și combinată electrochimic-fotocatalitic.

Toate metodele aplicate au dus la creșterea raportului de biodegradabilitate R de la 0,05 la valori cuprinse între 0,30 și 0,62, ceea ce denotă o îmbunătățire semnificativă a biodegradabilității în urma aplicării tuturor procedeelor aplicate bazate pe electrodegradare pe ADS.

Experimentele de degradare a unui amestec de poluanți organici din categoria compușilor farmaceutici de tipul antiinflamatoarelor nesteroide: diclofenac, ibuprofen și

naproxen dozați într-un efluent al unei stații de epurare municipale (zeci $\mu\text{g/L}$) au fost efectuate prin aplicarea electrodegradării pe cele două compoziții de ADS: $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2$ și $\text{Ti/RuO}_2\text{/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-RuO}_2$. S-au obținut randamente de îndepărtare mai mari decât 99% pentru oricare dintre poluanții studiați pentru oricare dintre cele două compoziții de anod utilizate.

În urma cercetării efectuate privind eficiența ADS în degradarea și mineralizarea poluanților organici biorefractari din ape uzate, s-a demonstrat utilitatea acestor anodi printr-un proces electrochimic care poate fi integrat într-un flux tehnologic de epurare a apelor uzate, fie înainte etapei de epurare biologică pentru îmbunătățirea biodegradabilității sau după epurarea biologică în etapa de finisare care vizează mineralizarea acestora.

LISTA LUCRĂRILOR

ing. **Monica Mariana Paraschiva Ihoș**

LISTA LUCRĂRILOR

1. Monica Ihoș, Carmen Lazău, Florica Manea, DSA electrodes for treating pharmaceutical effluents, *Environmental Engineering and Management Journal*, 12(5) (2013) 901-905 (**ISI F.I. 1,258**)
2. Monica Ihoș, Florica Manea, Rodica Pode, Cyclic voltammetry tool for assessing electrochemical degradation of diclofenac, *Proceedings of the 20th International Symposium on Analytical and Environmental Problems*, 22 September 2014, Szeged, Hungary, 18-21
3. Monica Ihoș, Florica Manea, Rodica Pode, Degradation of piroxicam by electrochemical oxidation at DSA electrodes, *Proceedings of the 4th International Conference „Ecology of urban areas 2014”*, 9-10 October 2014, Zrenjanin, Serbia, 276-284
4. Monica Ihoș, Vasile Iancu, Jana Petre, Diclofenac removal at low concentrations from wastewaters by electrochemical oxidation, *Revista de Chimie*, 65(7) (2014) 840-843 (**ISI F.I. 0,810**)
5. Monica Ihoș, Florica Manea, Maria Jitaru, Corneliu Bogatu, Rodica Pode, Diclofenac removal from aqueous solutions by electrooxidation at boron-doped diamond (BDD) electrode, *Environmental Engineering and Management Journal*, 14(6) (2015) 1339-1345 (**ISI F.I. 1,008**)
6. Monica Ihoș, Corneliu Bogatu, Ionut Cristea, Florica Manea, Rodica Pode, Custom-made dimensionally stable anodes for diclofenac electrochemical degradation, *Revista de Chimie*, 67(8) (2016) 1462-1465 (**ISI F.I. 0,956**)