

# CONTRIBUȚII PRIVIND PROCESELE DE DEGRADARE ELECTROCHIMICĂ A COMPUȘILOR ORGANICI DIN APĂ UTILIZÂND ELECTROZI PE BAZĂ DE CARBON

Teză destinată obținerii  
titlului științific de doctor inginer  
la

Universitatea "Politehnica" din Timișoara  
în domeniul INGINERIE CHIMICĂ  
de către

**Ing. Adriana Ioana Bebeșelea Sterp**

Conducător științific:  
Referenți științifici:

Prof.univ.dr.ing. Georgeta Burtică  
Prof.univ.dr. dr.h.c. Joop Schoonman  
Prof.univ.dr.ing. Carmen Teodosiu  
Prof.univ.dr.ing. Aurel Iovi

Ziua susținerii tezei: 15.10.2008

UNIV. "POLITEHNICA"	
TIMIȘOARA	
FACULTATEA DE INGINERIE CHIMICĂ	
CATEDRA DE ELECTROTEHNICĂ	
Dulap _____	Lit. _____

Seriile Teze de doctorat ale UPT sunt:

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

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

Copyright © Editura Politehnica – Timișoara, 2008

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

România, 300159 Timișoara, Bd. Republicii 9,  
tel. 0256 403823, fax. 0256 403221  
e-mail: editura@edipol.upt.ro

# Cuvânt înainte

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

Mulțumiri deosebite se cuvin conducătorului științific, doamnei **Prof. dr. ing. Georgeta BURTICĂ**, pentru încrederea acordată și atenta îndrumare manifestată pe parcursul stagiului de doctorat, precum și pentru sugestiile ce au contribuit la conturarea tezei în forma sa actuală.

Cele mai alese gânduri de recunoștință și mulțumire se îndreaptă spre doamna **Conf. dr. ing. Florica MANEA**, care m-a sprijinit constant și m-a ghidat pe tot parcursul realizării acestei lucrări.

Nu în ultimul rând, mulțumesc familiei mele, pentru susținerea și înțelegerea acordate pe tot parcursul acestor ani de studiu.

Timișoara, octombrie 2008

Ing. Adriana Ioana Bebeșelea Sterp

Bebeselea Sterp, Adriana Ioana

**Contribuții privind procesele de degradare electrochimică a compușilor organici din apă utilizând electrozi pe bază de carbon**

Teze de doctorat ale UPT, Seria 4, Nr. 19, Editura Politehnica, 2008, 252 pagini, 126 figuri, 35 tabele.

ISSN:1842-8223

ISBN: 978-973-625-732-2

*Cuvinte cheie:* poluanți prioritari periculoși, procedee de oxidare electrochimice, electrozi pe bază de carbon.

*Rezumat:*

Deoarece tratarea efluenților industriali necesită pre-tratări fizice sau fizico-chimice costisitoare, procesele electrochimice reprezintă o nouă alternativă pentru epurarea apelor reziduale, care înlocuiesc metodele tradiționale. Tehnologia electrochimică de tratare a apelor reziduale poate fi privită ca o metodă compatibilă cu mediul înconjurător, adaptabilă, sigură, deoarece electronii joacă rolul agentului de curățare, fără a fi necesară adăugarea substanțelor chimice. Aplicarea practică a proceselor electrochimice de oxidare pentru distrugerea poluanților organici necesită caracteristici esențiale ale anodului legate de eficiența procesului de oxidare.

Scopul lucrării este de a eficientiza procedeul de epurare avansată prin metode de oxidare electrochimică a efluenților industriali cu conținut de compuși organici refractari, de tipul fenolilor și a derivaților fenolici, în vederea recirculării efluentului în procesul tehnologic sau în scopul deversării lui în efluenții naturali, fără a constitui un risc pentru mediu. În orice situație, obiectivul principal al lucrării îl constituie dezvoltarea de materiale și tehnici electrochimice noi, care să permită elaborarea unor procedee inovative de epurare avansată a efluenților industriali.



# CUPRINS

Abrevieri.....	i
Lista de figuri.....	ii
Lista de tabele.....	xii
Extended abstract.....	I
<b>Partea I</b>	
Introducere.....	1
<b>Capitolul I. Procedee de epurare a apei uzate.....</b>	<b>3</b>
1.1. Procese de oxidare avansată.....	7
1.1.1. Procese Fenton.....	10
1.1.2. Procese Fenton foto-asistate.....	11
1.1.3. UV / Fe <sup>3+</sup> - Oxalat / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	11
1.1.4. Fotocataliza.....	11
1.1.5. Ozonul.....	12
1.1.6. Mn <sup>2+</sup> / acid oxalic / ozon.....	12
1.1.7. Fotoliza H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	12
1.1.8. O <sub>3</sub> / UV.....	12
<b>Capitolul II. Procedee de oxidare electrochimică.....</b>	<b>14</b>
2.1. Electrochimia mediului.....	14
2.2. Tehnici electrochimice pentru epurarea apelor reziduale.....	15
2.2.1. Electrodepunere.....	15
2.2.2. Electrocoagulare.....	16
2.2.3. Electroflotație.....	16
2.2.4. Oxidarea electrochimică: O alternativă în tratarea apelor reziduale.....	17
2.2.5. Oxidarea electrochimică directă și indirectă.....	17
2.2.5.1. Oxidarea anodică directă.....	17
2.2.5.2. Oxidarea anodică indirectă.....	21
2.3. Materiale de anod utilizate în oxidarea electrochimică.....	23
2.3.1. Clasificarea reacțiilor de electrod.....	24
2.3.2. Electrozi "activi" și "ne-activi".....	26
2.4. Parametrii globali - Calculul gradului de oxidare și al randamentului de curent.....	29
2.5. Tehnici electrochimice de caracterizare a materialului de electrod în scopul aplicării în procesele de oxidare electrochimică.....	34
2.5.1. Tehnici de voltametrie liniară și voltametrie ciclică.....	34
2.5.2. Cronoamperometrie.....	37
2.5.3. Amperometrie multiplă pulsată.....	39
2.5.4. Spectroscopia de impedanță electrochimică.....	40
2.5.4.1. Aplicațiile spectroscopiei de impedanță electrochimică.....	44
2.5.5. Microscopia de scanare electronică pentru caracterizarea materialului de electrod.....	45
2.6. Materiale de electrod utilizate în degradarea electrochimică a compușilor organici.....	47
2.6.1. Materiale pe bază de carbon.....	47
2.6.1.1. Electrocul de glassy carbon.....	47
2.6.1.2. Electrozi compoziți.....	48
2.6.2. Electrocul de diamant dopat cu bor (BDD).....	49
2.6.2.1. Electrochimia diamantului.....	49

2.6.2.2. Aplicații ale electrodului de diamant dopat cu bor în combustia electrochimică a poluanților organici.....	50
<b>Capitolul III. Poluanți prioritari periculoși din ape uzate.....</b>	<b>52</b>
3.1. Compus model: 4-clorfenol.....	53
3.1.1. Proprietățile 4-clorfenolului.....	55
3.1.2. Originea și utilizarea 4-clorfenolului.....	56
3.1.3. Considerații despre mediu.....	57
3.1.4. Toxicitatea la animale și plante.....	57
3.1.5. Efecte asupra sănătății.....	57
3.2. Caracterizarea industriei celulozei și hârtiei.....	59
3.2.1. Caracterizarea apelor reziduale ce provin din industria celulozei și hârtiei.....	60
<b>Partea a II a</b>	
<b>Capitolul IV. Mod de lucru, materiale și metode utilizate.....</b>	<b>61</b>
4.1. Motivația, scopul și principalele obiective ale tezei.....	61
4.2. Materiale, metode și mod de lucru.....	62
4.2.1. Materiale utilizate în cercetările experimentale.....	62
4.2.2. Metode utilizate în cercetările experimentale.....	63
4.2.3. Mod de lucru.....	64
4.3. Caracterizarea structurală (morfologică) a materialului de electrod.....	66
4.4. Caracterizarea electrică a electrozilor.....	68
4.5. Caracterizarea electrochimică a electrozilor.....	68
4.5.1. Caracterizarea electrochimică prin voltametrie ciclică.....	68
4.5.2. Caracterizarea electrochimică prin spectroscopie de impedanță electrochimică.....	70
4.6. Concluzii parțiale.....	74
<b>Capitolul V. Studii privind degradarea electrochimică oxidativă a derivaților fenolici monosubstituiți.....</b>	<b>76</b>
5.1. Măsurători voltametrice.....	76
5.1.1. Influența vitezei de scanare.....	87
5.2. Utilizarea electrochimică a electrozilor de tip compozit în oxidarea și determinarea derivaților fenolici monosubstituiți.....	95
5.3. Teste preliminare de oxidare prin cronoamperometrie și cronopotențiometrie.....	107
5.4. Studii comparative privind oxidarea 4-clorfenolului pe electrozii pe bază de carbon studiați.....	111
5.5. Caracterizarea materialului de electrod prin microscopie de scanare electrochimică (SEM).....	120
5.6. Concluzii parțiale.....	121
<b>Capitolul VI. Studii privind degradarea electrochimică a derivaților fenolici disubstituiți.....</b>	<b>123</b>
6.1. Rezultate și discuții privind degradarea electrochimică a dinitrofenolilor.....	123
6.1.1 Rezultate și discuții privind degradarea electrochimică oxidativă a 2,4-dinitrofenolilor.....	123
6.1.1.1. Comportarea electrochimică a electrozilor pe bază de carbon în prezența 2,4-dinitrofenolului.....	123
6.1.1.1.a. Influența vitezei de scanare.....	128
6.1.1.2. Aplicarea tehnicilor cronoamperometrice și de amperometrie multiplă pentru degradarea electrochimică oxidativă a 2,4-DNF.....	134

6.1.2. Rezultate și discuții privind degradarea electrochimică oxidativă și reductivă a 2,4-dinitrofenolului.....	142
6.1.2.1. Comportarea electrochimică oxidativă și reductivă a electrozilor pe bază de carbon în prezența 2,4-dinitrofenolului.....	142
6.1.2.1.a. Rezultatele testării electrodului de EG-Epoxi.....	148
6.1.2.1.b. Rezultatele testării electrodului de CNF-EG-Epoxi.....	153
6.1.2.1.c. Rezultatele testării electrodului de EG-PS.....	156
6.1.2.1.d. Rezultatele testării electrodului de GC.....	159
6.1.2.1.e. Rezultatele testării electrodului de BDD.....	162
6.2. Caracterizarea materialului de electrod prin microscopie de scanare electrochimică (SEM).....	169
6.3. Concluzii parțiale.....	170
<b>Capitolul VII. Concluzii finale.....</b>	<b>172</b>
<b>Bibliografie.....</b>	<b>177</b>



# CONTENTS

Abbreviations.....	i
List of figures.....	ii
List of tables.....	xii
Extended abstract.....	I
<b>Part I</b>	
Introduction.....	1
<b>Chapter I. Wastewater treatment.....</b>	<b>3</b>
1.1. Advanced oxidation processes .....	7
1.1.1. Fenton processes.....	10
1.1.2. Photoassisted Fenton processes.....	11
1.1.3. UV / Fe <sup>3+</sup> - Oxalate / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	11
1.1.4. Photocatalysis.....	11
1.1.5. Ozone water treatment.....	12
1.1.6. Mn <sup>2+</sup> / oxalic acid / ozone.....	12
1.1.7. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> photolysis.....	12
1.1.8. O <sub>3</sub> / UV.....	12
<b>Chapter II. Electrochemical oxidation processes.....</b>	<b>14</b>
2.1. Electrochemistry for the environment.....	14
2.2. Electrochemical techniques for wastewater treatment.....	15
2.2.1. Electrodeposition.....	15
2.2.2. Electrocoagulation.....	16
2.2.3. Electroflotation.....	16
2.2.4. Electrochemical oxidation: An alternative in wastewater treatment .....	17
2.2.5. Direct and indirect electrochemical oxidation .....	17
2.2.5.1. Direct anodic oxidation.....	17
2.2.5.2. Indirect anodic oxidation.....	21
2.3. Anode materials used in electrochemical oxidation .....	23
2.3.1. Classification of electrode reactions .....	24
2.3.2. „Active“ and „non-active“ electrodes .....	26
2.4. Global parameters – Calculation of oxidation degree and current efficiency.....	29
2.5. Electrochemical techniques for electrode material characterization for the application in electrochemical oxidation process .....	34
2.5.1. Cyclic and linear voltammetry .....	34
2.5.2. Chronoamperometry.....	37
2.5.3. Multiple pulsed amperometry.....	39
2.5.4. Electrochemical impedance spectroscopy.....	40
2.5.4.1. Electrochemical impedance spectroscopy application.....	44
2.5.5. Scanning electronic microscopy for electrode material characterisation.....	45
2.6. Electrode materials used in electrochemical degradation of organic compounds.....	47
2.6.1. Carbon based materials .....	47
2.6.1.1. Glassy carbon electrode .....	47
2.6.1.2. Composite electrodes .....	48
2.6.2. Boron-doped electrode (BDD).....	48
2.6.2.1. Diamond electrochemistry.....	49
2.6.2.2. Boron-doped diamond applications in electrochemical combustion.....	

of organic pollutants.....	50
<b>Chapter III. „ Priority pollutants“ from wastewater .....</b>	<b>52</b>
3.1. Model compound: 4-chlorophenol.....	53
3.1.1. Properties of 4-chlorophenol.....	55
3.1.2. Origines and uses of 4-chlorophenol.....	56
3.1.3. Environmental considerations.....	57
3.1.4. Toxicity to animals and plants.....	57
3.1.5. Health effects.....	57
3.2. Pulp and paper industry wastewater.....	59
3.2.1. Wastewater characterisation from pulp and paper industry.....	60
<b>Part II</b>	
<b>Chapter IV. Working conditions, materials and methods.....</b>	<b>61</b>
4.1. Thesis aim and main objectives.....	61
4.2. Working conditions, materials and methods.....	62
4.2.1. Materials used in experimental studies.....	62
4.2.2. Methodes used in experimental studies.....	63
4.2.3. Working conditions.....	64
4.3. Structural (morphological) characterisation of electrode material.....	66
4.4. Electrical characterisation of electrodes.....	68
4.5. Electrochemical characterization of electrodes.....	68
4.5.1. Electrochemical characterization by cyclic voltammetry.....	68
4.5.2. Electrochemical characterization by electrochemical impedance spectroscopy.....	70
4.6. Conclusions.....	74
<b>Chapter V. Studies regarding oxidative electrochemical degradation of monosubstituted phenols.....</b>	<b>76</b>
5.1. Voltammetric measurements.....	76
5.1.1. Scan rate influence .....	87
5.2. Electrochemical uses of composite electrodes in monosubstituted phenol derivates oxidation and determination .....	95
5.3. Preliminary oxidation tests by chronoamperometry and chronopotentiometry .....	107
5.4. Comparative studies regarding 4-chlorophenol oxidation on carbon based electrodes .....	111
5.5. Electrode material characterisation by electrochemical scanning microscopy.....	120
5.6. Conclusions.....	121
<b>Chapter VI. Studies regarding electrochemical degradation of disubstituted phenolic derivates.....</b>	<b>123</b>
6.1. Results and discussions regarding electrochemical degradation of 2,4-dinitrophenol.....	123
6.1.1 Results and discussions regarding oxidative electrochemical degradation of 2,4-dinitrophenol.....	123
6.1.1.1. Electrochemical behaviour of carbon based electrodes in the presence of 2,4-dinitrophenol.....	123
6.1.1.1.a. Scan rate influence.....	128
6.1.1.2. Chronoamperometryc and multy-pulsed amperometryc technique application for oxidative electrochemical degradation of 2,4-dinitrophenol .....	134
6.1.2. Results and discussions regarding oxidative and reductive electrochemical degradation of 2,4-dinitrophenol.....	142
6.1.2.1. Oxidative and reductive electrochemical behaviour of carbon based	•

electrodes in the presence of 2,4-dinitrophenol.....	142
6.1.2.1.a.Application of EG-Epoxy electrode.....	148
6.1.2.1.b. Application of CNF-EG-Epoxy electrode.....	153
6.1.2.1.c. Application of of EG-PS electrode.....	156
6.1.2.1.d. Application of GC electrode.....	159
6.1.2.1.e. Application of BDD electrode.....	162
6.2. Electrode material characterisation by electrochemical scanning microscopy.	169
6.3. Conclusions.....	170
<b>Chapter VII. General conclusions.....</b>	<b>172</b>
<b>References.....</b>	<b>177</b>

## LISTA DE FIGURI

- Figura I.1. Reprezentarea schematică a proceselor de tratare a apelor reziduale
- Figura I.2. Domeniul de aplicare a diferitelor tehnologii de oxidare
- Figura I.3. Clasificarea proceselor de oxidare avansată
- Figura I.4. Principalele procese de oxidare avansată
- Figura II.1. Sistemul electrochimic - biologic de epurare a apei reziduale
- Figura II.2. Modul de desfășurare al reacțiilor de electrod
- Figura II.3. A) Reacția exterior dublului strat și B) Reacția interior dublului strat
- Figura II.4. Reprezentarea schematică a mecanismului oxidării anodice a compușilor organici cu descărcarea simultană a oxigenului
- Figura II.5. Reprezentarea schematică a unei cronoamperograme
- Figura II.6. Forma potențialului în cadrul tehnicii de amperometrie pulsată.
- Figura II.7. Circuitul electric al unui condensator legat în serie cu o rezistență
- Figura II.8. O combinație a elementelor unui circuit electric
- Figura II.9. Reprezentarea impedanței în planul complex a unui sistem electrochimic simplu:  $O + ne^- \rightarrow R$
- Figura III.1. Familia compușilor clorfenolici
- Figura IV.1. Imaginile electrozilor utilizați în determinările experimentale: EG-Epoxi (a), GC (b), BDD (c).
- Figura IV.2.a) Imaginea unui potențostat / galvanostat de tip PGSTAT 302(EcoChemie); b).celulă de tip Metrohm cu 3 electrozi
- Figura IV.3. Reprezentarea schematică a electrodului pregătit pentru măsurarea rezistenței electrice a materialelor compozite prin metoda FPP
- Figura IV.4 a-c. Imagini SEM pentru electrozii compozit de tipul: EG-Epoxy (a), CNF-EG-Epoxy (b), EG-PS (c).
- Figura IV.5 a-e. Voltamogramele ciclice ale electrozilor: EG-Epoxi (a), CNF-EG-Epoxi (b), EG-PS (c), GC (d), BDD (e) în electrolit suport soluție  $Na_2SO_4$  de concentrație 0,1 M .
- Figura IV.6. Circuitele echivalente utilizate la fitarea spectrelor EIS pentru electrozii pe baza de carbon studiați în soluții apoase de  $Na_2SO_4$  de concentrație 0,1 M
- Figura IV.7 a-e. Diagrame comparative experimentale de tip Nyquist obținute la fiecare valoare a potențialului pentru electrozii: EG-Epoxi (a); CNF-EG-Epoxi (b); PS-EG (c); GC (d) și BDD (e) soluție apoasă de  $Na_2SO_4$  de concentrație 0,1 M.
- Figura IV.8 a,b. Spectre de impedanță modelate cu programul Zview ale electrodului de EG-PS în electrolit suport  $Na_2SO_4$  de concentrație 0,1 M (electrolit suport) la potențialul  $E=+0,65V$  vs. Ag/AgCl (linia roșie-date experimentale; linia verde-date fitate); a) Reprezentare de tip Nyquist; b)-Reprezentare de tip Bode.
- Figura V.1 a-e. Voltamograme ciclice în electrolit suport  $Na_2SO_4$  de concentrație 0,1 M (curba 1) și în prezența soluției de 4-CF de concentrație 0,2 mM (curba 2) pentru următorii electrozi: a-EG-Epoxi, b-EG-CNF-Epoxi, c-EG-PS; d-GC; e-BDD; potențial de start: 0 V vs. Ag/AgCl; domeniul de potențial:  $-0,5 V \rightarrow +1,25 V / 1,3 V / 1 V \rightarrow -0,5V$  vs. Ag/AgCl; viteză de scanare:  $0,05 V \cdot s^{-1}$ .
- Figura V.2. Voltamograme ciclice ale electrodului de BDD în electrolit suport  $Na_2SO_4$  de concentrație 0,1 M (curba 1) și în prezența 4-CF de concentrație 0,2 mM: curba 2-scan 1; curba 3-scan 2; curba 4-scan 3; domeniul de potențial:  $-0,5V \rightarrow +1V \rightarrow -0,5V$  vs.  $\bullet$

Ag/AgCl; viteză de scanare:  $0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Figura V.3. Voltamograme ciclice ale electrodului de BDD în electrolit suport  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de concentrație  $0,1 \text{ M}$  (curba 1) și în prezența 4-CF de concentrație  $0,2 \text{ mM}$ : curba 2-scan 1; curba 3-scan 2; curba 4-scan 3; domeniul de potențial:  $-0,5\text{V} \rightarrow +1,75\text{V} \rightarrow -0,5\text{V}$  vs.

Ag/AgCl; viteză de scanare:  $0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Figura V.4. Voltamograme ciclice ale electrodului de BDD în electrolit suport  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  concentrație  $0,1 \text{ M}$  (curba 1) și în prezența 4-CF de concentrație  $1 \text{ mM}$ : curba 2-scan curba 3-scan 2; curba 4-scan 3; domeniul de potențial:

$-0,5\text{V} \rightarrow +1\text{V} \rightarrow -0,5\text{V}$  vs. Ag/AgCl; viteza de scanare:  $0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Figura V.5. Voltamograme ciclice ale electrodului de BDD în electrolit suport  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de concentrație  $0,1 \text{ M}$  (curba 1) și în prezența 4-CF de concentrație  $1 \text{ mM}$ : curba 2-scan 1; curba 3-scan 2; curba 4-scan 3; domeniul de potențial:

$-0,5\text{V} \rightarrow +1,75\text{V} \rightarrow -0,5\text{V}$  vs. Ag/AgCl; viteza de scanare:  $0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Figura V.6. Voltamograme ciclice ale electrodului de EG-PS în electrolit suport  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de concentrație  $0,1 \text{ M}$  (curba 1) și în prezența 4-CF de concentrație  $0,2 \text{ mM}$ : curba 2-scan 1; curba 3-scan 2; curba 4-scan 10; curba 5-scan 20; curba 6-scan 30; viteza de scanare:  $0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Figura V.7. Voltamograme liniare ale electrodului de EG-PS în electrolit suport  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de concentrație  $0,1 \text{ M}$  (curba 1) și în prezența 4-CF de concentrație  $0,2 \text{ mM}$ : curba 2-scan 1; curba 3-scan 2; curba 4-scan 5; curba 5-scan 10; curba 6-scan 15; curba 7-scan 20; curba 8-scan 30; viteza de scanare:  $0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$

Figura V.8. Voltamograme ciclice ale electrodului EG-Epoxi în electrolit suport  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de concentrație  $0,1 \text{ M}$  și concentrații diferite de 4-CF: curba 1 -  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , curba 2 -  $0,1 \text{ mM}$ , curba 3 -  $0,2 \text{ mM}$ , curba 4 -  $0,3 \text{ mM}$ , curba 5 -  $0,4 \text{ mM}$ , curba 6 -  $0,5 \text{ mM}$ , curba 7 -  $0,6 \text{ mM}$ ; viteza de scanare:  $0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ . Interior: variația densității de curent a peak-ului anodic în funcție de concentrația 4-CF.

Figura V.9. Voltamograme liniare ale electrodului de BDD în electrolit suport  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de concentrație  $0,1 \text{ M}$  și în prezența a diferite concentrații de 4-CF; viteza de scanare:  $0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ . Interior: detaliu al domeniului restrâns de potențial.

Figura V.10. Primul scan al voltamogramei ciclice a electrodului CNF-EG-Epoxi în electrolit suport  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1\text{M}$  (curba 1) +  $0,2 \text{ mM}$  (curba 2) +  $1\text{mM}$  (curba 3) 4-CF; domeniul de potențial:  $-0,5\text{V} \rightarrow 1,3\text{V} \rightarrow -0,5\text{V}$  vs. Ag/AgCl; viteză de scanare:  $0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ . Interior: detaliu al domeniului restrâns de potențial.

Figura V.11. Primul scan al voltamogramei ciclice a electrodului de BDD în electrolit suport  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de concentrație  $0,1 \text{ M}$  (curba 1) +  $0,2\text{mM}$  (curba 2) +  $1\text{mM}$  4-CF (curba 3); domeniul de potențial:  $-0,5\text{V} \rightarrow +1,75\text{V} \rightarrow -0,5\text{V}$  vs. Ag/AgCl; viteza de scanare:  $0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ . Interior: detaliu al domeniului restrâns de potențial.

Figura V.12. Voltamograme ciclice ale electrodului de CNF-EG-Epoxi în electrolit suport  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de concentrație  $0,1\text{M}$  și în prezența 4-CF de concentrație  $0,2 \text{ mM}$  la diferite viteze de scanare: curba 1- $0,01\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ ; curba 2- $0,02 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ ; curba 3- $0,03 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ ; curba 4- $0,04 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ ; curba 5- $0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ ; curba 6- $0,06 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ ; curba 7- $0,07 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ ; curba 8- $0,08 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ ; curba 9- $0,09 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ ; curba 10- $0,2 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ ; domeniul de potențial:  $-0,5\text{V} \rightarrow +1,3\text{V} \rightarrow -0,5\text{V}$  vs. Ag/AgCl. Interior: a) - Variația densităților de curent ale peakurilor anodice înregistrate la  $0,8 \text{ V}$  vs. Ag/AgCl cu radicalul vitezei de scanare, b) Variația potențialelor peak-urilor anodice cu logaritmul vitezei de scanare.

Figura V.13. Voltamograme ciclice ale electrodului de EG-PS în electrolit suport  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de concentrație  $0,1\text{M}$  și în prezența 4-CF de concentrație  $0,2 \text{ mM}$  la diferite viteze de scanare: curba 1- $0,01\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ ; curba 2- $0,02 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ ; curba 3- $0,03 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ ; curba 4- $0,04 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ ; curba 5- $0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ ; curba 6- $0,06 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ ; curba 7- $0,07 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ ; curba 8- $0,08 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ ; curba 9-

0,09  $V \cdot s^{-1}$ ; curba 10-0,1  $V \cdot s^{-1}$ ; domeniul de potențial:  $-0,5V \rightarrow +1,3V \rightarrow -0,5V$  vs. Ag/AgCl. Interior: a) - Variația densităților de curent ale peak-urilor anodice înregistrate la 0,8V vs. Ag/AgCl cu radicalul vitezei de scanare, b) Variația potențialelor peak-urilor anodice cu logaritmul vitezei de scanare.

Figura V.14. Voltamograme ciclice ale electrodului de BDD în electrolit suport  $Na_2SO_4$  de concentrație 0,1M și în prezența 4-CF de concentrație 0,2mM la diferite viteze de scanare: curba 1-0,01 $V \cdot s^{-1}$ ; curba 2-0,02  $V \cdot s^{-1}$ ; curba 3-0,03  $V \cdot s^{-1}$ ; curba 4-0,04  $V \cdot s^{-1}$ ; curba 5-0,05  $V \cdot s^{-1}$ ; curba 6-0,06  $V \cdot s^{-1}$ ; curba 7-0,07  $V \cdot s^{-1}$ ; curba 8-0,08  $V \cdot s^{-1}$ ; curba 9-0,09  $V \cdot s^{-1}$ ; curba 10-0,1  $V \cdot s^{-1}$ ; curba 11-0,2  $V \cdot s^{-1}$ ; domeniul de potențial:  $-0,5V \rightarrow +1V \rightarrow -0,5V$  vs. Ag/AgCl. Interior: a) - Variația densităților de curent ale peak-urilor anodice înregistrate la 0,6V vs. Ag/AgCl cu radicalul vitezei de scanare, b) Variația potențialelor peak-urilor anodice cu logaritmul vitezei de scanare.

Figura V.15. Voltamograme ciclice ale electrodului de BDD în electrolit suport  $Na_2SO_4$  de concentrație 0,1M și în prezența 4-CF de concentrație 0,2mM la diferite viteze de scanare: curba 1-0,01 $V \cdot s^{-1}$ ; curba 2-0,02  $V \cdot s^{-1}$ ; curba 3-0,03  $V \cdot s^{-1}$ ; curba 4-0,04  $V \cdot s^{-1}$ ; curba 5-0,05  $V \cdot s^{-1}$ ; curba 6-0,06  $V \cdot s^{-1}$ ; curba 7-0,07  $V \cdot s^{-1}$ ; curba 8-0,08  $V \cdot s^{-1}$ ; curba 9-0,09  $V \cdot s^{-1}$ ; curba 10-0,1  $V \cdot s^{-1}$ ; curba 11-0,2  $V \cdot s^{-1}$ ; domeniul de potențial:  $-0,5V \rightarrow +1,75V \rightarrow -0,5V$  vs. Ag/AgCl. Interior: a) - Variația densităților de curent ale peakurilor anodice înregistrate la 0,6 V vs. Ag/AgCl cu radicalul vitezei de scanare, b) Variația potențialelor peak-urilor anodice cu logaritmul vitezei de scanare.

Figura V.16 a-d. Curba Tafel obținută pentru electrozii EG-Epoxi (a), CNF-EG -Epoxi (b), PS-EG (c), BDD (d) în prezența 4-CF de concentrație 0,2 mM, la viteza de scanare de 0,05  $V s^{-1}$ .

Figura V.17. Mecanismul propus pentru degradarea fenolului

Figura V.18. Voltamogramele ciclice ale electrodului compozit EG-Epoxi în electrolit suport ( $Na_2SO_4$  0,1 M) și în prezența a diferite concentrații de 4-NF: curba 1 - 0 mM ; 2-0,2 mM; 3-0,4 mM; 4-0,6mM; 5-0,8 mM; 6-1 mM; domeniul de potențial:  $-0,5 V \rightarrow +1,25 V \rightarrow -0,5V$  vs. Ag/AgCl; viteză de scanare: 0,1  $V \cdot s^{-1}$ . Interior: Variația densităților de curent ale peak-urilor anodice în funcție de concentrația 4-NF.

Figura V.19. Voltamogramele ciclice ale electrodului compozit EG-Epoxi în electrolit suport ( $Na_2SO_4$  0,1 M) și în prezența a diferite concentrații de 4-CF: curba 1 - 0 mM ; 2-0,1 mM; 3-0,2 mM; 4-0,3 mM; 5-0,4 mM; 6-0,5 mM domeniul de potențial:  $-0,5 V \rightarrow +1,25 V \rightarrow -0,5V$  vs. Ag/AgCl; viteză de scanare: 0,05  $V \cdot s^{-1}$ . Interior: Variația densităților de curent ale peak-urilor anodice înregistrate  $E = 0,8 V$  vs. Ag/AgCl în funcție de concentrația 4-CF.

Figura V.20. Voltamogramele ciclice ale electrodului tip disc rotativ SG în electrolit suport ( $Na_2SO_4$  0,1 M) și în prezența a diferite concentrații de 4-NF (a) și 4-CF (b): curba 1 - 0 mM ; 2-0,2 mM; 3-0,4 mM; 4-0,6 mM; 5-0,8 mM; 6-1 mM; domeniul de potențial:  $-0,5 V \rightarrow +1,25 V \rightarrow -0,5V$  vs. Ag/AgCl; viteză de scanare: 0,1  $V \cdot s^{-1}$ . Interior: Variația densităților de curent ale peak-urilor anodice în funcție de concentrațiile 4-NF (a) și 4-CF (b).

Figura V.21. Cronoamperograme ale electrodului EG-Epoxi în electrolit suport  $Na_2SO_4$  0,1M și în prezența a diferite concentrații de 4-CF înregistrate la  $E = 0,8V$  vs. Ag/AgCl.

Figura V.22. Cronoamperograme ale electrodului de EG-PS în electrolit suport  $Na_2SO_4$  de concentrație 0,1 M și concentrații diferite de 4-CF înregistrate la  $E = 0,8 V$  vs. Ag/AgCl; curba 1-  $Na_2SO_4$  0,1 M; curba 2-0,2 mM 4-CF; curba 3-0,4 mM 4-CF; curba 4-0,6 mM 4-CF. Interior: detaliu al cronoamperogramelor.

Figura V.23. Cronoamperograme ale electrodului EG-Epoxi în electrolit suport  $Na_2SO_4$  de concentrație 0,1M și în prezența a diferite concentrații de 4-NF înregistrate la

$E=0,8V$  vs. Ag/AgCl (curba 1) și  $E=1,1V$  vs. Ag/AgCl (curba 2).

Figura V.24. Dreapta de etalonare a densității de curent înregistrate prin CA la  $E=0,8V$  vs. Ag/AgCl (curba 1) și  $E=1,1V$  vs. Ag/AgCl (curba 2) în funcție de concentrația 4-NF.

Figura V.25. Cronoamperograme ale electrodului EG-Epoxi în electrolit suport  $Na_2SO_4$  de concentrație 0,1M și în prezența a diferite concentrații de 4-CF înregistrate la  $E=0,8V$  vs. Ag/AgCl și  $E=1,1V$  vs. Ag/AgCl.

Figura V.26. Amperograme multi-puls ale electrodului EG-Epoxi în electrolit suport  $Na_2SO_4$  de concentrație 0,1M și în prezența a diferite concentrații de 4-NF ;  $E_{det}=0,8V$  respectiv, 1,1 V vs. Ag/AgCl și  $E_{curățire} = +1,4V$  vs. Ag/AgCl ;  $t_{det} = 0,05$  s și  $t_{curățire} = 0,15$  s.

Figura V.27. Dreapta de etalonare a densității de curent înregistrate prin MPA la  $E_{det}=0,8$  V respectiv, 1,1 V vs. Ag/AgCl și  $E_{curățire} = +1,4V$  vs. Ag/AgCl;  $t_{det} = 0,05$  s și  $t_{curățire} = 0,15$  s, în funcție de concentrația 4-NF.

Figura V.28. Cronoamperograma (CA) electrodului disc rotativ SG în electrolit suport  $Na_2SO_4$  de concentrație 0,1M și în prezența a diferite concentrații de 4-CF înregistrată la  $E=1,1$  V vs. Ag/AgCl.

Figura V.29. Dreapta de etalonare a densității de curent înregistrate prin CA la  $E=1,1V$  vs. Ag/AgCl, în funcție de concentrația 4-CF.

Figura V.30. Amperograma multi-puls a electrodului SG în electrolit suport  $Na_2SO_4$  de concentrație 0,1 M și în prezența a diferite concentrații de 4-CF:

$E_{det} = +1,1$  V (curba 1) și  $E_{curățire} = +1,4$  V vs. Ag/AgCl (curba 2);  $t_{det} = 0,05$  s și  $t_{curățire} = 0,15$  s.

Figura V.31. Dreapta de etalonare a densităților de curent vs. concentrația 4-CF înregistrate prin MPA la  $E_{det} = +1,1$  V vs. Ag/AgCl (curba 1);  $t_{det} = 0,05$  s și  $E_{curățire} = +1,4$  V vs. Ag/AgCl (curba 2);  $t_{curățire} = 0,15$  s.

Figura V.32. Cronoamperograme ale electrodului de EG-PS în electrolit suport  $Na_2SO_4$  de concentrație 0,1 M și 4-CF de concentrație 0,2 mM înregistrate la  $E=2V$  vs. Ag/AgCl; Interior: detaliu al cronoamperogramei.

Figura V.33. Rezultate de detecție amperometrică înainte și după oxidarea 4-CF în electrolit suport  $Na_2SO_4$  de concentrație 0,1 M la  $E=2V$  vs. Ag/AgCl,  $t_{oxidare}=2h$ : 1 - concentrația inițială a 4-CF; 2 - concentrația 4-CF după 2h CA.

Figura V.34. Cronopotențiograme ale electrodului EG-PS în  $Na_2SO_4$  0,1M și în prezența  $25 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$  4-CF în condiții galvanostatice: 1 -  $j = 0,04 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ; 2 -  $j = 0,1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ; Interior: a) Voltamograme ciclice ale electrodului EG-PS în  $Na_2SO_4$  0,1 M și în prezența  $25 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$  4-CF înregistrate: 1 - înainte de cronopotențiometrie, 2 - după cronopotențiometrie la  $j = 0,04 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 3 - după cronopotențiometrie la  $j = 0,1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ; b) rezultate de detecție LSV ale electrodului de EG-PS în  $Na_2SO_4$  0,1 M și în prezența  $25 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$  4-CF înregistrate: 1 - înainte de cronopotențiometrie, 2 - după cronopotențiometrie la  $j = 0,04 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 3 - după cronopotențiometrie la  $j = 0,1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

Figura V.35. Cronoamperograme înregistrate la +1,1 V vs. Ag/AgCl pentru electrozii: 1- EG-Epoxi, 2 - CNF-EG-Epoxi, 3 - EG-PS, 4 - GC, respectiv la +0,6V vs. Ag/AgCl pentru: 5 - BDD, în 4-CF 0,2 mM; curentul corespunzător electrolitului suport a fost scăzut.

Figura V.36. Cronoamperograma (curba 1) și amperograma multi-puls (curba 2) a electrodului compozit EG-Epoxi în electrolit suport  $Na_2SO_4$  de concentrație 0,1 M și în prezența a 4 - CF de concentrație 0,2 mM;  $E_{oxidare} = +1,1$  V și  $E_{curățire} = +1,4V$  vs. Ag/AgCl;  $t_{oxidare} = 0,05$  s și  $t_{curățire} = 0,2$  s.

Figura V.37. Cronoamperograma (curba 1) și amperograma multi-puls (curba 2) a electrodului compozit CNF-EG-Epoxi în electrolit suport  $Na_2SO_4$  de concentrație 0,1 M și în prezența 4 - CF de concentrație 0,2 mM;  $E_{oxidare} = +1,1$  V și  $E_{curățire} = +1,4V$  vs. Ag/AgCl;  $t_{oxidare} = 0,05$  s și  $t_{curățire} = 0,2$  s.

Figura V.38. Cronoamperograma (curba 1) și amperograma multi-puls (curba 2) a

electrodului compozit EG-PS în electrolit suport  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de concentrație 0,1 M și în prezența 4 - CF 0,2 mM;  $E_{\text{oxidare}} = +1,1 \text{ V}$  și  $E_{\text{curățire}} = +1,4 \text{ V}$  vs. Ag/AgCl;  $t_{\text{oxidare}} = 0,05 \text{ s}$  și  $t_{\text{curățire}} = 0,2 \text{ s}$ .

Figura V.39. Cronoamperograma (curba 1) și amperograma multi-puls (curba 2) a electrodului GC în electrolit suport  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de concentrație 0,1 M și în prezența 4 - CF de concentrație 0,2 mM;  $E_{\text{oxidare}} = +1,1 \text{ V}$  și  $E_{\text{curățire}} = +1,4 \text{ V}$  vs. Ag/AgCl;  $t_{\text{oxidare}} = 0,05 \text{ s}$  și  $t_{\text{curățire}} = 0,2 \text{ s}$ .

Figura V.40. Cronoamperograma (curba 1) și amperograma multi-puls (curba 2) a electrodului BDD în electrolit suport  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de concentrație 0,1 M și în prezența 4 - CF de concentrație 0,2 mM;  $E_{\text{oxidare}} = +0,6 \text{ V}$  și  $E_{\text{curățire}} = +1,5 \text{ V}$  vs. Ag/AgCl;  $t_{\text{oxidare}} = 0,05 \text{ s}$  și  $t_{\text{curățire}} = 0,2 \text{ s}$ .

Figura V.41. Amperograma multi-puls a electrodului de BDD în electrolit suport  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de concentrație 0,1 M și în prezența 4 - CF de concentrație 0,2 mM;  $E_{\text{oxidare}} = +0,6 \text{ V}$  și  $E_{\text{curățire}} = +1,5 \text{ V}$  vs. Ag/AgCl;  $t_{\text{oxidare}} = 0,05 \text{ s}$  și  $t_{\text{curățire}} = 0,2 \text{ s}$ .

Figura 42 a-e. Reprezentarea Cottrell pentru valoarea potențialului aplicat în cronoamperometrie pentru electrozii: EG-Epoxi (a), CNF-EG-Epoxi (b), PS-EG (c), GC (d), BDD (e), în electrolit suport  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de concentrație 0,1 M și în prezența 4-CF de concentrație 0,2 mM.

Figura V.43. Spectre UV la 190-340 nm ale 4-CF înregistrate în urma aplicării tehnicii CA (a) și MPA (b) în vederea degradării 4-CF pe electrodul de EG-Epoxi: curba 1- inițial; curba 2- după 1h; curba 3- după 2h.

Figura V.44. Spectre UV la 190-340 nm ale 4-CF înregistrate în urma aplicării tehnicii CA (a) și MPA (b) în vederea degradării 4-CF pe electrodul de GC: curba 1- inițial; curba 2- după 1h; curba 3- după 2h.

Figura V.45. Degradarea electrochimică a 4-CF în funcție de consumul de sarcină (a) și timp (b).

Figura V.46. Imaginea SEM pentru electrodul compozit de EG-PS înainte (a) și după electroliza 4-CF timp de 2h, la  $E=2 \text{ V}$  vs. Ag/AgCl (b).

Figura VI.1 a-e. Voltamograme ciclice în electrolit suport  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de concentrație 0,1 M (curba 1) și în prezența soluției de 2,4-DNF de concentrație 0,2 mM (curba 2) și 1 mM (curba 3) pentru următorii electrozi: a-EG-Epoxi, b-EG-CNF-Epoxi, c-EG-PS; d-GC; e-BDD; potențial de start: 0 V vs. Ag/AgCl; domeniu de potențial:  $-0,5 \text{ V} \rightarrow +1,3 \text{ V} / +1,5 \text{ V} / +1,75 \text{ V} \rightarrow -0,5 \text{ V}$  vs. Ag/AgCl; viteză de scanare:  $0,05 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Figura VI.2. Voltamograme ciclice ale electrodului de BDD în electrolit suport  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de concentrație 0,1 M (curba 1) și în prezența 2,4-DNF de concentrație 0,2 mM: curba 2-scan1; curba 3-scan 2; curba 4-scan 3; domeniul de potențial:  $0 \text{ V} \rightarrow 1,75 \text{ V} \rightarrow 0 \text{ V}$  vs. Ag/AgCl; viteză de scanare:  $0,05 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Figura VI.3. Voltamograme ciclice ale electrodului de BDD în electrolit suport  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de concentrație 0,1 M (curba 1) și în prezența 2,4-DNF de concentrație 0,2 mM: curba 2-scan1; curba 3-scan 2; curba 4-scan 3; domeniul de potențial:  $-0,5 \text{ V} \rightarrow 1,75 \text{ V} \rightarrow -0,5 \text{ V}$  vs. Ag/AgCl; viteză de scanare:  $0,05 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Figura VI.4. Voltamograme ciclice ale electrodului de BDD în electrolit suport  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de concentrație 0,1 M (curba 1) și în prezența 2,4-DNF de concentrație 1 mM: curba 2-scan1; curba 3-scan 2; curba 4-scan 3; domeniul de potențial:  $0 \text{ V} \rightarrow 1,75 \text{ V} \rightarrow 0 \text{ V}$  vs. Ag/AgCl; viteză de scanare:  $0,05 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Figura VI.5. Voltamograme ciclice ale electrodului de BDD în electrolit suport  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de concentrație 0,1 M (curba 1) și în prezența 2,4-DNF de concentrație 1 mM: curba 2-



scan1; curba 3-scan 2; curba 4-scan 3; domeniul de potențial:  $-0,5V \rightarrow 1,75V \rightarrow -0,5V$  vs. Ag/AgCl; viteză de scanare:  $0,05 V \cdot s^{-1}$ .

Figura VI.6. Voltamograme ciclice ale electrodului de EG-Epoxi în electrolit suport  $Na_2SO_4$  de concentrație  $0,1M$  și în prezența 2,4-DNF de concentrație  $0,2mM$  la diferite viteze de scanare: curba 1- $0,01V \cdot s^{-1}$ ; curba 2- $0,02 V \cdot s^{-1}$ ; curba 3- $0,03 V \cdot s^{-1}$ ; curba 4- $0,04 V \cdot s^{-1}$ ; curba 5- $0,05 V \cdot s^{-1}$ ; curba 6- $0,06 V \cdot s^{-1}$ ; curba 7- $0,07 V \cdot s^{-1}$ ; curba 8- $0,08 V \cdot s^{-1}$ ; curba 9- $0,09 V \cdot s^{-1}$ ; domeniul de potențial:  $-0,5V \rightarrow 1,3V \rightarrow -0,5V$  vs. Ag/AgCl.

Figura VI.7. Voltamograme ciclice ale electrodului de CNF-EG-Epoxi în electrolit suport  $Na_2SO_4$  de concentrație  $0,1M$  și în prezența 2,4-DNF de concentrație  $0,2 mM$  la diferite viteze de scanare: curba 1- $0,01V \cdot s^{-1}$ ; curba 2- $0,02 V \cdot s^{-1}$ ; curba 3- $0,03 V \cdot s^{-1}$ ; curba 4- $0,04 V \cdot s^{-1}$ ; curba 5- $0,05 V \cdot s^{-1}$ ; curba 6- $0,06 V \cdot s^{-1}$ ; curba 7- $0,07 V \cdot s^{-1}$ ; curba 8- $0,08 V \cdot s^{-1}$ ; curba 9- $0,09 V \cdot s^{-1}$ ; domeniul de potențial:  $-0,5V \rightarrow 1,3V \rightarrow -0,5V$  vs. Ag/AgCl.

Figura VI.8. Voltamograme ciclice ale electrodului de EG-PS în electrolit suport  $Na_2SO_4$  de concentrație  $0,1M$  și în prezența 2,4-DNF de concentrație  $0,2 mM$  la diferite viteze de scanare: curba 1- $0,01V \cdot s^{-1}$ ; curba 2- $0,02 V \cdot s^{-1}$ ; curba 3- $0,03 V \cdot s^{-1}$ ; curba 4- $0,04 V \cdot s^{-1}$ ; curba 5- $0,05 V \cdot s^{-1}$ ; curba 6- $0,06 V \cdot s^{-1}$ ; curba 7- $0,07 V \cdot s^{-1}$ ; curba 8- $0,08 V \cdot s^{-1}$ ; curba 9- $0,09 V \cdot s^{-1}$ ; domeniul de potențial:  $-0,5V \rightarrow 1,3V \rightarrow -0,5V$  vs. Ag/AgCl.

Figura VI.9. Voltamograme ciclice ale electrodului de GC în electrolit suport  $Na_2SO_4$  de concentrație  $0,1M$  și în prezența 2,4-DNF de concentrație  $0,2 mM$  la diferite viteze de scanare: curba 1- $0,01V \cdot s^{-1}$ ; curba 2- $0,02 V \cdot s^{-1}$ ; curba 3- $0,03 V \cdot s^{-1}$ ; curba 4- $0,04 V \cdot s^{-1}$ ; curba 5- $0,05 V \cdot s^{-1}$ ; curba 6- $0,06 V \cdot s^{-1}$ ; curba 7- $0,07 V \cdot s^{-1}$ ; curba 8- $0,08 V \cdot s^{-1}$ ; curba 9- $0,09 V \cdot s^{-1}$ ; domeniul de potențial:  $-0,5V \rightarrow 1,5V \rightarrow -0,5V$  vs. Ag/AgCl.

Figura VI.10. Voltamograme ciclice ale electrodului de BDD în electrolit suport  $Na_2SO_4$  de concentrație  $0,1M$  și în prezența 2,4-DNF de concentrație  $0,2 mM$  la diferite viteze de scanare: curba 1- $0,01V \cdot s^{-1}$ ; curba 2- $0,02 V \cdot s^{-1}$ ; curba 3- $0,03 V \cdot s^{-1}$ ; curba 4- $0,04 V \cdot s^{-1}$ ; curba 5- $0,05 V \cdot s^{-1}$ ; curba 6- $0,06 V \cdot s^{-1}$ ; curba 7- $0,07 V \cdot s^{-1}$ ; curba 8- $0,08 V \cdot s^{-1}$ ; curba 9- $0,09 V \cdot s^{-1}$ ; domeniul de potențial:  $0V \rightarrow 1,75V \rightarrow 0V$  vs. Ag/AgCl.

Figura VI.11. Variația densităților de curent ale peak-urilor anodice cu radicalul vitezei de scanare, înregistrate la  $1,23 V$  vs. Ag/AgCl pentru electrozii compoziți EG-Epoxi (curba 1), CNF-EG-Epoxi (curba 2), PS-EG (curba 3), la  $1,3 V$  vs. Ag/AgCl pentru electrodul de GC (curba 4) și la  $1,29 V$  vs. Ag/AgCl pentru electrodul de BDD (curba 5).

Figura VI.12. Variația potențialelor peak-urilor anodice cu logaritmul vitezei de scanare pentru electrozii compoziți (EG-Epoxi, CNF-EG-Epoxi, PS-EG), precum și pentru electrodul de GC și BDD.

Figura VI.13. Curba Tafel obținută pentru electrozii compoziți EG-Epoxi (a), CNF-EG - Epoxi (b), PS-EG (c), precum și pentru electrozii de GC(d) și BDD (e) în prezența 2,4-DNF de concentrație  $0,2 mM$ , la viteza de scanare de  $0,05 V \cdot s^{-1}$ .

Figura VI.14. Cronoamperograme înregistrate la  $+1,55 V$  vs. Ag/AgCl pentru electrozii: 1- EG-Epoxi, 2 - CNF-EG-Epoxi, respectiv  $+1,6 V$  vs. Ag/AgCl pentru: 3 - EG-PS, 4 - GC, 5 - BDD, în 2,4-DNF de concentrație  $0,2 mM$ ; curentul corespunzător electrolitului suport a fost scăzut.

Figura VI.15. CA (curba 1) și MPA (curba 2) a electrodului de EG-Epoxi în electrolit suport  $Na_2SO_4$   $0,1 M$  și în prezența a  $20 mg \cdot dm^{-3}$  2,4-DNF;  $E_{oxidare}=+1,55 V$  și  $E_{curățire}=+1,85V$ ;  $t_{curățire}=0,2 s$ .

Figura VI.16. CA (curba1) și MPA (curba 2) a electrodului de CNF-EG-Epoxi în electrolit suport  $Na_2SO_4$   $0,1 M$  și în prezența  $20 mg \cdot dm^{-3}$  2,4-DNF;  $E_{oxidare}=1,55V$  și  $E_{curățire}=1,85V$ ;  $t_{curățire}=0,2 s$ .

Figura VI.17. CA (curba 1) și MPA (curba 2) a electrodului de GC în electrolit suport

$\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M și în prezența a  $20 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  2,4-DNF;  $E_{\text{oxidare}}=1,6\text{V}$  și  $E_{\text{curățire}}=1,9\text{V}$ ;  $t_{\text{curățire}}=0,2 \text{ s}$ .

Figura VI.18. CA (curba 1) și MPA (curba 2) a electrodului de BDD în electrolit suport  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M și în prezența a  $20 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  2,4-DNF;  $E_{\text{oxidare}}=1,6\text{V}$  și  $E_{\text{curățire}}=1,9\text{V}$ ;  $t_{\text{curățire}}=0,2 \text{ s}$ .

Figura VI.19. Reprezentarea Cottrell pentru valoarea potențialului aplicat în cronoamperometrie pentru electrozii : EG-Epoxi (a), CNF-EG-Epoxi (b), PS-EG (c), GC (d), BDD (e), în electrolit suport  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de concentrație 0,1 M și în prezența 2,4-DNF de concentrație 0,2 mM.

Figura VI.20. Spectre VIS la lungimea de undă cuprinsă în domeniul 400-550 nm ale 2,4-DNF înregistrate în urma aplicării tehnicii CA (a) și MPA (b) în vederea degradării 2,4-DNF pe electrodul de CNF-EG-Epoxi: curba 1- inițial; curba 2- după 1h; curba 3- după 2h.

Figura VI.21. Spectre VIS la lungimea de undă cuprinsă în domeniul 400-550 nm ale 2,4-DNF înregistrate în urma aplicării tehnicii CA (a) și MPA (b) în vederea degradării 2,4-DNF pe electrodul de BDD: curba 1- inițial; curba 2- după 1h; curba 3- după 2h.

Figura VI.22. Degradarea electrochimică a 2,4-DNF în funcție de consumul de sarcină (a) și timp (b).

Figura VI.23. Voltamograme ciclice în electrolit suport  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de concentrație 0,1 M (curba 1) și în prezența soluției de 2,4-DNF de concentrație 0,2 mM pentru următorii electrozi: a,a'-EG-Epoxi, b,b'-EG-CNF-Epoxi, c,c'-EG-PS; d,d'-GC; e,e'-BDD: curba 2- scan1; curba 3- scan 2; curba 4- scan 3; potențial de start: 0 V vs. Ag/AgCl; domeniul de potențial: (a,b,c,d,e)  $-0,5\text{V} \rightarrow +1,3\text{V} / +1,75\text{V} \rightarrow -0,5\text{V}$  vs. Ag/AgCl, sens catodic; (a',b',c',d',e')  $-0,5\text{V} \rightarrow +1,3\text{V} / +1,75\text{V} \rightarrow -0,5\text{V}$  vs. Ag/AgCl, sens anodic; viteză de scanare:  $0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Figura VI.24. Voltamograme ciclice în electrolit suport  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de concentrație 0,1 M (curba 1) și în prezența soluției de 2,4-DNF de concentrație 0,2 mM pentru următorii electrozi: a-EG-Epoxi, b-EG-CNF-Epoxi; c-GC; d-BDD: curba 2- scan1; curba 3- scan 2; curba 4- scan 3; potențial de start: 0 V vs. Ag/AgCl; domeniul de potențial:  $-0,5\text{V} \rightarrow 0\text{V} \rightarrow -0,5\text{V}$  vs. Ag/AgCl; viteză de scanare:  $0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Figura VI.25. Cronoamperograma electrodului EG-Epoxi în electrolit suport  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de concentrație 0,1 M și în prezența a diferite concentrații de 2,4-DNF înregistrate la  $E=1,25\text{V}$  vs. Ag/AgCl. Interior: Variația densității de curent în funcție de concentrația 2,4-DNF.

Figura VI.26. Amperograma multi-puls a electrodului EG-Epoxi în electrolit suport  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de concentrație 0,1 M și în prezența a diferite concentrații de 2,4-DNF;  $E_{\text{ox}}=+1,25 \text{ V}$  vs. Ag/AgCl (curba 1) și  $E_{\text{curățire}}=+1,5 \text{ V}$  vs. Ag/AgCl (curba 2);  $t_{\text{ox}}=0,05 \text{ s}$  și  $t_{\text{curățire}}=0,15 \text{ s}$ . Interior: Variația densității de curent în funcție de concentrația 2,4-DNF.

Figura VI.27. Amperograma multi-puls a electrodului EG-Epoxi în electrolit suport  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de concentrație 0,1 M și în prezența a diferite concentrații de 2,4-DNF;  $E_{\text{ox}}=+1,25 \text{ V}$  vs. Ag/AgCl (curba 1) și  $E_{\text{curățire}}=-0,5 \text{ V}$  vs. Ag/AgCl (curba 2);  $t_{\text{ox}}=0,05 \text{ s}$  și  $t_{\text{curățire}}=0,15 \text{ s}$ .

Figura VI.28. Dependența liniară a densităților de curent înregistrate prin MPA la  $E_{\text{ox}}=+1,25 \text{ V}$  vs. Ag/AgCl și  $E_{\text{curățire}}=-0,5 \text{ V}$  vs. Ag/AgCl;  $t_{\text{ox}}=0,05 \text{ s}$  și  $t_{\text{curățire}}=0,15 \text{ s}$  în funcție de concentrația 2,4-DNF.

Figura VI.29. Amperograma multi-puls a electrodului EG-Epoxi în electrolit suport  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de concentrație 0,1 M și în prezența a diferite concentrații de 2,4-DNF;  $E_{\text{ox}}=+1,25 \text{ V}$  vs. Ag/AgCl,  $E_{\text{curățire}}=+1,5 \text{ V}$  vs. Ag/AgCl (curba 2) și  $E_{\text{cond}}=-0,5 \text{ V}$  vs. Ag/AgCl (curba 3);  $t_{\text{ox}}=0,05 \text{ s}$ ,  $t_{\text{curățire}}=0,15 \text{ s}$  și  $t_{\text{cond}}=0,15 \text{ s}$  și  $t_{\text{cond}}=0,15 \text{ s}$ .

- Figura VI.30. Dependența liniară a densităților de curent înregistrate prin MPA la  $E_{ox} = +1,25$  V vs. Ag/AgCl,  $E_{curățire} = +1,5$  V vs. Ag/AgCl și  $E_{cond} = -0,5$  V vs. Ag/AgCl;  $t_{ox} = 0,05$  s,  $t_{curățire} = 0,15$  s și  $t_{cond} = 0,15$  s în funcție de concentrația 2,4-DNF.
- Figura VI.31. Cronoamperograma electrodului de CNF-EG-Epoxi în electrolit suport  $Na_2SO_4$  de concentrație 0,1 M și în prezența a diferite concentrații de 2,4-DNF înregistrate la  $E = 1,25$  V vs. Ag/AgCl. Interior: Variația densității de curent în funcție de concentrația 2,4-DNF.
- Figura VI.32. Amperograma multi-puls a electrodului CNF-EG-Epoxi în electrolit suport  $Na_2SO_4$  de concentrație 0,1 M și în prezența a diferite concentrații de 2,4-DNF;  $E_{ox} = +1,25$  V vs. Ag/AgCl (curba 1) și  $E_{curățire} = +1,5$  V vs. Ag/AgCl (curba 2);  $t_{ox} = 0,05$  s și  $t_{curățire} = 0,15$  s. Interior: Variația densității de curent în funcție de concentrația 2,4-DNF.
- Figura VI.33. Amperograma multi-puls a electrodului CNF-EG-Epoxi în electrolit suport  $Na_2SO_4$  de concentrație 0,1 M și în prezența a diferite concentrații de 2,4-DNF;  $E_{ox} = +1,25$  V vs. Ag/AgCl (curba 1) și  $E_{curățire} = -0,5$  V vs. Ag/AgCl (curba 2);  $t_{ox} = 0,05$  s și  $t_{curățire} = 0,15$  s.
- Figura VI.34. Dependența liniară a densităților de curent înregistrate prin MPA la  $E_{det} = +1,25$  V vs. Ag/AgCl și  $E_{curățire} = -0,5$  V vs. Ag/AgCl;  $t_{det} = 0,05$  s și  $t_{curățire} = 0,15$  s în funcție de concentrația 2,4-DNF.
- Figura VI.35. Amperograma multi-puls a electrodului EG-Epoxi în electrolit suport  $Na_2SO_4$  de concentrație 0,1 M și în prezența a diferite concentrații de 2,4-DNF;  $E_{ox} = +1,25$  V vs. Ag/AgCl (curba 1),  $E_{curățire} = +1,5$  V vs. Ag/AgCl (curba 2) și  $E_{cond} = -0,5$  V vs. Ag/AgCl (curba 3);  $t_{ox} = 0,05$  s,  $t_{curățire} = 0,15$  s și  $t_{cond} = 0,15$  s.
- Figura VI.36. Dependența liniară a densităților de curent înregistrate prin MPA la  $E_{ox} = +1,25$  V vs. Ag/AgCl,  $E_{curățire} = +1,5$  V vs. Ag/AgCl și  $E_{cond} = -0,5$  V vs. Ag/AgCl;  $t_{ox} = 0,05$  s,  $t_{curățire} = 0,15$  s și  $t_{cond} = 0,15$  s în funcție de concentrația 2,4-DNF.
- Figura VI.37. Cronoamperograma electrodului PS-EG în electrolit suport  $Na_2SO_4$  de concentrație 0,1M și în prezența a diferite concentrații de 2,4-DNF înregistrate la  $E = 1,25$  V vs. Ag/AgCl. Interior: Variația densității de curent în funcție de concentrația 2,4-DNF.
- Figura VI.38. Amperograma multi-puls a electrodului PS-EG în electrolit suport  $Na_2SO_4$  de concentrație 0,1M și în prezența a diferite concentrații de 2,4-DNF;  $E_{ox} = +1,25$  V vs. Ag/AgCl (curba 1) și  $E_{curățire} = +1,5$  V vs. Ag/AgCl (curba 2);  $t_{ox} = 0,05$  s și  $t_{curățire} = 0,15$  s.
- Figura VI.39. Dependența liniară a densităților de curent înregistrate prin MPA la  $E_{ox} = +1,25$  V vs. Ag/AgCl,  $E_{curățire} = +1,5$  V vs. Ag/AgCl;  $t_{ox} = 0,05$  s,  $t_{curățire} = 0,15$  s în funcție de concentrația 2,4-DNF.
- Figura VI.40. Amperograma multi-puls a electrodului PS-EG în electrolit suport  $Na_2SO_4$  de concentrație 0,1 M și în prezența a diferite concentrații de 2,4-DNF;  $E_{ox} = +1,25$  V vs. Ag/AgCl (curba 1) și  $E_{curățire} = -0,5$  V vs. Ag/AgCl (curba 2);  $t_{ox} = 0,05$  s și  $t_{curățire} = 0,15$  s.
- Figura VI.41. Dependența liniară a densităților de curent înregistrate prin MPA la  $E_{ox} = +1,25$  V vs. Ag/AgCl,  $E_{curățire} = -0,5$  V vs. Ag/AgCl;  $t_{ox} = 0,05$  s,  $t_{curățire} = 0,15$  în funcție de concentrația 2,4-DNF.
- Figura VI.42. Amperograma multi-puls a electrodului PS-EG în electrolit suport  $Na_2SO_4$  de concentrație 0,1 M și în prezența a diferite concentrații de 2,4-DNF;  $E_{ox} = +1,25$  V vs. Ag/AgCl (curba 1),  $E_{curățire} = +1,5$  V vs. Ag/AgCl (curba 2) și  $E_{cond} = -0,5$  V vs. Ag/AgCl (curba 3);  $t_{ox} = 0,05$  s,  $t_{curățire} = 0,15$  s și  $t_{cond} = 0,15$  s.
- Figura VI.43. Dependența liniară a densităților de curent înregistrate prin MPA la  $E_{ox} = +1,25$  V vs. Ag/AgCl,  $E_{curățire} = +1,5$  V vs. Ag/AgCl și  $E_{cond} = -0,5$  V vs. Ag/AgCl;  $t_{ox} = 0,05$  s,  $t_{curățire} = 0,15$  s și  $t_{cond} = 0,15$  s în funcție de concentrația 2,4-DNF.
- Figura VI.44. Cronoamperograma electrodului de GC în electrolit suport  $Na_2SO_4$  de

concentrație 0,1 M și în prezența a diferite concentrații de 2,4-DNF înregistrate la  $E=1,25$  V vs. Ag/AgCl. Interior: Variația densității de curent în funcție de concentrația 2,4-DNF.

Figura VI.45. Amperograma multi-puls a electrodului de GC în electrolit suport  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de concentrație 0,1M și în prezența a diferite concentrații de 2,4-DNF ;  $E_{\text{ox}} = +1,25$  V vs. Ag/AgCl (curba 1) și  $E_{\text{curățire}} = +1,5$  V vs. Ag/AgCl (curba 2);  $t_{\text{ox}} = 0,05$  s și  $t_{\text{curățire}} = 0,15$  s. Interior: Variația densității de curent în funcție de concentrația 2,4-DNF.

Figura VI.46. Amperograma multi-puls a electrodului de GC în electrolit suport  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de concentrație 0,1 M și în prezența a diferite concentrații de 2,4-DNF ;  $E_{\text{ox}} = +1,25$  V vs. Ag/AgCl (curba 1) și  $E_{\text{curățire}} = -0,5$  V vs. Ag/AgCl (curba 2);  $t_{\text{ox}} = 0,05$  s și  $t_{\text{curățire}} = 0,15$  s.

Figura VI.47. Dependența liniară a densităților de curent înregistrate prin MPA la  $E_{\text{ox}} = +1,25$  V vs. Ag/AgCl și  $E_{\text{curățire}} = -0,5$  V vs. Ag/AgCl;  $t_{\text{ox}} = 0,05$  s și  $t_{\text{curățire}} = 0,15$  s în funcție de concentrația 2,4-DNF.

Figura VI.48. Amperograma multi-puls a electrodului de GC în electrolit suport  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de concentrație 0,1 M și în prezența a diferite concentrații de 2,4-DNF ;  $E_{\text{ox}} = +1,25$  V vs. Ag/AgCl (curba 1),  $E_{\text{curățire}} = +1,5$  V vs. Ag/AgCl (curba 2) și  $E_{\text{cond}} = -0,5$  V vs. Ag/AgCl (curba 3);  $t_{\text{ox}} = 0,05$  s ,  $t_{\text{curățire}} = 0,15$  s și  $t_{\text{cond}} = 0,15$  s.

Figura VI.49. Dependența liniară a densităților de curent înregistrate prin MPA la  $E_{\text{ox}} = +1,25$  V vs. Ag/AgCl,  $E_{\text{curățire}} = +1,5$  V vs. Ag/AgCl și  $E_{\text{cond}} = -0,5$  V vs. Ag/AgCl;  $t_{\text{ox}} = 0,05$  s ,  $t_{\text{curățire}} = 0,15$  s și  $t_{\text{cond}} = 0,15$  s în funcție de concentrația 2,4-DNF.

Figura VI.50. Cronoamperograma electrodului de BDD în electrolit suport  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de concentrație 0,1 M și în prezența a diferite concentrații de 2,4-DNF înregistrate la  $E=1,3$  V vs. Ag/AgCl. Interior: Variația densității de curent în funcție de concentrația 2,4-DNF.

Figura VI.51. (a) MPA a electrodului de BDD în electrolit suport  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de concentrație 0,1 M și în prezența a diferite concentrații de 2,4-DNF ;  $E_{\text{ox}} = +1,3$  V vs. Ag/AgCl (curba 1) și  $E_{\text{curățire}} = +1,5$  V vs. Ag/AgCl (curba 2);  $t_{\text{ox}} = 0,05$  s și  $t_{\text{curățire}} = 0,15$  s. (b) Variația densității de curent în funcție de concentrația 2,4-DNF.

Figura VI.52. Amperograma multi-puls a electrodului de BDD în electrolit suport  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de concentrație 0,1 M și în prezența a diferite concentrații de 2,4-DNF ;  $E_{\text{ox}} = +1,3$  V vs. Ag/AgCl (curba 1) și  $E_{\text{curățire}} = -0,5$  V vs. Ag/AgCl (curba 2);  $t_{\text{ox}} = 0,05$ s și  $t_{\text{curățire}} = 0,15$  s.

Figura VI.53. Dependența liniară a densităților de curent înregistrate prin MPA la  $E_{\text{ox}} = +1,3$  V vs. Ag/AgCl,  $E_{\text{curățire}} = -0,5$  V vs. Ag/AgCl ;  $t_{\text{ox}} = 0,05$  s ,  $t_{\text{curățire}} = 0,15$ s în funcție de concentrația 2,4-DNF.

Figura VI.54. Amperograma multi-puls a electrodului de BDD în electrolit suport  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de concentrație 0,1 M și în prezența a diferite concentrații de 2,4-DNF ;  $E_{\text{ox}} = +1,3$  V vs. Ag/AgCl (curba 1),  $E_{\text{curățire}} = +1,5$  V vs. Ag/AgCl (curba 2) și  $E_{\text{cond}} = -0,5$  V vs. Ag/AgCl (curba 3);  $t_{\text{ox}} = 0,05$  s,  $t_{\text{curățire}} = 0,15$  s și  $t_{\text{cond}} = 0,15$  s.

Figura VI.55. Variația densităților de curent înregistrate prin MPA la  $E_{\text{ox}} = +1,3$  V vs. Ag/AgCl,  $E_{\text{curățire}} = +1,5$  V vs. Ag/AgCl și  $E_{\text{cond}} = -0,5$  V vs. Ag/AgCl;  $t_{\text{ox}} = 0,05$  s ,  $t_{\text{curățire}} = 0,15$  s și  $t_{\text{cond}} = 0,15$  s în funcție de concentrația 2,4-DNF.

Figura VI.56. Mecanismul propus pentru degradarea 2,4-dinitrofenolului

Figura VI.57. Amperograme multi - puls în electrolit suport  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de concentrație 0,1 M și în prezența a 20 mg L<sup>-1</sup> 2,4-DNF pentru: EG-Epoxi (curba 1), CNF-EG-Epoxi (curba 2), PS-EG (curba 3) și GC (curba 4);  $E_{\text{ox}} = +1,25$  V vs. Ag/AgCl,  $E_{\text{curățire}} = +1,5$  V vs. Ag/AgCl și  $E_{\text{cond}} = -0,5$  V vs. Ag/AgCl;  $t_{\text{ox}} = 0,05$  s,  $t_{\text{curățire}} = 0,15$  s și  $t_{\text{cond}} = 0,15$  s, respectiv BDD (curba 5);  $E_{\text{ox}} = +1,3$  V vs. Ag/AgCl,  $E_{\text{curățire}} = +1,5$  V vs. Ag/AgCl și  $E_{\text{cond}} = -0,5$  V vs. Ag/AgCl;  $t_{\text{ox}} = 0,05$  s,  $t_{\text{curățire}} = 0,15$  s și  $t_{\text{cond}} = 0,15$  s.

Figura VI.58. Imaginea SEM pentru electrodul compozit de EG-Epoxi: a-înainte de electroliză; b-după aplicarea tehnicii cronoamperometrică pentru degradarea 2,4-DNF

timp de 2h:  $E=1,25$  V vs. Ag/AgCl; c-după aplicarea tehnicii amperometrică mult-puls pentru degradarea 2,4-DNF timp de 2h:  $E_{ox} = +1,25$  V vs. Ag/AgCl,  $E_{curățire} = +1,5$  V vs. Ag/AgCl și  $E_{cond} = -0,5$  V vs. Ag/AgCl;  $t_{ox} = 0,05$  s,  $t_{curățire} = 0,15$  s și  $t_{cond} = 0,15$ .

## LISTA DE TABELE

- Tabelul I.1.** Potențialul de oxidare al oxidanților în apă.
- Tabelul II.1.** Potențialul de descărcare al oxigenului pentru diferiți anozii, V vs. NHE.
- Tabelul II.2.** Potențialul de formare al reactanților chimici.
- Tabelul II.3.** Indicele de oxidabilitate al compușilor aromatici.
- Tabelul III.1.** Structurile chimice ale fenolilor prioritari.
- Tabelul III.2.** Proprietățile fizice ale clorfenolilor.
- Tabelul III.3.** Efectele biologice periculoase ale clorfenolilor.
- Tabelul IV.1.** Suprafețele geometrice ale electrozilor utilizați în studiu funcție de aplicație.
- Tabelul IV.2.** Proprietățile electrice ale electrozilor compoziți.
- Tabelul IV.3.** Valoarea potențialului de descărcare a oxigenului.
- Tabelul IV.4.** Date obținute din analiza spectrelor de impedanță prin fitare.
- Tabelul V.1.** Parametrii voltametrici caracteristici oxidării 4-clorfenolului de concentrație 0,2 mM pe electrozii pe bază de carbon studiați.
- Tabelul V.2.** Scăderea densității de curent corespunzătoare peak-ului de oxidare al 4-clorfenolului 0,2 mM pe electrodul de BDD.
- Tabelul V.3.** Scăderea densității de curent corespunzător peak-ului de oxidare a 4-CF de concentrație 0,2 mM cu numărul de scanări succesive pe electrodul de EG-PS în funcție de tehnica aplicată.
- Tabelul V.4.** Panta Tafel, b, pentru electrozii pe bază de carbon studiați.
- Tabelul V.5.** Performanțele de detecție electroanalitice ale electrodului compozit EG-Epoxi și ale electrodului disc rotativ SG.
- Tabelul V.6.** Reducerea concentrației 4-CF prin cronoamperometrie și cronopotențiometrie.
- Tabelul V.7.** Constanta de difuzie a electrozilor utilizați în procesul de oxidare al 4-clorfenolului.
- Tabelul V.8.** Constanta de viteză a electrozilor pe bază de carbon.
- Tabelul V.9.** Randamentul de degradare ( $\eta_{CF}$ ) al 4-CF.
- Tabelul V.10.** Eficiența electrochimică ( $E_{CF}$ ) pentru degradarea 4-CF.
- Tabelul VI.1.** Parametrii voltametrici ai oxidării 2,4-dinitrofenolului pe electrozii pe bază de carbon.
- Tabelul VI.2.** Scăderea densității de curent corespunzătoare peak-ului de oxidare al 2,4-dinitrofenolului pe electrodul de BDD.
- Tabelul VI.3.** Panta Tafel, b, pentru electrozii pe bază de carbon studiați.
- Tabelul VI.4.** Constanta de difuzie aparentă a electrozilor utilizați în procesul de degradare a 2,4-DNF.
- Tabelul VI.5.** Eficiența de degradare ( $\eta_{DNF}$ ) a 2,4-DNF.
- Tabelul VI.6.** Eficiența electrochimică ( $E_{DNF}$ ) pentru degradarea 2,4-DNF.
- Tabelul VI.7.** Proprietățile electrozilor utilizați în procesul de oxidare a 2,4-DNF.
- Tabelul VI.8.** Parametrii voltametrici ai degradării electrochimice a 2,4-dinitrofenolului 0,2 mM pe electrozii pe bază de carbon, pentru domeniul de potențial:  $-0,5V \rightarrow +1,3V / +1,75V \rightarrow -0,5V$  vs. Ag/AgCl, în sens catodic.
- Tabelul VI.9.** Parametrii voltametrici ai degradării electrochimice reductive a 2,4-dinitrofenolului de concentrație 0,2mM pe electrozii pe bază de carbon, pentru domeniul

de potențial:  $-0,5V \rightarrow +1,3V / +1,75V \rightarrow -0,5V$  vs. Ag/AgCl funcție de sensul scanării.

**Tabelul VI.10.** Parametrii voltametrici ai degradării electrochimice reductive a 2,4-dinitrofenolului de concentrație 0,2 mM pe electrozii pe bază de carbon, pentru domeniul de potențial:  $-0,5V \rightarrow 0V \rightarrow -0,5V$  vs. Ag/AgCl.

**Tabelul VI.11.** Schemele după care s-a aplicat amperometria de tip multi-puls.

**Tabelul VI.12.** Performanțele de oxidare a 2,4-dinitrofenolului cu electrozi pe bază de carbon funcție de condițiile de operare/de oxidare.

**Tabelul VI.13.** Eficiențele de degradare oxidativă și electrochimice ale 2,4-DNF prin aplicarea tehnicii MPA cu cele 3 nivele de potențial (oxidare, curățire, condiționare catodică).

**Tabelul VI.14.** Rezultate privind eficiența de îndepărtare a 2,4-dinitrofenolului:  $CCO_i=48,5$  mgO<sub>2</sub>/l.

**ABREVIERI**

**BDD** – diamant dopat cu bor

**4-CF** – 4-clorfenol

**CNF-EG-Epoxi** - carbon nanofibră - grafit expandat prins în matrice de epoxi

**CA** – cronoamperometrie

**CCO** – consum chimic de oxigen

**CV** – voltametrie ciclică

**2,4-DNF** – 2,4-dinitrofenol

**EIS** – spectroscopie de impedanță electrochimică

**EG-Epoxi** - grafit expandat prins în matrice de epoxi

**EG-PS** - grafit expandat prins în matrice de polistiren

**GC** – glassy carbon

**LSV** – voltametrie de scanare liniară

**MPA** – amperometrie multi-puls

**POA** – procese de oxidare avansată

**SEM** – microscopie de scanare electrochimică



# EXTENDED ABSTRACT

## I. INTRODUCTION AND OBJECTIVES

Due to the industrial effluents treatment needs expansive physical and physical-chemical treatment, the electrochemical processes represents a new alternative for wastewater treatment, that replaces the traditional methods. The electrochemical technology for waste water treatment can be regarded as an environmental compatible and safety method, due to the fact it uses a clean reagent, the electron. The practical application of electrochemical oxidation processes for the removal of organic pollutants requires certain features of anode related to oxidation process efficiency. Function of electrode type the organic pollutants can be electrochemically destroyed by direct anodic oxidation or by indirect oxidation processes, which involve electrochemical generation of powerful oxidants, *i.e.*, hydroxyl radicals, peroxodisulfate, etc. In addition, it must be taking into account some aspects of reducing process that is complementary applicable to the oxidation process in order to improve electrochemical degradation efficiency.

The aim of the work is to improve the advanced treatment process by electrochemical oxidation of industrial aqueous effluents with a high content of refractory organic compounds, as phenols and phenol derivates, in order to recycle the effluent in technological process or to discharge in natural effluents, without any risk for the environment. The key for the improvement of electrochemical oxidation process performances is the electrode material that imposes the electrochemical oxidation mechanism of refractory pollutants, responsible for the electrochemical efficiency. Thus, by electrochemical oxidation can be followed the complete mineralization of refractory pollutants to CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O by "electrochemical incineration", or the degradation of the refractory organic compounds to biodegradable organic compound. The main objective of this work is the development of new electrochemical techniques and materials, which allow the elaboration or development of new advanced treatment processes of industrial effluents. The specific objectives in order to reach the aim of this study consisted of:

- The synthesis of some carbon based materials in different insulating matrices;
- The electrochemical behavior characterization of electrode materials obtained in the laboratory (carbon based composite materials) comparative with the commercial electrode materials, as boron doped diamond electrode (BDD) and the conventional electrode glassy carbon (GC);
- The assessment of the electrode deactivation conditions and activation possibilities function of the electrochemical degradation mechanism;
- The assessment of electrochemical activities of each material for the target pollutants (4-chlorophenol, 4-nitrophenol and 2,4-dichlorophenol) by the chronoamperometry technique application;
- The electrochemical activity and efficiency of the electrode material improvement by using multiple pulsed techniques;

- The duality testing of the electrode material and electrochemical techniques, using both in the degradation process and in the degradation process control (the pollutant detection);
- The electrode material selection and the optimization of electrochemical oxidation conditions of the phenol derivatives for the selected electrode material.

## II. MATERIALS AND METHODS

### II.1. Introduction

Phenol derivatives are toxic and non-biodegradable organic compounds included in the list of "priority pollutants", which are used/produced in several industrial processes, being commonly used as preservatives, the disinfectants, in pulp processing, in the manufacture of pesticides and intermediary products. The choice of wastewater treatment method depends on the treatment performance and economic component. The treatment performance is subjected to the further use of the treated wastewater, e.g., recycling into technological process, which represents the "real challenge", or to discharge it into municipal wastewater plant or natural river. Due to the treatment of industrial effluents requires expansive physical or physicochemical pretreatment, electrochemical is becoming a new alternative for the wastewater treatment and is replacing the traditional processes. The electrochemical wastewater treatment technology can be regarded as environmentally compatible, versatile, safe, because the electrons play the role of a clean reagent, without additional reagents. The practical application of electrochemical oxidation processes to the destruction of organic pollutants in water solution requires the essential features of the anode related to the oxidation process efficiency. Function of the anode type, organic pollutants can be destroyed electrochemically by direct anodic oxidation or by an indirect oxidation process that involves the electrochemical generation of powerful oxidants as hydroxyl radical, peroxodisulfuric acid, etc. In these processes, the aim is the complete oxidation of organics to CO<sub>2</sub> or the conversion of the toxic organics to biocompatible compounds. It has been reported that the phenol electrooxidation produces electrode fouling by electropolymerization that leads to a low rate of oxidation, low permeability and strong adhesion on the electrode. On the other hand, it was shown that for removal of some phenolic compounds from wastewaters, a rather effective way is the adsorption of these compounds in the form of oligomeric and polymeric compounds on a high-surface-area carbon electrode. Under these conditions, the aim of this project is to improve the efficiency of electrochemical treatment process of phenolic derivatives, by an overall comparison of different types of anode materials, *i.e.*, home-made C based composites and commercial boron-doped diamond and conventional glassy carbon electrodes. Before the practical application, each electrode material is characterized from the point of view of electrochemical activity that imposes the electrochemical efficiency related to the working conditions. The cyclic voltammetric behavior will be investigated first to reveal the basic electrochemical performance difference. 4-chlorophenol (4-CP) and 2,4 dinitrophenol (2,4-DNP) will be used as model pollutants to compare the activity of the electrodes under the same conditions by chronoamperometry (CA). In order to improve the electrode activity by electrochemical cleaning during the electrochemical treatment, multiple pulsed amperometry (MPA) technique was tested.

The results obtained will help to select appropriate electrodes and to set-up the optimum working conditions for anodic oxidation of phenol derivatives.

## II.2. Materials and methods

Carbon-based composite electrodes used in this study, i.e., expanded graphite-epoxy composites (EG-Epoxy), carbon-nanofiber expanded graphite-epoxy composite (CNF-EG-Epoxy) and expanded graphite-polystyrene composite (EG-PS) electrodes were obtained by film casting and respective, hot press methods. The glassy carbon (GC) and boron-doped diamond (BDD) electrodes were commercial types, provided by Metrohm, Switzerland, and respective, Windsor Scientific Ltd., UK. The spectral graphite (SG) electrode is a commercial type, and it is provided by Electrocarbon Topol'cany, Bratislava, Slovakia. In this study have been used electrodes with different surface areas, function of electrode applications, and these values are presented in Table IV.1.

Table IV.1. Geometrical surfaces of the electrodes used in this study function of their applications

Electrode	Geometrical surface (cm <sup>2</sup> )	
	Electrochemical characterization	Application in electrochemical oxidation
EG-Epoxy	0.81	4
CNF-EG-Epoxy	0.81	4
EG-PS	0.81	4
GC	0.071	2.89
BDD	0.071	0.071
SG*	0.071	4

\*used only to compare the application of carbon based composite electrode for the phenol derivatives oxidation and determination

Carbon has presented the grown interest as electrode material because it exhibits many advantages, including good electrical conductivity, chemical inertness and wide potential range. Carbon-based materials such as graphite, carbon fibers, etc. have largely been used in the last time as the conductive phase in composite materials suitable for electrochemical sensors. The use of composites based on conductive phase dispersed within insulating polymer matrices as electrodes has led to important advances in developing sensor devices. The composite materials consisted of the combination of two or more materials, in which each individual component exhibits its original nature should be seen as a whole with the distinctive chemical, mechanical and physical peculiarities. Electrodes obtained by using a mixture of particulate conductive carbon phase and an insulating matrix represent an attractive approach to elaboration electrochemical electrodes, whose surface can be renewed by polishing. The insulating phase has shown a grown interest for investigation in order to decrease the electrical resistance and to improve the electrochemical behavior of the composite.

The composite electrodes were prepared from low viscosity polystyrene pellets (PS N2000. Crystal from Shell) or two-component epoxy resin (LY5052, Araldite) mixed with two types of conductive carbon fillers: expanded graphite (EG) powder (Conductograph, SGL Carbon) and carbon nanofibers (CNF) (PS-447 BOX). In the case of the EG-Epoxy composite the full amount of EG to the matrix resin was not added directly, due to the high surface area of the graphite flakes. Therefore, the

mixing was performed in a roll-mill at room temperature. The two parts of the epoxy were mixed together and the full amount of the EG was added in steps forming a thick paste. Then, the epoxy was cured in a hot press at 80°C for 40 minutes. Simultaneously the material was shaped in a plate of 1 mm thickness. The plate was slowly cooled down (for about 12 h) to room temperature without removing the applied pressure. The graphite filler EG was mixed with the PS N2000 matrix in a roll-mill at 250°C for about 30 min. A plate of approximately 1 mm was pressed by a hot press (Fontaijne, Holland) at the same temperature. For CNF-EG-Epoxy composite, CNF and EG have been mixed with the two components of the epoxy in a roll-mill at room temperature and the obtained paste was cured in a hot press at 80 °C for 40 minutes. Electrical contacts were made using a silver paint. The electrodes were insulated on the sides by epoxy resin. Prior to use, this working electrode was gradually cleaned, first polished with abrasive paper and then on a felt-polishing pad by using 0.03 µm alumina powder (Metrohm, Switzerland) in distilled water for 5 minutes, followed by rinsing with distilled water.

The electrical resistance of each material was determined by a four point's resistance measurement [235].

Table IV.2. Electric properties of carbon based composites electrodes

Electrode	Electric resistance ( $\Omega$ )
EG-Epoxy	5.25
CNF-EG-Epoxy	11.6
PS-EG	3.2

\* measured for a thickness by 1 mm and a surface by 81 mm<sup>2</sup>

All measurements were carried out using an Autolab potentiostat/galvanostat PGSTAT 302 (Eco Chemie, The Netherlands) controlled with GPES 4.9 software and a three-electrode cell, with a Ag/AgCl electrode as reference electrode, a platinum counter electrode, and a carbon-based composite as working electrode. The impedance measurements were carried out within a frequency range of 0.1 Hz-1 MHz. The measurements were made continuously at fixed potential values, correlated with cyclic voltammogram. The fitting of EIS measurements was made by Zview program. The electrochemical performances of these electrodes were studied by cyclic voltammetry (CV), chronoamperometry (CA), and multiple-pulsed amperometry (MPA). Subsequently, an electrochemical pretreatment by three repetitive cyclings between -0.5 V to 1.3 V / 1 V / 1.75Vvs. Ag/AgCl in 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> supporting electrolyte was performed.

In order to establish the electrochemical activity of each material and the fouling condition (surface reactivation), before and after the degradation process, the concentration evolution of organic compound was determined by UV-Spectrometry using a UV-VIS spectrometer (Jasco V-530), and by COD global parameter evaluation.

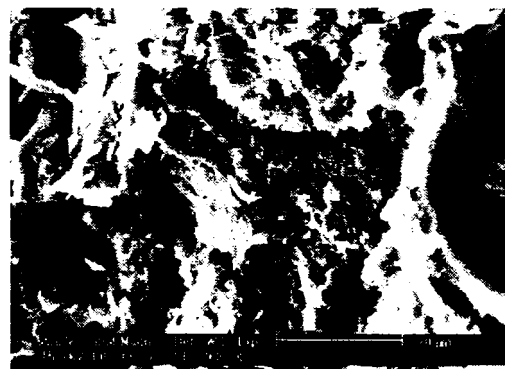
4-Chlorophenol, 2,4-Dinitrophenol and sodium sulphate were analytical grade from Merck, and the solutions were freshly prepared with double-distilled water.

### II.3. Structural (morphological) characterization of the electrode material

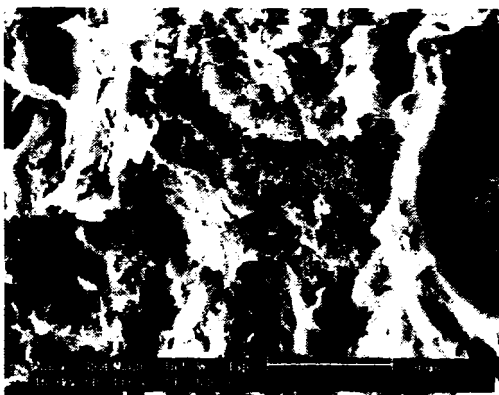
In Figures IV.4 are shown SEM images of fractured surfaces of composite electrodes (EG-Epoxy, CNF-EG-Epoxy, EG-PS) which were taken to qualify the bulk distribution and the structure of the conductive filler. The appearance of both composites is very similarly. Generally, the graphite flakes are well distributed within both organic matrices. However, some differences that can be explained by the different preparation conditions are present. A layering of the graphite flakes parallel to the surfaces of the plate is visible for the EG-Epoxy electrode, due to the pressing of the plate in the hot press. Such layering is absent in the EG-PS electrode which has been prepared by casting a film from a solution. For this composite one can distinguish closely spaced zones of graphite flakes with a random orientation. The last observation is also confirmed by the different resistivities measured for the two composites. A random orientation of the conductive filler, as in the case of the EG-PS composite, provides with better conditions for conduction of the electrical current across the thickness of the electrode in contrast to the case where a layering parallel to the surfaces of the electrode exists, as for the EG-Epoxy composite. Therefore, the resistance of the EG-PS composite is slightly lower than the resistance of the EG-Epoxy one. The morphological differences, however, are relatively small and, therefore, the different detection results observed for composites can be entirely related to the different natures of the matrices and the orientation of graphite flakes [234].



a)



b)



c)

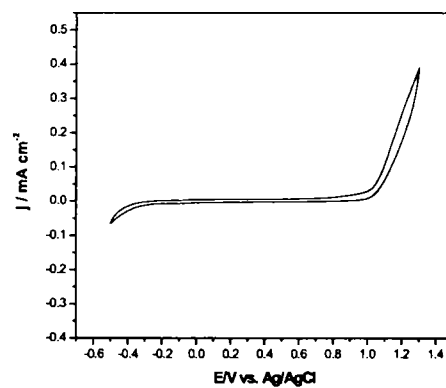
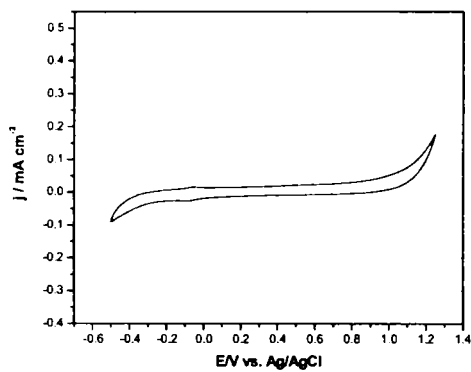
Figure IV.4 a-c. SEM image of a fractured surface of: EG-Epoxy (a), CNF-EG-Epoxy (b), EG-PS (c).

## II.4. Electrochemical characterization of electrodes

The electrochemical characterization of the electrodes was carried out by cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The both techniques provide useful information about electrode behaviors in different supporting electrolyte solutions, interfacial process in order to obtain information related to the structure and the changes that can occur at the interface electrode-electrolyte, the reaction mechanisms and electrode kinetics.

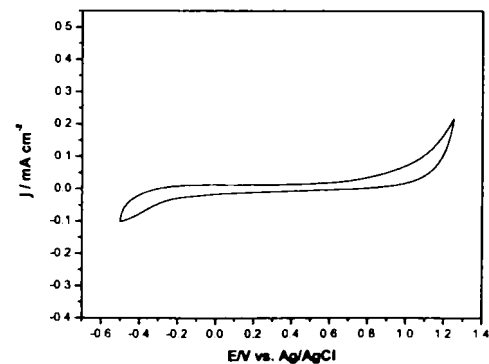
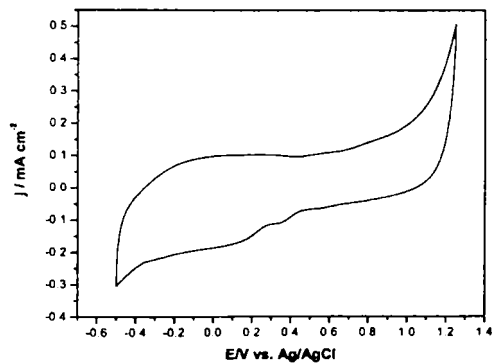
### II.4.a. Electrochemical characterization by cyclic voltammetry

In Figure IV.5 are shown the cyclic voltammograms of the expanded graphite-epoxy composite (EG-Epoxy), expanded graphite-carbon nanofiber-epoxy composite (EG-CNF-Epoxy), expanded graphite-polystyrene composite (EG-PS), glassy-carbon (GC), boron doped diamond (BDD) electrodes in 0.1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  supporting electrolyte.



a)

b)



c)

d)

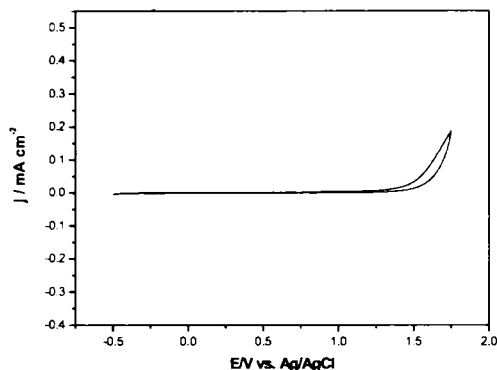


Figure IV.5 a-e. Cyclic voltammograms in 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> supporting electrolyte: EG-Epoxy (a), CNF-EG-Epoxy (b), EG-PS (c), GC (d), BDD (e).

e)

Based on the voltammograms presented in Figure IV.5, the potential value of oxygen evolution is determined for each electrode. These values and the potential windows for each electrode are gathered in Table IV.3, these results being important for the electrode materials used in the oxidation processes of organic pollutants, which impose the oxidation process mechanism and the current efficiency.

Table IV.3. Potential value of oxygen evolution

Electrode	E/V vs. Ag/AgCl
EG-Epoxy	1.0
CNF-EG-Epoxy	1.0
PS-EG	1.0
GC	1.0
BDD	1.5

From these results it must underline that BDD electrode exhibit a larger potential window than the other carbon based electrodes.

#### II.4.b. Electrochemical characterization by EIS

The impedance spectra are presented in Figure IV.7. These spectra can be analyzed with the equivalent circuits (EC) presented in Figure IV.6. For all potential values in the EC consists at least of a constant-phase element (CPE). The values of EC parameters are gathered in Table IV.4

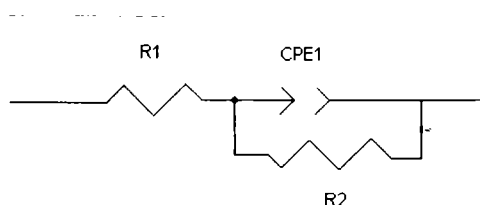
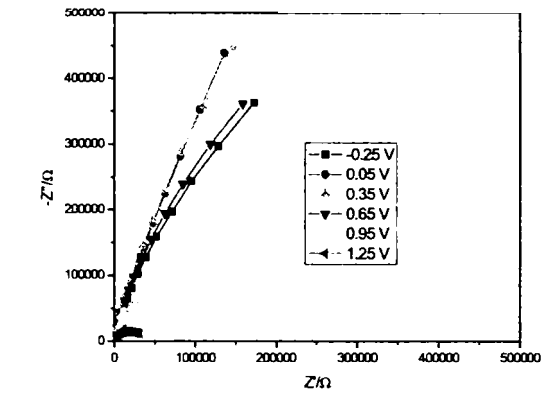
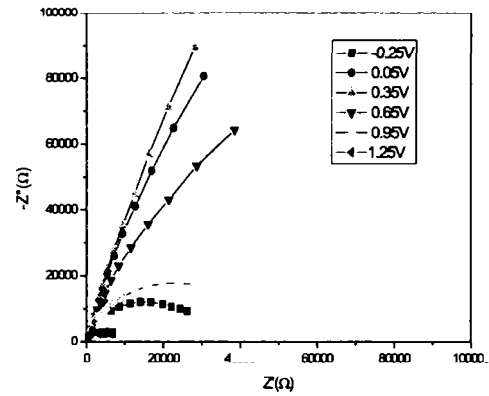


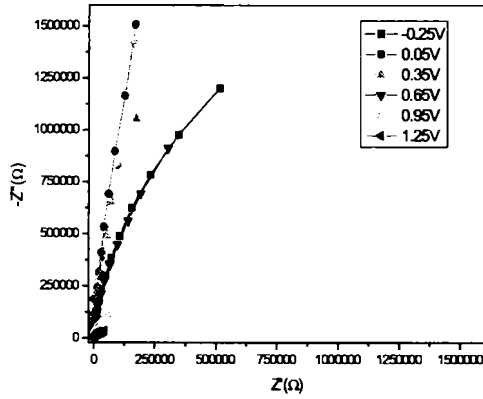
Figure IV.6. The equivalent circuits to fit the EIS spectra for the carbon based electrodes in the aqueous 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



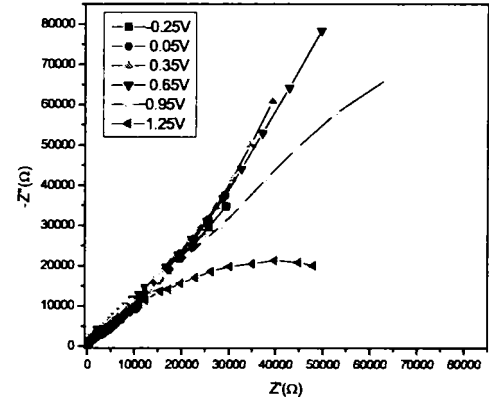
a)



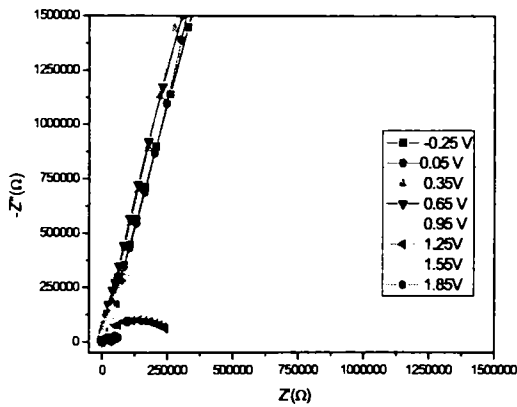
b)



c)



d)



e)

Figure IV.7 a-e. The comparative experimental Nyquist diagrams obtained at each potential value for the: EG-Epoxy (a); CNF-EG-Epoxy (b); PS-EG (c); GC (d) and BDD (e) in 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> supporting electrolyte



Table IV.4. Parameters values obtained by fitting EIS spectra.

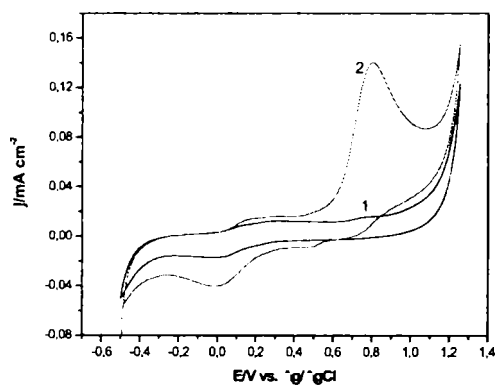
Electrod	E(V)	$R_0(\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$	$C1(\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	$\alpha$	$R1 (\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$
EG-Epoxy	-0.25	825.44	17.55	0.964	$0.893 \cdot 10^4$
	0.05	944.11	29.77	0.880	$0.448 \cdot 10^5$
	0.35	878.55	29.00	0.880	$0.216 \cdot 10^5$
	0.65	863.33	33.00	0.880	$0.115 \cdot 10^5$
	0.95	891.66	41.66	0.890	$0.241 \cdot 10^4$
	1.25	976.22	92.55	0.870	$0.389 \cdot 10^4$
CNF-EG-Epoxy	-0.25	1033.77	11,44	0.930	$0.443 \cdot 10^5$
	0.05	1014.11	10.66	0.810	$0.437 \cdot 10^6$
	0.35	1010.88	11.55	0.826	$0.222 \cdot 10^6$
	0.65	966.66	16.11	0.832	$0.486 \cdot 10^5$
	0.95	958.88	27.33	0.800	$0.359 \cdot 10^4$
	1.25	912.22	80.55	0.900	$0.690 \cdot 10^3$
PS-EG	-0.25	469.66	181.11	0.940	$0.290 \cdot 10^2$
	0.05	471.66	175.55	0.950	$0.911 \cdot 10^4$
	0.35	423.33	135.55	0.940	$0.436 \cdot 10^4$
	0.65	422.22	111.11	0.910	$0.167 \cdot 10^5$
	0.95	411.11	95.55	0.900	$0.561 \cdot 10^3$
	1.25	391.11	14.44	0.830	$0.147 \cdot 10^3$
GC	-0.25	1000.28	298.95	0.620	$0.354 \cdot 10^4$
	0.05	925.29	230.61	0.600	$0.212 \cdot 10^4$
	0.35	1103.56	166.94	0.650	$0.212 \cdot 10^4$
	0.65	1072.43	135.82	0.660	$0.250 \cdot 10^4$
	0.95	1168.64	106.11	0.690	$0.177 \cdot 10^4$
	1.25	1054.04	131.57	0.650	$0.107 \cdot 10^4$
BDD	-0.25	1867.57	3.59	0.872	$0.354 \cdot 10^6$
	0.05	1863.32	10.11	0.877	$0.311 \cdot 10^6$
	0.35	1905.77	11.10	0.882	$0.763 \cdot 10^6$
	0.65	1934.06	10.52	0.890	$0.577 \cdot 10^6$
	0.95	1868.98	12.42	0.879	$0.376 \cdot 10^5$
	1.25	1785.51	15.40	0.847	$0.356 \cdot 10^4$
	1.55	1915.67	4.24	1	$0.172 \cdot 10^4$
	1.85	1912.84	7.07	0.940	$0.615 \cdot 10^3$

CV and EIS results showed that BDD electrode exhibited the widest potential window. Also, very high values of charge transfer resistance from window potential range suggested the electrochemical inertness property. Similar results were reached for CNF-EG-Epoxy electrode.

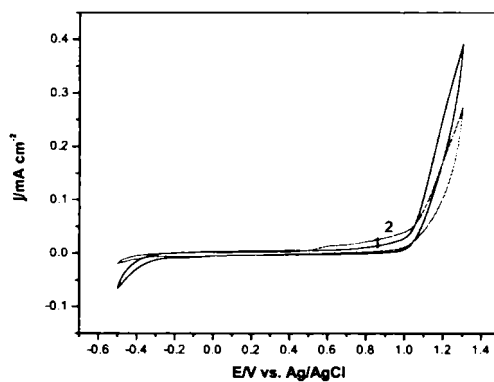
### III. STUDIES REGARDING ELECTROCHEMICAL OXIDATION OF MONOSUBSTITUTED PHENOLIC COMPOUNDS

#### III.1. Voltammetric measurements

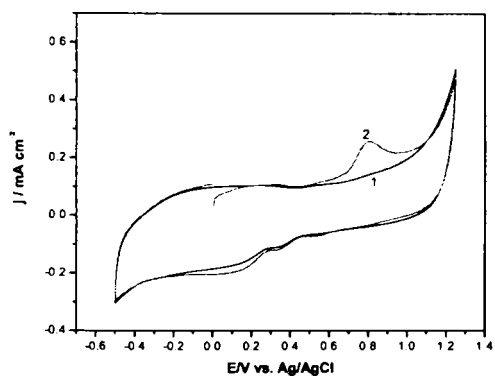
Figures V.1 a-e show first cyclic voltammograms (CVs) at scan rate of  $0.05 \text{ Vs}^{-1}$  of EG-Epoxy, CNF-EG-Epoxy, EG-PS composite electrodes and respective GC, BDD electrodes in  $0.1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 0.2 \text{ mM 4-CP}$ . The voltammetric parameters of the oxidation of 4-CP at all carbon based material electrodes are gathered in table 1.



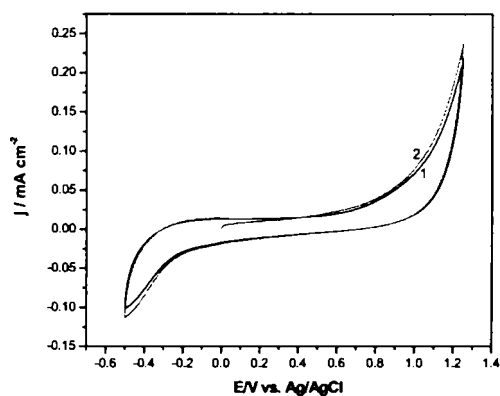
a)



b)



c)



d)

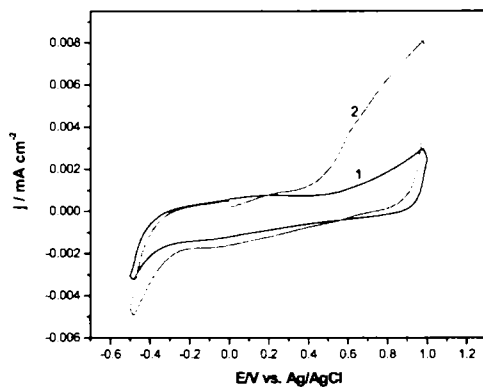


Figure V.1 a-e. Cyclic voltammograms in 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> supporting electrolyte and in the presence of 0.2 mM 4-CP of: a-EG-Epoxy, b-EG-CNF-Epoxy, c-EG-PS; d-GC; e-BDD; start potential: 0 V vs. Ag/AgCl; potential range: -0.5 V → +1.25 V / 1.3 V / 1 V → -0.5V vs. Ag/AgCl; scan rate: 0.05 V·s<sup>-1</sup>.

e)

Table V.1. Voltammetric parameters of the oxidation of 0.2 mM 4-CP at carbon based materials electrodes

Material electrodes	Scan number	j (mA·cm <sup>-2</sup> )	Reducing degree of anodic peak (%)	E(V)
EG-Epoxy	1	3.633·10 <sup>-3</sup>	-	0.8
	2	-	39.20	0.8
	3	-	53.40	0.8
CNF-EG-Epoxy	1	8.203·10 <sup>-3</sup>	-	0.8
	2	-	100.00	0.8
	3	-	100.00	0.8
EG-PS	1	0.115347	-	0.8
	2	0.052313	38.00	0.8
	3	0.043995	49.20	0.8
GC	1	2.885·10 <sup>-3</sup>	-	0.8
	2	2.477·10 <sup>-3</sup>	15.18	0.8
	3	2.068·10 <sup>-3</sup>	28.32	0.8
BDD	1	2.63·10 <sup>-3</sup>	-	0.6
	2	9.42·10 <sup>-4</sup>	64.88	0.6
	3	8.64·10 <sup>-4</sup>	67.17	0.6

\*The capacitive component has been subtracted from the current densities.

It can be noticed for each electrode the potential value at which the oxidation process occurred was the same, and the lowest potential value was recorded for BDD electrode. Starting with second CV the peak current decreased by quite 100 % for CNF-EG-Epoxy composite electrode, which is due to the electrode fouling. For EG-Epoxy, EG-PS composite electrodes, GC, BDD electrodes the peak current decreases by 39.20 %, 38.00 %, 15.18 %, and respective 64.88%, starting with the second CV. In general, the electrode fouling owes the complex mechanism of phenols oxidation on carbon based electrode, which involves both the adsorption of reactant/intermediate or final oxidation products and the formation of passive,

nonconductive layer of oligomer products of oxidation process on its surface [178,182,186,241].

Figures V.6 and V.7 show thirty cyclic voltammograms (CVs) and linear scan voltammetry (LSVs) at  $0.05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$  of a EG-PS electrode in  $0.1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$  and  $25 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  4-CP (pH 5.4). The first scan (curve 2) shows a large current anodic peak at  $0.8 \text{ V}$  corresponding to 4-CP oxidation.

After the first scan, new slight oxidation responses associated with the reduction responses are present at the lower potential values ( $0.05$  and  $0.5 \text{ V}$  vs. Ag/AgCl), revealing the formation of various redox couple (Figure V.6). From Figure V.7, it can be noticed that for the first scan, the current density at the potential value about  $0.2 \text{ V}$  vs. Ag/AgCl decreased versus supporting electrolyte ( $0.05 \text{ Na}_2\text{SO}_4$ ) indicating reactant adsorption on the electrode.

During successive scans, the height of the anodic peak decreased due to the electrode fouling, after thirty scan the diminution degree reached  $85.00 \%$  using CV and  $70.00 \%$  using LSV [178,182,186].

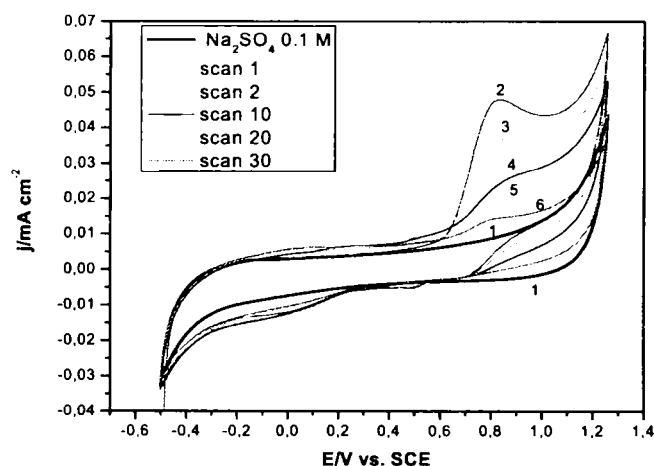


Figure V.6. Cyclic voltammograms of EG-PS in  $0.1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$  supporting electrolyte (curve 1) and in the presence of  $0.2 \text{ mM}$  4-CP: curve 2-scan 1; curve 3-scan 2; curve 4-scan 10; curve 5-scan 20; curve 6-scan 30; scan rate:  $0.05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ .

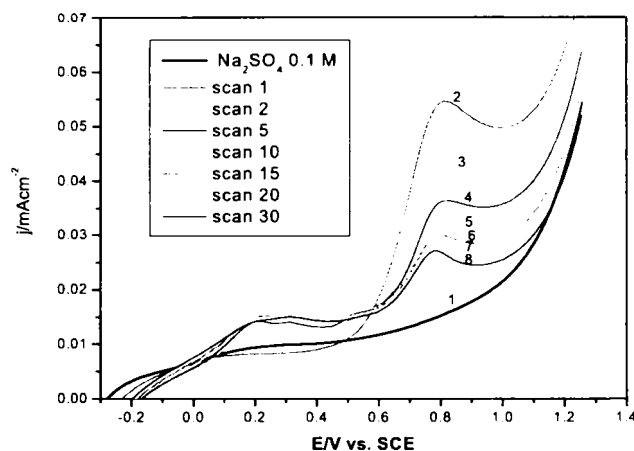


Figure V.7. Linear scan voltammograms of EG-PS in 0.1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  supporting electrolyte (curve 1) and in the presence of 0.2 mM 4-CP: curve 2-scan 1; curve 3-scan 2; curve 4-scan 5; curve 5-scan 10; curve 6-scan 15; curve 7-scan 20; curve 8-scan-30; viteza de scanare:  $0.05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Table V.3. The reducing degree of current densities corresponding to the oxidation peak of 4-CP with the increasing of number scans on EG-PS electrode function of technique applied

Technique	Scan number	$j/ \text{mA cm}^{-2}$	Reducing degree of anodic peak (%)
CV	scan 1	0.037553	-
	scan 2	0.024858	38.00
	scan 10	0.014196	62.19
	scan 20	0.008005	78.68
	scan 30	0.00566	84.92
LSV	scan 1	0.039104	-
	scan 2	0.026958	31.06
	scan 5	0.020841	46.70
	scan 10	0.016559	57.65
	scan 15	0.014811	62.12
	scan 20	0.013632	64.87
	scan 30	0.011753	69.94

The effect of initial concentration of 4-CP on the oxidation process for both potential ranges of water decomposition and stabilization, and expressed by the cyclic scanning is shown as example for BDD electrode in Figure V.11. It is obvious that increasing initial concentration decreased the rate of 4-CP oxidation due to faster electrode fouling. On the other hand, it is known that increasing the bulk solution concentration should increase the rate of 4-CP oxidation if the process is

mass transfer controlled [182]. From Figure V.11 it can be seen that no significant electrode fouling occurred at BDD electrode for the oxidation of 1mM 4-CP under both potential ranges of water decomposition and stabilization.

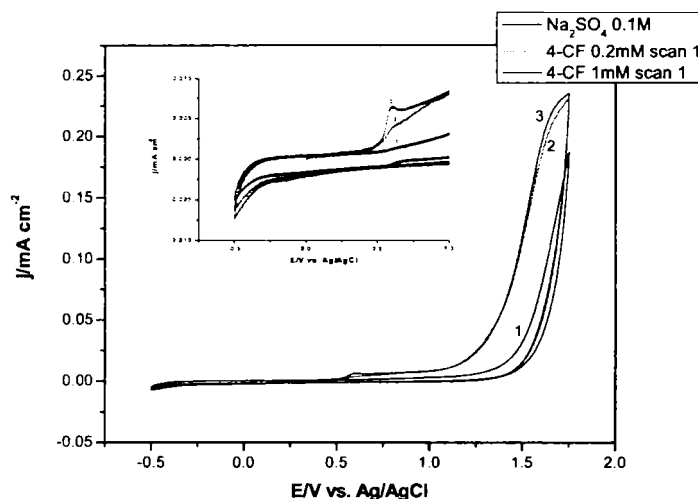


Figure V.11. The first scanning of cyclic voltammograms of the BDD electrode in 0.1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  solution (curve 1) with 0.2 mM 4-CP (curve 2) and 1 mM 4-CP (curve 3): potential range:  $-0.5\text{V} \rightarrow +1.75\text{V} \rightarrow 0.5\text{V}$  vs. Ag/AgCl; scan rate :  $0.05\text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ . Inset: details of the limited potential range

In Figure V.13 is presented as example the effect of the scan rate on the first CV of a composite based electrode, EG-PS, in 0.1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + 0.2 mM 4-CP. No electrode cleaning during CV running at different scan rates was performed. The anodic peak is proportional to the square root of the scan rate (inset a of Figure V.13 a), which indicates control by mass transport. No intercept of 0 suggested that the adsorption steps and specific surface reaction can not be neglected. The lack of the cathodic peak corresponding to the anodic one for the oxidation of 4-CP indicates the irreversibility of this process despite of the fact that the peak potentials remain constant (inset b of the Figure V.13 b). By analogy with the literature data [182,186] the anodic peaks and its corresponding cathodic peaks recorded at the potential value around of 0.05 V and 0.5 vs Ag/AgCl could be attributed to the hydroquinone and benzoquinone redox systems on EG-PS electrode. It is known that phenol and its derivatives are oxidised to form a radical cation that can be further oxidised to hydroquinone, and then to benzoquinone; alternatively, it can react to form an electrically insulating polyoxyphenylene film that adhere to the electrode surface.

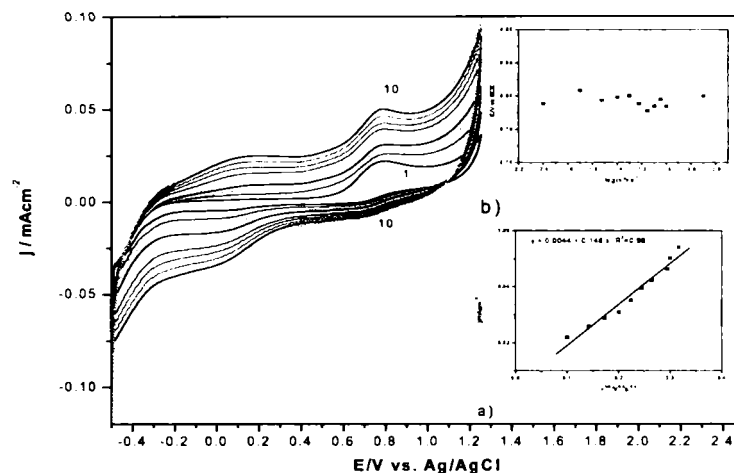


Figure V.13. Cyclic voltammograms of the EG-PS electrode in 0.1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  solution and 0.2mM 4-CP at different scan rates curves 1-10:  $0.01\text{-}0.1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ . Inset: a)-Plots of the anodic peak current recorded at 0.8 V vs. Ag/AgCl versus the square root of scan rate, b)-Plot of the anodic peak potential versus the logarithm of the scan rate.

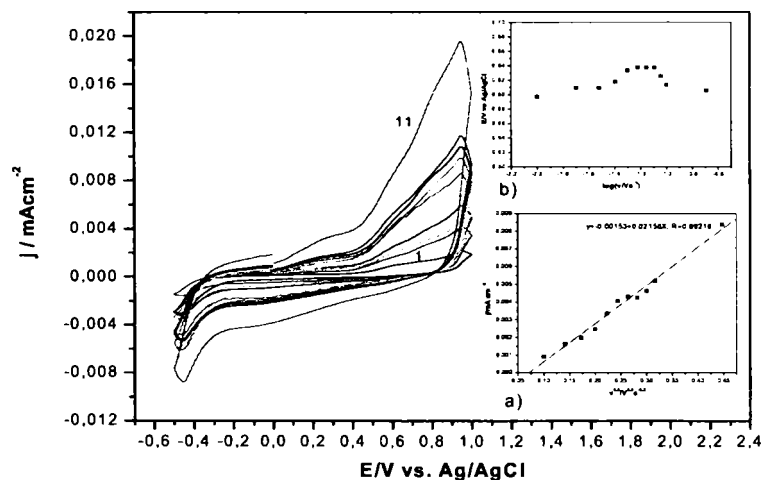


Figure V.14. Cyclic voltammograms of the BDD electrode in 0.1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  solution and 0.2mM 4-CP at different scan rates, curves 1-11:  $0.01\text{-}0.2\text{Vs}^{-1}$ . Inset: a)-Plot of the anodic peak current recorded at 0.6V vs. Ag/AgCl versus the square root of scan rate, b)-Plot of the anodic peak potential versus the logarithm of the scan rate.

The effect of the scan rate on the first CV of the BDD electrode in 0.1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  and in the presence of 0.2 mM 4-CP is presented in Figure IV.14. The linear proportionality of the anodic peak current with the square root of the scan rate indicated control by mass transport. Even the oxidation potential is almost constant, the 4-CP oxidation is not reversible because no corresponding reduction cathodic peak appeared by backward scanning [243].

### III.2 Electrochemical application of carbon based composites electrodes in oxidation process and determination of monosubstituted phenol derivate

In Figures V.16 and V.17 are shown cyclic voltammetric curves of different concentrations of 4-nitrophenol (4-NP) and 4-chlorophenol (4-CP) at two potential ranges and two different scan rates on EG-Epoxy electrode. For both monosubstituted phenol compounds and both scan rates, the composite electrode was fouling at the compound concentration higher than 0.5 mM.

For the potential range limited to 0.5 mM, the dependence of current densities with the phenol concentration is linearly. (Insert Figure V.17)

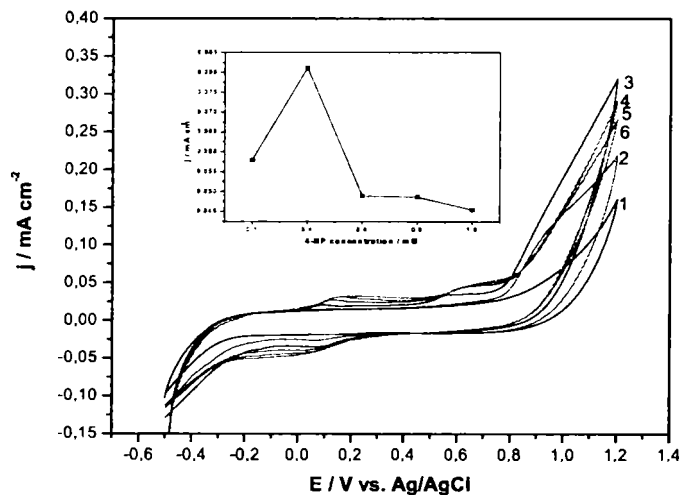


Figure V.16. Cyclic voltammograms of the EG-Epoxy electrode in 0.1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  supporting electrolyte (curve 1) and in the presence of different concentrations of 4-NP: 2-0.2 mM; 3-0.4 mM; 4-0.6mM; 5-0.8 mM; 6-1 mM; potential range:  $-0.5 \text{ V} \rightarrow +1.25 \text{ V}/1\text{V} \rightarrow -0.5\text{V}$  vs. Ag/AgCl; scan rate:  $0.1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ . Inset: The calibration plot of the densities of the currents vs. 4-NP concentration.



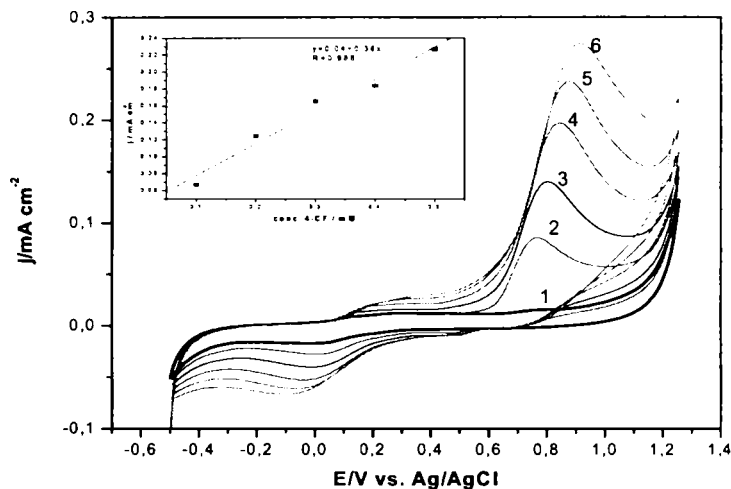


Figure V.17. Cyclic voltammograms of the EG-Epoxy electrode in 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> supporting electrolyte (curve 1) and in the presence of different concentrations of 4-CP: 2-0.1 mM; 3-0.2 mM; 4-0.3 mM; 5-0.4 mM; 6-0.5 mM; potential range: -0.5 V → +1.25 V → -0.5V vs. Ag/AgCl; scan rate: 0.05 V·s<sup>-1</sup>. Inset: The calibration plot of the densities of the currents vs. 4-CP concentration.

In order to compare the composite electrode behavior with SG electrode, it was tested the influence of the two types of mono-substituted phenol derivates on the SG electrode behavior. From such curves it is determined the peak potential, e.g., ca. +0.8 V vs. Ag/AgCl for EG-Epoxy and ca. +0.9V vs. Ag/AgCl for rotating SG electrode (Figure V.18). The different curves were obtained using standard addition method, without electrode cleaning between additions [244].

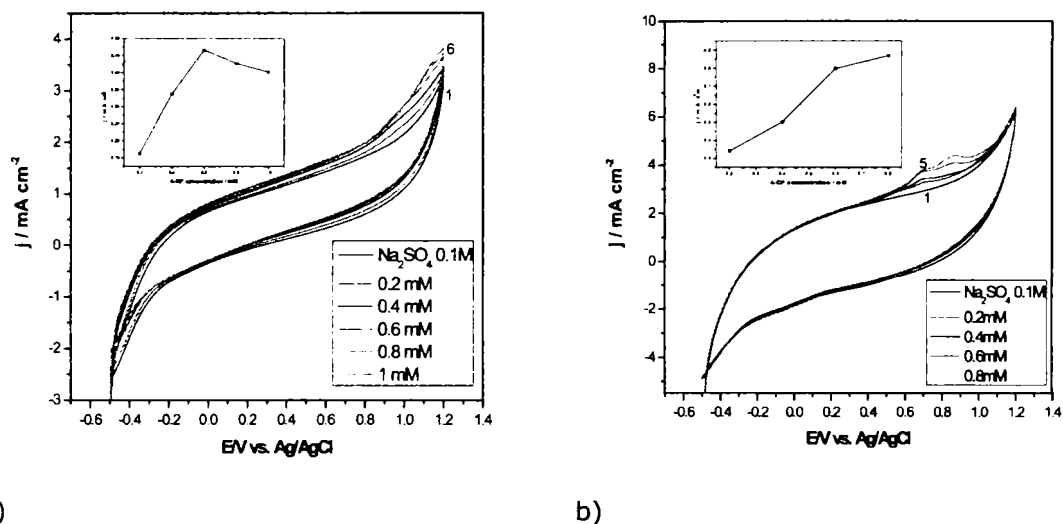


Figure V.18. Cyclic voltammograms of the rotating SG electrode in 0.1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  supporting electrolyte (curve 1) and in the presence of different concentrations of 4-NP (a) and 4-CP (b): curve 1 – 0 mM; 2-0.2 mM; 3-0.4 mM; 4-0.6 mM; 5-0.8 mM; 6-1 mM; potential range:  $-0.5 \text{ V} \rightarrow +1.25 \text{ V} \rightarrow -0.5 \text{ V}$  vs. Ag/AgCl; scan rate:  $0.1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ . Inset: The calibration plot of the current densities vs. 4-NP (a) and 4-CP (b).

For both electrodes, with concentration increasing electrode fouling occurred, which is owing the complex mechanism of phenols oxidation on carbon based electrode. Comparing the behaviors of the two electrodes, it can be noticed that the capacitive current density is higher for rotating SG electrode, and the electrode fouling is not so pregnant with 4-CP concentration increasing, may be due to the adsorption effect is avoided by rotating, and no electropolymerisation occurred (lack of cathodic peaks at ca.  $-0.01$  and  $+0.5 \text{ V}$  vs. Ag/AgCl).

Based on these results, the chronoamperometry as the easiest electrochemical technique used for detection was applied for two detection potential values for each using the standard addition method. The two detection potential values were chosen based on the different considerations, the first was in line with the cyclic voltammetry, *i.e.*,  $+0.8 \text{ V}$  vs. Ag/AgCl for EG-Epoxy electrode and  $+0.9 \text{ V}$  vs. Ag/AgCl for SG electrode, and the second one had to be higher even under oxygen evolution process to assure a faster oxidation rate ( $+1.1 \text{ V}$  vs. Ag/AgCl). As example, Figure V.20 shows the results obtained for EG-Epoxy electrode used for 4-NP detection using chronoamperometry technique.

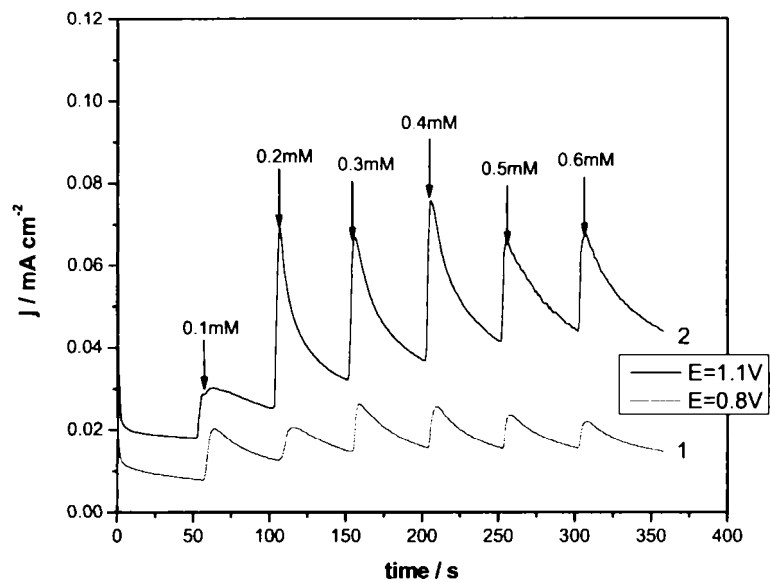


Figure V.20. Chronoamperograms (CAs) of EG-Epoxy electrode in 0.1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  supporting electrolyte and in the presence of different 4-NP concentrations recorded at  $E=0.8\text{ V vs. Ag/AgCl}$  and  $E=1.1\text{ V vs. Ag/AgCl}$ .

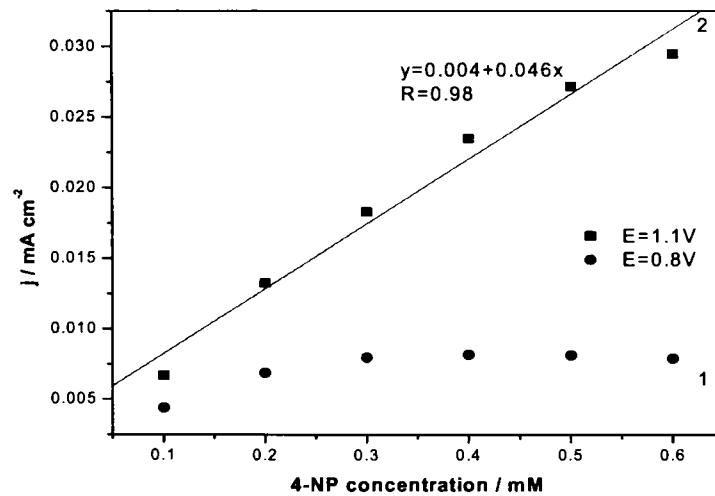


Figure V.21. The calibration plots of the current densities vs. 4-NP concentrations.

Based on the two continuous chronoamperograms recorded at the two detection potential values, the calibration plots of current versus 4-NP concentration was linear for the detection potential value of +1.1 V vs. Ag/AgCl, while for the detection potential value of +0.8 V vs. Ag/AgCl, the amperometric current did not depend linearly on the 4-NP concentrations, over the concentration range of 0.1 to 0.6 mM (Figure V.21). Under the detection potential of +1.1 V vs. Ag/AgCl, the

electrode sensitivity for 4-NP detection was  $0.046 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{mM}^{-1}$ , with the correlation coefficient of 0.98.

In Figure V.23 are presented the results of MPA applying to test the detection of 4-NP at the two detection potential at which CA was applied. For both situations, potential value for cleaning was  $+1.4 \text{ V}$  vs. Ag/AgCl.

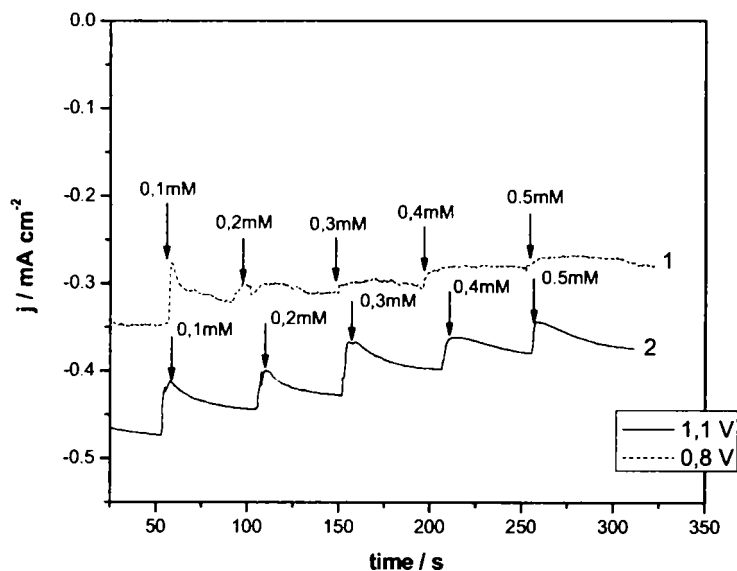


Figure V.23. Multiple pulsed amperograms (MPAs) of the EG-Epoxy electrode in  $0.1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$  supporting electrolyte and in the presence of different 4-NP concentrations;  $E_{\text{det}}$  was  $+0.8\text{V}$ , respective  $+1.1 \text{ V}$  and  $E_{\text{clean}}$  was  $+1.4 \text{ V}$  vs. Ag/AgCl;  $t_{\text{det}}$  was  $0.05$  seconds and  $t_{\text{clean}}$  was  $0.15$  seconds.

It can be concluded that MPA applying allowed the detection of 4-NP on EG-Epoxy electrode at the detection potential of  $+0.8\text{V}$  vs. Ag/AgCl, which corresponds only to 4-NP oxidation, without oxygen evolution involving. For both detection potential, the linear relationships between amperometric current and 4-NP concentrations were obtained, with better electrode sensitivity at  $+1.1 \text{ V}$  vs. Ag/AgCl ( $0.22 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{mM}^{-1}$  versus  $0.14 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{mM}^{-1}$  obtained at  $+0.8 \text{ V}$  vs. Ag/AgCl), and the correlation coefficient higher than 0.99 (Figure V.24).

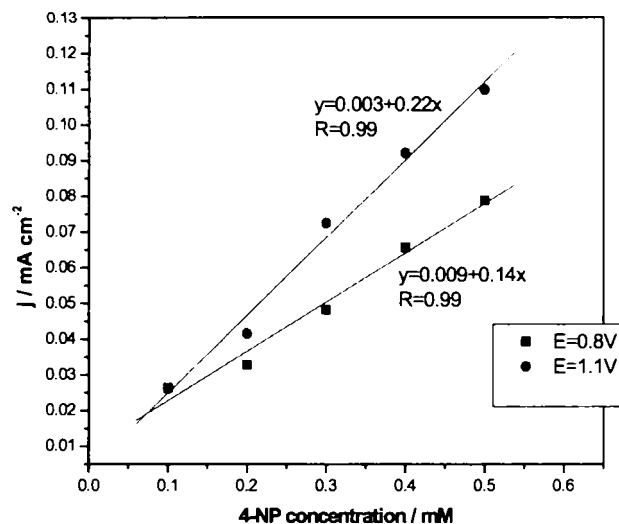


Figure V.24. The calibration plots of the current densities vs. 4-NP concentrations.

The similar multiple pulsed amperograms in the presence of different concentrations of 4-CP on rotating SG disc electrode for the same concentration range at the potential value and the cleaning potential value of 1.4 V vs. Ag/AgCl are presented in Figure V.27. The amperograms recorded at the cleaning potential value is also shown. Under these last conditions, a better electrode sensitivity was obtained as  $0.25 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{mM}^{-1}$  (curve 1 - Figure V.28). Even the relationships between current recorded at +1.4 V vs. Ag/AgCl and 4-CP concentration is linearly (curve 2 - Figure V.28), the abundant oxygen evolution occurred and this aspect is undesired for electroanalysis.

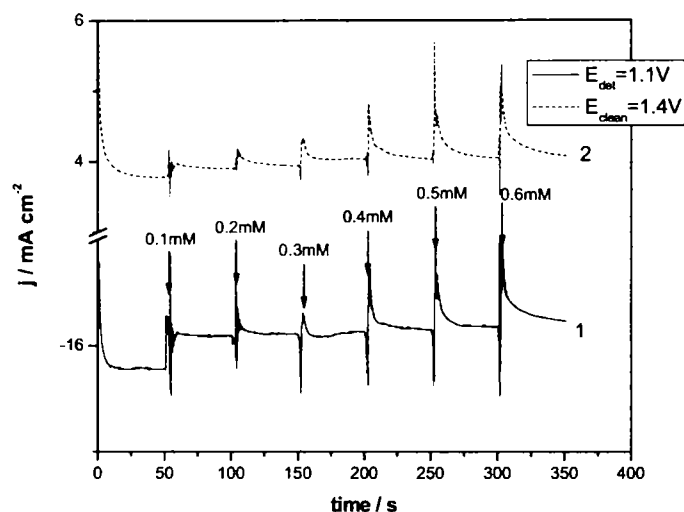


Figure V.27. Multiple pulsed amperogram (MPA) of the rotating SG disc electrode in 0.1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  supporting electrolyte and in the presence of different 4-CP concentrations;  $E_{\text{det}}$  was +1,1 V (curve 1) and  $E_{\text{clean}}$  was +1,4 V vs. Ag/AgCl (curve 2);  $t_{\text{det}}$  was 0.05 seconds and  $t_{\text{clean}}$  was 0.15 seconds. Inset: The calibration plot of the densities of the currents vs. 4-CP concentrations.

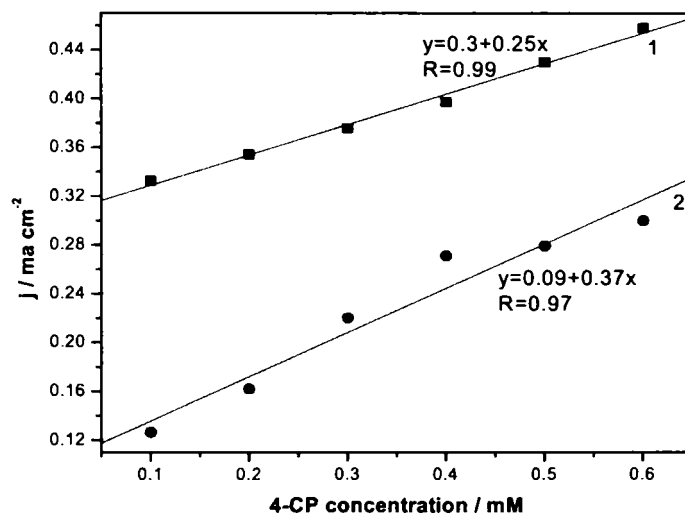


Figure V.28. The calibration plots of the densities of the currents vs. 4-CP concentrations of the multiple pulsed amperogram (MPA) recorded at:  $E_{\text{det}} = +1,1$  V (curve 1);  $t_{\text{det}} = 0.05$  seconds and  $E_{\text{clean}} = +1,4$  V vs. Ag/AgCl (curve 2);  $t_{\text{clean}} = 0.15$  seconds.

The performance of both electrodes for the detection of 4-NP and 4-CP are summarized in Table V.4. It can be concluded that rotating SG disc electrode showed a better sensitivity for the detection of both organic pollutants due to the

adsorption effect was diminished by rotating. MPA applying improved significantly the detection performance of the electrode, owing the electrode cleaning during the detection experiments.

Table V.4. Electroanalytical detection performance of EG-Epoxy and rotating SG disc electrode for the detection of 4-NP and 4-CP using CA and MPA

Electrode	Pollutant	Technique		Electrode sensitivity/ $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}\text{mM}^{-1}$	
		CA parameters	MPA parameters	CA	MPA
EG-Epoxy electrode	4-NP	$E_{\text{det}}=+1.1\text{ V}$	$E_{\text{det}}=+1,1\text{ V}; t_{\text{det}}=0.05\text{ s}$ $E_{\text{clean}}=+1,4; t_{\text{clean}}=0.15\text{ s}$	0.046	0.22
		$E_{\text{det}}=+0.8\text{ V}$	$E_{\text{det}}=+0.8\text{ V}; t_{\text{det}}=0.05\text{ s}$ $E_{\text{clean}}=+1,4; t_{\text{clean}}=0.15\text{ s}$	-	0.14
	4-CP	$E_{\text{det}}=+1.1\text{ V}$	$E_{\text{det}}=+1,1\text{ V}; t_{\text{det}}=0.05\text{ s}$ $E_{\text{clean}}=+1,4; t_{\text{clean}}=0.15\text{ s}$	0.042	0.24
Rotating SG disc electrode	4-NP	$E_{\text{det}}=+1.1\text{ V}$	$E_{\text{det}}=+1,1\text{ V}; t_{\text{det}}=0.05\text{ s}$ $E_{\text{clean}}=+1,4; t_{\text{clean}}=0.15\text{ s}$	0.17	0.28
	4-CP	$E_{\text{det}}=+1.1\text{ V}$	$E_{\text{det}}=+1,1\text{ V}; t_{\text{det}}=0.05\text{ s}$ $E_{\text{clean}}=+1,4; t_{\text{clean}}=0.15\text{ s}$	0.12	0.25

### III.3. Chronoamperometric and chronopotentiometric preliminary oxidation measurement

In order to obtain information about electrode fouling under the anodic potential range of limiting current (0.8 V vs. Ag/AgCl) and oxygen evolution (2 V vs. Ag/AgCl) at short and long times, the chronoamperometric technique was used. Figure V.30 shows the chronoamperograms obtained for the EG-PS at 0.8 V vs. Ag/AgCl for the three different concentration values of 4-CP (25, 50 and 75  $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ). Under these conditions, the current density increased with 4-CP concentration increasing and up to 50  $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  no electrode fouling occurred. Adding 4-CP to 75  $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  without electrode cleaning led to the same current density as for 50  $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  4-CP or quite smaller in the steady-state range (70 seconds, inset of Figure V.30), which is clearly due to an electrode fouling. The loss of the electrode activity depends strongly on the 4-CP concentration, at low 4-CP concentration the electrode deactivation seems to be less pronounced.

Figure V.31 shows the chronoamperogram obtained in the oxygen evolution range. Under these conditions, the current density is constant up to 5000 seconds and further a slight loss of electrode activity occurred.

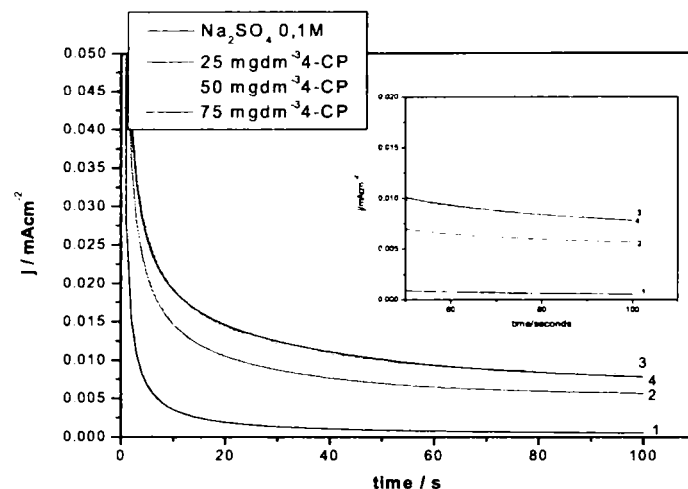


Figure V.30. Chronoamperograms of EG-PS electrodes in 0.1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  at different concentrations of 4-CP at  $E=0.8$  V vs. Ag/AgCl; curve 1-  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1 M; curve 2-  $25 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  4-CP; curve 3-  $50 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  4-CP; curve 4-  $75 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  4-CP; Inset: detail of chronoamperograms.

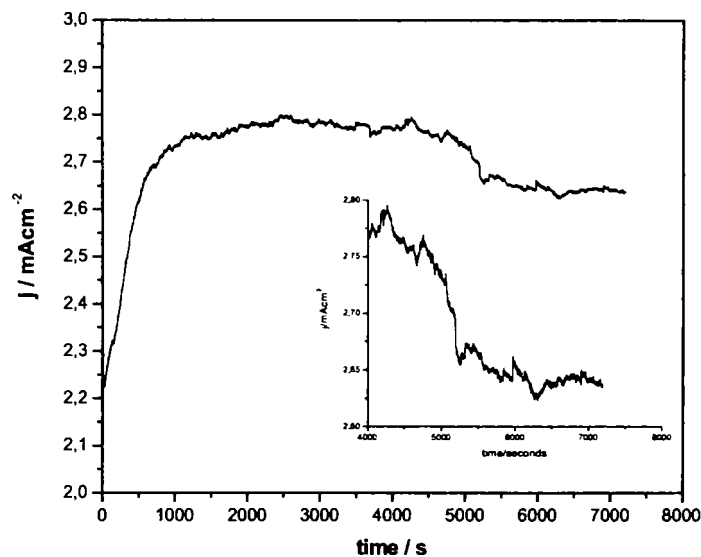


Figure V.31. Chronoamperograms of EG-PS electrode in 0.1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  and in the presence of  $25 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  4-CP recorded at  $E=2$  V vs. Ag/AgCl; Inset: detail of chronoamperogram.

In order to set the values of current density to perform the experiments under the galvanostatic conditions, the galvanostatic voltammograms at different current scan rates were recorded. Depending on the applied current density, two different operating regimes have been identified [177,178] *i.e.*,  $i_{\text{appl}} < i_{\text{lim}}$  the electrolysis is under current control with the current efficiency of 100% and  $i_{\text{appl}} > i_{\text{lim}}$  the

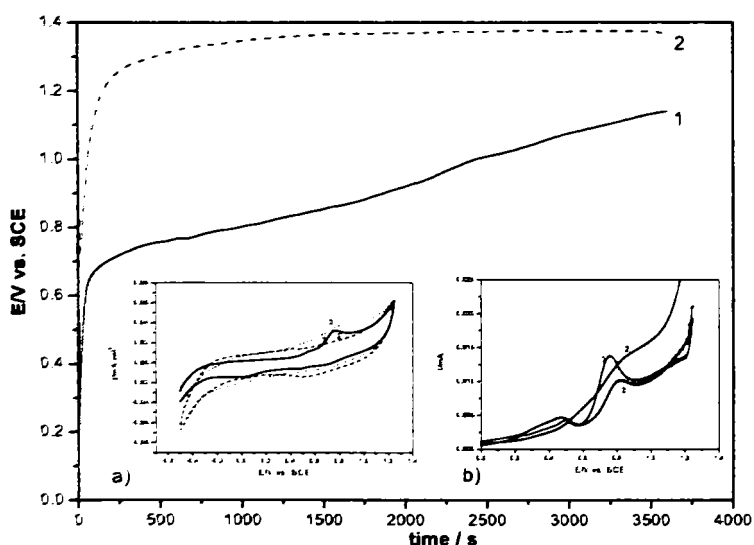


electrolysis is under mass-transport control and the secondary reactions of oxygen evolution are involved with a decreasing of current efficiency. Figure V.33 shows the chronopotentiograms obtained for two current densities, e.g., below and in the oxygen evolution potential range. For the current density of  $0.04 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , the potential value corresponded to the 4-CP oxidation determined by CV and LSV and after about 1 hour the potential value increased owing to the electrode passivation (curve 1). For the current density of  $0.1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  the potential value is characteristic to the oxygen evolution and the potential value was almost constant (curve 2).

At the end of each chronopotentiogram running, the state of electrode surface was checked by the CV scanning and the results are presented in Figure V.33, inset a. Compared with the electrode state before the chronopotentiometry running the electrode surface was changed with the background current increasing (curves 2 and 3). After the electrode testing by chronopotentiometry at small current density the current signal at the potential value of  $0.8 \text{ V vs. Ag/AgCl}$  corresponding to the 4-CP oxidation disappeared versus the higher current density applying when the current signal maintained.

The explanation of this aspect could be that by applying current density smaller than limiting current density the electrode fouling occurred while for the higher values of current density corresponding to the oxygen evolution no fouling occurred.

The assessments of 4-CP concentrations after chronopotentiometry under the galvanostatic and potentiostatic conditions were performed by using the amperometric detection with the similar electrode of EG-PS and by classical COD method.



*Figure.V.33. Chronopotentiograms of EG-PS in  $0.1 \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 0.2 \text{ mM}$  4-CP under galvanostatic conditions: 1- $j = 0.04 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ; 2 -  $0.1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ; INSETS: a) CVs of the EG-PS in  $0.1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 25 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  4-CP recorded: 1-before chronopotentiometry, 2- after chronopotentiometry at  $j = 0.04 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 3- after chronopotentiometry at*

*$j = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ; b) detection results as: 1- before chronopotentiometry, 2- after chronopotentiometry at  $j = 0.04 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 3- after chronopotentiometry at  $j = 0.1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ .*

An example of amperometric detection by LSV technique is shown in Figure V.33, inset b. Compared with the initial concentration of 4-CP, after chronopotentiometry applying both final concentrations decreased but the linear scan voltammograms recorded after the chronopotentiometry at current density of  $0.04 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  changed its shape, the current at the higher potential value but below oxygen evolution increased. This aspect could be explained by the intermediate formation of 4-CP oxidation which are oxidizable at higher potential value, e.g., carboxylic acid that is oxidized on EG-PS electrode at the potential value of 1.1 V vs. Ag/AgCl [247]. The current peak of the linear scan voltammograms recorded after chronopotentiometry at current density of  $0.1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  decreased versus initial 4-CP concentration without shape changing, which could owing the complete mineralization of 4-CP.

The reduction degrees of 4-CP concentration by applying the chronoamperometry and chronopotentiometry techniques under the potentiostatic and galvanostatic conditions, determined by amperometric detection and classical COD method are shown in table 1. It can be noticed that after CP applying at  $j = 0.04 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  the value of COD increased, an apparent anomalous effect which could be explained by the presence of some new species, intermediates, which are involved in COD parameter determination method, this fact being also in concordance with the amperometric detection results.

Table V.5. The reduction degree of 4-CP concentration by applying the chronoamperometry and chronopotentiometry

Oxidation technique	Working conditions	COD reduction (%)	Amperometric signal reduction (%)
CA	$E=2\text{V vs. Ag/AgCl}, t=2\text{h}$	40	30
CP	$j=0.04 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}, t=2\text{h}$	-	16
CP	$j=0.1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}, t=2\text{h}$	30	28

#### III.4. Comparative studies regarding the electrode oxidation behaviors

In order to obtain information about electrode fouling under the anodic potential range of oxygen evolution and of limiting current (1.1 and respective, 0.6 V vs. Ag/AgCl) chronoamperometric measurements were performed. The chronoamperograms recorded for each electrode during 2 h are presented in Figure V.34.

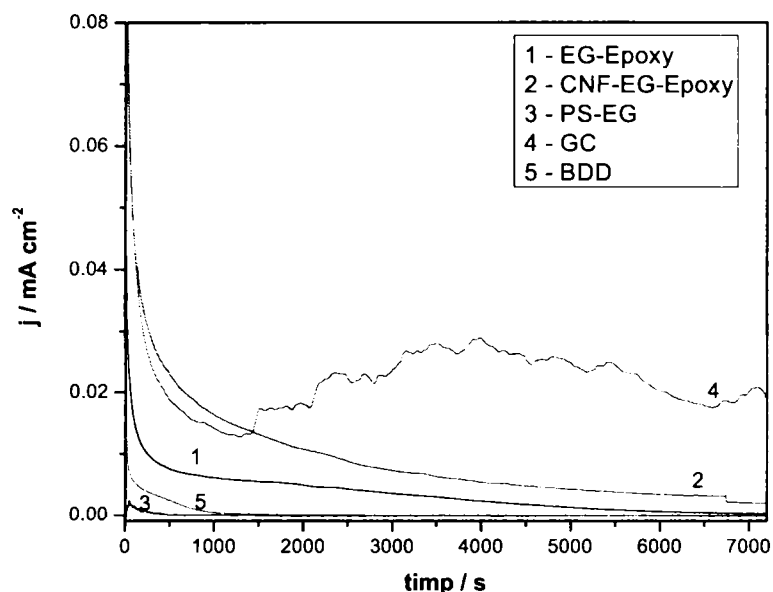


Figure V.34. Chronoamperograms recorded at +1.1 V vs. Ag/AgCl for: 1 - EG-Epoxy, 2 - CNF-EG-Epoxy, 3-EG-PS, 4- GC electrodes, respective at +0.6 V vs. Ag/AgCl for: 5-BDD electrode, in 0.1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  supporting electrolyte and in the presence of 0.2 mM 4-CP.

The shapes of the chronoamperograms indicated GC electrode as most suitable for 4-CP oxidation under the potential range of oxygen evolution. However, it is necessary to take into account that for all electrodes, except BDD electrode the major process is oxygen evolution, which hamper the electrode fouling. Depending on the applied current density/potential, two different operating regimes have been identified [178,181] *i.e.*,  $j_{\text{appl}} < j_{\text{lim}}$  the electrolysis is under current control with the current efficiency of 100% and  $i_{\text{appl}} > i_{\text{lim}}$  the electrolysis is under mass-transport control and the secondary reactions of oxygen evolution are involved with a decreasing of current efficiency. Except BDD, the electrode fouling occurred after a few minutes when  $j_{\text{appl}} < j_{\text{lim}}$  (the results are not shown).

The influence of the electrochemical cleaning of electrodes in order to avoid the loss of the electrode activity during the measurements is shown in Figure V.40, and this technique is suitable for *in-situ* BDD electrode activation.

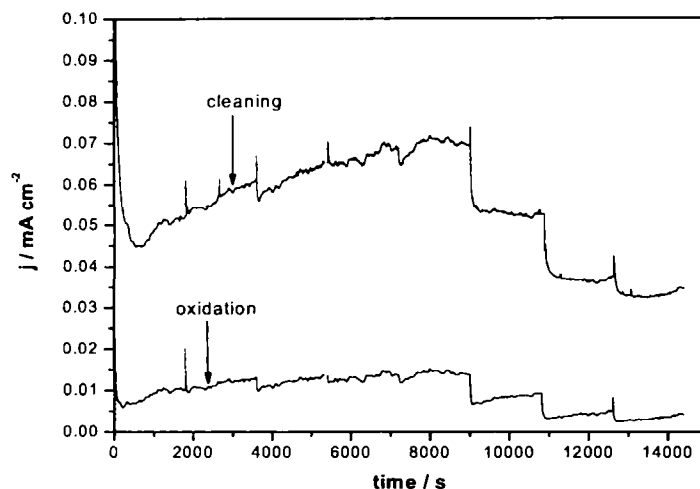


Figure V.40. Multiple pulsed amperogram of the BDD electrode in 0.1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> supporting electrolyte and in the presence of 0.2 mM 4 - CP;  $E_{\text{oxidation}}$  was +0.6 V and  $E_{\text{cleaning}}$  was +1.5V vs. Ag/AgCl;  $t_{\text{oxidation}}$  was 0.05 seconds and  $t_{\text{cleaning}}$  was 0.2 seconds.

Table V.8. The electrode properties used in 4-CP oxidation process

Electrode	Rate constant, k		Apparent diffusion coefficient, D' (s <sup>-1</sup> )
	C <sup>-1</sup>	s <sup>-1</sup>	
EG-Epoxy	2.041	2.638·10 <sup>-5</sup>	21.20·10 <sup>-6</sup>
CNF-EG-Epoxy	1.2056	3.125·10 <sup>-5</sup>	58.97·10 <sup>-6</sup>
PS-EG	1139.47	3.646·10 <sup>-5</sup>	4.269·10 <sup>-9</sup>
GC	0.0538	6.39·10 <sup>-6</sup>	194.61 10 <sup>-6</sup>
BDD	1415.3	1.33·10 <sup>-5</sup>	1.378·10 <sup>-6</sup>

For all electrodes application in the 4-CP degradation by using both CA and MPA techniques for 2 hours, after each measurement the final concentration of 4-CP was determined spectrophotometrically and the electrochemical efficiency for 4-CP oxidation was obtained based on the equation [250]:

$$E_{CP} = \frac{(CP_0 - CP)}{C \cdot S} V \text{ (g/C} \cdot \text{cm}^2\text{)}$$

where CP<sub>0</sub>-CP is the change in the 4-CP concentration during chronoamperometric test for a charge consumption of C corresponding to 2h, V is the sample volume (50 ml) and S is the area of the electrode (cm<sup>2</sup>).

Table V.9. The degradation efficiency ( $\eta_{CP}$ ) for the 4-CP

Electrode	CA- $\eta_{CP}$ (%)	MPA- $\eta_{CP}$ (%)
EG-Epoxy	17.26	18.86
CNF-EG-Epoxy	20.14	28.62
EG-PS	23.09	33
GC	4.47	8.14
BDD	9.14	23.9

The electrochemical performance for 4-CP oxidation of the tested electrodes using CA and MPA techniques are gathered in Table V.10.

Table V.10. The electrochemical efficiency ( $E_{CP}$ ) for the 4-CP degradation

Electrode	CA- $E_{CP}$ ( $g \cdot C^{-1} \cdot cm^{-2}$ )	MPA- $E_{CP}$ ( $g \cdot C^{-1} \cdot cm^{-2}$ )
EG-Epoxy	$4.74 \cdot 10^{-4}$	$16.10 \cdot 10^{-4}$
CNF-EG-Epoxy	$2.73 \cdot 10^{-4}$	$119.20 \cdot 10^{-4}$
EG-PS	$3.20 \cdot 10^{-2}$	0.86
GC	$0.12 \cdot 10^{-4}$	$0.45 \cdot 10^{-4}$
BDD	6.73	7.07

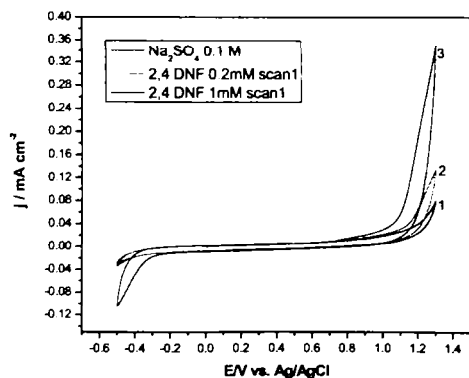
MPA technique improved the electrochemical performance for 4-CP oxidation for all tested electrodes. It is clear that BDD exhibited the best electrochemical activity for 4-CP oxidation. The electrochemical performances of the composite electrodes were better than conventional GC electrode but worse than BDD electrode.

## IV. STUDIES REGARDING ELECTROCHEMICAL DEGRADATION OF DISUBSTITUTED PHENOLIC DERIVATES

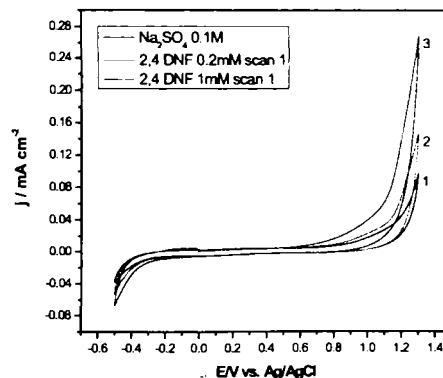
### IV.1. Results and discussion regarding oxidative electrochemical degradation of dinitrophenol

#### IV.1.1. Electrochemical behavior of carbon based electrodes in the presence of 2,4-dinitrophenol

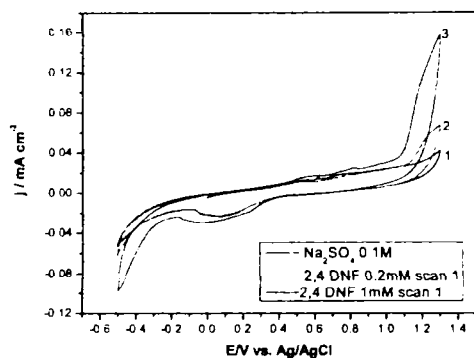
All tested carbon-based composite electrodes were characterized electrochemically for the oxidation of 2,4-DNP within the potential range up to oxygen evolution. Figure VI.1 shows the cyclic voltammetric curves for the carbon based electrode recorded in 0.1 M  $Na_2SO_4$  and 0.2 mM 2,4-DNP, respective 1 mM 2,4-DNP at  $0.05 V \cdot s^{-1}$ .



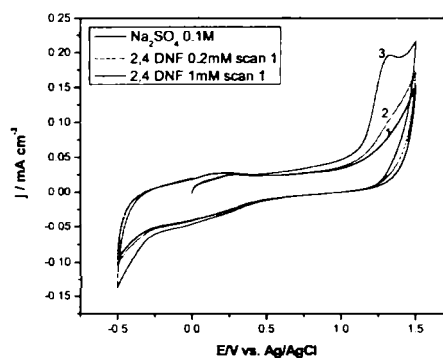
a)



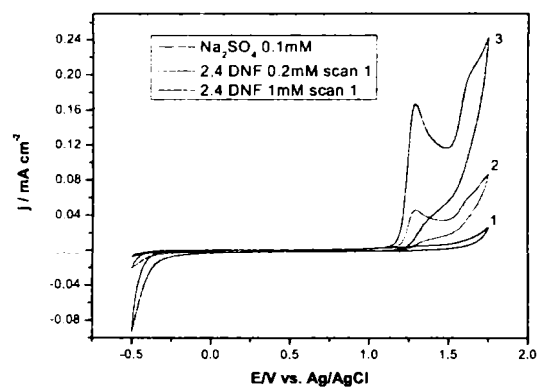
b)



c)



d)



e)

Figures VI.1 a-e. The first scanning of cyclic voltammograms in 0.1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (curve 1) and in the presence of 0.2 mM (curve 2) and 1 mM (curve 3) 2,4-DNP of: a-EG-Epoxy, b-EG-CNF-Epoxy, c-EG-PS; d-G; e-BDD; start potential: 0 V vs. Ag/AgCl; potential range:  $-0.5 \text{ V} \rightarrow +1.3 \text{ V} / +1.5 \text{ V} / +1.75 \text{ V} \rightarrow -0.5 \text{ V}$  vs. Ag/AgCl; scan rate:  $0.05 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ .

In the first scan (curve 2, 3) an anodic limiting current corresponding to the oxidation of 2,4-dinitrophenol was observed at about 1,23 V vs. Ag/AgCl for EG-PS, 1,3 V vs. Ag/AgCl and respective 1,29 V vs. Ag/AgCl for GC and respective for BDD electrode, which decreased slightly with number of cycles. For EG-Epoxy and EG-CNF-Epoxy composite electrodes, the anodic currents increased in the presence of 0.2 mM 2,4-DNP without a clear limiting current appearance. As the number of cyclic increases, the anodic current decreased differently for each electrode due to electrode deactivation. It can be noticed that starting with the second CV the peak current decreased substantially, which is due to the electrode fouling. In addition, in the cathodic potential range a polymer of aminophenol formed cathodically could occur. This polymer resulted from 2,4-DNP is less stable than the polymer resulting from mono-substituted nitrophenol, and can be further oxidized and mineralized [253]. Under these working conditions, the major difference related to electrode fouling by continuous cycling scanning is subjected to the insulator matrix of the composite (polystyrene and epoxy) and to a lesser extent of the carbon conductive filler (expanded graphite versus carbon nanofiber). Also, the insulating phase, which acts as a cementing agent have been widely, investigated with the aim to decrease the electrical resistance and to improve the general electrochemical behaviour [254].

Table VI.1. Voltammetric parameters of the oxidation of 2,4-DNP at oxidation potential for tested carbon based composite electrodes.

Electrode material	Scan number	2,4-DNP 0.2 mM		2,4-DNP 1mM		E(V)
		j (mA·cm <sup>-2</sup> )	Reducing degree of anodic peak (%)	j(mA·cm <sup>-2</sup> )	Reducing degree of anodic peak (%)	
EG-Epoxy	1	3.85·10 <sup>-2</sup>	-	0.1887	-	1.23
	2	2.48·10 <sup>-2</sup>	46.87	0.1198	36.51	1.23
	3	1.94·10 <sup>-2</sup>	49.55	0.0958	49.25	1.23
	4	1.48·10 <sup>-2</sup>	61.5	0.0824	56.34	1.23
	5	1.10·10 <sup>-2</sup>	71.40	0.0760	59.73	1.23
EG-CNF-Epoxy	1	3.67·10 <sup>-2</sup>	-	0.1196	-	1.23
	2	2.3·10 <sup>-2</sup>	37.33	0.0746	37.60	1.23
	3	1.82·10 <sup>-2</sup>	50.48	0.0548	54.13	1.23
	4	1.44·10 <sup>-2</sup>	60.73	0.04237	64.56	1.23
	5	1.09·10 <sup>-2</sup>	70.21	0.0371	68.98	1.23
EG-PS	1	2.3·10 <sup>-2</sup>	-	9.45·10 <sup>-2</sup>	-	1.23
	2	1.85·10 <sup>-2</sup>	19.37	8.02·10 <sup>-2</sup>	14.34	1.23
	3	1.73·10 <sup>-2</sup>	24.42	7.36·10 <sup>-2</sup>	22.04	1.23
	4	1.58·10 <sup>-2</sup>	30.95	7.08·10 <sup>-2</sup>	25.06	1.23
	5	1.54·10 <sup>-2</sup>	33.05	6.93·10 <sup>-2</sup>	26.56	1.23
GC	1	2.11·10 <sup>-2</sup>	-	0.1167	-	1.3
	2	1.06·10 <sup>-2</sup>	49.46	0.0619	46.95	1.3
	3	6.47·10 <sup>-3</sup>	69.05	0.0436	62.63	1.3
BDD	1	4.07·10 <sup>-2</sup>	-	0.1616	-	1.29
	2	3.12·10 <sup>-2</sup>	23.44	0.1307	19.15	1.29
	3	2.89·10 <sup>-2</sup>	28.87	0.1106	31.59	1.29

\*The capacitive component has been subtracted from the current densities.

In order to elucidate some aspects regarding the mechanism of 2,4-DNP oxidation process on carbon based electrodes in 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and in the presence of 0.2 mM 2,4-DNP, the effect of the scan rate on the anodic peak current of the first CV was followed. The linear proportionality of the anodic peak current with the square root of the scan rate obtained for all tested electrodes indicated control by mass transport. No intercept at 0 suggested that the adsorption steps and specific surface reaction can not be neglected (Figure VI.11). The most strong adsorption effects were noticed for EG-Epoxy and EG-CNF-Epoxy electrodes, these results being in concordance with those obtained by five consecutive scanning using CV. Even if the peak potential remained constant at different scan rates (Figure VI.12), the oxidation process of 2,4-DNP is irreversible due to the lack of a cathodic peak corresponding to the anodic oxidation peak. However, the cathodic current increased at the potential value of about -0.4 V Ag/AgCl, which was ascribed to the reduction of -NO<sub>2</sub> [255, 265].

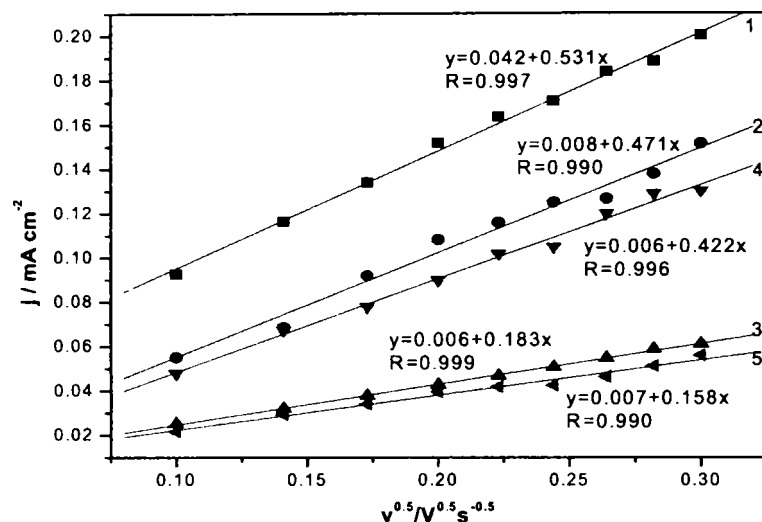


Figure VI.11. Plots of the anodic peak current recorded at the oxidation potential of EG-Epoxy (curve 1), CNF-Epoxy (curve 2), EG-PS (curve 3), GC (curve 4), BDD (curve 5) electrodes versus the square root of scan rate.

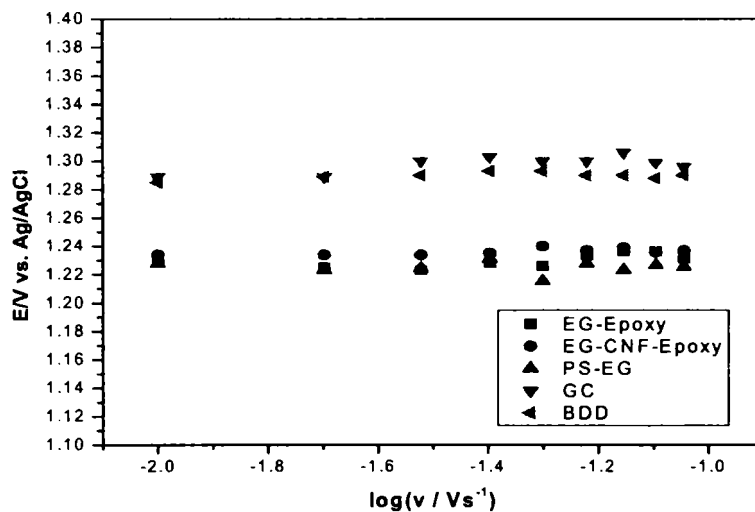


Figure VI.12. Plots of the anodic peak potential versus the logarithm of scan rate for carbon based electrodes.

In order to obtain information about electrode fouling and the electrochemical activity of each carbon-based electrode, used in 2,4-DNP oxidation, under the anodic potential range of oxygen evolution (1.55 V vs.  $\text{Ag/AgCl}$ ) chronamperometric and multiple-pulsed amperometry measurements were performed. An example of the comparative chronoamperogram and multiple pulsed amperogram recorded for the EG-Epoxy composite electrode during 2 h are presented in Figure VI.14. Under this applied potential, the electrolysis is under



mass-transport control and the secondary reactions of oxygen evolution are involved with a decreasing current efficiency.

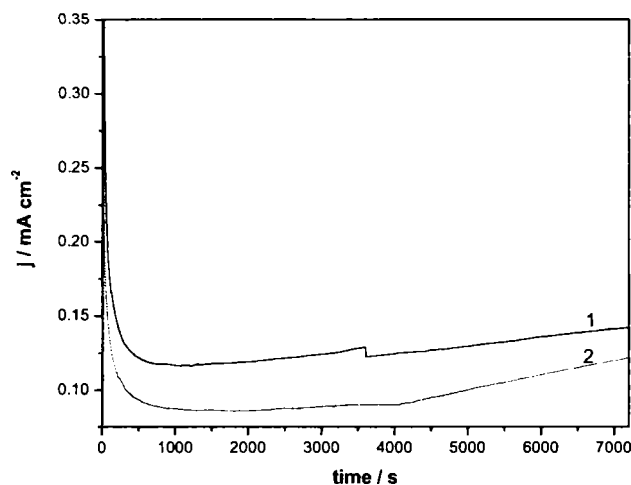


Figure VI.14. Chronoamperogram (curve 1) and multiple pulsed amperogram (curve 2) of EG-Epoxy electrode in 0.1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  supporting electrolyte and in the presence of 20 mg/L 2,4 - DNP;  $E_{\text{oxidation}}$  was +1.55 V vs. Ag/AgCl and  $E_{\text{cleaning}}$  was +1.85V vs. Ag/AgCl;  $t_{\text{cleaning}}$  was 0.2 s.

Table. VI.5. The electrode properties used in oxidation process of 2,4- DNP

Electrode	Constant rate, k		Apparent diffusion coefficient, $D'$ ( $\text{s}^{-1}$ )
	$\text{C}^{-1}$	$\text{s}^{-1}$	
EG-Epoxy	0.0796	$3.875 \cdot 10^{-5}$	$170.85 \cdot 10^{-6}$
CNF-EG-Epoxy	0.0965	$4.486 \cdot 10^{-5}$	$430.93 \cdot 10^{-6}$
PS-EG	0.208	$4.417 \cdot 10^{-5}$	$480.68 \cdot 10^{-6}$
GC	0.116	$3.097 \cdot 10^{-5}$	$1203.58 \cdot 10^{-6}$
BDD	6.044	$5.79 \cdot 10^{-5}$	$3.54 \cdot 10^{-10}$

Table VI.6. The degradation efficiency ( $\eta_{\text{DNP}}$ ) of 2,4-DNP

Electrode	CA- $\eta_{\text{DNP}}$ (%)	MPA- $\eta_{\text{DNP}}$ (%)
EG-Epoxy	24.38	25.39
CNF-EG-Epoxy	27.60	27.77
EG-PS	25.00	29.6
GC	20.00	35.14
BDD	34.10	52.8

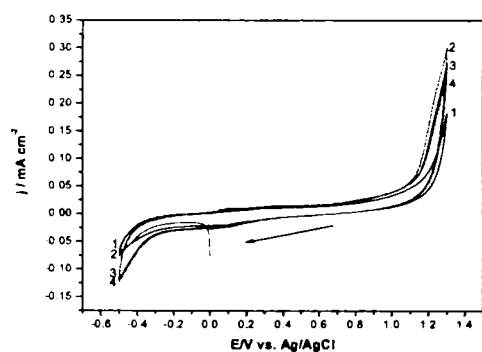
Table VI.7. The electrochemical efficiency ( $E_{DNP}$ ) for 2,4-DNP degradation

Electrode	CA- $E_{DNP}$ ( $g \cdot C^{-1} \cdot cm^{-2}$ )	MPA- $E_{DNP}$ ( $g \cdot C^{-1} \cdot cm^{-2}$ )
EG-Epoxy	$1.56 \cdot 10^{-5}$	$3.11 \cdot 10^{-5}$
CNF-EG-Epoxy	$4.60 \cdot 10^{-5}$	$5.04 \cdot 10^{-5}$
EG-PS	$9.00 \cdot 10^{-4}$	$2.35 \cdot 10^{-3}$
GC	$5.71 \cdot 10^{-5}$	$2.41 \cdot 10^{-4}$
BDD	0.46	0.87

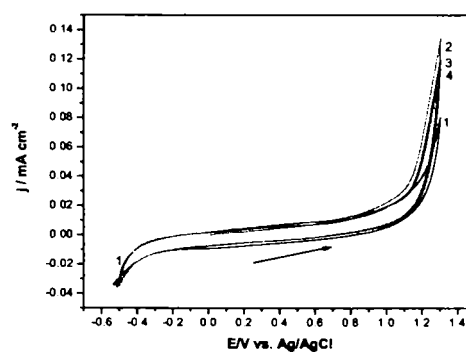
## IV.2. Results and discussion regarding oxidative and reductive electrochemical degradation of 2,4- dinitrophenol

### IV.2.1. The oxidative and reductive electrochemical behaviour of carbon based electrodes in the presence of 2,4-dinitrophenol

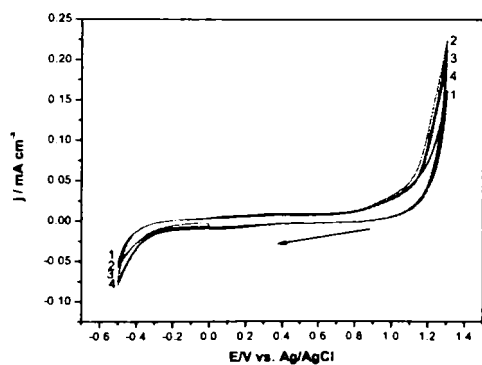
In Figure VI.23 a-e and a'-e' are presented relative the carbon based composite electrode behavior in the presence of 2,4-DNP 0.2 mM, by cyclic voltammetry function of the scanning direction.



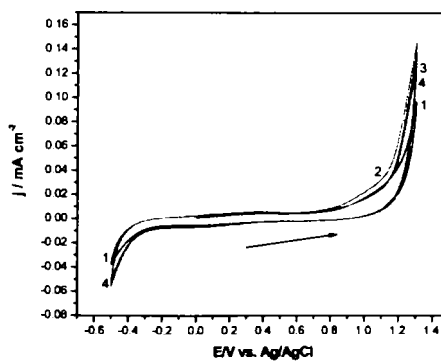
a)



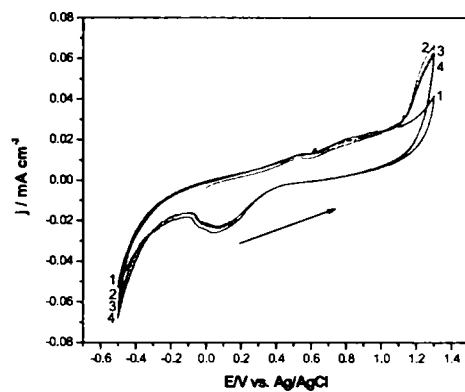
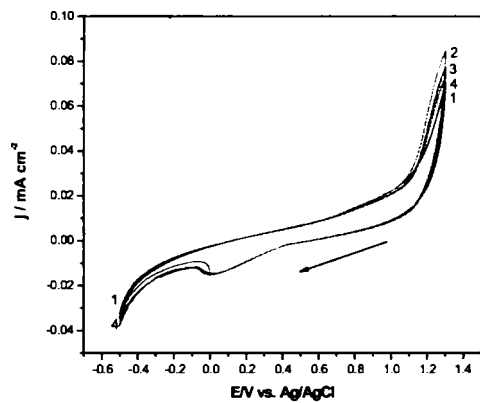
a')



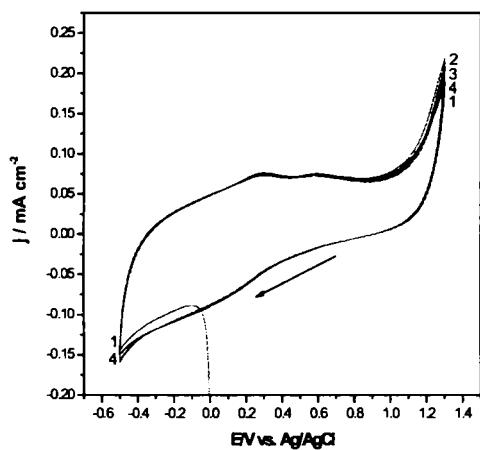
b)



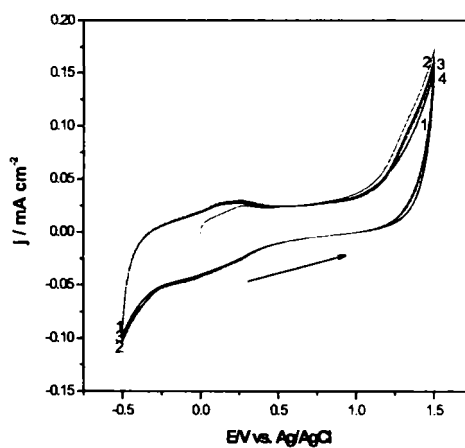
b')



c)

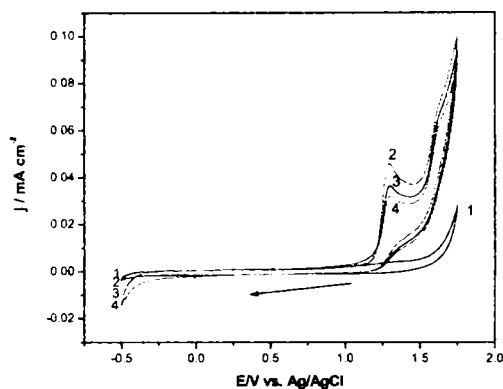


c')

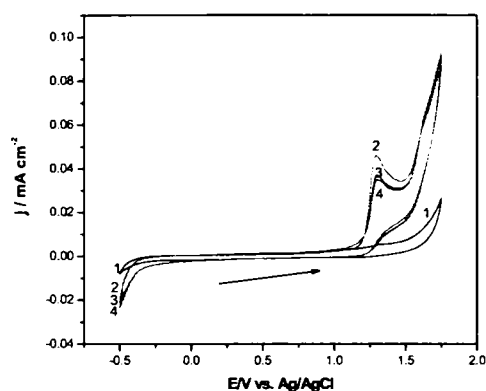


d)

d')



e)



e')

Figure VI.23. Cyclic voltammograms in 0.1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  supporting electrolyte and in the presence of 0.2 mM 2,4-DNP of: a,a'-EG-Epoxy, b,b'-EG-CNF-Epoxy, c,c'-EG-PS; d,d'-GC; e,e'-BDD: curve 2-scan1; curve 3-scan 2; curve 4-scan 3; start potential: 0 V vs. Ag/AgCl; potential range:

(a,b,c,d,e)  $-0,5V \rightarrow +1,3V / +1,75V \rightarrow -0,5V$  vs. Ag/AgCl, cathodic direction;

(a',b',c'd',e')  $-0,5V \rightarrow +1,3V / +1,75V \rightarrow -0,5V$  vs. Ag/AgCl, anodic direction;

scan rate:  $0.05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ .

In Table VI.8 are presented voltammetric anodic and cathodic parameters for the anodic scanning direction. The cathodic current was measured at  $-0.5 \text{ V}$  vs. Ag/AgCl, because at this potential occur the nitrophenol derivatives reduction at aminophenol derivatives [182]. In these conditions of concentration and cycling, the anodic peak current decreased with the increasing of the number of scans, while the cathodic current increased, therefore in cathodic direction the polymerization process do not occur.

In Table VI.9 are presented voltammetric parameters of the reducing process of 0.2 mM 2,4-DNP function of the scanning direction.

It can be noticed a decreased of the cathodic current measured at  $-0.5 \text{ V}$  vs. Ag/AgCl only for GC electrode and BDD in the anodic scanning direction. These results suggest that for the both electrodes (GC and BDD) the electrode fouling process begin, which owes the electropolymerisation of diaminophenol that results from the reduction of dinitrophenol.

Table VI.8. Voltammetric parameters of electrochemical degradation of 0.2 mM 2,4-DNP on carbon based electrodes, for the potential range:  $-0,5V \rightarrow +1,3V / +1,75V \rightarrow -0,5V$  vs. Ag/AgCl

Electrode materials	Scan number	2,4-DNP 0.2 mM				E(V)	
		j (mA·cm <sup>-2</sup> )	Reducing degree of anodic peak (%)	j (mA·cm <sup>-2</sup> )	Reducing degree of cathodic current (%)	anodic	cathodic
EG-Epoxy	1	0.1088	-	-0.00642	-	1.23	-0.5
	2	$7.40 \cdot 10^{-2}$	31.78	-0.04991	-	1.23	-0.5
	3	$5.90 \cdot 10^{-2}$	45.42	-0.05348	-	1.23	-0.5
EG-CNF-Epoxy	1	$5.37 \cdot 10^{-2}$	-	-0.00364	-	1.23	-0.5
	2	$3.69 \cdot 10^{-2}$	31.22	-0.01814	-	1.23	-0.5
	3	$2.71 \cdot 10^{-2}$	49.53	-0.026	-	1.23	-0.5
EG-PS	1	$1.76 \cdot 10^{-2}$	-	-0.00186	-	1.23	-0.5
	2	$1.00 \cdot 10^{-2}$	43.13	-0.00269	-	1.23	-0.5
	3	$6.33 \cdot 10^{-3}$	64.01	-0.00387	-	1.23	-0.5
GC	1	$1.93 \cdot 10^{-2}$	-	-0.0053	-	1.3	-0.5
	2	$7.26 \cdot 10^{-3}$	62.36	-0.00733	-	1.3	-0.5
	3	-	100	-0.00912	-	1.3	-0.5
BDD	1	$4.26 \cdot 10^{-2}$	-	-0.00055	-	1.29	-0.5
	2	$3.29 \cdot 10^{-3}$	22.80	-0.01069	-	1.29	-0.5
	3	$2.85 \cdot 10^{-2}$	33.03	-0.01103	-	1.29	-0.5

\*The capacitive component has been subtracted from the current densities

Table VI.9. Voltammetric parameters of electrochemical reductive degradation of 0.2 mM 2,4-DNP on carbon based electrodes, for the potential range:  $-0.5V \rightarrow +1.3V / +1.75V \rightarrow -0.5V$  vs. Ag/AgCl function of the scanning direction.

Electrode material	Scan number	Cathodic direction		Anodic direction		E(V)
		j (mA·cm <sup>-2</sup> )	Reducing degree of cathodic current (%)	j (mA·cm <sup>-2</sup> )	Reducing degree of cathodic current (%)	
EG-Epoxy	1	-0.00642	-	-0.00483	-	-0.5
	2	-0.04991	-	-0.0055	-	-0.5
	3	-0.05348	-	-0.0056	-	-0.5
EG-CNF-Epoxy	1	-0.00364	-	-0.01424	-	-0.5
	2	-0.01814	-	-0.01746	-	-0.5
	3	-0.0260	-	-0.01863	-	-0.5
EG-PS	1	-0.00186	-	-0.00955	-	-0.5
	2	-0.00268	-	-0.01383	-	-0.5
	3	-0.00387	-	-0.01546	-	-0.5
GC	1	-0.0053	-	-0.00631	-	-0.5
	2	-0.00733	-	-0.00359	43.15	-0.5
	3	-0.00912	-	-0.00254	59.75	-0.5
BDD	1	-0.00055	-	-0.01311	-	-0.5
	2	-0.01069	-	-0.01593	-	-0.5
	3	-0.01103	-	-0.01585	20.95	-0.5

Table VI.10. Voltammetric parameters of electrochemical reductive degradation of 0.2 mM 2,4-DNP on carbon based electrodes, for the potential range  $-0.5V \rightarrow 0V \rightarrow -0.5V$  vs. Ag/AgCl.

Electrode material	Scan number	j (mA·cm <sup>-2</sup> )	Reducing degree of cathodic current (%)	E(V)
EG-Epoxy	1	-0.01674	-	-0.5
	2	-0.0075	55.19	-0.5
	3	-0.00309	81.54	-0.5
EG-CNF-Epoxy	1	-0.00509	-	-0.5
	2	+0.00178	100.00	-0.5
	3	+0.00531	100.00	-0.5
GC	1	-0.00567	-	-0.5
	2	-0.00052	90.82	-0.5
	3	+0.00078	100.00	-0.5
BDD	1	-0.000749	-	-0.5
	2	-0.000724	3.33	-0.5
	3	-0.000719	4.00	-0.5

For each type of electrode was followed the effect of the concentration of 2,4-DNP function of the electrochemical technique that was applied. Thus, the multi-pulse amperometry technique was applied in different conditions, and the results were compared with those obtained by chronoamperometry technique.

The multi-pulse amperometry was applied under the scheme presented in Table VI.11

Table VI.11. The application schemes for the multi-pulse amperometry technique

Scheme	Level number	Potential (V vs. Ag/AgCl)	Time (s)
A	I - oxidation	+1.25	0.05
	II - cleaning	+1.5	0.15
B	I - oxidation	+1.25	0.05
	II - cleaning	-0.5	0.15
C	I - oxidation	+1.25	0.05
	II - cleaning	+1.5	0.15
	III - conditioning	-0.5	0.15

Based on the results presented in Table VI.12 can be concluded that the best 2,4-DNP electrochemical degradation results, both by anodic oxidation and by the combination of oxidation and reduction in alternating mode, were obtained for the composite electrodes, EG-Epoxy and CNF-EG-Epoxy. The application of these electrochemical strategies was not suitable for BDD electrode.

#### IV.2.1.1. The testing results of EG-Epoxy electrode

In Figure VI.25 is presented the chronoamperogram obtained for EG-Epoxy electrode at  $E=+1.25$  V vs. Ag/AgCl. It can be noticed that in the presence of 0.6 mM 2,4-DNP the electrode fouling occur.

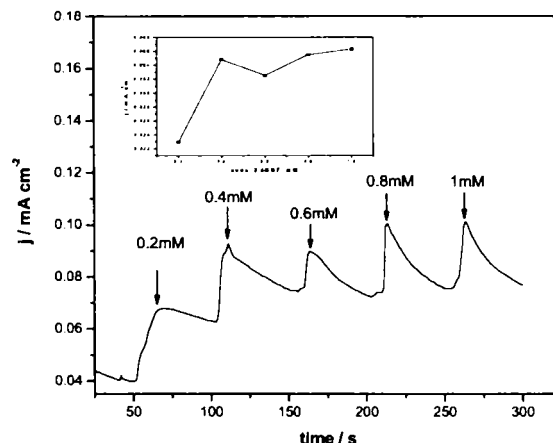


Figure VI.25. Chronoamperogram of EG-Epoxy electrode in 0.1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  supporting electrolyte and in the presence of different 2,4-DNP concentrations  $E=1.25$  V vs. Ag/AgCl. Inset: the current density variation vs. 2,4-DNP concentration.

In Figure VI.26 is presented the multiple pulsed amperogram in the same concentration and oxidation conditions. The difference consists in the application of a higher oxidation potential for the purpose of electrode "in-situ" electrochemical cleaning. The application of these cleaning conditions did not improve the electrode performance, because at 0.4 mM 2,4-DNP the electrode fouling occur, without the possibility of reactivate the electrode surface under the operating conditions.

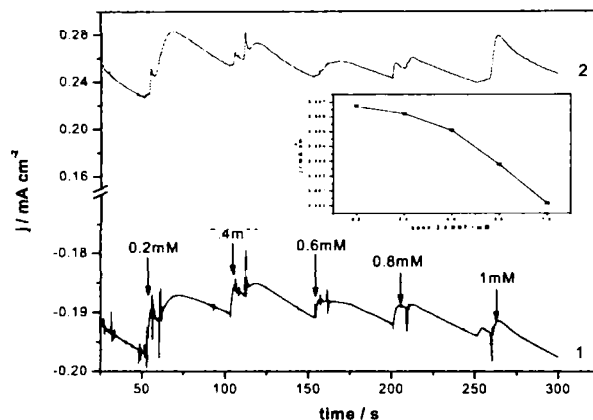


Figure VI.26. Multiple pulsed amperograms (MPA) of the EG-Epoxy electrode in 0.1 M supporting electrolyte and in the presence of different 2,4-DNP concentrations;  $E_{ox} = +1.25$  V vs. Ag/AgCl (curve 1) and  $E_{cleaning} = +1.5$  V vs. Ag/AgCl (curve 2);  $t_{ox} = 0.05$  s and  $t_{cleaning} = 0.15$  s. Inset: the current density variation vs. 2,4-DNP concentration.

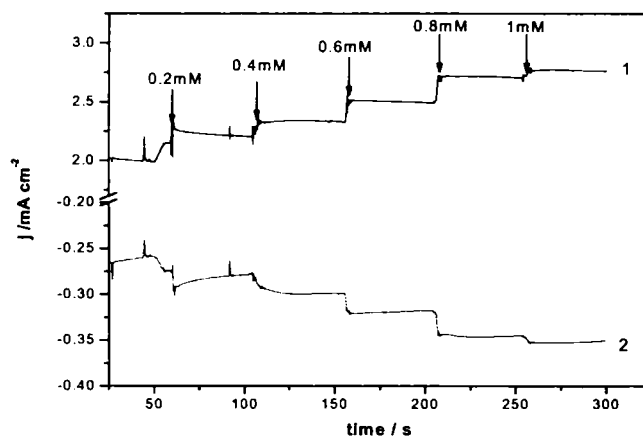


Figure VI.27. Multiple pulsed amperograms (MPA) of the EG-Epoxy electrode in 0.1 M supporting electrolyte and in the presence of different 2,4-DNP concentrations;  $E_{ox} = +1.25$  V vs. Ag/AgCl (curve 1) and  $E_{cleaning} = -0.5$  V vs. Ag/AgCl (curve 2);  $t_{ox} = 0.05$  s and  $t_{cleaning} = 0.15$  s.

The better results concerning the degradation process of different concentrations of 2,4-DNP were obtained when it was applied a cathodic potential, c.a. -0.5 V vs. Ag/AgCl, as cleaning potential. (Figure VI.27). In these conditions was obtained a linear dependence of the current densities, registered at +1.25 V vs. Ag/AgCl, vs. 2,4-DNP concentration (Figure VI.28).



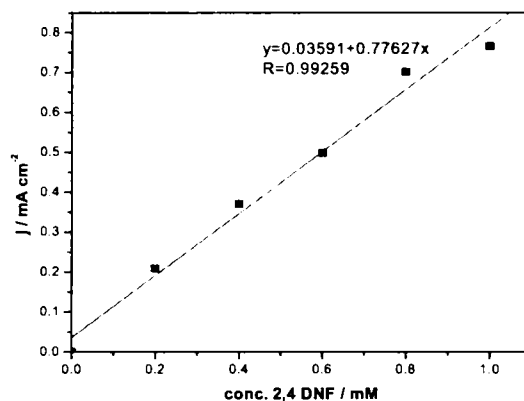


Figure VI.28. The calibration plot of the current densities vs. 2,4-DNP:  $E_{ox} = +1.25$  V vs. Ag/AgCl and  $E_{cleaning} = -0.5$  V vs. Ag/AgCl;  $t_{ox} = 0.05$  s and  $t_{cleaning} = 0.15$  s.

Figure VI.29 presents multiple pulsed amperograms obtained in the case of the 3 levels scheme and it can be noticed that the electrode did not foul and an improvement of the oxidation process rate occurred (Figure VI.30).

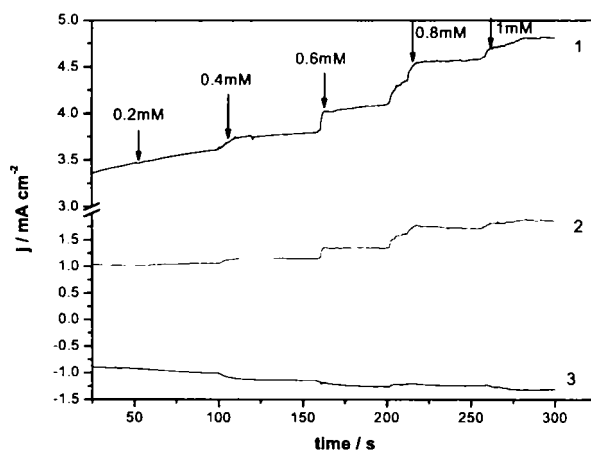


Figure VI.29. Multiple pulsed amperograms (MPA) of the EG-Epoxy electrode in 0.1 M supporting electrolyte and in the presence of different 2,4-DNP concentrations;  $E_{ox} = +1.25$  V vs. Ag/AgCl (curve 1),  $E_{cleaning} = +1.5$  V (curve 2),  $E_{cond} = -0.5$  V vs. Ag/AgCl (curve 3);  $t_{ox} = 0.05$  s,  $t_{cleaning} = 0.15$  s,  $t_{cond} = 0.15$  s.

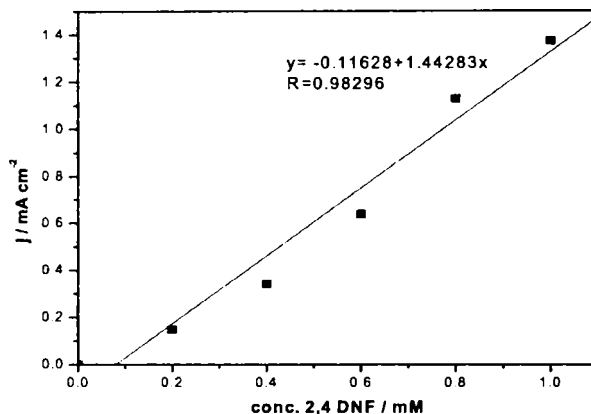


Figure VI.30. The current densities variation vs. 2,4-DNP concentration:  $E_{ox} = +1.25$  V vs. Ag/AgCl (curve 1),  $E_{cleaning} = +1.5$  V (curve 2),  $E_{cond} = -0.5$  V vs. Ag/AgCl (curve 3);  $t_{ox} = 0.05$  s,  $t_{cleaning} = 0.15$  s,  $t_{cond} = 0.15$  s.

Table VI.12. The oxidation performance of 2,4-DNP with carbon based electrodes function of the oxidation conditions

Electrode	The applicated technique		The electrode sensibility/ $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{mM}^{-1}$	
	Parameters CA	Parameters MPA	CA	MPA
EG-Epoxy	E = +1.25 V	$E_{ox} = +1.25$ V; $t_{ox} = 0.05$ s $E_{cleaning} = +1.5$ V; $t_{cleaning} = 0.15$ s	*	*
		$E_{ox} = +1.25$ V; $t_{ox} = 0.05$ s $E_{cleaning} = -0.5$ V; $t_{cleaning} = 0.15$ s		0.7224
		$E_{ox} = +1.25$ V; $t_{ox} = 0.05$ s $E_{cleaning} = +1.5$ V; $t_{cleaning} = 0.15$ s $E_{cond} = -0.5$ V; $t_{cond} = 0.15$ s		1.6172
CNF-EG-Epoxy	E = +1.25 V	$E_{ox} = +1.25$ V; $t_{ox} = 0.05$ s $E_{cleaning} = +1.5$ V; $t_{cleaning} = 0.15$ s	*	*
		$E_{ox} = +1.25$ V; $t_{ox} = 0.05$ s $E_{cleaning} = -0.5$ V; $t_{cleaning} = 0.15$ s		0.1358
		$E_{ox} = +1.25$ V; $t_{ox} = 0.05$ s $E_{cleaning} = +1.5$ V; $t_{cleaning} = 0.15$ s $E_{cond} = -0.5$ V; $t_{cond} = 0.15$ s		1.5701
EG-PS	E = +1.25 V	$E_{ox} = +1.25$ V; $t_{ox} = 0.05$ s $E_{cleaning} = +1.5$ V; $t_{cleaning} = 0.15$ s	*	0.0271
		$E_{ox} = +1.25$ V; $t_{ox} = 0.05$ s $E_{cleaning} = -0.5$ V; $t_{cleaning} = 0.15$ s		0.1149
		$E_{ox} = +1.25$ V; $t_{ox} = 0.05$ s $E_{cleaning} = +1.5$ V; $t_{cleaning} = 0.15$ s $E_{cond} = -0.5$ V; $t_{cond} = 0.15$ s		0.1719

GC	E= +1.25 V	$E_{ox}=+1.25\text{ V}; t_{ox}=0.05\text{ s}$ $E_{cleaning}=+1.5\text{ V}; t_{cleaning}=0.15\text{ s}$	*	*
		$E_{ox}=+1.25\text{ V}; t_{ox}=0.05\text{ s}$ $E_{cleaning}=-0.5\text{ V}; t_{cleaning}=0.15\text{ s}$		0.1307
		$E_{ox}=+1.25\text{ V}; t_{ox}=0.05\text{ s}$ $E_{cleaning}=+1.5\text{ V}; t_{cleaning}=0.15\text{ s}$ $E_{cond}=-0.5\text{ V}; t_{cond}=0.15\text{ s}$		0.3331
BDD	E= +1.3 V	$E_{ox}=+1,3\text{ V}; t_{ox}=0.05\text{ s}$ $E_{cleaning}=+1.5\text{ V}; t_{cleaning}=0.15\text{ s}$	*	*
		$E_{ox}=+1,3\text{ V}; t_{ox}=0.05\text{ s}$ $E_{cleaning}=-0.5\text{ V}; t_{cleaning}=0.15\text{ s}$		0.2369
		$E_{ox}=+1,3\text{ V}; t_{ox}=0.05\text{ s}$ $E_{cleaning}=+1.5\text{ V}; t_{cleaning}=0.15\text{ s}$ $E_{cond}=-0.5\text{ V}; t_{cond}=0.15\text{ s}$		*

\* no linear dependence of current density versus 2,4-DNP concentration

The exhaustive oxidation, expressed by the 2,4-DNP degradation efficiency and by electrochemical efficiency, by the application of multi-puls amperometry technique with 3 levels of potential, are presented in Table VI.13. EG-Epoxy electrode presented the best degradation efficiency. However, from the point of view of electrochemical efficiency BDD the best performance presented BDD electrode.

Table VI.13. The oxidative and electrochemical degradation efficiency of 2,4-DNP obtained by the application of multi-puls amperometry with 3 levels (oxidation, cleaning, cathodic conditioning).

Electrode	MPA $-\eta_{DNP}$ (%)	MPA- $E_{DNP}$ ( $\text{g}\cdot\text{C}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ )
EG-Epoxy	48.60	$1.309\cdot 10^{-5}$
CNF-EG-Epoxy	23.78	$3.268\cdot 10^{-6}$
EG-PS	47.03	$5.6\cdot 10^{-4}$
GC	19.08	$1.41\cdot 10^{-6}$
BDD	29.43	0.115

In order to confirm the formation of polymeric film as a consequence of 2,4-DNP degradation, the chronoamperometry and the multiple pulsed amperometry measurement were repeated with a EG-Epoxy 'sacrifice' electrode. Figure VI.58 presents SEM images obtained for the EG-Epoxy electrode: before oxidation process (a), after the chronoamperometry application (b), after the multiple pulsed amperometry application (c). It can be noticed little differences in the electrode morphology, that seems less porous because of the polymeric film. In the case of multiple pulsed amperometry application, the electrode morphology is modified, and can be explain by the presence of two types of polymers.

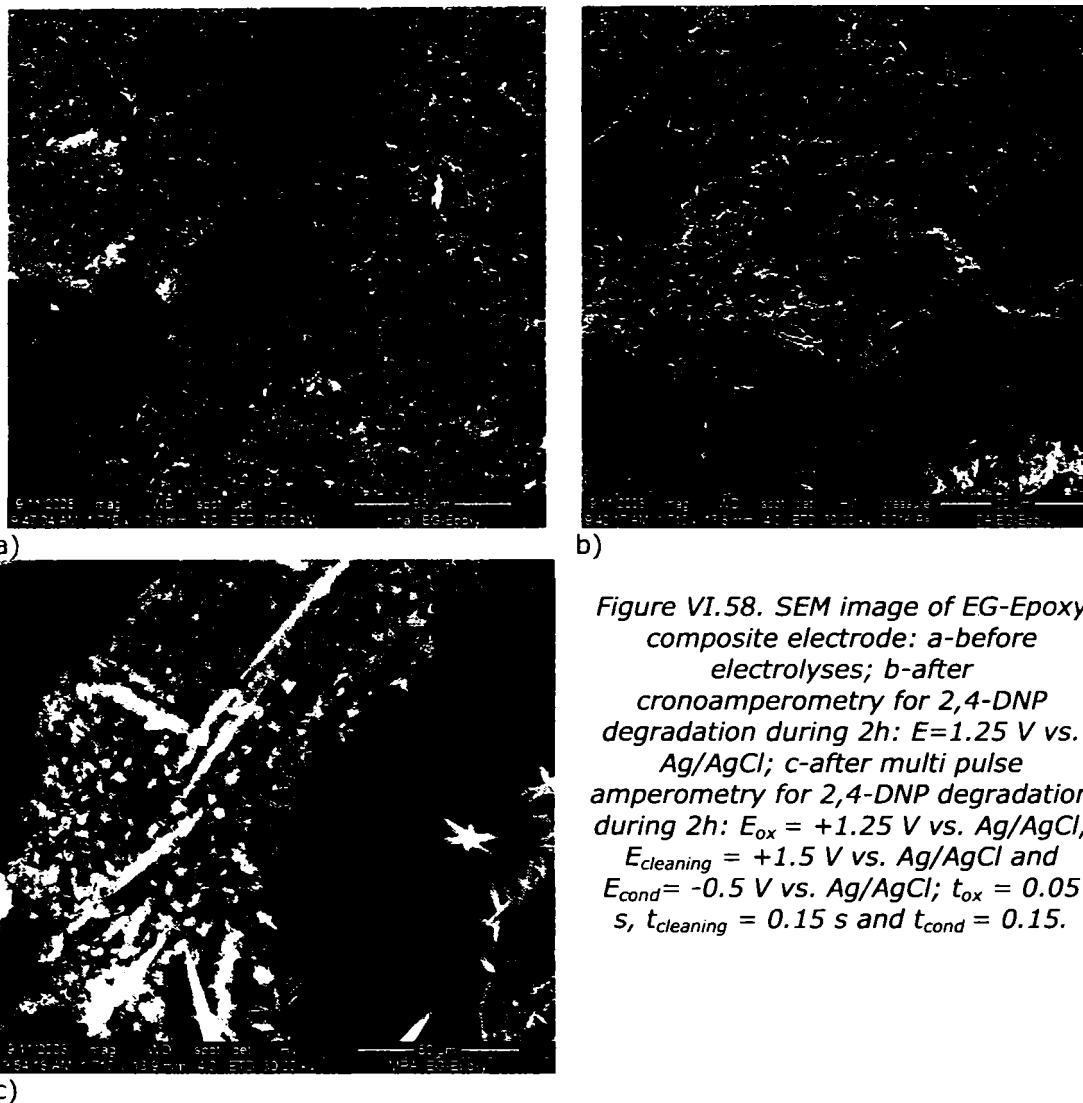


Figure VI.58. SEM image of EG-Epoxy composite electrode: a-before electrolyses; b-after chronoamperometry for 2,4-DNP degradation during 2h:  $E=1.25$  V vs. Ag/AgCl; c-after multi pulse amperometry for 2,4-DNP degradation during 2h:  $E_{ox} = +1.25$  V vs. Ag/AgCl,  $E_{cleaning} = +1.5$  V vs. Ag/AgCl and  $E_{cond} = -0.5$  V vs. Ag/AgCl;  $t_{ox} = 0.05$  s,  $t_{cleaning} = 0.15$  s and  $t_{cond} = 0.15$  s.

## V. CONCLUSIONS

- The research studies of this thesis have been had as major premise the improvement of wastewater management subjected to the water reuse/recycling into production process. The water recycling is regarded as the real challenge and imposed replacing/improving wastewater treatment technologies. Based on pollutant type and concentration, the best available technologies (BATs) recommend various recovery or degradation technologies. The pollutants chosen in this study were phenol derivates, which are common for many industrial wastewaters and labeled as "priority pollutants".
- Because of the incineration process recommended by BAT for the degradation of low concentrations of phenol derivates is very expensive,

the recent researches are focused on improvement/development of oxidation technologies.

- The electrochemical technologies are very promising for the wastewater treatment under the conditions of low pollutants load, and the major role to reach high degradation efficiency is given by the electrode material.
- The original contributions and research of this thesis are related to both the elaboration of some alternative carbon based electrode materials, with the detailed characterization and their applications for the electrochemical degradation of phenol derivatives, which are included into the active electrochemical organics but which arise troubles because of electrode inactivation/fouling during the degradation process.
- The electrochemical degradation of mono and di-substituted phenol derivatives was investigated on various carbon electrodes, i.e., expanded graphite-epoxy (20%wt EG), carbon-nanofiber expanded graphite-epoxy (10%wt CNF and 10%wt EG), expanded graphite-polystyrene (20%wt EG) composite electrodes, glassy carbon and boron-doped diamond electrodes.
- Various alternative electrochemical techniques were applied to determine the electrode performances during the degradation processes, e.g., cyclic voltammetry (CV), chronoamperometry (CA), and multiple-pulsed amperometry (MPA).
- Carbon based composites electrodes EG-Epoxy, CNF-EG-Epoxy and EG-PS were obtained by hot press and film casting using expanded graphite and carbon nanofiber conductive fillers into epoxy or polystyrene insulating matrix.
- The electrical behavior of composite type electrode depended on insulating matrix and conductive carbon filler type. EG-PS electrode exhibited the lowest electrical resistance and while CNF-EG-Epoxy exhibited the highest one.
- Related to the structural properties of the composite types electrodes, the morphological differences are low and thus, the different oxidation results could be own to the different nature of insulating matrix and graphite particles orientation.
- In order to apply the electrode materials in electrochemical oxidation process of phenol derivatives, the electrodes were characterized electrochemically and compared with conventional glassy carbon electrode and respective, with alternative boron-doped diamond electrode by cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy.
- From CV results it was determined the potential window for each electrode, the aspect very important for the use in electrochemical oxidation processes, for the elucidation of oxidation mechanism responsible by the current efficiency. Electrochemical impedance spectroscopy was used as a complementary technique for cyclic voltammetry, and EIS results were in accordance with CV results related to the electrochemical activity of electrodes in the supporting electrolyte, in which oxidation process were operated.
- Thus, based on the CV and EIS results, BDD electrode exhibited the widest potential window, and the oxygen evolution occurred at the potential value of 1.5 V vs. Ag/AgCl.

- The very high values of charge transfer resistance of BDD obtained within the potential range of the potential window suggested the electrochemical inert property of BDD electrode. The similar results were obtained for CNF-EG-Epoxy electrode.
- The practical application of the electrochemical processes for the destruction of mono-substituted phenol derivatives necessitated the studies regarding the electrochemical behavior of electrodes in the presence of target pollutant, which involves using certain techniques, e.g., cyclic voltammetry (CV), linear scan voltammetry (LSV), chronoamperometry (CA) and multiple pulsed amperometry (MPA).
- CV technique use allowed establishing the voltammetric parameters of 4-CP oxidation on each electrode studied.
- 4-CP is a pollutant easy oxidizable on all studied carbon based electrodes, with the oxidation potential value of 0.6 V vs. Ag/AgCl for BDD electrode and 0.8 V vs. Ag/AgCl for the others. This low oxidation potential value of 4-CP on BDD electrode is unusual and was not in agreement with literature [188] and could be explained by the presence of graphite traces on BDD surface.
- The question arisen for the application of these electrodes at 4-CP oxidation is subjected to electrode inactivation/fouling, due to quinone polymerization, leading to a non-conductive film.
- Based on the study on initial concentration of 4-CP on the oxidation process, and respective, electrode fouling, the concentration ranges appropriate for the electrode application were determined. Thus, BDD electrode can be applied for the 4-CP concentration up to 4 mM, while carbon based composites electrodes only up to 1 mM 4-CP.
- Some aspects subjected to the mechanism of the oxidation process of 4-CP on carbon based electrodes were determined by the influence of scan rate on voltammetric parameters. Thus, for all types of electrodes studied, the oxidation process is irreversible and mass transfer controlled, involving more or less pregnant adsorption and specific processes on the electrode surface. Also, for certain scan rates, carbon based composites electrodes exhibited microelectrodes behaviours.
- Based on Cottrell's equation, the apparent diffusion coefficients were determined for each electrode, and the electroactivity series for 4-CP were established, *i.e.*,  $S_{EG-PS} > S_{BDD} > S_{EG-Epoxy} > S_{CNF-EG-Epoxy} > S_{GC}$ .
- From the comparative studies for 4-nitrophenol oxidation can be concluded that substitution type group did not influenced the voltammetric parameters corresponding to oxidation process.
- The comparative studies carried out to assess the dual character of both electrode materials and electrochemical techniques showed the applicability of EG-Epoxy electrode for both the oxidation and quantitative determination of mono-substituted phenol derivatives, with good sensitivities, and which can be further improved by using alternative amperometric/voltammetric techniques, *e.g.*, multiple-pulsed amperometry.
- Multiple pulsed amperometry application improved significantly the detection performance of the electrode because "*in-situ*" cleaning and reactivation of the electrode surface.
- The preliminary oxidation tests using chronoamperometry and chronopotentiometry underlined the difference from the both operating

regimes under galvanostatic/potentiostatic conditions, function of applied current density or potential versus corresponding to limiting current.

- The correlation between amperometric signal corresponding to 4-CP concentration, COD global parameter and absorbance recorded at  $\lambda=280$  nm allowed to distinguished some mechanism aspects subjected to intermediars products, e.g., oxalic acid.
- The shape of voltammogram obtained after application of different oxidation conditions allowed to identify oxalic acid presence as oxidation product, and morphological changes of the electrode surface after its use in the electrolysis process under oxygen evolution range proved the presence of polymer film.
- Thus, can be concluded that the oxidation mechanism of mono-substituted phenol derivates depended on pollutant concentrate and applied potential, and the complex mechanism of 4-CP oxidation occurred by both reaction pathways with different contribution.
- The electrochemical behaviors of carbon-based electrodes for the electrochemical degradation of 2,4-DNP were studied by CV, CA, MPA. By CV applying the voltammetric parameters were established, subjected to the potential value corresponding to oxidation process of 2,4-DNP on carbon based electrodes. The oxidation potential value for composites electrodes of 1.23 V vs. Ag/AgCl versus 1.3 V vs. Ag/AgCl and respective, 1.29 V vs. Ag/AgCl GC and BDD electrodes suggested that composites electrodes exhibited a better reactivity for 2,4-DNP oxidation, but under these conditions the fouling electrode is tacking into account. Also, for low concentrations of 2,4-DNP, the electrooxidation occurred without any significant fouling.
- The study on the mechanism of oxidation process of 2,4-DNP suggested also that the oxidation process is mass transfer controlled and adsorption process are not neglected.
- Also, the investigations over rate limiting step by Tafel slope suggested one electron involving in charge transfer process. The differences of experimental results versus theoretical owned the changes of the electrical double layer because of electrode fouling.
- CV studies showed that applying the cathodic potential enhanced the electrochemical degradation of 2,4-DNP through nitroderivates to aminoderivates, that are involved further in the electropolymerization process. This type of polymer is less stable and can be further oxidized.
- Thus, the electrode performances for 2,4-DNP degradation were determined both for oxidation using CA and MPA and the combination of oxidation and reduction processes using MPA technique under different schemes. Applying the oxidation process by CA showed that the most efficient electrode was BDD and MPA applying improved the performances for each electrode. In addition, based on apparent diffusion coefficient it was determined electroactivity series versus 2,4 DNP. Thus,  $S_{BDD} > S_{EG-Epoxy} > S_{CNF-EG-Epoxy} > S_{EG-PS} > S_{GC}$ .
- Using electrochemical degradation process involving a reduction potential applied by alternative MPA technique led to improvement the degradation efficiency of 2,4-DNP on the composite electrodes, but to worsening the degradation efficiencies on GC and BDD electrodes. However, for all studied electrodes applying this technique led to the

reduction of electrochemical efficiency because of the supplementary charge consuming.

- The morphological differences of the electrode surface obtained by cathodic level involved MPA sustained the hypothesis of two types of polymer formation, one being easier oxidizable.
- The rates of the degradation process of 2,4-DNP using these types of electrodes depended on the initial concentration of pollutant and alternative electrochemical technique. Applying the oxidation process occurred without electrode fouling up to 0.4 mM, and cathodic stage involving by MPA allowed to degrade 1 mM 2,4-DNP.
- Investigations over the electrode performances showed very interesting properties of composites based electrodes and the advantage of their use versus conventional GC electrode. For the strategy of applying only the electrochemical oxidation process, BDD electrode exhibited the best performance, but it is necessary to have in mind its obtaining cost. In addition, the combination of the anodic oxidation process with the cathodic one allowed the enhancement of degradation efficiency of composites electrodes, but with higher charge consumption.
- Due to the great complexity of the objective proposed for the study, this study was conceived and taken as a necessary and obligatory stage that to precede the effective implementation of electrode material/operating regimes for industrial applications.
- The basic study for detectors elaboration, characterization and use for electrochemical degradation is a stage that conditions fundamental and hard criteria of „know-how“ for concrete application of wastewater treatment.



## INTRODUCERE

Evoluția societății umane, marcată de contraste de natură socială și economică, este caracterizată de o creștere globală a producției și consumului, precum și de agravarea amenințărilor la adresa mediului. Deoarece resursele necesare pentru dezvoltarea socială și economică sunt luate din mediu, care pe de altă parte primește înapoi deșeurile și emisiile, rezultă o descreștere continuă a capacității de adsorbție a mediului și o scădere a resurselor naturale, fapt care influențează atât dezvoltarea societății, cât și echilibrele ecologice.

În contextul dezvoltării durabile, care are la bază echilibrul dintre dezvoltarea economică, socială și a mediului natural, precum și faptul că orice modificări ale acestui echilibru conduc la impacturi negative asupra mediului, declin economic și probleme sociale, resursele de apă și managementul acestora au un rol principal; datorită nu numai faptului că apa reprezintă o resursă esențială pentru existența și evoluția vieții și activităților umane, dar și datorită importanței acesteia pentru dezvoltarea socială și economică.

Dintre toți consumatorii de apă, industria produce cel mai sever impact asupra mediului, datorită varietății, volumelor și toxicității poluanților și, în multe cazuri, datorită neîndeplinirii gradului de epurare necesar înainte de deversare. De asemenea trebuie remarcat faptul că, datorită constrângerilor de ordin economic și social, multe din țările est-europene, precum și alte țări în curs de dezvoltare sunt încă în *faza legislativă de implementare a tehnologiilor de epurare sau în cea de implementare a practicilor de prevenire și control integrat al poluării*.

Recircularea efluenților industriali poate avea în vedere mai multe obiective: utilizarea în continuare ca apă de proces, apă de spălare, pentru producerea aburului, pentru turnurile de răcire, la stingerea incendiilor și pentru construcții. Toate aceste aplicații pot fi realizate dacă se realizează epurarea minim necesară și corectă a efluenților industriali prin combinații ale procedeelelor de epurare primară, secundară și avansată și dacă se îndeplinesc cerințele de calitate, acceptul din partea publicului în condițiile unor prețuri atractive. Recircularea efluenților industriali este o metoda eficientă din punct de vedere economic prin faptul că asigură și suplimentează cerințele de apă ale industriei respective, dar și prin diminuarea impactului poluării industriale asupra corpurilor de apă receptoare.

Stadiul actual al epurării apelor uzate industriale în România se limitează la procesele convenționale de epurare care au loc în stațiile de epurare industriale (în principal tehnologii de epurare mecanică, fizico-chimică și biologică). În multe cazuri, unitățile industriale realizează o pre-epurare după care deversează efluenții industriali (în conformitate cu limitele de deversare stabilite prin NTPA 002/2002) în sistemele de canalizare pentru a fi epurate ulterior în stația municipală de epurare. Oricum, există unități industriale care au un proces de epurare mai complex și în acest caz, efluenții epurați sunt deversați direct în râuri (în conformitate cu limitele de deversare din NTPA 001/2002).

Pentru utilizarea sistemelor închise de apă (se realizează epurarea pentru a asigura calitatea necesară efluentului pentru a permite recircularea ca înlocuitor al apei brute) se utilizează epurarea la sursa și/sau epurarea finală și recircularea, în

cadrul unui sistem de management integrat al resurselor de apă. În acest caz, minimizarea debitelor de apă la sursă și epurarea finală devin mai puțin scumpe, deoarece vor fi epurate debite mici în sisteme mici, modulare care sunt proiectate pentru a îmbunătății numai parametrii care nu îndeplinesc criteriile de recirculare. Închiderea ciclurilor de apă reprezintă o preocupare continuă pentru industriile europene și în general este legată de *cerințele de calitate pentru ape* în relație cu produsele și procesele tehnologice, prin *disponibilitatea tehnologiilor viabile* capabile să elimine anumiți poluanți (cu o eficiență mai mare decât a tehnologiilor convenționale), prin *monitorizarea adecvata a tuturor etapelor de alimentare, utilizare și epurare* și, nu în cele din urmă printr-o abordare unitară și complexă a problemelor de mediu în contextul îmbunătățirii continue a tehnologiilor și practicilor de management .

Scopul prezentei lucrări este de a eficientiza procedeul de epurare avansată prin metode de oxidare electrochimică a efluenților industriali cu conținut de compuși organici refractari, de tipul fenolilor, și derivațiilor fenolici, în vederea recirculării efluentului în procesul tehnologic sau în scopul deversării lui în efluenții naturali, fără a constitui un risc pentru mediu. Cheia îmbunătățirii performanțelor procedeelor de oxidare electrochimică îl constituie materialul de electrod, care dictează mecanismul de oxidare electrochimică a poluanților refractari, răspunzător la rândul lui de eficiența electrochimică. Astfel, prin oxidare electrochimică se poate urmări fie distrugerea completă a poluanților refractari până la  $\text{CO}_2$  și  $\text{H}_2\text{O}$  prin așa numita "incinerare electrochimică", fie degradarea acestora la compuși organici biodegradabili.

# CAPITOLUL I

## PROCEDEE DE EPURARE A APEI UZATE

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

Apa potabilă nu este numai limitată, dar este și elementul central al tuturor proceselor sociale, economice în cadrul circuitului închis al apei. Acest ciclu se află într-un moment de răscruce datorită dezvoltării societății consumatoare, ce determină sporirea activităților industriale sau agro-industriale. Aceste activități determină ca o mare varietate de substanțe chimice comercializate ( $\sim 200.000$ ) să ajungă în cantități enorme în circuitul apei prin diferite căi, punând în pericol echilibrul natural al tuturor viețuitoarelor.

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

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

Din punctul de vedere al industriilor, problema trebuie să fie examinată ca un întreg, deoarece nu sunt metode simple și universale în acest domeniu. Marea varietate a deversărilor industriale impune o diversificare a metodelor de tratare, adaptând procedeul de tratare fiecărei situații pe cât posibil. În ciuda eforturilor făcute pentru a dezvolta *processe curate*, creșterea severității normativelor privind deversările efluenților în mediul înconjurător ar trebui să încurajeze cercetările pentru procese de tratare mai performante, astfel încât să fie posibil obținerea unor efluenți compatibili cu mediul înconjurător [2].

Pentru a combate aceste probleme ale mediului au fost implementate două strategii de tratare a apei:

- dezvoltarea unui proces de tratare adecvat a apelor de suprafață și de adâncime contaminate, și

- dezvoltarea unui proces adecvat de epurare a apelor reziduale ce conțin compuși toxici ne-biodegradabili.

Procesele și tehnologiile actuale de epurare sunt foarte diverse. În general, procesele convenționale, sunt clasificate în procese preliminare, primare, secundare și terțiare de epurare [3].

- Procesul de epurare preliminar are drept scop îndepărtarea materialelor solide și nisipoase din apele reziduale.
- Procesul de epurare primar reprezintă a doua treaptă a procesului de tratare a apelor reziduale și constă în îndepărtarea solidelor în suspensie. Apa reziduală este ținută într-un bazin de decantare timp de câteva ore, permițând ca particulele în suspensie să se depună la fundul bazinului, iar grăsimile să plutească la suprafață. Apa reziduală decantată va fi trecută la următoarea treaptă de epurare.
- Procesul de epurare secundar reprezintă un proces de tratare biologic în vederea îndepărtării substanțelor organice dizolvate din apa reziduală. Microorganismele adsorb materia organică din apele uzate, acestea reprezentând o sursă de hrană pentru microorganisme. În vederea finalizării procesului de epurare secundar se pot utiliza două căi aerobe: sistemele cu biomasă fixă și sistemele cu biomasă în suspensie.
  - Sistemele cu biomasă fixă: în cadrul acestor sisteme microorganismele se dezvoltă pe suporturi solide precum pietre, nisip sau plastic. Apa reziduală este distribuită pe suprafața acestor suporturi, ceea ce permite ca apa reziduală să curgă peste filmul de microorganisme fixat pe suprafața suporturilor solide. Deoarece materiile organice și nutrienții sunt adsorbiți din apele reziduale, filmul de microorganisme crește și se îngroașă. Biofiltrele (filtre percolatoare), contactoarele biologice rotative și filtrele cu nisip sunt câteva exemple de sisteme cu biomasă fixă.
  - Sistemele cu biomasă în suspensie: aceste sisteme agită și suspendă microorganismele în apa reziduală. Deoarece microorganismele adsorb materiile organice și nutrienții din apa reziduală, ele cresc în dimensiune și număr. După ce microorganismele au fost introduse în apa reziduală timp de câteva ore, ele sunt decantate ca nămol. O parte din nămol este reintrodus în apa reziduală care intră în sistem, pentru a furniza microorganismele "sămânță". Restul microorganismelor sunt trimise într-un proces de tratare a nămolului. Nămolul activ, aerarea extinsă, rigolele de oxidare și reactoarele cu funcționare discontinuă sunt câteva exemple de sisteme cu biomasă în suspensie.
- Procesul de epurare terțiar: procesele de tratare terțiară a apelor reziduale, frecvent numite procese de tratare avansată a apelor reziduale, cuprind o mare diversitate de procese desfășurate în efluent de la tratarea secundară. Contaminanții îndepărtați prin procesele de epurare terțiară sunt incluși în următoarele categorii: suspensii solide, materii anorganice dizolvate, și compuși organici dizolvați. Fiecare din aceste categorii de compuși ridică probleme în ceea ce privește calitatea apei.

Solidele în suspensie sunt responsabile pentru consumul biologic de oxigen în rețeaua de distribuție a apelor reziduale. Problemele pe care le ridică materiile anorganice dizolvate sunt date de nutrienții algali, nitrați și fosfați. În plus, potențiale metale toxice periculoase pot fi găsite printre anorganicele dizolvate. Principala problemă se datorează compușilor organici dizolvați, deoarece acestea sunt mult mai periculoase din punct de vedere al toxicității.

Sistemele de epurare fizico-chimice a apelor reziduale prezintă atât avantaje, cât și dezavantaje comparativ cu procesele de tratare biologice. Costul acestor procese poate fi mult mai scăzut decât cel al proceselor biologice, și de obicei necesită și o suprafață mai mică.

Practic, un proces fizico-chimic de tratare a apelor reziduale implică [2,4]:

- ✓ Îndepărtarea depunerilor și a solidelor în suspensie
- ✓ Decantare, cu adăugare de coagulanți sau a altor compuși chimici
- ✓ Filtrare, pentru îndepărtarea solidelor filtrabile
- ✓ Sedimentare
- ✓ Eliminarea metalelor grele prin precipitare cu  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  și/sau schimb ionic
- ✓ Adsorbția pe cărbune activ
- ✓ Îndepărtarea compușilor organici prin electro-dializă, schimb ionic și/sau osmoză inversă pe membrană semi-permeabilă
- ✓ Dezinfecție cu  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{ClO}$  și/sau  $\text{O}_3$

În plus, apele reziduale pot fi tratate printr-o mare diversitate de procese chimice, precum neutralizare acidă/bazică, precipitare, reducere și oxidare.

Totuși, în ultimii ani, metodele de tratare combinate și-au găsit o utilizare largă, precum tratarea fizico-chimică urmată de o tratare biologică a apei reziduale, și procese fizico-chimice utilizate ca etapă terțiară după una biologică [5].

Incapabilitatea proceselor convenționale de tratare a apelor reziduale de a îndepărta diferiți poluanți industriali biorecalcitranti și/sau toxici, a determinat dezvoltarea unor noi procese de epurare eficiente. În ultimii 25 de ani cercetările din domeniul epurării apei au cunoscut o expansiune ridicată. Controlul riguros al poluării și legislația din multe țări [6,7] au condus la elaborarea unor noi tehnologii eficiente de tratare a apelor. Principalul obiectiv este acela de a realiza mineralizarea completă la  $\text{CO}_2$  și  $\text{H}_2\text{O}$  prin adăugarea unor cantități mici de ioni, spre exemplu  $\text{Cl}^-$ , sau cel puțin de a produce intermediari mai puțin periculoși. Un proces de epurare ideal al apelor reziduale trebuie să mineralizeze complet speciile toxice prezente în acestea, fără a lăsa nici un reziduu periculos și trebuie să fie eficient și din punct de vedere economic [8].

Tehnologiile convenționale de îndepărtare a poluanților cuprind procese biologice, termice și fizico-chimice [9]. De cele mai multe ori, procesele biologice necesită un timp ridicat pentru ca microorganismele să poată degrada poluantul, deoarece acestea sunt afectate de toxicitatea compusului; procesele termice determină emisii de alți compuși periculoși; alte tehnici precum flocularea, precipitarea și adsorbția pe cărbune activ granular (GAC), striparea cu aer sau osmoza inversă (RO) implică o etapă de post-tratare pentru a îndepărta poluantul din mediul nou contaminat, deoarece acestea nu distrug poluantul [10].

Metodele alternative la aceste tehnici bine stabilite, sunt așa numitele **Procese de Oxidare Avansată (POA)** [11,12], ce s-au dovedit eficiente în degradarea contaminanților organici solubili din apă și sol, asigurând o degradare aproape completă a acestora [13,14]. POA se bazează pe formarea inițială a unor radicali, spre exemplu radicali hidroxil ( $\text{OH}^\cdot$ ), care ulterior acționează ca și agenți de oxidare. Procesele de oxidare avansată includ tehnologii ca: oxidare cu reactiv

Fenton ( $H_2O_2/Fe^{2+}$ ), oxidare foto-Fenton ( $H_2O_2/Fe^{2+}/UV$ ), oxidarea umedă, ozonizare, fotocataliză, etc., principala diferență dintre aceste tehnici constând în modul de formare al radicalilor. Chiar dacă aceste tehnici pot realiza conversia poluanților la compuși mai puțin periculoși, de cele mai multe ori în cadrul acestor procese se formează produși organici oxigenați și acizi cu masă moleculară scăzută [15,16]. În plus, procesele de oxidare avansată (POA) sunt limitate la epurarea unor ape ce conțin concentrații scăzute a unor substanțe de purjare organice și anorganice [11]. Experiențele realizate, utilizând diferite tehnologii de oxidare și diferite substraturi, au arătat faptul că o oxidare parțială a compușilor toxici din apă poate determina creșterea biodegradabilității la nivele ridicate [17,18].

Deși procesele de oxidare avansată presupun costuri mai scăzute decât tehnologiile de combustie și oxidare umedă, un dezavantaj major al acestor tehnici constă în costurile operaționale ridicate comparativ cu cele ale procedeelelor de tratare biologică. Utilizarea POA, ca și treaptă de pre-tratare în vederea creșterii biodegradabilității apelor reziduale ce conțin compuși recalcitranți sau inhibitori poate fi justificată, când compușii intermediari ce rezultă pot fi rapid degradați de microorganismele. De aceea, combinarea proceselor de oxidare avansată cu cele biologice, care presupun costuri scăzute, sunt promițătoare din punct de vedere economic. Procesele de tratare a apelor reziduale biodegradabile industriale și menajere sunt prezentate în Figura I.1.

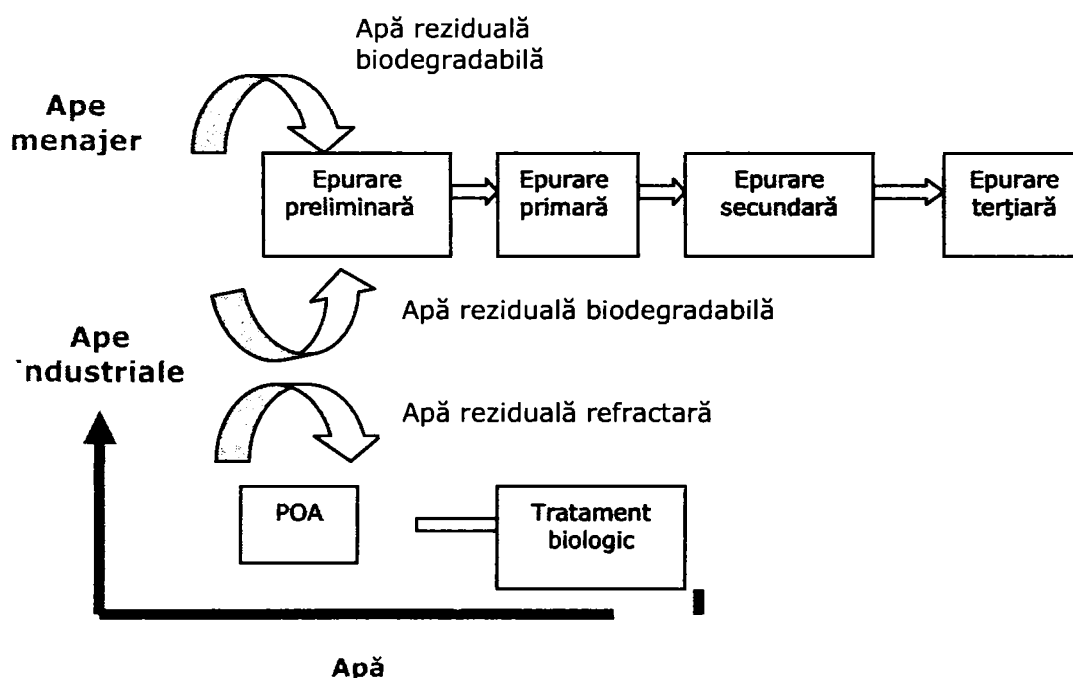


Figura I.1. Reprezentarea schematică a proceselor de tratare a apelor reziduale

### 1.1. Procese de oxidare avansată

Procesele de oxidare avansată au fost definite în 1987 de către Glaze [19] ca fiind " procesele de tratare a apei la o temperatură și presiune apropiată de a mediului ambiant, ce implică generarea de radicali hidroxili într-o cantitate suficientă pentru a determina purificarea apei". Radicalul hidroxil format este specia activă responsabilă de distrugerea poluanților [20-23]. Acesta este un oxidant puternic, ne-selectiv, ce reacționează rapid cu majoritatea compușilor organici, oxidându-i la dioxid de carbon și apă.

Odată ce radicalii hidroxili sunt generați, ei atacă compușii organici. În funcție de speciile organice, sunt posibile două tipuri de interacțiuni: o primă posibilitate ar fi ca radicalul să separe un atom de hidrogen ducând la formarea de alcani și alcooli. A doua posibilitate constă într-o adiție electrofilă a radicalului la dubla legătură, ca și în cazul olefinelor și compușilor aromatici. După adăugarea radicalului, sunt generați radicali organici liberi ( $R\cdot$ ) ce vor reacționa cu moleculele de oxigen generând radical peroxid, determinând inițierea sistemului de reacție în lanț, ce se va finaliza cu mineralizarea contaminanților [24].

Procesele de oxidare avansată sunt indicate pentru distrugerea contaminanților organici, precum hidrocarburi halogenate (tricloretan, tricloretilenă), compuși aromatici (benzen, toluen, xilen), pentaclorfenol (PCP), nitrofenoli, detergenți, pesticide, etc. Aceste procese pot fi de-asemena aplicate în vederea oxidării contaminanților anorganici, precum cianuri, sulfuri și nitriți [25].

În momentul actual există mai multe tehnologii ce sunt considerate a fi procese de oxidare avansată, fiecare dintre aceste tehnologii aflându-se pe o anumită treaptă de dezvoltare și comercializare. Figura I.2 indică domeniul de aplicare a unor tehnologii de epurare a apelor reziduale în funcție de valoarea debitului și a conținutului de materii organice a efluentului ce urmează a fi tratat. Conform cu această reprezentare, tehnologiile ce se bazează pe radiația UV și ozonizarea sunt preferate la debite scăzute și conținut de materii organice scăzut ale influentului ce trebuie tratat. Când influentul prezintă un conținut ridicat de materii organice, este preferabil să se utilizeze procese precum incinerarea și oxidarea umedă, în funcție de debitul influentului. Pe de altă parte, procesele biologice sunt adecvate când debitul de alimentare este ridicat și conținutul de materii organice este scăzut.

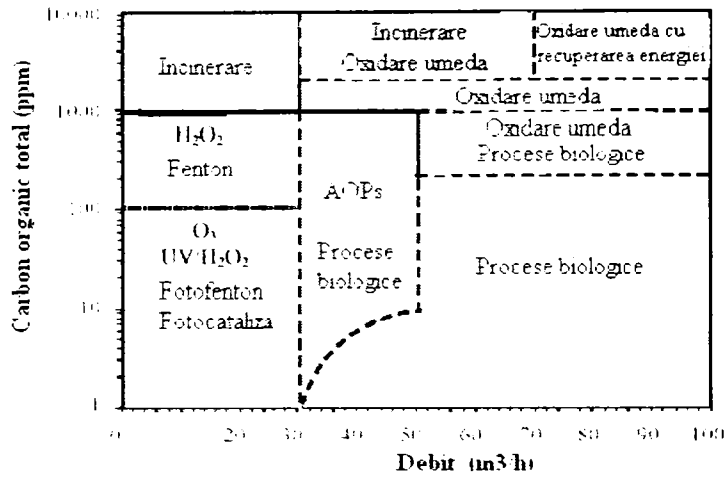


Figura I.2. Domeniul de aplicare a diferitelor tehnologii de oxidare [26]

O clasificare generală a proceselor de oxidare avansată se bazează pe divizarea acestora în funcție de sursa ce permite formarea radicalilor. Această clasificare este prezentată în Figura I.3 și se pot distinge: procese de oxidare avansată bazate pe ozon, procese de oxidare avansată bazate pe H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, fotocataliză, POA "fierbinți", tehnologii bazate pe ultrasunete, procese electrochimice de oxidare, procese de oxidare cu fascicul de electroni.

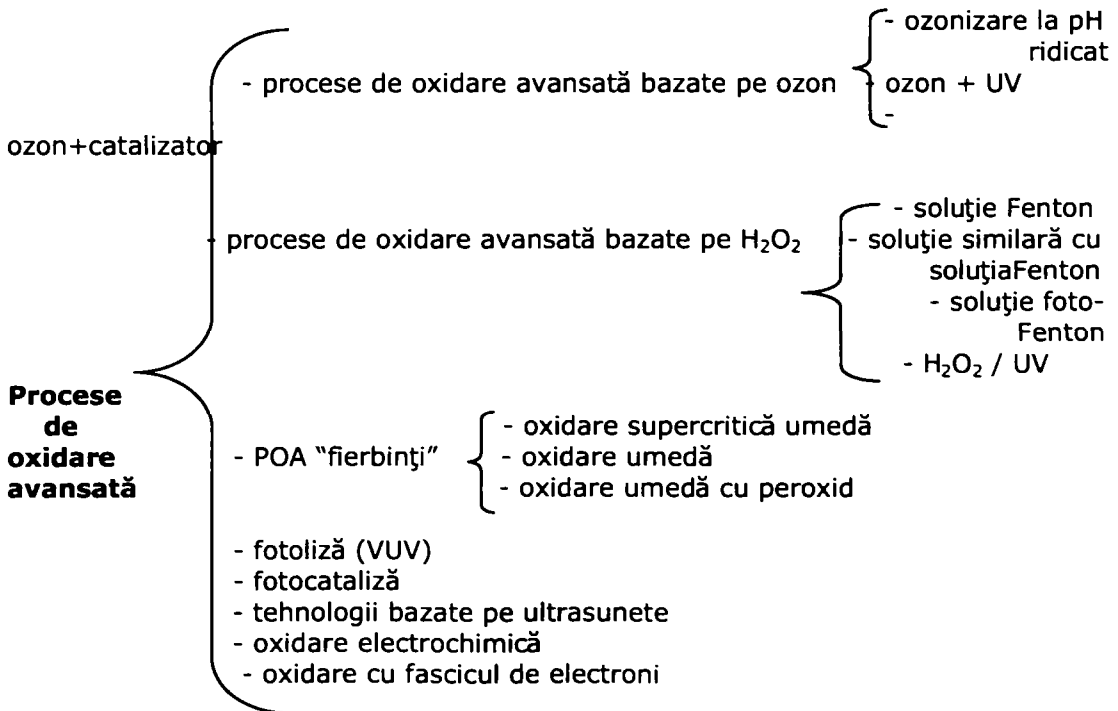


Figura I.3. Clasificarea proceselor de oxidare avansată



Deși procesele de oxidare avansată utilizează diferite sisteme de reacție, toate se caracterizează prin aceeași caracteristică chimică: producerea de radicali  $\text{OH}^\bullet$ . Acești radicali sunt specii foarte reactive, atacând cea mai mare parte a moleculelor organice, constanta de viteză fiind de  $10^6 - 10^9 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  [27].

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

Principalele procese de oxidare avansată ce se utilizează pe scară largă sunt prezentate în Figura I.4 :

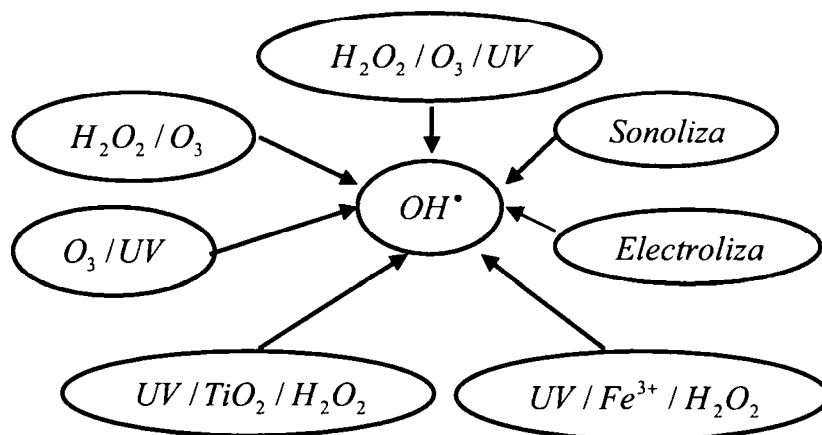


Figura I.4. Principalele procese de oxidare avansată [28]

Tabelul I.1 indică faptul că radicalul hidroxil prezintă cel mai ridicat potențial de oxidare termodinamic, ceea ce a determinat ca procesele de oxidare bazate pe generarea acestui radical să câștige atenția tehnologiilor de oxidare avansată. În plus, cei mai mulți contaminanți ai mediului, reacționează de aproximativ 1 milion – 1 bilion de ori mai repede cu radicalul hidroxil decât cu ozonul, un oxidant convențional [29].

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

Oxidant	Potențial de oxidare (eV)
$\cdot\text{OH}$	2,80
$\text{O}(^1\text{D})$	2,42
$\text{O}_3$	2,07
$\text{H}_2\text{O}_2$	1,77
Ion permanganat	1,67
$\text{Cl}^-$	1,36
$\text{O}_2$	1,23

Reacțiile de oxidare, ce implică radicalul hidroxil și un substrat organic (RH sau PhX) în soluții apoase, pot fi clasificate în funcție de caracterul lor în [30]:

a). reacții cu cedare de hidrogen



b). reacții de adiție



c). reacții cu transfer de electron



### 1.1.1. Procese Fenton

Sistemul clasic, descoperit de Fenton la sfârșitul secolului trecut [31], este astăzi utilizat de un număr mare de cercetători în procesele de epurare a apelor reziduale. A fost demonstrat că reactivul Fenton este capabil să distrugă compuși toxici din apele reziduale, precum fenoli și ierbicide.

Producerea radicalilor OH de către reactivul Fenton [32], decurge prin adiția apei oxigenate la sărurile de  $\text{Fe}^{2+}$ :



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

De fapt, așa cum a fost subliniat în multe studii recente [33] stabilirea unui domeniu potrivit de pH (2.7 - 2.8) poate determina reducerea  $\text{Fe}^{3+}$  la  $\text{Fe}^{2+}$  (legătură Fenton) într-un procent ridicat, în aceste condiții fierul putând fi considerat un catalizator.



### 1.1.2. Procese Fenton foto-asistate

Procentul de degradare al poluanților organici cu reactiv Fenton este puternic accelerată prin iradierea cu o lampă UV-VIS [34,35]. Aceasta este o extindere a procesului Fenton, ce prezintă avantajul iradierii UV-VIS la o lungime de undă mai mare de 300 nm. În aceste condiții, fotoliza complexului de  $Fe^{3+}$  permite regenerarea  $Fe^{2+}$  și apariția reacțiilor Fenton datorită prezenței apei oxigenate.

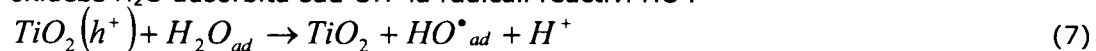
În ciuda volumului mare de lucru dedicat de cercetători acestor procese, indicațiile sunt insuficiente în vederea aplicării lor la scară industrială. Acest lucru nu este surprinzător, deoarece aplicarea proceselor Fenton necesită un control strict al pH-ului și nămolurile formate pot crea reale probleme de depozitare.

### 1.1.3. UV / $Fe^{3+}$ - Oxalat / $H_2O_2$

O îmbunătățire a proceselor Fenton foto-asistate este dată sistemul UV-VIS/ferioxalat/ $H_2O_2$ , ce s-a dovedit [36] a fi mult mai eficient decât sistemul foto-Fenton pentru reducerea poluanților organici: ferioxalatul este cel mai vechi și mai cunoscut foto-activ exemplu al complexului  $Fe^{3+}$ -policarboxilat [37]. Iradierea ferioxalatului în soluții acide generează dioxid de carbon și ioni feroși  $Fe^{2+}$  liberi sau complecși cu oxalat, care, în combinație cu apa oxigenată, reprezintă o sursă continuă de reactivi Fenton.

### 1.1.4. Fotocataliza

Procesele fotocatalitice se bazează pe un oxid de metal semiconductor ca și catalizator și pe oxigen ca și agent de oxidare [38]. Deși au fost testați mai mulți catalizatori, numai  $TiO_2$  s-a dovedit a avea caracteristici bune în ceea ce privește stabilitatea și performanța ridicată [39]. Prima etapă în procesul fotocatalitic este absorbția radiației cu formarea perechi electron-gol. Puterea de reducere a electronilor formați permite acestora să reducă anumite metale și să dizolve oxigen cu formare de radical superoxid  $O_2^{\cdot-}$ , în timp ce golurile rămase sunt capabile să oxideze  $H_2O$  adsorbită sau  $OH^-$  la radicali reactivi  $HO^{\cdot}$ :



Aceste reacții au o mare importanță în procesele de degradare oxidativă, datorită concentrațiilor ridicate de  $H_2O$  și  $OH^-$  adsorbite pe suprafața particulei. Din nefericire, o mare parte din perechile electron – gol se recombina, determinând reducerea câmpului cuantic. În marea majoritate a lucrărilor dedicate fotocatalizei, se pune accent pe utilizarea lungimilor de undă ale spectrului solar. În orice caz, acest lucru este numai parțial adevărat deoarece spectrul de absorbție al  $TiO_2$  și cel al soarelui la nivelul solului se suprapun doar parțial [39]. Din acest motiv se încearcă a se obține  $TiO_2$  dopat cu un spectru de adsorbție și cu un câmp cuantic ridicat. În ciuda tuturor eforturilor dedicate studiului proceselor fotocatalitice, nu s-a găsit în literatură nici o indicație legată de aplicarea acestui proces la scară industrială.

### 1.1.5. Ozonul

În vederea ilustrării proceselor ce caracterizează sistemele  $O_3/H_2O_2$  și  $O_3/UV$ , este necesar să se facă referire la chimia ozonului în soluții apoase alcaline. Acest argument a fost studiat de către Hoigne și colaboratorii săi [40] cu scopul de a da o explicație referitoare la timpul de viață scurt al ozonului în soluții alcaline. Hoigne a arătat că ozonul se descompune în soluții apoase, ducând la formarea de radicali  $OH^\cdot$ . Mecanismul elucidează de altfel și rolul exercitat de către  $H_2O_2$ , deoarece aceasta se formează în timpul descompunerii ozonului în soluții apoase. Astfel, adăugarea de apă oxigenată la ozonul prezent în soluția apoasă va intensifica descompunerea ozonului cu formarea de radicali  $OH^\cdot$ . Influența pH-ului este de asemenea evidentă, deoarece în mecanismul de descompunerea al ozonului, specia activă este baza conjugată  $HO_2^-$ , a cărei concentrație este strict dependentă de valoarea pH-ului. Creșterea pH-ului și adăugarea de  $H_2O_2$  la soluția apoasă de  $O_3$  va avea ca rezultat creșterea vitezei de producere a radicalilor  $OH^\cdot$  și atingerea unor concentrații stabile ridicate ale radicalilor  $OH^\cdot$  în lanțul fundamental al procesului de descompunere [21].

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

### 1.1.6. $Mn^{2+}$ / acid oxalic / ozon

Sistemul  $Mn^{2+}$ /acid oxalic poate fi utilizat pentru a crește viteza de descompunere a ozonului pentru a produce radicali  $HO^\cdot$ . Cataliza  $Mn^{2+}$  a procesului de ozonizare a acidului oxalic a condus la dezvoltarea unui mecanism fundamental la  $pH > 4$ , la care se formează  $Mn(III)$ -dioxalat și  $Mn(III)$ -trioxalat. În aceste condiții, procesul de oxidare continuă cu formarea de radicali  $OH$  ca rezultat a reacției dintre complexii manganului și ozon [41]. Sistemul a dovedit a fi eficient în eliminarea unor poluanți refractari, precum pirazină și piridină [42].

### 1.1.7. Fotoliza $H_2O_2$

Acest proces este realizat prin iradierea soluției poluante, ce conține  $H_2O_2$ , cu raze UV, ce au o lungime de undă mai mică de 280 nm. Aceasta determină scindarea homolitică a  $H_2O_2$  [43]:



Deoarece  $H_2O_2$  este "atacată" de către radicalii  $OH$ , câmpul cuantic global devine unul singur. Gradul fotolizei soluției de  $H_2O_2$  depinde de valoarea pH-ului și este cu atât mai ridicat cu cât condițiile de lucru sunt mai alcaline [44]. Aceasta se datorează în primul rând coeficientului de absorbție molar ridicat al anionului peroxid  $HO_2^-$ , a cărui valoare este  $240 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  la 254 nm.

### 1.1.8. $O_3$ / UV

Procesul  $O_3/UV$  este un proces avansat de epurare a apelor, în vederea oxidării și distrugerii compușilor organici toxici și refractari din apă. Sistemele apoase saturate

cu ozon sunt iradiate cu lumină UV la 254 nm într-un reactor adecvat acestui mediu heterogen. Coeficientul de extincție al  $O_3$  la 254 nm este  $3600 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ , mult mai ridicat decât cel al apei oxigenate. Procesul de oxidare  $O_3/\text{UV}$  este mai complex decât celelalte procese menționate, deoarece radicalii OH sunt produși prin diferite căi de reacție; în aceste condiții sistemul are comportarea chimică a sistemelor  $O_3/\text{H}_2\text{O}_2$  și  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  [45,46]. Din punct de vedere fotochimic, spectrul de absorbție al ozonului furnizează o absorbție mult mai ridicată în secțiune decât  $\text{H}_2\text{O}_2$ , și efectele de filtru intern sunt mai puțin problematice, de exemplu pentru compușii aromatici [45].

# PROCEDEE DE OXIDARE ELECTROCHIMICĂ

## 2.1. Electrochimia mediului

Creșterea populației globale odată cu creșterea cerințelor industriale, au condus la o situație în care protecția mediului înconjurător a devenit un scop major și un factor crucial pentru dezvoltarea viitoare a proceselor industriale, care vor trebui să corespundă cerințelor unei dezvoltări durabile.

Electrochimia oferă soluții promițătoare în ceea ce privește prevenirea problemelor de poluare în procesele industriale. Principalele avantaje constau în compatibilitatea cu mediul, datorită faptului că principalul reactiv, electronul, este un reactiv "curat". Strategiile includ atât tratarea efluenților și deșeurilor, precum și dezvoltarea unor procese noi sau a unor produși cu efecte mai puțin periculoase, aceste strategii fiind adesea denumite "processe integrate în protecția mediului"[47].

Aplicarea electrochimiei pentru protecția mediului a reprezentat subiectul multor cărți și articole [48-51]. Pe lângă beneficiile pe care le aduce proceselor industriale, electrochimia joacă un rol esențial în tehnologia senzorilor. Tehnicile electroanalitice pentru monitorizarea și detecția urmelor de poluanți din aer, apă și sol, precum și a microorganismelor sunt folosite pentru automatizarea proceselor.

Metodele electrochimice utilizate pentru epurarea efluenților sunt următoarele:

1. procedee indirecte: electrocoagularea, electrodializa, electroflotația și procese cu agenți electrogenerați, adică, clor „activ” generat la anod prin electroliza clorurii de sodiu (adăugate);
2. procedee directe: oxidarea/reducerea speciilor poluante electroactive, prin transfer electronic direct;
3. tehnici electrochimice combinate, care cuprind procese directe și indirecte [52].

Procesele electrochimice furnizează câteva avantaje promițătoare pentru prevenirea și remedierea problemelor pe care le ridică poluanții. Dintre caracteristicile principale prezentate de procesele electrochimice putem enumăra [53]:

- ✓ compatibilitatea cu mediul: în general, reactivul utilizat este electronul, care este un reactiv pur, și de obicei nu este nevoie a se adăuga compuși chimici;
- ✓ diversitate: procesele electrochimice, implicând oxidări directe și/sau indirecte sau reduceri, pot genera modificări neutre, pozitive sau negative ale speciilor anorganice, organice sau biochimice. Ele pot fi aplicate poluanților solizi, lichizi sau gazoși și pot induce formarea de precipitate, specii gazoase, modificări ale pH-ului sau neutralizarea sarcinii;
- ✓ eficiența energetică: procesele electrochimice necesită temperaturi și presiuni scăzute, comparativ cu componentele echivalente ne-electrochimice (incinerarea, oxidarea supercritică). Potențialele aplicate pot fi controlate și electrozii și celulele pot fi proiectate

- pentru a minimiza pierderea de putere datorită distribuției slabe a curentului și căderilor de tensiune electrică;
- ✓ siguranță: procesele electrochimice sunt sigure datorită condițiilor blânde de lucru, cantităților mici și a naturii inofensive a produșilor chimici adăugați;
  - ✓ selectivitate: potențialul aplicat în multe cazuri poate fi controlat la atacul selectiv asupra legăturilor, evitându-se producerea produșilor secundari;
  - ✓ capacitate de automatizare: variabilele electrice utilizate în procesele electrochimice (I, E) au rolul de a facilita achiziționarea datelor, automatizarea și controlul procesului;
  - ✓ costul efectiv: echipamentul necesar și operațiile sunt relativ simple, iar în condițiile unei proiectări corespunzătoare pot fi relativ ieftine [53].

Totuși, cercetările continuă cu scopul de a dezvolta tehnici mai eficiente, procese, materiale, tehnologii și aplicații ale electrochimiei pentru remedierea și/sau prevenirea problemelor.

## **2.2. Tehnici electrochimice pentru epurarea apelor reziduale**

Tehnologiile electrochimice aplicate pentru epurarea apelor reziduale s-au dezvoltat foarte mult în ultimile două decenii. Astfel, există multe companii care furnizează facilități pentru recuperarea metalelor, pentru e apei potabile, pentru epurarea apelor reziduale care provin din diferite ramuri industriale, precum: vopsitorii, galvanizări, industria textilă etc. La momentul actual, tehnologiile electrochimice au ajuns nu numai la stadiul de a putea fi comparabile cu alte tehnologii din punct de vedere al costurilor, dar și de a fi mult mai eficiente și compacte. Dezvoltarea, proiectarea și aplicarea tehnologiilor electrochimice în epurarea apelor reziduale s-a focalizat pe anumite tehnici, precum electrodepunere, electrocoagulare, electrofloculare și electrooxidare.

### **2.2.1. Electrodepunere**

Recuperarea electrochimică a metalelor a fost utilizată prima dată în electrometalurgie în urmă cu mult timp. Primul experiment înregistrat în electrometalurgie datează de la mijlocul secolului al XVII-lea în Europa [54]. Acesta presupunea recuperarea cuprului din apele din mine cu conținut de cupru cu ajutorul metodelor electrochimice. De-a lungul a două secole și jumătate, tehnologiile electrochimice și-au mărit ariile de acțiune, precum stocarea de energie, sinteze chimice, producția de metale, tratarea suprafețelor, etc. [55].

Recuperarea electrochimică a metalelor poate fi utilizată în industria finisării suprafețelor metalice. Trebuie avut în vedere faptul că este imposibil a furniza o soluție completă pentru toate problemele pe care le ridică managementul deșeurilor industriale, deoarece aceste tehnologii nu pot trata toate metalele, ridicând probleme fie din punct de vedere tehnic, fie economic. Recuperarea electrochimică a metalelor implică două trepte: colectarea metalelor grele și striparea metalelor colectate. Prima treaptă implică placare, iar striparea se poate face chimic sau electrochimic. La momentul actual, pudra de metale poate fi formată pe suprafața electrozilor de carbon și o separare fizică este suficientă pentru recuperare eficientă a metalelor.

O altă aplicație o reprezintă industria circuitelor imprimate: pentru tratarea efluenților diluați se poate utiliza schimbul ionic, în timp ce apele cu conținut ridicat de metale pot fi tratate direct, utilizând un sistem de recuperare, similar cu cel din industria de finisare a suprafețelor.

### **2.2.2. Electrocoagulare**

Acest proces presupune generarea "in-situ" de coagulanți, prin dizolvarea electrică fie a ionilor de aluminiu sau de fier de la electrozi de aluminiu, și respectiv, de fier. Generarea ionilor metalici are loc la anod; iar descărcarea hidrogenului are loc la catod. Acest gaz antrenează plutirea particulelor floculate la suprafața apei. Electrozii pot fi aranjați fie mono-polar, fie bi-polar. Materialele pot fi aluminiul sau fierul în formă plată sau compactă. Avantajele electrocoagulării includ: eficiență ridicată de îndepărtare a particulelor, facilitatea unui procedeu de tratare compact, costuri relativ scăzute și posibilitate de a putea fi complet automatizate.

Această tehnologie electrochimică este eficientă pentru îndepărtarea materiilor în suspensie, precum și a uleiurilor și grăsimilor. Totodată, s-a dovedit a fi eficientă și în tratarea apei, precum sisteme de distribuire a apei potabile pentru comunități mici și mijlocii. Electrocoagularea este eficientă în îndepărtarea colorizilor care se găsesc în apele naturale, astfel încât atât turbiditatea cât și culoarea sunt diminuate. De-asemenea se poate folosi și pentru îndepărtarea sau distrugerea algelor și microorganismelor; se poate utiliza și pentru îndepărtarea fierului, silicaților, humusului, oxigenului dizolvat, etc. [56].

Electrocoagularea este folosită în tratarea apelor reziduale ce provin din diferite industrii, precum industria textilă [57-60], petrolieră [61], chimică [62], în vederea îndepărtării emulsiilor [63], uleiurilor [64], nitriților [65] și coloranților. De-asemenea coagularea și separarea s-au dovedit a fi eficiente și pentru reducerea cuprului.[66].

### **2.2.3. Electroflotația**

Electroflotația este un proces simplu, ce implică producerea electrolitică a gazelor ( $O_2$ ,  $H_2$ ), ce pot fi utilizate pentru a atașa poluanții (de exemplu, grăsimi și uleiuri) la bulele de gaz, transportându-le astfel la suprafața soluției, de unde pot fi mai ușor colectați și eliminați. Eficiența de îndepărtare a poluanților depinde de dimensiunea bulelor de gaz formate. Consumul de energie este legat de tipul celulei de electroliză, de materialele de electrod, precum și de condițiile de operare.

În tratarea apei și a apelor reziduale, flotația este procesul cel mai eficient pentru separarea uleiului și a materiilor în suspensie cu densitate scăzută [67,68]. Electroflotația este eficientă în tratarea efluenților care provin de la fabricile de obținere a uleiurilor [69], cocsitorii [70], industria alimentară [71], mine de exploatare [72], ape uzate menajere [73], etc.

### **2.2.4. Oxidarea electrochimică: O alternativă în tratarea apelor reziduale**

Studiile privind oxidarea electrochimică a apelor reziduale datează din secolul al XIX-lea, când a fost investigată descompunerea electrochimică a cianurii [74]. Investigațiile vaste ale acestei tehnologii au început la sfârșitul anilor 1970. În ultimile decenii, cercetările s-au axat pe oxidarea diferiților poluanți pe diferiți electrozi, îmbunătățirea activității electrocatalitice sau a stabilității materialelor de



electrod, investigarea factorilor care influențează performanțele procesului și a stabilirii mecanismelor și cineticii de degradare a poluanților.

### 2.2.5. Oxidarea electrochimică directă și indirectă

#### 2.2.5.1. Oxidarea anodică directă

Oxidarea electrochimică a poluanților poate avea loc direct la anodi prin generarea de "oxigen activ" adsorbit ( radicali hidroxili adsorbiți,  $\text{OH}^\cdot$ ) sau "oxigen activ" chemosorbit ( oxigen în rețeaua oxidului,  $\text{MO}_{x+1}$ ). Acest proces este de obicei numit "oxidare anodică" sau "oxidare directă", iar modul de desfășurare al oxidării anodice a fost descris de către Comninellis [75]; combustia completă a substratului organic sau conversia selectivă în produși de oxidare este schematic prezentată în Figura II.4. Conversia electrochimică transformă poluanții toxici ne-biocompatibili în compuși organici biocompatibili, însă etapa de epurare biologică este încă necesară după oxidarea electrochimică (Figura II.1).

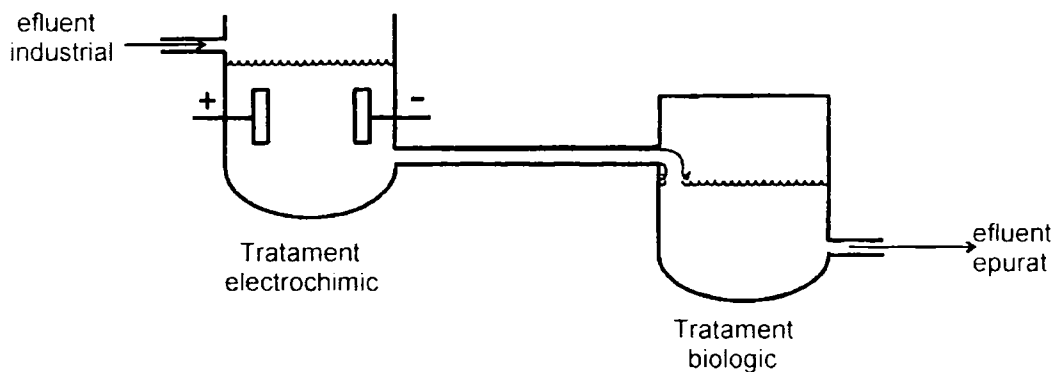


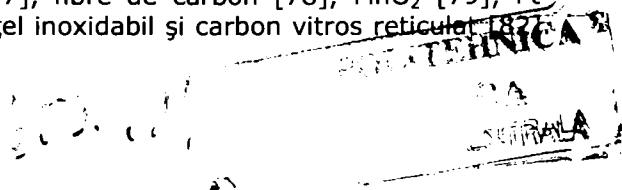
Figura II.1. Sistemul electrochimic - biologic de epurare a apelor reziduale

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

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

Pentru o oxidare directă sunt cerute două proprietăți importante ale anodului: suprapotențialul de descărcare al oxigenului ridicat și stabilitatea la coroziune. Totodată, descărcarea oxigenului anodic în soluții de electrolit apoase reprezintă o pierdere de curent nedorită, reducând eficiența de curent totală și potențialul de oxidare disponibil [53].

Printre materialele anodice investigate, pot fi menționate următoarele: glassy carbon [76],  $\text{Ti/RuO}_2$ ,  $\text{Ti/Pt-Ir}$  [77], fibre de carbon [78],  $\text{MnO}_2$  [79], Pt-carbon negru [80], carbon poros [81], oțel inoxidabil și carbon vitros reticulat [82].



Din păcate, nici unul dintre aceste materiale nu are o activitate suficient de ridicată și în același timp, o stabilitate satisfăcătoare.

Ca și materiale alternative de anod, cu suprapotențial de evoluție a oxigenului mare, cele mai intens au fost investigați dioxidul de staniu ( $\text{SnO}_2$ ), dioxidul de plumb ( $\text{PbO}_2$ ) și filmele conductoare de diamant, pentru oxidarea anodică a substanțelor organice bio-refractare, cum sunt poluanții organici care nu sunt descompuși de microorganisme în condiții normale.  $\text{SnO}_2$  este un material promițător datorită proprietăților sale catalitice. Combinația stabilității chimice și electrochimice ridicate, conductivitatea electrică ridicată a  $\text{SnO}_2$  dopat și suprapotențialul de descărcare a oxigenului ridicat, face ca  $\text{SnO}_2$  să fie un material de electrod atractiv pentru oxidarea anodică a poluanților organici în soluții apoase. Eficiența de oxidare a materialului anodic cu suprapotențial mare ca  $\text{SnO}_2$  dopat cu stibiu, utilizând fenol ca substanță de testat, a arătat că este superior materialelor de electrozi de tipul  $\text{PbO}_2$  și Pt. Reacția de oxidare pe  $\text{SnO}_2$  este foarte neselectivă, ceea ce înseamnă că electrodul poate fi aplicat pentru o multitudine de compoziții diferite ale apelor reziduale cu un randament de curent acceptabil. Mecanismul reacțiilor de oxidare implicate nu este cunoscut, totuși considerațiile transferul de masă, sugerează că trebuie luate în considerare reacțiile omogene care decurg în volumul soluției [83,84,85].

Materialele carbonice utilizate (carbon vitros reticulat, carbon sticlos) au pe suprafață grupări funcționale oxigenate, ceea ce ușurează schimbul de electroni cu substanțele organice și sunt sigure din punct de vedere al mediului. Metalele nobile și substraturile oxidice de protecție de Pb și Ti sunt des utilizate pentru aceste aplicații, datorită rezistenței lor la condiții severe și descărcării  $\text{O}_2$  cu supratensiune mare. O nouă abordare implică modificarea electrozilor de metal cu liganzi organici pentru a ușura efectul discutat. Potențialul electrodului auxiliar este de asemenea un factor esențial în obținerea unor eficiențe ridicate. Din păcate, reacțiile se produc într-un mod neselectiv și cea mai mare parte a energiei sursei este consumată de reacțiile secundare și de generarea de căldură. O modalitate de diminuare a acestei probleme constă în utilizarea materialelor electrocatalitice pe suprafața electrodului auxiliar. Această abordare a fost înregistrată ca fiind o metodă ce oferă selectivitate ridicată. Aplicarea curentului alternativ facilitează reacțiile electrochimice la potențiale electrochimice medii, sprijinind echilibrul dintre grupările de suprafață și soluția electrolitică. Efectul de curățire se produce datorită inversării periodice a curentului, ce schimbă natura substanțelor produse la fiecare electrod, ceea ce previne depunerea și alte efecte cumulative nedorite. Acest mecanism a fost propus pentru oxidarea electrochimică a fenolului pe electrozi de platină, dioxid de staniu și dioxid de plumb. Pentru toți electrozii studiați, hidroxilarea este relativ rapidă, în timp ce etapa de deschidere a inelului este mult mai lentă pe platină decât pe electrodul de dioxid de staniu. Incinerarea electrochimică pe platină este un proces cu viteză foarte lentă. Mecanismul oxidării speciilor fenolice pe  $\text{SnO}_2$  nu este o reacție de transfer de sarcină pură, ci mai degrabă este sugerat că electrozii produc radicali hidroxil foarte reactivi, care urmează o reacție de oxidare "omogenă" a compușilor organici [86].

Oxidarea fenolului pe anodi cu umplutură de  $\text{PbO}_2$  este inițial controlată cinetic până ce concentrația fenolului începe să scadă, apoi procesul devine controlat de transferul de masă. Oxidarea este mai rapidă în condiții acide, pe când îndepărtarea produșilor de oxidare este ridicată în mediu bazic. Într-o celulă cu separator cationic de tip Nafion, majoritatea intermediarilor sunt benzochinona și acidul maleic, principalul produs final fiind  $\text{CO}_2$ . La concentrații ridicate de fenol, producerea de  $\text{CO}_2$  este inhibată, datorită formării la anod a unor filme polimerice

(în cazul oxidării fenolului pe Pt). Când  $\text{CO}_2$  produs s-a utilizat pentru determinarea cantitativă a fenolului oxidat, randamentul de curent a fost de aproximativ 20%. Acesta poate fi îmbunătățit prin conducerea reacției în condiții potențiostatice în locul celor galvanostatice. Mărirea conversiei la  $\text{CO}_2$  poate fi obținută prin utilizarea unor concentrații mari de acid (care determină ruperea nucleului benzochinonei), temperaturi ridicate și oxigen dizolvat (care îmbunătățește randamentul de oxidare al benzochinonei). Realizarea "defectelor" în rețea prin încorporarea Bi(V) în filmele de  $\text{PbO}_2$  produce un efect electrocatalitic pentru oxidarea fenolului, cu o ușoară creștere a curentului de fond datorită descărcării  $\text{O}_2$ . O astfel de oxidare are avantajul împiedicării formării filmelor polimerice, împiedicând transferul electronic la interfață [87].

C.H.Goeting și colaboratorii au studiat oxidarea electrochimică directă a fenolului folosind anozii de  $\text{PbO}_2$  dopat cu bismut [88]. Pentru obținerea unor rapoarte Bi/Pb mai mari în electrozii de dioxid de plumb dopați cu bismut, aceștia au fost pregătiți sub un câmp ultrasonic. În ceea ce privește îndepărtarea CCO (consumului chimic de oxigen), prin oxidarea fenolului, atenția a fost focalizată pe efectul electrocatalitic al încorporării Bi(V) în structura  $\text{PbO}_2$ . Cum majoritatea efluenților reziduali conțin concentrații crescute de clorură, influența prezenței acestor anioni asupra degradării electrocatalitice a fenolului și a îndepărtării CCO, precum și modul în care concentrația lor influențează formarea compușilor halogenați în faza lichidă și gazoasă au fost intens studiate. Pentru determinarea viabilității degradării electrochimice a fenolului, a fost realizat un studiu a influenței parametrilor de electroliză și a compoziției electrolitice la oxidarea fenolului folosind un filtru celulă-presă. În acest caz au fost examinate: influența materialelor anodice (dioxid de plumb pur sau dopat), densității curentului, pH-ului și a concentrației clorurii asupra degradării electrochimice a fenolului.

Un material anodic cu stabilitate anodică mare și fereastră de potențial largă (domeniul de stabilitate a apei) este diamantul dopat cu bor (BDD), care este fără îndoială un material promițător pentru degradarea completă a substanțelor organice pentru epurarea apei reziduale [89].

Comninellis și colaboratorii, precum și Foti și colaboratorii au efectuat un studiu comparativ al comportării electrozilor de  $\text{IrO}_2$  și BDD. Pentru oxidarea directă, în domeniul de potențial corespunzător stabilității apei, reacțiile redox ale compușilor organici pe oxidul metalic, cât și pe electrozii de diamant pot fi realizate numai printr-un mecanism de transfer de electroni simplu, deoarece reacțiile sunt cvasi-reversibile, putând totuși să se observe o comportare ireversibilă în funcție de potențialul de reacție [90,91].

DeSucre și Watkinson [92] au studiat oxidarea anodică a fenolului în vederea tratării apelor reziduale pe o celulă cu un anod de tip pat împachetat de  $\text{PbO}_2$ , care a fost operată atât în regim discontinuu, cât și continuu, alimentată cu o soluție de 1100 mg/L fenol dizolvat în soluții de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  și  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sau  $\text{NaOH}$ . Tot fenolul din soluție a putut fi oxidat. S-a constatat că procentul de fenol oxidat crește cu creșterea densității curentului, și scade cu creșterea concentrației inițiale de fenol, debitul electrolitului, pH și cu creșterea mărării particulelor anodului.

Comninellis și Pulgarin [93] au studiat oxidarea fenolului la un anod de platină. Analiza intermediarilor formați în urma reacției au indicat că reacția decurge pe două căi paralele, una numită oxidare chimică cu electrogenerare de radicali hidroxil și cealaltă de combustie directă a fenolului adsorbit și/sau a intermediarilor aromatici la  $\text{CO}_2$ .

Farmer și colaboratorii [94] au studiat metodele de oxidare electrochimică mediată pentru tratarea apelor reziduale și pentru conversia unui amestec de ape

reziduale la un nivel scăzut de radioactivitate al acestora. Aceștia au utilizat un anod cilindric rotativ, care a fost operat sub curentul limită de generare a Ag(II). Astfel s-a putut măsura procentul de generare a CO<sub>2</sub> și au utilizat acest procent pentru a calcula gradul de conversie al poluanților și pentru a calcula randamentul de curent ( $\eta$ ).

Johnson și colaboratorii [95] au studiat oxidarea electrochimică a 4-clorfenolului utilizând un anod de PbO<sub>2</sub>. În timpul procesului au putut fi identificați 26 de produși intermediari, în 24 h de electroliză, concentrația 4-clorfenolului a scăzut de la 108 mg/L la 1 mg/L TOC.

Gatrell și MacDougall [96] au scăzut concentrația pentaclorfenolului dintr-o soluție de la 300 ppm la mai puțin de 1 ppm utilizând un electrod de carbon, la un curent de 0,1 mA. S-a stabilit că, clorul nu a fost îndepărtat de pe substratul de pentaclorfenol și nu se știa ce compuși secundari s-au format. Aceștia au concluzionat că oxidarea nu a putut fi folosită pentru îndepărtarea pentaclorfenolului din soluție, dar s-a putut concentra substratul pe suprafața anodului și de aceea a servit ca metodă complementară la încărcarea carbonului fizic. Aceștia au putut mări încărcarea paraclorfenolului pe electrodul de carbon de la 0,26 mg/g la 23,3 mg/g. Într-o lucrare ulterioară, aceștia au utilizat <sup>14</sup>C pentru a arăta că se pot îndepărta peste 90% din produșii pentaclorfenolului ce au fost adsorbiți pe electrodul de carbon în timpul oxidării. Aceasta a presupus aplicarea polarizării catodice pentru îndepărtarea unui procent de 74% din compuși și restul de 16% au fost îndepărtați prin spălarea în trepte cu solvenți ca etanol sau toluen.

Gatrell și Kirk [97] au oxidat fenolul pe un electrod de glassy carbon și au constatat că randamentul de oxidare crește odată cu creșterea temperaturii și a curentului. Aceștia au relatat creșteri ale rezistenței la coroziune ale suprafeței electrodului. În orice caz, ei nu au demonstrat nici o evidență fizică a coroziunii și astfel creșterea rezistenței la coroziune poate fi atribuită depunerii materialului polimeric pe anod. Aceste date arată că, creșterea curentului corespunde creșterii rezistenței electrodului, în timp ce temperatura influențează în mod invers rezistența. Creșterea potențialului nu a influențat semnificativ randamentul de degradare, dar a influențat tipul produșilor secundari formați, fiind favorizată formarea chinonelor și a acizilor organici.

### **2.2.5.2. Oxidarea anodică indirectă**

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

- potențialul la care speciile intermediare sunt produse nu trebuie să fie lângă potențialul de descărcarea al oxigenului;
- viteza de generare a speciilor intermediare trebuie să fie mare;
- viteza de reacție a speciilor intermediare cu poluanții trebuie să fie mai mare decât vitezele altor reacții competitive;
- adsorbția poluantului (sau a oricărei alte specii) trebuie să fie minimizată [53].

Există trei categorii generale de oxidare indirectă:

- oxidare eterogenă la anodi de oxizi,
- generarea speciilor cu viață scurtă (de exemplu O<sub>2</sub>, OH, O<sub>3</sub>),
- cupluri redox regenerabile.

Oxidarea indirectă oferă avantajele eliminării limitărilor de transfer de masă asociate cu reacția electrochimică de suprafață la concentrații scăzute. Reactivul activ poate fi generat electrochimic la concentrații mari și reacția poate decurge în soluții omogene. Totuși, datorită solubilității unor reactivi redox în apele reziduale, metoda poate fi mult mai complexă de operat [86].

În ceea ce privește oxidarea indirectă, cel mai utilizat oxidant electrochimic este clorul și hipocloritul. În plus, peroxidul, reactivul Fenton, peroxodisulfatul și ozonul sunt oxidanți ce pot fi de asemenea produși pe cale electrochimică [98]. Clorul și hipocloritul generați la anod pot fi utilizați pentru a distruge poluanții oxidabili; în cele mai multe cazuri, atât poluanții organici cât și cei anorganici pot fi eliminați în prezența unor concentrații ridicate de clor, de obicei mai ridicată de 3g/l [77,78,99,100], dar posibilitatea de formare a unor compuși organici clorinați intermediari sau finali a limitat aplicarea pe scară largă a acestei tehnici. Un alt dezavantaj îl constituie faptul că dacă conținutul de cloruri din apa brută este foarte scăzut trebuie adăugat o cantitate ridicată de săruri pentru a crește eficiența procesului [100]. Poluanții pot fi degradați și cu ajutorul peroxidului generat pe cale electrochimică [101,102]. Ozonul generat electrochimic este de asemenea menționat pentru tratarea apelor reziduale [103].

Oxidarea electrochimică indirectă poate decurge prin mediatori de suprafață, care rămân fixați pe suprafața anodului, unde ei sunt continuu generați. În epurarea apelor reziduale scopul este distrugerea poluanților toxici (sau cel puțin transformarea lor în specii biocompatibile), pe când în electrosinteza organică selectivitatea este un parametru cheie. Vitezele de oxidare rezonabile cerute pentru aplicațiile industriale necesită utilizarea anozilor potriviți, ca metalele nobile sau, mult mai recent, electrozi de tipul anozii cu dimensiuni stabile (ADS), aceștia din urmă fiind cunoscuți ca mai puțin expuși pierderii activității din cauza colmatării. Oxidarea compusului organic la anozii de oxid de metal de tip ADS poate decurge numai în condițiile descărcării simultane a  $O_2$ . Mecanismul de oxidare și produșii rezultați depind de materialul anodului. De exemplu, ca material anodic de tip ADS, pentru oxidarea clorfenolilor au fost studiați cei pe bază de  $Ti/RuO_2$ , aceștia fiind utilizați industrial în celule cloro-alcaline [91,104].

Farmer și colab. [105] au propus ca mediator electrooxidant pentru tratarea deșeurilor periculoase ionii de metal, denumiți mediatori, aceștia fiind oxidați la anod, de la o stare de valență scăzută, stabilă, la o stare de valență ridicată, reactivă, ce pot ataca direct poluanții organici. Reacția poate decurge și prin radicali hidroxil, care sunt importanți în distrugerea poluanților organici. Mediatorii generați la anod, formează astfel un ciclu închis. Cei mai utilizați mediatori sunt:  $Ag^{2+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ce^{4+}$  și  $Ni^{2+}$  [106,107,108]. Electrooxidarea mediată trebuie de cele mai multe ori să se desfășoare într-un mediu foarte acid; din păcate, poluarea ce rezultă în urma adăugării metalelor grele, limitează aplicarea acestui proces.

Incinerarea electrochimică a glucozei ca model de substrat organic a fost studiată de Bonfatti și colaboratorii, la diferite materiale de anod și în prezența clorurii ca mediator de incinerare. În acest caz, a fost urmărit rolul diferitelor variabile de proces cum sunt: pH-ul soluției, densitatea de curent temperatura și concentrația clorurii. Interpretarea dependenței parametrilor procesului (CCO, TOC) de unele variabile ale procesului permite unele elucidări asupra rolului mediatorului de oxidare. Rolul descărcării oxigenului este de asemenea unul decisiv în incinerarea electrochimică a substanțelor organice mediate de cloruri. Dependența componentei faradaice a procesului de temperatură poate fi luată drept dovadă în acest sens. Prezența unor cantități relativ mici de ioni clorură par să inhibe reacția de descărcare a oxigenului, cauzând o creștere a suprapotențialului de descărcare a

oxigenului și totodată o reactivitate mărită a radicalilor de hidroxil și clorură-oxiclurură adsorbiți. Creșterea concentrației clorurii peste o valoare critică sigură va cauza un tampon potențiostatic prin decurgerea procesului redox al clorului, și ca o consecință scăderea asupra potențialului anodic [109,110].

Chung și colaboratorii au testat diferiți electrozi de lucru, platină și titan acoperit cu  $\text{RuO}_2$  (de tip ADS) pentru oxidarea anilinei. Pentru identificarea speciilor intermediare în timpul oxidării anilinei și pentru studiul parametrilor care afectează randamentul de curent, au fost realizate experimente de voltametrie și spectroscopie. În situația în care anilina a fost tratată prin oxidare electrochimică mediată de  $\text{Ce(IV)}$  și  $\text{Co(III)}$ , tipul și concentrațiile ionilor catalizatorului, ca și temperatura de reacție influențează randamentele de curent. Efectul temperaturii rezultă din reacția "compozită", care presupune oxidarea anodică a apei, a anilinei și a ionilor de catalizator, precum și oxidarea catalitică a anilinei și a apei prin ioni de catalizatori electrogenerați. Viteza catalitică depinde de tipul ionilor catalizatorului și de potențialul aplicat. Acest mecanism de reacție, în general nu este diferit de oxidarea anodică directă a anilinei. Prin utilizarea oxidării electrochimice mediate, viteza de reacție globală este mult îmbunătățită. Ionul mediator, al cărui potențial de oxidare este ridicat și al cărui reacții redox sunt reversibile, conduce la randamente de conversie și de curent ridicate [111].

Un alt exemplu îl constituie degradarea oxidativă a acidului trans-3,4 dihidroxicinamic, care a fost investigată folosind trei metode diferite, doua având în comun folosirea ozonului electrogenerat ca și potențial agent oxidant: electroliza directă; reacții chimice cu  $\text{O}_3$  în celule externe; oxidarea catodică, într-un amestec  $\text{O}_2/\text{O}_3$  este realizată în compartimentul catodic, unde  $\text{H}_2\text{O}_2$  produsă reacționează cu  $\text{O}_3$  ducând la producerea radicalilor care descompun compușii organici. În timp ce la valori ale potențialului relativ scăzute are loc electroliza directă, la valori ridicate ale potențialului, procesul de oxidare al compusului organic este activ și devine greu de separat de descărcarea  $\text{O}_2$ . Descompunerea substratului organic este observată în acest interval de potențial, și acesta sugerează un mecanism în care radicalii intermediari ai oxigenului activ, formați prin descompunerea apei, acționează ca mediatori de oxidare. Reacțiile acestor produși intermediari cu substratul organic concurează cu procesul de formare a ozonului, proces ce este sesizat atunci când concentrația compusului organic scade. Aceasta implică reacții directe ale  $\text{O}_3$  cu substratul organic și/sau o reacție radicalică în lanț demarată de radicalii proveniți din reacțiile  $\text{O}_3$  cu  $\text{OH}^-$  sau  $\text{HO}_2^-$ . Aceste metode sunt foarte promițătoare în degradarea poluanților chimici toxici [112].

Franklin și colaboratorii [113] au investigat degradarea compușilor organici în prezența peroxidului de bariu, ca și mediator, în soluția de clorură de sodiu ce conține agenți tesioactivi cationici. În cursul procesului s-a format un intermediar reactiv ce a distrus următorii compuși organici: cloroform, 1,2,4-triclorbenzen, hexaclorbenzen și hexaflorbenzen. Acești autori au efectuat electroliza, atât în regim potențiostatic (0.9 V cu un electrod saturat de calomel (ESC)) cât și galvanostatic ( $16.6 \text{ mA/cm}^2$ ), utilizând un anod de grafit. Totodată prin această metodă au reușit să degradeze diaminoetilena și nitrobenzeni.

### 2.3. Materiale de anod utilizate în oxidarea electrochimică

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

#### **Suprapotențialul de descărcare al oxigenului [114]**

Pentru un material anodic, activitatea catalitică favorabilă oxidării compușilor organici depinde de suprapotențialul de descărcare al oxigenului. Tabelul II.1 prezintă o comparație a celor mai investigate materiale anodice [114].

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

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

Pentru o mai bună înțelegere a performanței anozilor, potențialul cerut pentru formarea oxidanților tipici este prezentat în Tabelul II.2; IrO<sub>2</sub>, Pt și grafitul prezintă valori mult mai mici ale potențialului de descărcare a oxigenului. Aceasta indică faptul că oxidarea eficientă a poluanților la acești anodi poate decurge numai la valori foarte scăzute ale densității de curent sau în prezența unor concentrații ridicate de cloruri sau mediatori metalici. Când densitatea de curent este ridicată, este așteptată o scădere semnificativă a randamentului de curent, datorită reacției secundare de descompunere a oxigenului.

Tabelul II.2. Potențialul de formare al reactanților chimici [115]

Oxidant	Potențial de formare
H <sub>2</sub> O/OH <sup>-</sup> (radical hidroxil)	2,8
O <sub>2</sub> /O <sub>3</sub> (ozon)	2,07
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> (peroxodisulfat)	2,01
MnO <sub>2</sub> /MnO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (ion permanganat)	1,77
H <sub>2</sub> O/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (peroxid)	1,77
Cl <sup>-</sup> /ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (dioxid de clor)	1,57
Ag <sup>+</sup> /Ag <sup>2+</sup>	1,5
Cl <sup>-</sup> /Cl <sub>2</sub>	1,36
Cr <sup>3+</sup> /Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> (dicromat)	1,23
H <sub>2</sub> O/O <sub>2</sub>	1,23

Filmele de diamant dopat cu bor depuse pe un substrat de titan sau alte metale, precum în electrozii DiaChem [115], prezintă valorile cele mai ridicate ale suprapotențialului de descărcare al oxigenului (Tabelul II.1). Astfel, oxidarea anodică poate avea loc, pe suprafața electrodului, la densități de curent ridicate cu o contribuție minimă din partea reacției secundare de evoluție a oxigenului, fapt care asigură randamente ridicate de curent.

### **2.3.1. Clasificarea reacțiilor de electrod**

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

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



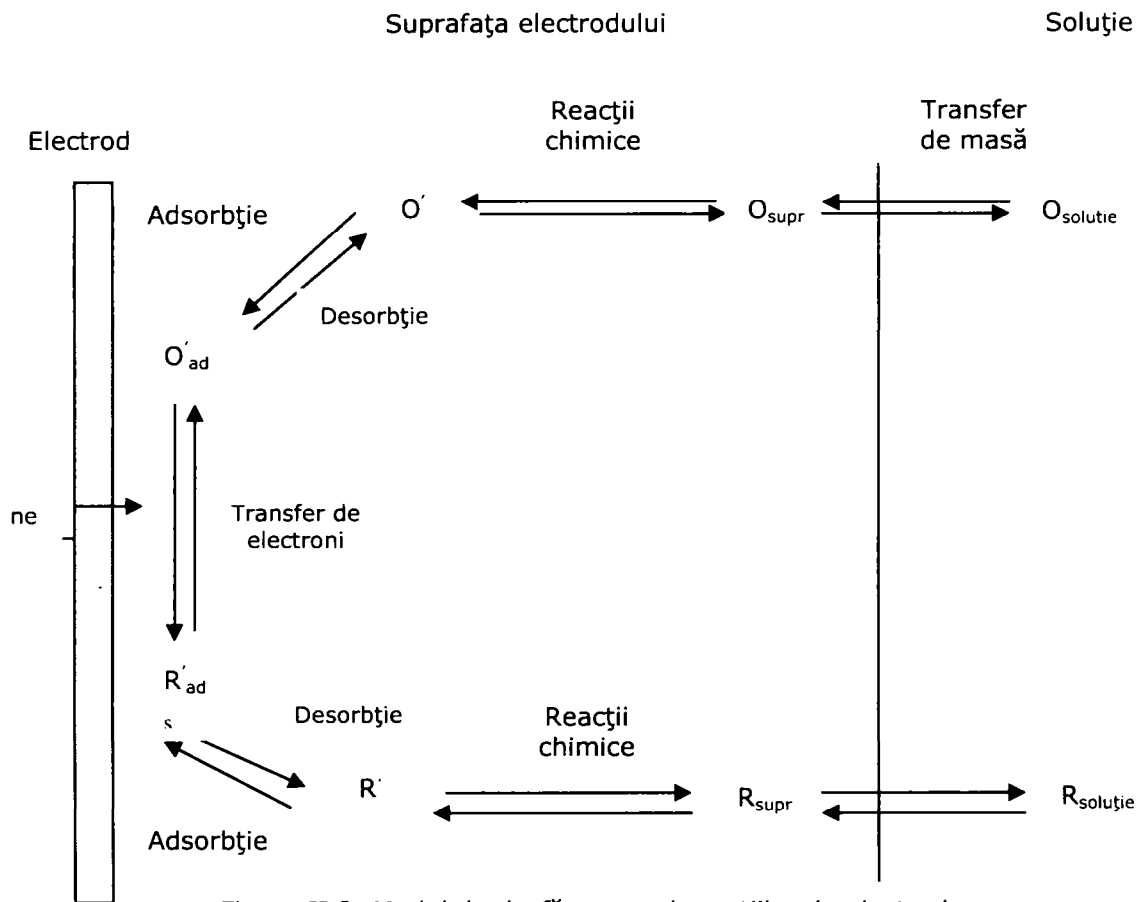


Figura II.2. Modul de desfășurare al reacțiilor de electrod

- *Reacția de transfer de electroni exterior dublului strat*

Termenul exterior dublului strat este utilizat pentru a descrie o reacție, în care complexul activat păstrează sfera de coordonare inițială prezentată de speciile reactante (Figura II.3A).

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

Totuși, materialul electrodului poate influența cinetica reacțiilor, chiar și în cazul transferului de sarcină exterior dublului strat, afectând dublul strat electric și structura stratului Helmholtz. Deoarece reacțiile exterior dublului strat pot fi tratate într-un mod mai general decât reacțiile interior dublului strat, pentru care chimia specifică și interacțiile sunt importante, teoria transferului de electron exterior dublului strat este mult mai dezvoltată. Printre cele mai comune sisteme exterioare dublului strat, reacțiile  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$  și  $\text{IrCl}_6^{-2}/\text{IrCl}_6^{-3}$  sunt cel mai frecvent utilizate.

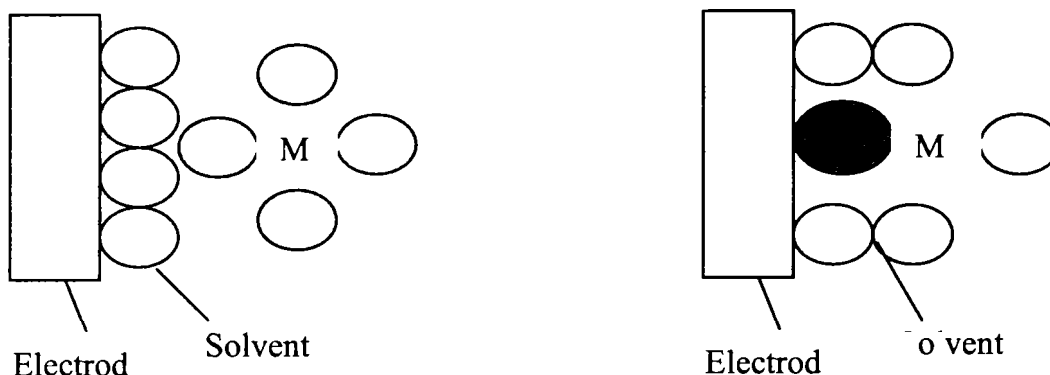


Figura II.3. M reprezintă ionul metalic înconjurat de liganzi  
A) Reacția exterior dublului strat și B) Reacția interior dublului strat

- *Reacția transferului de electroni interior dublului strat*

O reacție este descrisă a fi interior dublului strat când reactanții împart un ligand în complexul activat (Figura II.3B). În plus, atât reactantul și speciile produse, precum și complexul activat, sunt implicate în interacții foarte puternice cu suprafața electrodului (adsorbție specifică). Acest tip de reacție implică reacții de transfer de electroni în mai multe trepte [116]. Echilibrul redox benzochinonă/hidrochinonă este o reacție interioară dublului strat tipică, ce implică mecanisme complexe ale transferului de protoni și electroni.

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

În conformitate cu literatura de specialitate, oxidarea electrochimică implică adaptabilitate, compatibilitate cu mediul, iar rentabilitatea economică prezintă o importanță din ce în ce mai mare, atât în sinteza compușilor organici, cât și în incinerarea electrochimică (ECI) a poluanților organici în medii apoase. În ultimul caz, scopul procesului îl reprezintă mineralizarea poluanților toxici și nebiocompatibili cu un randament de curent ridicat [49,52,75;85,117,118,119,120,121].

Principala diferență dintre cele două tipuri de oxidare, oxidarea directă și oxidarea indirectă, constă în faptul că în cazul oxidării directe schimbul de electroni are loc între speciile organice și suprafața electrocatalitică a electrodului, în timp ce în cazul oxidării electrochimice indirecte, compușii organici schimbă electroni cu suprafața electrodului prin intermediul speciilor electroactive specifice. Medierea poate fi realizată de către mediatori omogeni, precum  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ , ce sunt dizolvați în electrolit și apoi regenerați la suprafața electrodului, după reacțiile chimice cu compușii organici, sau de către mediatori eterogeni fixați pe suprafața electrodului. Un mecanism indirect pentru oxidarea electrochimică a compușilor organici, bazat pe intermediarii obținuți din reacția de evoluție a oxigenului în mediu apos a fost prezentat de către D.C. Johnson [122,123].

De obicei, oxidarea electrochimică a anumitor compuși organici în mediu apos are loc numai la potențiale ridicate, când are loc și reacția de descărcare a

oxigenului, fără nici o pierdere în activitatea electrodului [52,117,119,121]. În plus, s-a constatat că natura materialului electrodului poate influența semnificativ atât selectivitatea cât și eficiența procesului [90,121]. Pentru a putea interpreta aceste observații, a fost propus de către Comninellis [90] un model comprehensiv pentru oxidarea anodică a compușilor organici în mediu acid. Modelul (Figura II.4) permite ilustrarea diferențelor dintre două cazuri limită, spre exemplu, așa numiții anodi "activi" și "ne-activi".

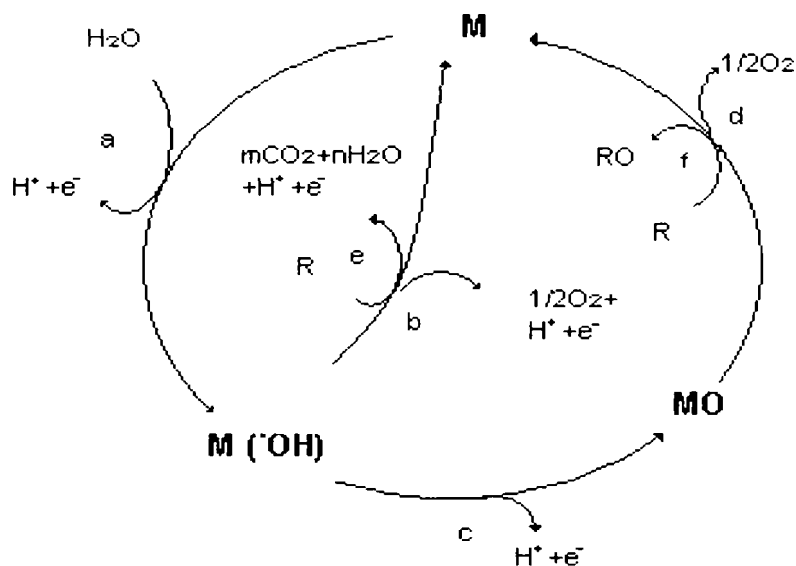


Figura II.4. Reprezentarea schematică a mecanismului oxidării anodice a compușilor organici cu descărcarea simultană a oxigenului

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



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

La un *electrod activ*, există interacțiuni puternice între electrod (M) și radicalii hidroxil ( $HO^\bullet$ ). În acest caz, radicalii hidroxil adsorbiți pot interacționa cu anodul, formând așa numiții oxizi cu cifră de oxidare mai ridicată MO (ecuația 'b'). Acesta poate fi cazul în care sunt disponibile stări mai ridicate de oxidare, pentru materialul de electrod, la valori ale potențialului mai ridicate decât potențialul termodinamic de descompunere al oxigenului (1,23V vs. SHE).



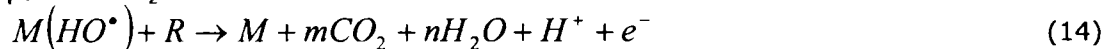
Astfel, se poate considera că, la un electrod activ, cuplul redox MO/M joacă rolul unui mediator în oxidarea compușilor organici (ecuația 'c'). Această reacție se află în competiție cu reacția secundară de evoluție a oxigenului, care se datorează descompunerii chimice a oxidului cu cifră de oxidare mai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





Reacția de oxidare pe suprafața cuplului redox MO/M (ecuația 'c') poate fi mult mai selectivă decât reacția ce implică radicalii hidroxil (ecuația 'e'). Un exemplu tipic de electrod activ este cel de IrO<sub>2</sub>.

La un *electrod ne-activ*, interacțiunile dintre radicalii hidroxil și suprafața electrodului sunt slabe. În acest caz, oxidarea compușilor organici este mediată de radicalii hidroxil (ecuația 'e') și poate avea ca rezultat oxidarea completă a acestora, până la CO<sub>2</sub>.



În reacția prezentată, R reprezintă fracția dintr-un compus organic care nu conține heteroatomi, și care necesită un atom de oxigen pentru a fi transformată total în CO<sub>2</sub>. Această reacție se află în competiție cu reacția secundară a radicalilor hidroxil (consumul direct sau indirect, datorită formării peroxidului de hidrogen ca și intermediar) cu formare de oxigen (ecuația 'f') fără participarea suprafeței electrodului:



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

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

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

Pentru acest studiu, drept model de poluant organic a fost ales fenolul. În concordanță cu acest mecanism, oxidarea selectivă a compușilor organici decurge cu electrozi capabili să formeze oxizi cu cifră de oxidare mai ridicată MO<sub>x+1</sub> („oxigen activ” chemosorbit) și arderea (incinerarea electrochimică) decurge la electrozii la suprafața cărora radicalii OH<sup>·</sup> sunt acumulați („oxigen activ” adsorbit fizic).

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

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

$$\eta = \frac{((CCO)_t - (CCO)_{t+\Delta t})}{8i\Delta t} \cdot F \cdot V \quad (16)$$

unde:

$(CCO)_t$  - consumul chimic de oxigen la timpul  $t$ (s), ( $\text{g O}_2 \text{ dm}^{-3}$ );

$(CCO)_{t+\Delta t}$  - consumul chimic de oxigen la timpul  $t+\Delta t$  (s), ( $\text{g O}_2 \text{ dm}^{-3}$ );

$I$  - intensitatea curentului (A);

$F$  - constanta lui Faraday ( $96487 \text{ C mol}^{-1}$ );

$V$  - volumul electrolitului ( $\text{dm}^3$ );

$8$  - factor dimensional ( $32\text{gO}_2 \cdot \text{mol}^{-1}\text{O}_2 / 4\text{mol}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{O}_2$ ).

Randamentul mediu al curentului ( $\bar{\eta}$ ) este calculat astfel:

$$\bar{\eta} = \frac{\int_0^{\tau} \eta(t) dt}{\tau} \quad (17)$$

Această metodă poate introduce erori, deoarece ea măsoară randamentul instantaneu de curent ținând cont de produsul final ( $\text{CO}_2$ ) și nu de cantitatea de hidrocarbură ce a fost degradată. Spre exemplu, dacă hidrocarbura a fost total degradată la produși intermediari, alții decât dioxidul de carbon, această metodă ar putea da anumite valori pentru  $\eta$ , în timp ce în realitate degradarea este completă (în sensul că nici o cantitate din compusul inițial nu se mai găsește).

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

$$\eta = \frac{V_0 - (V_t)_{org}}{V_0} \quad (18)$$

unde:

$V_0$  - debitul oxigenului în absența compusului organic în electrolit ( $\text{m}^3/\text{s}$ );

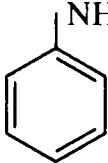
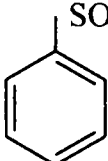
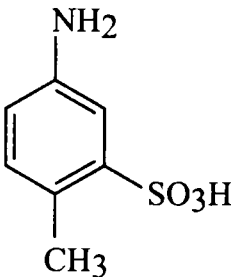
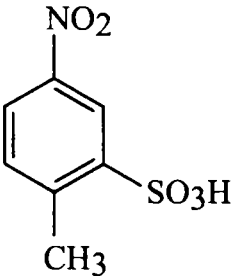
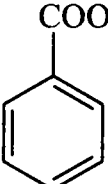
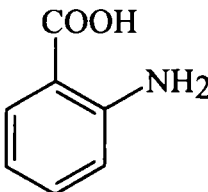
$(V_t)_{org}$  - debitul oxigenului la timpul  $t$  în prezența compusului organic în electrolit ( $\text{m}^3/\text{s}$ ).

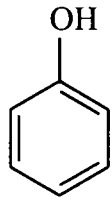
Cu alte cuvinte, dacă tot curentul în timpul electrolizei este utilizat pentru oxidarea organică, atunci  $(V_t)_{org} = 0$  și  $\eta = 1$ . Alegerea uneia din cele două metode depinde

de solubilitatea produșilor de electroliză. Metoda debitului de oxigen poate fi utilizată atât pentru compușii solubili, cât și pentru cei insolubili, în timp ce metoda CCO-ului nu este recomandată când sunt prezenți compuși insolubili.

În Tabelul II.3 sunt prezentați indicii de oxidabilitate a unor compuși aromatici.

Tabelul II.3. Indicele de oxidabilitate al compușilor aromatici

Substrat	EOI
	0.56
	<0.05
	0.58
	0.1
	<0.05
	0.55



0.2

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

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

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

$$x = \frac{CEO}{CCO^*}$$

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

unde  $CCO^*$  este exprimat în  $\frac{gO_2}{gorg}$ , pe când  $CCO^*$  și  $\left[ \frac{gorg}{L} \right]$  reprezintă consumul chimic de oxigen inițial și respectiv concentrația inițială de poluant. Se poate observa că cu cât X este mai apropiat de 1, cu atât oxidarea anodică la  $CO_2$  este mai completă.

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

$$\eta = \frac{\text{variatia experimentală a numărului de moli a materiei organice}}{\text{variatia teoretică a numărului de moli a materiei organice}} = \frac{-(\Delta n)_{exp}}{(\Delta n)_{th}} \quad (19)$$

unde,

$$(\Delta n)_{th} = \frac{I_{ac} \Delta t}{ZF} \quad (20)$$

$I_{ac}$  – curent, A/cm<sup>2</sup>;

Z – valența

Substituind ecuația (21) în ecuația (20), se obține:

$$\eta = \frac{(\Delta n)_{\text{exp}}}{I_{ac} \Delta t} ZF \quad (21)$$

Considerând volumul soluției constant se obține:

$$\eta = -\frac{VZF}{I_{ac}} \cdot \frac{(\Delta C)_{\text{exp}}}{\Delta t} \quad (22)$$

sau

$$\eta = \frac{V}{A} \cdot \frac{ZF}{i_{ac}} \cdot \left( \frac{dC}{dt} \right)_{\text{exp}} \quad (23)$$

V- volumul celulei, (m<sup>3</sup>);

A - suprafața anodului, (m<sup>2</sup>)

Cunoscând reacțiile care au loc în timpul degradării electrochimice a compușilor organici, ecuația (23) poate fi utilizată pentru calculul randamentului instantaneu de curent.

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

$$\eta = \frac{V_{th} - V_w}{V_{th}} \quad (24)$$

unde:

V<sub>th</sub> - volumul gazelor ce s-ar putea forma la electrodul de lucru, dacă nu este prezent în soluție nici un compus organic (fenol), m<sup>3</sup>;

V<sub>w</sub> - volumul gazului colectat la anod, m<sup>3</sup>.

$$V_{th} = 2V_{ca} \quad (25)$$

V<sub>ca</sub> - volumul gazului colectat la catod, m<sup>3</sup>.

Randamentul mediu al curentului poate fi calculat astfel:

$$\bar{\eta} = \frac{\sum_0^t \eta_i \Delta t_i}{\sum \Delta t_i} \quad (26)$$

Ecuațiile (25 - 26) admit că:

- catodul produce doar hidrogen,
- singurul gaz produs la anod este oxigenul,
- gazele produse sunt ideale.

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

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

densitatea de curent aplicată este mai mare decât de densitatea de curent limită ,



altfel  $\eta=1$ . Această ipoteză consideră că în timp ce speciile organice sunt degradate la suprafața electrodului, nu are loc evoluția oxigenului. Dacă un compus organic este oxidat complet la  $\text{CO}_2$  într-un proces electrochimic, și  $n$  este numărul total de electroni transferați la anod de fiecare moleculă a compusului, viteza de consum este dată de:

$$v_i = \text{viteza}(\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}) = -V \frac{dc}{dt} = \frac{jA}{nF} \eta \quad (27)$$

Densitatea de curent limită,  $j_L$ , este definită prin:

$$j_L = nFk_d c \quad \text{Integrând ecuația (28) și utilizând } \eta=j_L \text{ sau } \eta=1 \text{ se obține:} \quad (28)$$

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

$$\eta = 1 \Rightarrow c = c_0 - \frac{jAt}{nFV} \quad (29)$$

unde:

$j$  – densitate de curent ( $\text{A m}^{-2}$ );

$j_L$  – densitate de curent limită ( $\text{A m}^{-2}$ );

$k_d$  – coeficient de transfer de masă ( $\text{m s}^{-1}$ );

$V$  – volum ( $\text{m}^3$ ),

$n$  – numărul de electroni transferați la electrod de compus;

$A$  – suprafața electrodului ( $\text{m}^2$ );

Expresia de corespondență pentru variația COD-ului cu timpul se obține prin substituția lui  $c$  cu  $\text{COD}/8n$ , cu mențiunea că pentru orice compus organic  $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$  ce este complet oxidat la  $\text{CO}_2$ , este verificată egalitatea:

$$\eta = j_L / j \Rightarrow \text{COD} = \text{COD}_0 e^{-k_d A t / V}$$

$$\eta = 1 \Rightarrow \text{COD} = \text{COD}_0 - \frac{8jAt}{FV} \quad (30)$$

$$j_L = \frac{Fk_d \text{COD}}{8}$$

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

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

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

### 2.5.1. Tehnici de voltametrie liniară și voltametrie ciclică

Voltametria de baleiaj liniar (LSV- liniar sweep voltammetry) și voltametria ciclică (CV – cyclic voltammetry) au fost raportate pentru prima dată în anul 1938 și descrise teoretic în anul 1948 de către Randles și Sevcik. Pentru a obține mai

mult decât monitorizarea răspunsului unui sistem electrochimic la o schimbare de potențial periodică de amplitudine mică, ca și în cazul impedanței în curent alternativ, în LSV și CV asupra sistemului este impusă o schimbare de potențial periodică mare. În LSV, potențialul este baleiat între două limite găsite, la o viteză staționară  $v$  și curentul este monitorizat; o voltamogramă liniară este atunci chiar un punct al curentului în funcție de potențial (dependent de timp). CV este exact la fel ca și LSV, exceptând faptul că potențialul este baleiat înainte și înapoi între două limite găsite, o dată sau de mai multe ori și curentul este monitorizat continuu. În ultimele decenii, cele două tehnici au cunoscut o creștere enormă a popularității, astfel că obținerea unei CV sau LSV a unui sistem electrochimic nou este chiar primul experiment realizat de electrochimist, dând informații inestimabile referitoare la prezența speciilor electroactive în soluție sau la suprafața electrodului.

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

Tratarea teoretică a transferului de masă în LSV și CV ia în considerare numai fenomenul de difuzie. Concentrațiile electrolitului suport de ordinul a 0.1 M sunt în general folosite pentru concentrații ale substratului de ordinul a  $10^{-3}$  M, care ar trebui să preîntâmpine necesitatea considerării transferului de masă prin migrare. Aici se presupune că sunt utilizați electrozi staționari plani, în aceste condiții se poate considera că difuzia este difuziune liniară semi-infinită. Alte tipuri de electrozi cresc difuzia sferică, cilindrică și aceste cazuri trebuie tratate separat. Atât profilele de concentrație, cât și de curent ale O (speciei oxidante) și R (speciei reduse) sunt determinate de difuzie la și de la electrod. Aceste cantități sunt obținute din calcule, folosind legile de difuzie a lui Fick. Prima lege a lui Fick:

$$-J_0(x,t) = D_0 \frac{\partial C_0(x,t)}{\partial x} \quad (31)$$

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

$$-J_0(0,t) = \frac{I}{FA} \quad (32)$$

unde  $F$  este constanta lui Faraday și  $A$  este suprafața electrodului, în  $cm^2$ . Profilele de concentrație ale speciilor O și R pot fi obținute prin rezolvarea celei de-a doua legi a lui Fick :

$$\frac{\partial C_0(x,t)}{\partial t} = D_0 \frac{\partial^2 C_0(x,t)}{\partial x^2} \quad (33)$$

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

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

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

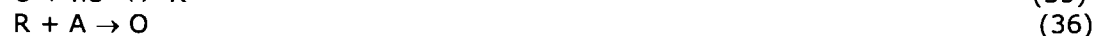
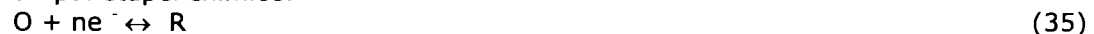
De exemplu, când un sistem redox este perturbat de o reacție chimică următoare, astfel încât este vorba de un mecanism EC:



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

Informații suplimentare asupra acestor reacții chimice cuplate (și altele) pot fi furnizate prin schimbarea vitezei de scanare (ajustarea timpului de lucru experimental). În particular, viteza de scanare controlează timpul petrecut între potențialul de manevrare și potențialul peak-ului (în timpul decurgerii reacției chimice). De aici încolo raportul constantei de viteză (a etapei chimice) pentru scanare va controla raportul peak-urilor. Cele mai folositoare informații se obțin când timpul de reacție se întinde pe toată durata timpului experimental. Pentru viteze de scanare cuprinse între 0.02 și 200V/s (în mod obișnuit cu electrozi convenționali), timpul experimental accesibil este în jur de 0.1-1000 ms. Ultramicroelectrozii oferă utilizarea unor viteze de scanare mult mai rapide și totodată posibilitatea de schimbare a limitei superioare a constantelor de viteză măsurabile prin voltametrie ciclică. De exemplu, reactivitatea ridicată, generată de transfer de electroni și care persistă 25 ns, poate fi detectată utilizând o viteză de scanare de  $10^6$  V/s. Pot fi caracterizate o largă varietate de reacții rapide (incluzând izomerizarea și dimerizarea). Folosirea unor informații obișnuite necesită eliminarea curentului de fond pentru a corecta contribuția curentului de sarcină mare asociat cu viteze de scanare ultra rapide.

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



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

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

Procesele ECE, cu o etapă chimică între două etape de transfer de electroni,  $O + ne^- \leftrightarrow R_1 \rightarrow O_2 + ne^- \rightarrow R_2$  (37) este de asemenea ușor de explorat prin voltametrie ciclică deoarece cele două cupluri redox pot fi observate separat. Constanta de viteză a etapei chimice poate fi astfel estimată din mărimea relativă a două peak-uri voltametrice ciclice [125,126,127].

### 2.5.2. Cronoamperometrie

Suplimentar folosirii tehnicilor LSV și CV pentru scanarea unui domeniu de potențial, pot fi obținute informații mecanice și cinetice, prin variația în potențialul peak-ului și înălțimii acestuia, ca funcție de viteza de baleiere. Informații de natura cinetică, precum și alte informații, ca: numărul de electroni implicați în proces, coeficienții de difuzie și capacitățile dublului strat pot fi obținute din alte metode de perturbare. Aceste metode includ variația treptată a potențialului la valori selectate și măsurarea curentului în funcție de timp (cronoamperometrie), și variația în trepte a curentului și măsurarea potențialului în funcție de timp (cronopotențiometrie) [128].

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

Studiul variației răspunsului curentului cu timpul sub control potențiostatic îl reprezintă cronoamperometria. Cronoamperometria implică variația potențialului electrodului de lucru de la o valoare la care nu decurge nici o reacție faradaică la un potențial la care concentrația la suprafață a speciilor electroactive devine efectiv zero. În acest caz, se folosesc soluții neagitate și electrod de lucru staționar. Dependența de timp a curentului rezultat este monitorizată. Deoarece transportul de masă în aceste condiții decurge numai prin difuzie, curba curent-timp reflectă schimbările gradientului de concentrație în vecinătatea suprafeței electrodului. Aceasta implică o expansiune a stratului de difuzie asociată cu epuizarea reactantului și totodată, cu panta descrescătoare a profilului concentrației în timp. În concordanță cu aceasta, curentul (la un electrod plan) scade cu timpul (Figura II.5), după cum este dat de ecuația lui Cottrell:

$$i(t) = \frac{nFACD^{1/2}}{\pi^{1/2}t^{1/2}} = kt^{-1/2} \quad (38)$$



Figura II.5. Reprezentarea schematică a unei cronoamperograme

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

$$i(t) = nFACD \left[ \frac{1}{(\pi Dt)^{1/2}} + \frac{1}{r} \right] \quad (39)$$

unde  $r$  este raza electrodului.

Cronoamperometria este deseori utilizată pentru măsurarea coeficientului de difuzie a speciilor electroactive sau aria suprafeței electrodului de lucru. Aplicațiile analitice ale cronoamperometriei se bazează pe pulsarea potențialului electrodului de lucru în mod repetat la intervale de timp fixate. Cronoamperometria poate fi de asemenea aplicată pentru studiul mecanismelor proceselor de electrod. Atractiv pentru acest scop în mod particular sunt experimentele cronoamperometrice cu variație în trepte duble inversabile (unde treapta a doua este folosită pentru determinarea procesului la care sunt supuse speciile generate în prima treaptă). Această metodă poate fi aplicată pentru detecția amperometrică pulsată (pulsed amperometric detection - PAD), care este aplicabilă pentru determinarea cantitativă a numeroșilor compuși organici care se adsorb la electrozii de metale nobile, dar nu pot fi detectați satisfăcător prin amperometrie convențională la potențial aplicat constant [129]. Răspunsul curentului în stare staționară la diferite concentrații la electrozi modificali depinde sau nu de îmbâcsirea suprafeței prin producții de oxidare, care sunt răspunzători de îmbâcsirea suprafeței [130].

De asemenea, metoda cronamperometrică a fost aplicată la investigarea îmbâcsirii suprafeței electrodului disc rotativ (RDE) de Cu/CuO pentru oxidarea glucozei în mediu alcalin [131]. Îmbâcsirea suprafeței depinde de potențialul aplicat. Astfel, curbele  $i-t$  în soluții agitate înregistrate în  $\text{HClO}_4$  1 M și  $\text{HClO}_4$  1 M + fenol 5 mM pentru electrodul BDD arată că:

- La potențialele aplicate mici, în domeniul stabilității apei nu au fost găsite diferențe semnificative pentru densitatea de curent staționară, între soluția care conține fenol și cea care conține electrolit suport. În acest caz, densitatea de curent scade la valori foarte mici, blocând suprafața electrodului prin depunerea produsului polimeric adeziv.
- La valori ale potențialului ridicate, aproape de domeniul descompunerii apei, densitatea de curent staționară crește în prezența fenolului. Aceasta indică faptul că, oxidarea fenolului

implică intermediari activi care evită dezactivarea electrodului [132-134].

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

- Adsorbția produșilor intermediari și /sau produșilor finali de reacție care cauzează o scădere în numărul site-urilor active pe suprafața electrodului
- Concentrația mică a oxizilor de suprafață activi duc la pierderea oxizilor activi [135].

Elucidarea mecanismului de electrooxidare a glucozei pe platină în tampon de fosfat s-a bazat pe măsurători de CV, cronoamperometrie și adsorbție [136].

Metoda cronoamperometrică folosită pentru investigările electrodepunerilor, în general trebuie să fie corelată cu alte tehnici (SEM, EQCM, CV, XRD). Motivul este că în timpul întregului proces de electrodepunere creșterea curentului poate fi asociată cu creșterea grosimii filmului. De fapt, oxizii produși pe substrat pot funcționa ca un izolator și pot perturba depunerea electrochimică. Depunerea este însoțită de creșterea conductivității și, în consecință, o creștere a curentului este de asemenea observată [137].

Cronoamperometria cu baleierea liniară a potențialului, utilizând un electrod de grafit impregnat cu ceară, reprezintă o metodă rapidă, sensibilă și selectivă pentru măsurarea clorului liber. Această metodă poate măsura clorul liber la nivele mai mici decât mg/L în prezența diizocianatilor clorurați și a acidului cianuric. Fiind o metodă nedistructivă, nu poate perturba echilibrul între speciile clorului liber și combinat în timpul măsurătorii. Astfel, poate furniza o metodă de măsurare a concentrației clorului liber cu o acuratețe bună [138].

În scopul obținerii informațiilor privind îmbăcsirea electrodului de glassy carbon pentru durată mică de folosire, pentru electrooxidarea diclorfenolilor, s-a folosit tehnica cronoamperometriei, rezultând informații folositoare pentru elucidarea mecanismului. Electrooxidarea clorofenolilor începe cu formarea radicalilor fenoxi și continuă prin două căi posibile: o cale produce specii cu structură chinonică și o alta este formarea polimerilor insolubili care pasivează suprafața electrodului. Vitezele relative a celor două căi depind de concentrația clorofenolilor, concentrații ale clorofenolilor mai mari favorizând adsorbția pe suprafața electrodului și concentrații ale clorofenolilor mai mici favorizând oxidarea speciilor chinonice [139].

### **2.5.3. Amperometrie multiplă pulsată**

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

Detecția amperometrică pulsată (PAD), introdusă de către Johnson [140,141], a mărit obiectivele cromatografiei și electrochimiei de lichide. Acest mod de detecție învinge problema activității scăzute a electrozilor din metale nobile asociată cu detecția la un potențial fixat a unor compuși, precum carbohidrați, alcoolii și aminoacizi.

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

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

Amperometria pulsată a fost folosită și pentru analiza compușilor organici [142-145]. Cel mai des utilizat electrod de lucru este electrodul de carbon, respectiv glassy carbon [142,144], electrodul disc de carbon și electrodul de carbon-pastă [145]. Pentru a evita colmatarea electrodului este necesară curățirea suprafeței acestuia, fie prin polizare mecanică sau electropolizare. Electropolizarea este mai convenabilă, deoarece aceasta poate fi făcută oricând în timpul analizei.

Astfel, amperometria multiplă pulsată este un tip de electropolizare, ce utilizează un semnal al potențialului pentru a genera o noua suprafață electroactivă a electrodului înainte de măsurarea curentului. Spre deosebire de măsurătorile amperometrice obișnuite, semnalul de potențial aplicat este un potențial alternativ între valori pozitive și negative [145]. Acesta curăță și reactivează suprafața electrodului. Frecvența impulsului potențialului este de aproximativ 1 Hz. Astfel, potențialul de măsurare este menținut pentru o scurtă perioadă de timp (puls de măsurare), după potențialul de curățire al electrodului și cel de condiționare. Amperometria pulsată s-a dovedit a fi o tehnică foarte sensibilă pentru degradarea moleculelor organice, deoarece prezintă avantajul curățirii in-situ și reactivării suprafeței electrodului în timpul proceselor de oxidare.

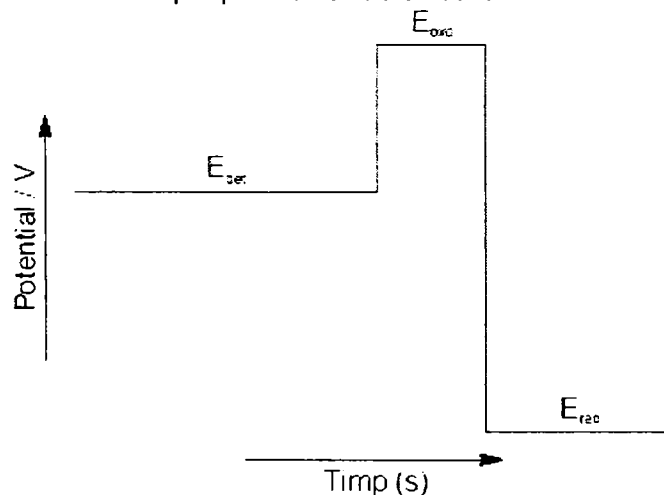


Figura II.6. Forma potențialului în cadrul tehnicii de amperometrie pulsată.

Capacitatea detecției / oxidării electrochimice poate fi îmbunătățită prin utilizarea mai multor electrozi de lucru [146]. Astfel pot fi realizate diferite strategii bazate în principal pe dubla detecție / oxidare la electrod.

### 2.5.4. Spectroscopia de impedanță electrochimică

Utilizarea perturbației sinusoidale, atât a curentului cât și a potențialului, este probabil cea mai populară și mai penetrantă metodă de studiu al proceselor care decurg la interfața electrochimică [147-149].

Spectroscopia de impedanță electrochimică (SIE-EIS, „electrochemical impedance spectroscopy”) implică dependența impedanței de frecvență. În acest caz, frecvența este cea a unui curent alternativ aplicat la o celulă electrochimică. Conceptul impedanței este deseori încadrat în teoria circuitelor electrice, unde funcția de transfer este obținută prin trecerea curentului prin circuit ca semnal de intrare, iar căderea potențialului prin circuit este considerată semnalul de ieșire. Conceptul nu este limitat însă numai la circuitele electrice. De fapt, o definiție a oricărei funcții de transfer ca un sistem stabil, cauzal și linear, ca o impedanță (sau o admitanță) cere, pe de o parte ca această teorie de sistem linear să fie relevantă sistemului (linearitate) și pe de altă parte ca sistemului să i se poată da o interpretare fizică (cauzalitate, stabilitate) [138]. Cel mai bine este să se privească impedanța ca o „rezistență generalizată”. Impedanța este termenul dat de tensiune electrică (V) / curent electric (I) pentru alte sisteme decât rezistorii metalici. Corelația V/I pentru sisteme care includ interfețele electrod/soluție de diferitele tipuri include două feluri de informații. Una este o amplitudine - aici este vorba de rezistență - dar există și altceva numit „diferență de fază”, și aceasta se referă la „unghiul prin care curentul conduce potențialul”. Unghiul implicat se referă la mărimea lui  $\omega t$ , unde  $\omega = 2\pi\nu$ , și  $\nu$  este frecvența curentului alternativ aplicat sistemului,  $t$  este timpul în care unul din ciclurile oscilațiilor sinusoidale ale curentului este aplicat sistemului. Acest unghi de fază  $\alpha$ , poate să se modifice de la zero (curentul și potențialul sunt în fază) la  $90^\circ$  (curentul conduce potențialul prin unghiul dat de  $\omega t = \pi/2$ , astfel încât curentul și potențialul nu sunt în aceeași fază, respectiv sunt defazate prin acest unghi).

Impedanța (Z) permite cantitativ analize detaliate, care conțin caracteristicile variației sale cu frecvența, și dau informații despre proprietățile reacțiilor care decurg la interfața electrod/soluție. Dacă reacția care decurge la interfață are, de exemplu, transferul electronic ca etapă determinantă de viteză, atunci variația impedanței cu frecvența va avea caracteristici sigur diferite de cele arătate de punctul din reprezentarea Z-log  $\omega$ , dacă etapa determinantă de viteză ar fi difuziunea speciei electroactive din soluție. În asemenea scop se iau pe rând ipoteze de mecanism și se parcurg succesiuni alternative, astfel: arătând cum variază Z cu log  $\omega$  în cazul unei ipoteze a unui mecanism găsit, A; arătând apoi cum ar trebui să varieze Z în funcție de  $\omega$  în cazul unei ipoteze a unui mecanism alternativ B și în final, comparând comportarea reală, observată cu presupunerea comportării bazate pe A și B. În acest fel prin fitare se poate găsi care (sau dacă ambele) din cele două ipoteze sunt reale. Astfel, analiza de impedanță poate juca un rol important în cinetica de electrod. Aparatura modernă care include analizoare de tip FRA (Frequency Response Analyzer - analizor de răspuns de frecvență) lucrează de la 10  $\mu$ Hz la aproximativ 100 kHz.

Tensiunea electrică (V) în regim de curent alternativ variază sinusoidal și poate fi reprezentată prin ecuația:

$$V = V_0 \sin \omega t \quad (40)$$

Variația lui  $\omega$  de la 0 la  $2\pi$  radiani (0 la  $360^\circ$ ) corespunde rotației unui vector și când se proiectează, relația lui V în funcție de t pentru  $\omega$  constantă (sau frecvența) reprezintă bine-cunoscuta formă a unei variații sinusoidale.

Ecuația 40 poate fi scrisă ca:



$$V = V_0 e^{i\omega t} \quad (41)$$

Și din teorema lui Moirre,  $V$  se poate exprima în forma complexă ca:

$$V = V_0 (\cos \omega t + i \sin \omega t) \quad (42)$$

Această ultimă ecuație arată că tensiunea electrică (potențialul) de răspuns la curentul aplicat are două părți, o parte reală care nu-l conține pe  $i$  ( $\sqrt{-1}$ ), și un alt termen, partea imaginară care îl conține.

Impedanța se poate exprima ca un vector caracterizat de un unghi de fază  $\alpha$ ; în acest fel vectorul  $Z$  poate fi împărțit în două componente, componenta reală a impedanței în fază cu tensiunea aplicată celulei electrolitice și componenta impedanței la  $90^\circ$  față de aceasta, denumită partea imaginară a impedanței. Într-adevăr, o metodă de studiere a impedanței unui circuit electrochimic este determinarea lui  $Z$  ca o funcție de frecvență și apoi împărțirea ei în  $Z_{\text{real}}$  și  $Z_{\text{imag}}$ . Se pot reprezenta apoi  $Z_{\text{real}}$  funcție de  $\log \omega$ , sau  $Z_{\text{imag}}$  funcție de  $\log \omega$  (punctul Bode) și fiecare din aceste puncte vor avea o formă caracteristică fenomenelor care se întâmplă la electrodul din celulă. Ca alternativă, se poate reprezenta  $Z_{\text{real}}$  în funcție de  $Z_{\text{imag}}$ , fiecare punct de pe grafic utilizând valorile lui  $Z_{\text{real}}$  și  $Z_{\text{imag}}$ , pentru aceeași frecvență (punctul Cole-Cole).

Un circuit electric corespunzător unui condensator legat în serie cu o rezistență este prezentat în Figura II.7:

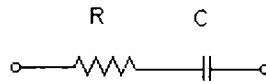


Figura II.7. Circuitul electric al unui condensator legat în serie cu o rezistență

Definită ohmic, impedanța  $Z$  poate fi scrisă ca:

$$Z = V/I = V_0 e^{i\omega t} / I \quad (43)$$

Știind că:  $I = dQ/dt$ ;  $C = Q/V$ ;  $I = CdV/dt$ ;  $V = V_0 e^{i\omega t}$ ;  $I = Ci\omega V_0 e^{i\omega t}$ , rezultă

$$Z = \frac{V_0 e^{i\omega t}}{Ci\omega V_0 e^{i\omega t}} = \frac{1}{i\omega C} \quad (44)$$

Impedanța rezistenței și condensatorului legate în serie se însumează algebric și deci,

$$Z_{R+C \text{ în serie}} = R + 1/i\omega C \quad (45)$$

Această expresie arată că odată cu creșterea frecvenței, rezistența devine dominantă, respectiv impedanța capacitivă tinde la zero. Și la frecvențe mici devine dominantă impedanța capacitivă. Într-adevăr, când  $\omega \rightarrow 0$ ,  $Z \rightarrow \infty$ , ceea ce înseamnă că pentru curent continuu ( $\omega = 0$ ), curentul nu trece prin condensator, respectiv în asemenea caz acesta devine atunci o rezistență infinită. Inversa impedanței este denumită admitanță  $Y$ :  $Y = I/V$  și  $I = V \cdot Y$ .

Orice celulă electrochimică poate fi reprezentată în termenii unui circuit electric echivalent, care cuprinde o combinație a rezistenței și capacității (inductanța apare numai pentru frecvențe foarte ridicate). Acest circuit ar trebui să conțină cel puțin următoarele componente:

- capacitatea  $C_d$  a încărcării dublului strat;
- procesul faradaic, impedanța procesului faradaic  $Z_f$ , curentul  $I_f$ ;
- o rezistență necompensată,  $R_\Omega$ , care este, de regulă, rezistența soluției între electrozii de lucru și de referință.

O variantă a combinației unor asemenea elemente este arătată în Figura II.8, cu  $Z_f$  și  $C_d$  legate în paralel.

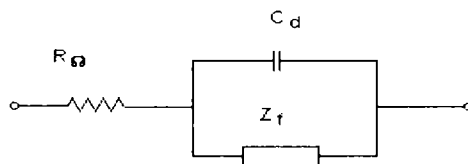


Figura II.8. O combinație a elementelor unui circuit electric

La rândul său, impedanța  $Z_f$  poate fi împărțită în două moduri echivalente:

- O rezistență  $R_s$ , legată în paralel cu un pseudo-condensator de capacitate  $C_s$
- O rezistență măsurând rezistența la transferul de sarcină,  $R_{ct}$  (ct-charge transfer), și/sau o impedanță care măsoară dificultatea transportului de masă a speciilor electroactive, numită impedanța Warburg,  $Z_w$

Astfel, pentru reacții favorizate cinetic  $R_{ct} \rightarrow 0$  și predomină  $Z_w$ , și pentru reacții dificile  $R_{ct} \rightarrow \infty$  și predomină  $R_{ct}$ . Această condiție se referă în mod obișnuit la un circuit Randles. Când în procesul de electrod sunt implicate și alte etape, omogene sau eterogene, trebuie să se utilizeze circuite mult mai complicate.

Pentru un proces de electrod simplu, cu reacție de transfer de sarcină:  $O + ne^- \rightarrow R$ ; impedanța Warburg,  $Z_w$ , a circuitului Randles constă dintr-o rezistență și un condensator legate în serie și unde componentele în fază  $Z_w'$  și cele care nu sunt în fază  $Z_w''$ , cu  $Z = Z' + iZ''$ , sunt date de:

$$Z_w' = R_w = \sigma \omega^{-1/2} \quad (46)$$

$$Z_w'' = -(\omega C_w)^{-1} = -\sigma \omega^{-1/2} \quad (47)$$

În termenii impedanței faradaice  $Z_f$ :  $Z_f' = R_{ct} + \sigma \omega^{-1/2}$ ;  $Z_f'' = -\sigma \omega^{-1/2}$

O reprezentare a  $Z_f'$  și a  $-Z_f''$  funcție de  $\omega^{-1/2}$  ar trebui să dea linii drepte cu panta  $\sigma$  și ordonata la origine  $R_{ct}$  pentru componentul în fază corespunzând frecvenței infinite. Explicația fizică pentru ordonata la origine este că la frecvențe foarte mari, durata experimentului este prea mică, astfel că difuziunea nu poate influența curentul, fiind dependent numai de cinetică, adică de controlul prin transfer de sarcină. Dacă liniile obținute nu sunt paralele, atunci nu poate fi aplicată nici o teorie sau partea experimentală nu este bună.

Experimental, impedanța este întotdeauna obținută ca rezultatul asocierii unei rezistențe și a unui condensator legate în serie. Componentele impedanței în fază și cele care nu sunt în fază se exprimă sub forma:

$$Z' = R_\Omega + \frac{R_{ct} + \sigma \omega^{-1/2}}{(\sigma \omega^{1/2} C_d + 1)^2 + \omega^2 C_d^2 (R_{ct} + \sigma \omega^{-1/2})^2} \quad (48)$$

$$-Z'' = \frac{\omega C_d (R_{ct} + \sigma \omega^{1/2})^2 + \sigma^2 C_d + \sigma \omega^{-1/2}}{(\sigma \omega^{1/2} C_d + 1)^2 + \omega^2 C_d^2 (R_{ct} + \sigma \omega^{-1/2})^2} \quad (49)$$

Aceste componente sunt reprezentate de un punct în plan complex (punctul Sluyters sau Cole-Cole), într-o formă similară cu reprezentarea numerelor complexe (Figura II.9).

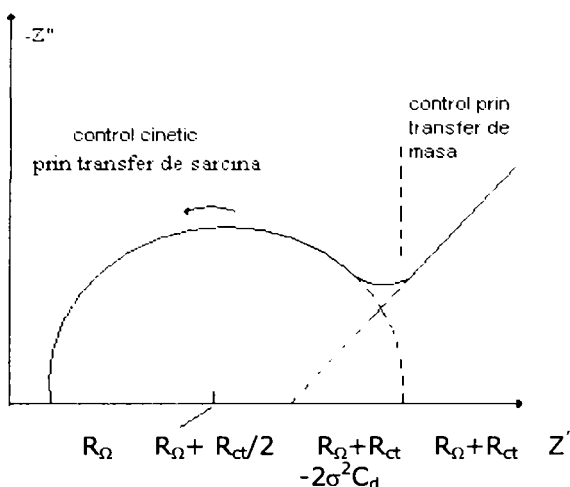


Figura II.9. Reprezentarea impedanței în planul complex a unui sistem electrochimic simplu:  $O + ne^- \rightarrow R$

Se pot considera două forme limită ale acestor ecuații:

$$\text{a. } \omega \rightarrow 0 \\ Z' = R_{\Omega} + R_{ct} + \sigma\omega^{-1/2} \quad (50)$$

$$Z'' = -\sigma\omega^{-1/2} - 2\sigma^2 C_d \quad (51)$$

Limita la frecvență mică este o linie dreaptă cu panta egală cu 1, care extrapolată la axele reale dă o intersecție la  $(R_{\Omega} + R_{ct} - 2\sigma^2 C_d)$ . Linia corespunde unei reacții controlate numai de difuziune și impedanța este o impedanță de tip Warburg.

b.  $\omega \rightarrow \infty$ . La limita la frecvență ridicată, controlul este pur cinetic adică prin transfer de sarcină pur și  $R_{ct} \gg Z_w$ . Analogia electrică este o combinație a RC legate în paralel.

Astfel,

$$(Z' - R_{\Omega} - R_{ct}/2)^2 + (Z'')^2 = (R_{ct}/2)^2 \quad (52)$$

Această expresie este ecuația cercului de rază  $R_{ct}/2$  care intersectează axa  $Z'$  în  $R_{\Omega}(\omega \rightarrow \infty)$  și în  $R_{\Omega} + R_{ct}(\omega \rightarrow 0)$ . Este importantă înțelegerea motivelor fizice pentru existența acestui semicerc. Pentru frecvențe foarte mari  $Z'' (= -1/\omega C_d)$  este foarte mică, dar crește când frecvența scade. Pentru frecvențe foarte mici,  $C_s$  dă o reactanță mare, dar curentul trece predominant prin  $R_{ct}$ ,  $Z'$  crescând și  $Z''$  micșorându-se.

Când un proces de electrod implică câteva etape, câteodată se obține o succesiune de semicercuri, corespunzătoare combinațiilor RC legate în paralel, care sunt legate în serie și cu alte constante de timp RC, din care, dacă este posibil se deduc parametrii corespunzători [148,149].

#### 2.5.4.1. Aplicațiile spectroscopiei de impedanță electrochimică

Spectroscopia de impedanță electrochimică este o metodă de studiu a proceselor care decurg la interfața electrochimică. Astfel, prin spectroscopia de impedanță s-au făcut investigații privind cinetica degajării  $O_2$ , procese de adsorbție-desorbție a intermediarilor. În plus, această tehnică furnizează informații privind suprafața reală a electrozilor prin valorile capacităților dublului-strat, precum și informații privind modul în care electrocataliza depinde de structura electrozilor.

Datele obținute prin această tehnică trebuie corelate cu rezultatele obținute prin alte tehnici specifice, în special cu cele de CV pentru proprietățile electrochimice și cu cele de difracție de raze X (XRD) și microscopie de scanare electronică cuplată cu spectrometrie de raze X cu energie dispersivă (SEM/EDX) pentru proprietățile de suprafață.

Alte exemple ale aplicațiilor EIS ca metodă de studiu sunt pentru: mecanisme de transfer de sarcină la electrozi de diamant dopat [150]; studiul proceselor și mecanismelor de coroziune [151-154]; studiul formării și activității electrozilor-senzori prin procese de adsorbție-desorbție (Cu, Cu<sub>2</sub>O) în mediu alcalin [155]; studiul electrozilor ion-selectivi [156] etc.

### **2.5.5. Microscopia de scanare electronică pentru caracterizarea materialului de electrod**

Microscopia electronică, cel mai obișnuit folosită ca și microscopie electrochimică de scanare (scanning electron microscopy - SEM), este un instrument larg utilizat în examinarea morfologiei suprafețelor în condiții de vid, și în context electrochimic, a suprafețelor electrodului și a suprafețelor corodate. În acest caz, trebuie realizate instrumentele care permit microanaliză chimică.

Microscopicele electronice de tip SEM dau posibilitatea examinării unor probe cu o grosime a diametrului ce variază între câțiva milimetri și 1 cm înălțime, furnizând imagini tridimensionale ale probelor analizate. Formarea imaginii se realizează cu ajutorul electronilor secundari sau reflectați care apar în urma bombardării preparatului cu fasciculul primar de electroni. Fasciculul de electroni este micșorat la maximum prin intermediul a 2 sau 3 lentile electromagnetice, urmărindu-se astfel obținerea unui fascicul foarte îngust, cu diametrul sub 100 Å, care este proiectat pe probă. Cu ajutorul a două bobine de deflexiune, plasate în interiorul ultimei lentile electromagnetice, activate de un curent de baleiaj, fasciculul primar de electroni astfel focalizat este determinat să efectueze o mișcare în zig-zag peste preparat, realizându-se astfel un fel de "măturare" a suprafeței acestuia.

Una din aplicațiile interesante ale microscopiei electronice de scanare este că, prin fixarea lungimii de undă (sau a energiei) corespunzătoare unui element particular, poate fi obținută o imagine a suprafeței solide, arătând distribuția elementelor. Aceasta dă informații foarte folositoare asupra fenomenelor de coroziune și asupra suprafeței, în particular asupra suprafeței și compoziției electrodului. În cazul electrodepunerii catodice a filmelor de polimeri, observațiile SEM indică dacă depunerile obținute la diferite densități de current sunt uniforme și aderente [157].

Materialele electrozilor de tip compozit pot fi de interes practic deoarece ele conțin cantități reduse, cu activități electrocatalitice deseori scumpe, ale fazelor dispersate cu conductanță electrică, stabilitate chimică și mecanică a matricei. Caracterizarea acestor materiale compozite poate fi făcută prin SEM [158].

Factori importanți pentru proiectarea electrozilor de oxizi industriali, cum sunt ADS (anozi cu dimensiuni stabile) sunt: durabilitatea, activitatea catalitică și selectivitatea electrozilor. Deși aria suprafeței nu este întotdeauna corelată cu performanța lui electrocatalitică, ea furnizează informații folositoare asupra proiectării electrocatalizatorilor de oxizi activi. Mai mult, electrozii de oxizi cu o arie a suprafeței mare, dau activități catalitice ridicate. Morfologia de suprafață a electrozilor poate fi observată prin intermediul tehnicii SEM, care a fost utilizată pentru a vedea suprafața degradată a ADS după utilizarea lor în celule de tip clor-alkaline [159,160].

Viteza de îndepărtare a unor compuși organici (p-benzochinonă) depinde nu numai de "natura chimică" a materialului anodului, dar pare să fie influențată și de morfologia anodului (caracterizată prin SEM). A fost sugerat că eficiența de îndepărtare a p-benzochinonei este îmbunătățită utilizând materiale anodice care au porozitate scăzută și totodată, cu puține site-uri electroactive pentru descărcarea oxigenului [161]. La electrooxidarea clorofenolilor la electrozii de glassy carbon, tehnica SEM a fost folosită pentru analiza electrodului de glassy carbon total pasivat [139]. Tehnica SEM dă informații despre morfologia materialului de electrod înainte și după oxidarea electrochimică a poluanților organici. Această tehnică a arătat morfologia tipică a diamantului policristalin (BDD) crescut pe substrat de molibden înaintea caracterizării electrochimice [152]; morfologia BDD preparat prin HFCVD (hot filament chemical vapour deposition technique - tehnica de depunere chimică în vapori cu filament ridicat) pe substrat conductive p-Si [104]; morfologia și grosimea electrodului de SnO<sub>2</sub> [162]; caracterizarea electrozilor de PbO<sub>2</sub> și PbO<sub>2</sub> dopat cu/fără tratare post-depunere [163,164]; suprafețele comparative ale microelectrodului fibră de carbon cilindric modificat cu rodii electrodepus și electrod de glassy carbon modificat cu rodii de dimensiune convențională (rezultatele arătând o creștere mare în suprafața geometrică a electrodului) [165].

De asemenea, imaginea SEM a arătat că suprafața filmului de BDD pe substrat de diamant este mult mai plată decât cea a filmului de BDD pe substrat de Si [166]. Prin SEM a fost arătată influența pretratării substratului asupra morfologiei filmului de diamant, această metodă fiind un instrument extrem de valoros pentru caracterizarea depunerilor de carbon. S-a demonstrat că studiile SEM sunt foarte folositoare pentru evaluarea metodelor de preparare, pentru ajustarea condițiilor de depunere potrivite și pentru a permite obținerea morfologiei filmului în concordanță cu aplicațiile specifice.

Imaginile obținute prin SEM au ilustrat că dimensiunea cristalelor care formează un film continuu este dependentă de timp [167].

Studiile făcute prin tehnica SEM pentru reducerea Pb<sup>2+</sup> la electrodul de BDD au arătat că nucleii de Pb sunt formați și distribuți neomogen peste filmul de diamant policristalin în ariile de suprafață active [166].

## **2.6. Materiale de electrod utilizate în degradarea electrochimică a compușilor organici**

Performanța procedurii voltametric este puternic influențată de materialul electrodului de lucru. Electrocul de lucru ar trebui să furnizeze atât caracteristici bune semnal-zgomot, cât și un răspuns reproductibil. Astfel, selectarea materialului depinde în primul rând de doi factori: comportarea redox a soluției de analizat urmărită și curentul de fond pe tot domeniul de potențial urmărit pentru detreminarea experimentală. O altă considerație care trebuie avută în vedere este fereastra de potențial, conductivitatea electrică, reproductibilitatea suprafeței, proprietățile mecanice, costul, disponibilitatea și toxicitatea [168].

### **2.6.1. Materiale pe bază de carbon**

Electrozii solizi pe bază de carbon au o largă utilizare în mod curent în electroxidare și în special în electroanaliză, în primul rând datorită ferestrei de potențial largi, curentului de fond mic, costului scăzut, datorită faptului că din punct de vedere chimic sunt inerți, și potriviți pentru diferite aplicații de detecție și sensing. Contrar celor de mai sus, vitezele de transfer de electroni observate la suprafețele electrozilor de carbon sunt chiar mai mici decât cele observate la electrozii de metal. Reactivitatea transferului de electroni este puternic afectată de structura suprafeței de carbon [169]. În scopul creșterii vitezei transferului de electroni s-au propus o varietate de proceduri de pre-tratare a electrodului. Atât tipul carbonului, cât și metoda de pre-tratare are un efect foarte ridicat asupra performanței analitice. Materialele de electrod pe bază de carbon cel mai des utilizate sunt cele care implică glassy carbon, carbon fibră, carbon pastă și compozite de carbon (spre exemplu, grafit prins în matrice de epoxy, grafit impregnat cu ceară (parafină), Kelgraf).

#### **2.6.1.1. Electrodul de glassy carbon**

Carbonul glassy (sau "vitros") este foarte utilizat datorită proprietăților sale mecanice și electrice ridicate, ferestrei largi de potențial, inerției chimice și performanței sale reproductibile. Materialul este pregătit cu ajutorul unui program de încălzire riguros controlat a unei rășini polimerice (fenol-formaldehidă) premodelate în atmosferă inertă. Procesul de carbonizare este condus în domeniul de temperatură cuprins între 300°C - 1200°C, în vederea eliminării oxigenului, azotului și hidrogenului. Datorită densității sale ridicate și porilor de dimensiuni reduse, nu este necesară nici o procedură de impregnare. Pre-tratarea suprafeței siturilor este necesară pentru a realiza electrozi de glassy carbon activi și reproductibili. Aceasta se realizează prin șlefuire cu ajutorul pudrei de alumină (cu diametrul sub 0.05μm). Electrocul trebuie apoi spălat cu apă distilată înainte de utilizare. În plus, în vederea creșterii performanței electrodului de glassy carbon se pot realiza ulterior diferite trepte de activare (electrochimice, chimice, termice, sau tratamente cu laser). Îmbunătățirea capacității de transfer de electroni a fost atribuită îndepărtării contaminanților de suprafață, expunerii marginilor proaspăt spălate și creșterii în concentrația grupărilor funcționale redox de suprafață [170].

Un material de carbon vitros, similar, dar cu o porozitate ridicată, denumit glassy carbon reticulat, și-a găsit o largă utilizare în analizele de debite și în

spectroelectrochimie [171]; astfel, această rețea combină proprietățile carbonului glassy cu multe alte avantaje structurale și hidrodinamice (arie a suprafeței ridicată  $\sim 66 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ , 90-97% volum gol, și o rezistență scăzută la curgerea fluidelor).

### 2.6.1.2. Electrozi compoziți

Electrozii din materiale compozite îmbină avantajele sistemelor individuale – microelectrozi cu o creștere semnificantă a curenților datorită ariei lor ridicate [172]. Acești electrozi, prezintă totuși dificultăți instrumentale în monitorizarea curenților extrem de scăzuți (sub nanoamperi) la un singur microelectrod. Suprafața electrozilor compoziți constă dintr-o dispersare uniformă (rețea) sau dezordonată (mulțime) a regiunilor conductoare într-o matrice izolatoare continuă. Rețelele pot include electrozi cu microdiscuri apropiate sau cu microbenzi intercalate. Tehnica litografică este adesea utilizată pentru a realiza asemenea rețele, deoarece oferă un control precis al spațiilor. Ansamblele ordonate / dezordonate pot fi realizate prin amestecarea și presarea unei pudre conductoare cu un izolator (spre exemplu, Kel-F/grafit [173]), prin impregnarea unui conductor poros cu un izolator (spre exemplu, carbon microcelular/epoxy [174], sau prin depunerea unui metal conductor în porii unei membrane microporoase [175].

Atâta timp cât se poate neglija suprapunerea straturilor de difuzie de la site-urile învecinate (spre exemplu, fiecare site deține propriul câmp de difuzie radial), curentul electrozilor compoziți este suma curenților site-urilor individuale. După o perioadă lungă de timp, straturile de difuzie se suprapun și electrodul se va comporta ca și cum întreaga suprafață geometrică este activă. Spre exemplu, o voltamogramă ciclică înregistrată cu viteză de scanare scăzută va indica un peak al curentului proporțional cu întreaga suprafață geometrică activă. Timpul în care are loc modificarea straturilor de difuzie, din straturi izolate în straturi îmbinate, depinde de spațiul dintre electrozii individuali și de mărimea lor. Distanțele mari și dimensiunile mici sunt preferate pentru câmpul de difuzie izolat al fiecărui microelectrod. Experimentele cronoamperometrice pot fi utilizate pentru a estima tranziția între aceste regimuri, precum și fracția suprafeței conductive în concordanță cu modelul teoretic.

În ultimii ani, au fost studiate intens procesele de oxidare electrochimică a apelor reziduale cu conținut de compuși organici refractari, precum fenoli [90,176], clorfenoli [177,178] sau anilină [179]. Astfel, Comninellis și colaboratorii, precum și Gattrell și colaboratorii au stabilit că fenolii sunt oxidabili la potențiale anodice scăzute în medii apoase, făcând ca metodele electrochimice să fie viabile pentru detectarea și chiar distrugerea lor [93,177]. Din păcate, semnalele electrochimice a acestei clase de poluanți sunt adesea diminuate datorită adsorbției ireversibile a intermediarilor și produșilor secundari formați în urma oxidării, pe suprafața electrodului. Rosatto și colaboratorii au utilizat o serie de tratamente și modificări ale suprafeței electrozilor compoziți pe bază de carbon pentru a preveni colmatarea acestora și pentru a menține activitatea acestora în timpul procesului electrochimic [180]. Berrios și colaboratorii au studiat degradarea fenolului pe un electrod de glassy carbon la pH 11 [181], în timp ce Ureta-Zanartu și colaboratorii au studiat degradarea clorfenolilor pe un electrod de glassy carbon la un pH acid [182]. Totodată, sunt prezente în literatură și studii privind modificările electrozilor compoziți pe bază de carbon și aplicările acestora în procesele de oxidare a compușilor organici (fenoli și derivați fenolici) în vederea caracterizării reacțiilor electrochimice [183,184,185,186,187].

### **2.6.2. Electrocul de diamant dopat cu bor (BDD)**

Electrocul de diamantul dopat cu bor reprezintă o alternativă la electrozii tradiționali de carbon și oferă o stabilitate chimică și dimensională mai mare, curenți de fond mai scăzuți și o fereastră largă de potențial de stabilitate a apei [188].

Electrozii tradiționali de carbon, cum ar fi glassy-carbon, carbon fibră, nanotuburile de carbon, diferite forme de carbon mai mult sau mai puțin amorf și grafitul, sunt importanți în electrochimie datorită costurilor reduse, metodelor de preparare simple, posibilității de a obține o suprafață specifică mare și a unui domeniu de stabilitate a apei relativ ridicat. Acești electrozi au multe aplicații, variind de la bateriile Li-ion și condensatorii cu dublu strat până la senzorii electrochimici. Carbonul joacă un rol important și în celulele de combustie, ca substrat pentru dispersarea unei cantități mici de metal prețios care catalizează pe o suprafață mare. În ciuda avantajelor lor, electrozii tradiționali de carbon prezintă totuși și dezavantaje. De exemplu, colmatarea electrozilor duce la limitarea stabilității lor pe termen lung și determină curățarea frecventă a acestora sau chiar imposibilitatea de a fi utilizați. Domeniul limitat de potențial pentru electroliza apei împiedică detectarea compușilor care se oxidează la potențiale anodice relativ ridicate. Electrozii care prezintă o stabilitate mai mare și un domeniu de potențial mai larg sunt preferați pentru asemenea aplicații.

Stabilitatea chimică și dimensională și domeniul larg de potențial sunt de asemenea importante pentru tratarea electrochimică a apei reziduale. Un domeniu de potențial larg pentru descărcarea oxigenului permite electrogenerarea oxidanților, cum ar fi radicalii hidroxilici utilizați în procese de oxidare pentru apele reziduale. Oxizii de metal, ca  $\text{SnO}_2$  și  $\text{PbO}_2$  îndeplinesc aceste cerințe până la un anumit punct; totuși, pentru tehnologiile de tratare electrochimică, aplicate în special în medii agresive sunt de dorit electrozii cu stabilitate îmbunătățită.

#### **2.6.2.1. Electrochimia diamantului**

În 1983, cercetătorii japonezi de la Institutul de cercetare fizică și chimică (RIKEN) din Saitama au vorbit despre folosirea diamantului dopat ca electrod electrochimic [189]. Electrocul lor a avut un domeniu de potențial mai mare în zona catodică și un zgomot de fond mai scăzut decât glassy-carbon. Totuși, diamantul lor a fost făcut conductor prin implantarea ionilor de zinc, care a avut ca efect deteriorarea suprafeței. Deși aceasta a fost prima dată când s-a vorbit despre electrochimia diamantului, nu a condus la alte cercetări.

În 1987, Pleskov din Rusia a folosit electrozi de diamant semiconductor pentru experimente fotoelectrochimice [190]. Lucrarea lui a atras atenția fotoelectrochimicilor datorită poziționării benzii conductoare a diamantului semiconductor lângă nivelul de vid, aceasta ducând la posibilitatea ca diamantul să conducă la reacții de reducere fotoelectrochimică care cer potențiale foarte negative, cum ar fi fixarea azotului sau depunderea metalelor electronegative. Fujishima și colaboratorii săi au studiat fotoelectrochimia diamantului încă din anii '90 [191] și au demonstrat mai apoi posibilitatea excitării cu un laser pe baza de Ar cu  $\lambda = 193$ .

În 1993, Tenne și colaboratorii au vorbit despre o aplicație a diamantului pentru electroreducerea azotatului la amoniu [192]. De asemenea în 1993, Ramesham și Swain au vorbit despre faptul că diamantul este potrivit pentru aplicații analitice [193], iar Ramesham și Loo au arătat avantajele folosirii diamantului pentru anozii de dimensiuni stabile în tratarea electrochimică a



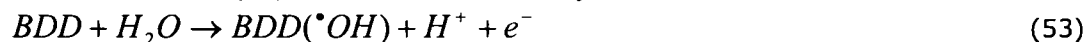
rezidurilor. Mai apoi, Martin și colaboratorii [194,195] au arătat că electrozii de diamant dopat cu bor de o calitate ridicată, au avut un domeniu de potențial larg al stabilității apei. Miller și colaboratorii [196] au indicat folosirea ca electrod a diamantului implantat, iar Carey [197] de la Eastman Kodak a folosit electrozii de diamant pentru oxidarea anodică a reziduurilor organice.

În prezent se acordă un mare interes în ceea ce privește utilizarea electrozilor de diamant dopat cu bor în procedeele electrochimice de degradare a compușilor organici prioritari sau refractari din apele reziduale [198-208]. Pe lângă stabilitatea lor ridicată în electroliți corozivi, acești electrozi prezintă un suprapotențial ridicat de evoluție al oxigenului. Aceasta permite producerea unor oxidanți puternici, precum ozonul și radicalii hidroxil [177,209,210].

### 2.6.2.2. Aplicații ale electrodului de diamant dopat cu bor în combustia electrochimică a poluanților organici

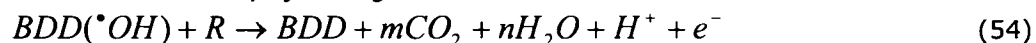
Electrodul de BDD a fost folosit la investigarea oxidării anodice a unor poluanți organici model pentru a examina mecanismul de reacție și pentru a elucida posibilitățile aplicării metodei electrochimice în tratarea apelor reziduale. Astfel, prin utilizarea electrodului BDD au fost oxidați poluanți organici refractari [188].

Gandini și colaboratorii [90,104,121,211] au stabilit un mecanism ce descrie oxidarea compușilor organici (R) pe electrodul de BDD, atât reacția de oxidare, cât și cea de evoluție a oxigenului având loc prin intermediul radicalilor hidroxil, electrodul BDD neputând avea un caracter 'activ'. Prima reacție constă în descărcarea electrochimică a apei, ceea ce conduce la obținerea radicalilor hidroxil:

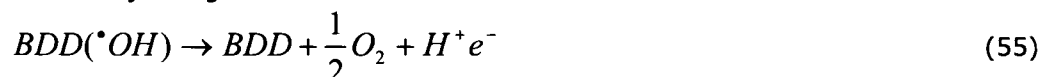


Acești radicali hidroxil sunt apoi consumați de următoarele reacții competitive:

- combustia compușilor organici:

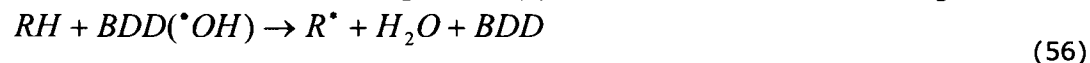


- evoluția oxigenului:



Oxigenul molecular participă de-asemenea la combustia compușilor organici, conform următoarei scheme:

1. Formarea radicalilor organici,  $R^{\bullet}$ , printr-un mecanism de dehidrogenare:



2. Reacția organicelor cu oxigenul molecular:



3. Formarea unui compus organic hidroperoxid (ROOH):



Deoarece compușii organici hidroperoxidici sunt relativ instabili, are loc descompunerea intermediarilor prin divizarea moleculei și formarea unor intermediari cu un număr mai mic de atomi de carbon. Reacțiile decurg rapid, până

când substanțele organice sunt complet transformate în  $\text{CO}_2$  și modelul cinetic poate fi dezvoltat pe baza ipotezelor:

- adsorbția compușilor organici pe suprafața electrodului este neglijabilă;
- gradul total de descompunere al compușilor organici ( implicând radicalii hidroxil și formarea hidroperoxidului) este controlat de transportul de masă al compușilor organici la suprafața anodului.

Măsurările voltametrice ale compușilor fenolici (fenol, clorofenol, betanaftol) au arătat că în regiunea de potențial mai puțin pozitivă decât evoluția oxigenului, peak-ul anodic este obținut datorită oxidării compusului fenolic la radicalul fenoxil [177,209,212].

Reacția anodică poate induce polimerizarea, cu depunerea unui material polimeric aderent pe suprafața electrodului. Formarea acestui material polimeric provoacă dezactivarea electrodului. Spălarea cu solvenți organici (isopropanol) nu reactivează electrodul. Totuși, suprafața electrodului poate fi readusă la activitatea ei inițială prin polarizare anodică în același electrolit în regiunea de potențial a descompunerii apei ( $E > 2.3 \text{ V vs SHE}$ ). De fapt, acest potențial este zona electrolizei apei. Pe BDD, aceasta determină producerea intermediarilor activi, probabil radicali hidroxilici, ce oxidează filmul polimeric prezent pe suprafața electrodului.

Oxidarea electrochimică a unui număr mare de compuși electrochimici la potențiale anodice ridicate (apropiate de regiunea de potențial a electrolitului suport / descompunerii apei) pe BDD a arătat că oxidarea poate fi efectuată la o eficiență a curentului ridicată fără vreo indicație asupra dezactivării electrodului (acesta a fost cazul pentru compușii fenolici la potențiale anodice scăzute) [177,209,212].

Mai mult, produșii de oxidare depind de condițiile experimentale. Astfel, s-a stabilit că se poate obține fie oxidarea parțială a compusului organic, pentru sinteza electroorganică, fie oxidarea completă pentru tratarea apei reziduale. În particular, când se lucrează la densități ridicate de curent (peste limita curentului corespunzătoare combustiei complete) poate fi atinsă oxidarea completă a compusului organic.

## CAPITOLUL III

### POLUANȚI PRIORITARI PERICULOȘI DIN APE UZATE

Parlamentul European și Consiliul Uniunii Europene considera că "**Apa nu este un produs comercial, ci este un patrimoniu care trebuie protejat, tratat și aparat ca atare**". Aceasta idee nu este nouă, ea a fost enunțată în cadrul mai multor întâlniri ale organismelor Uniunii Europene. În anul 2000, după patru ani de dezbateri, a fost elaborată **Directiva 2000/60/EC** a Parlamentului și Consiliului European care cuprinde strategia și politica europeană în domeniul apelor. Această directivă a devenit activă din data de 22.12.2000, când a fost publicată în Jurnalul Oficial al Uniunii Europene.

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

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

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

Derivații fenolici sunt substanțe cu utilizare largă și constituie o clasă importantă de poluanți organici care contaminatează ecosistemul și se acumulează în organisme prin lanțul trofic.

Apele reziduale, ce conțin compuși fenolici, provin din multe ramuri industriale, cum ar fi: rafinării de petrol, cocserii, precum și din industria chimică și a materialelor plastice. **Fenolii au fost clasificați ca fiind unii dintre cei 65 de poluanți prioritari.** În prezent, concentrația fenolilor în apele reziduale este limitată la mai puțin de 0,1 mg/l, în acest caz fenolii se referă la derivații aromatici ce conțin una sau mai multe grupe hidroxilice. În cazul în care fenolii conțin halogenuri, limita maximă admisă a concentrației scade sub 0.02 mg/L (20ppb).

Fenolii prioritari se compun dintr-un număr ridicat de compuși fenolici substituiți, incluzând derivați halogenați ( de exemplu, clorofenol), nitrați (de exemplu,

nitrofenol), alchilați (de exemplu, 2,4 dimetilfenol), precum și alți compuși derivați (de exemplu, metoxifenol).

Tabelul III.1. Structurile chimice ale fenolilor prioritari

Compus	R1	R2	R3	R4	R5	R6
2,4-dinitrofenol	H	NO <sub>2</sub>	H	NO <sub>2</sub>	H	H
2-metil-4,6 dinitrofenol	H	CH <sub>3</sub>	H	NO <sub>2</sub>	H	NO <sub>2</sub>
4-nitrofenol	H	H	H	NO <sub>2</sub>	H	H
Fenol	H	H	H	H	H	H
2-nitrofenol	H	NO <sub>2</sub>	H	H	H	H
2-clorofenol	H	Cl	H	H	H	H
2,4,6-triclorfenol	H	Cl	H	Cl	H	Cl
2,4 dimetil fenol	H	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	H
Pentaclorfenol	H	Cl	Cl	Cl	Cl	H
4-cloro-3-metilfenol	H	H	CH <sub>3</sub>	Cl	H	H
2,4-diclorfenol	H	Cl	H	Cl	H	H
Metoxifenol	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H
p-crezol	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H
2-metoxi-4-metilfenol	H	OCH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	H
o-crezol	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H
4-etilfenol	H	H	H	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H
4-etilmetoxifenol	CH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H
2-etilfenol	H	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	H	H
Tetraclorfenol	H	Cl	Cl	Cl	Cl	H
Tribromofenol	H	Br	H	Br	H	Br

Mulți poluanți prioritari, în special clorfenolii, sunt substanțe cu o toxicitate ridicată, carcinogene și prezintă o persistență ridicată în mediu. Mulți derivați ai fenolului sunt incluși în listele poluanților prioritari în multe țări. În SUA, EPA (Environmental Protection Agency) a înregistrat 11 derivați ai fenolului în listele de poluanți prioritari. Uniunea Europeană a stabilit concentrațiile maxime admise în apa destinată consumului uman, atât pentru totalul compușilor fenolici, cât și pentru fiecare compus fenolic în parte, acestea fiind 0.5μg/ L și respectiv 0.1 mg/L.

### 3.1. Compus model: 4-clorfenol

Clorfenolii (CF) reprezintă un grup al poluanților toxici prioritari prezentați de US EPA în Clean Water Act [215,216] și de Decizia Europeană 2455/2001/EC, având în vedere că majoritatea acestor compuși sunt toxici și foarte greu bioderadabili. Necesitatea refacerii (recondiționării) sit-urilor contaminate, în vederea evitării riscurilor ulterioare pentru mediu, a determinat, în ultimii ani, dezvoltarea unor metode efective pentru îndepărtarea clorfenolilor.

Clorfenolii sunt derivați chimici ai fenolului ce conțin 1 – 5 atomi de clor. Acești compuși au fost descoperiți în 1836 când Laurent a clorinat huila [218]. Astfel, au fost identificați 19 clorfenoli, formați prin înlocuirea de la 1 la 5 a hidrogenilor nehidroxilici a moleculei de fenol cu atomi de clor. Aceasta include formarea a trei monoclorfenoli (MCF), șase diclorfenoli (DCF), șase triclorfenoli (TCF), trei tetraclorfenoli (TTCF) și un pentaclorfenol (PCF). În Figura III.1 este prezentată structura chimică a acestor compuși.

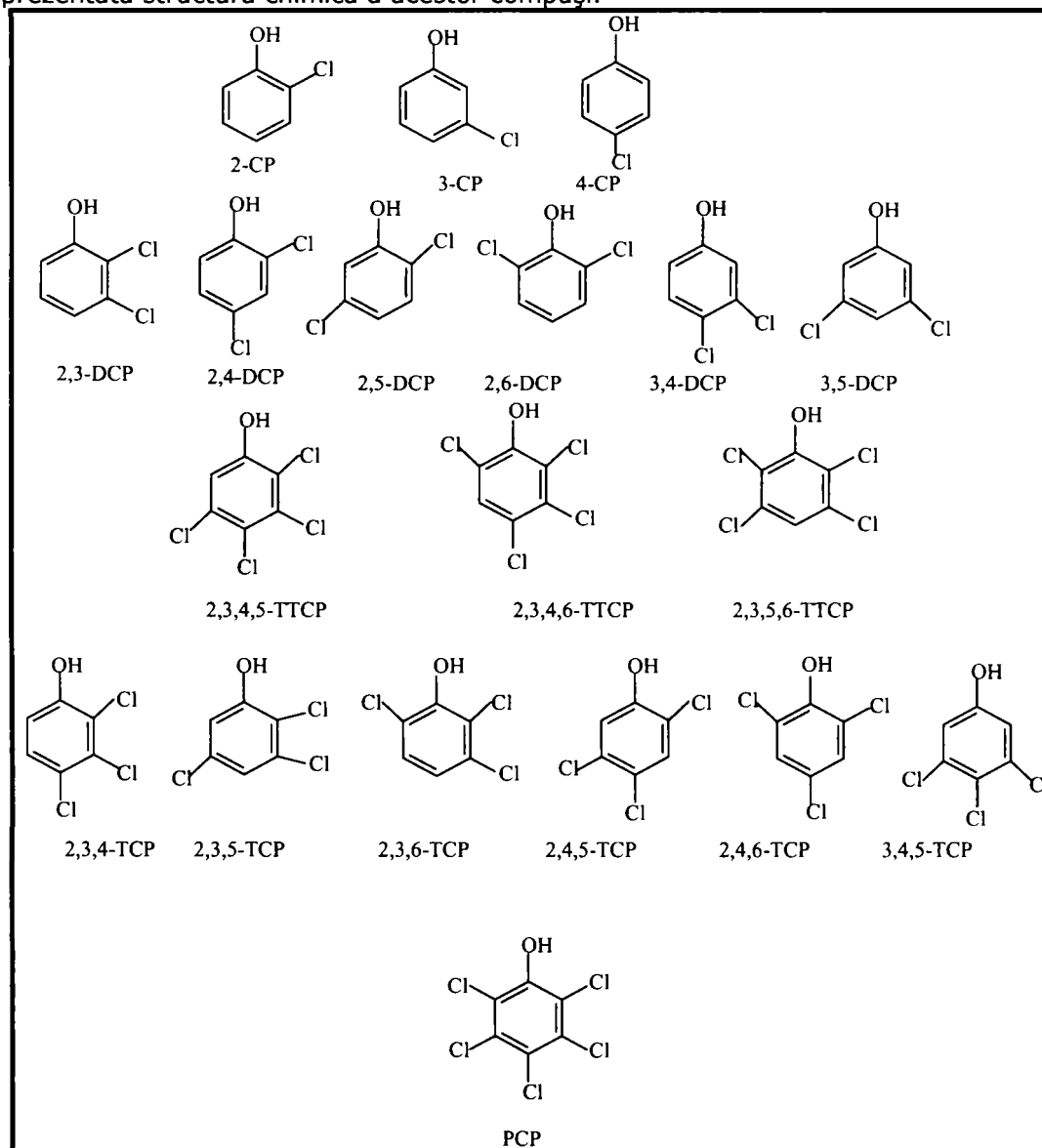


Figura III.1. Familia compușilor clorfenolici

Clorfenolii sunt compuși ce prezintă un interes ridicat, datorită toxicității lor ridicate și biodegradabilității scăzute. Persistența lor în mediu se datorează clorinării lor [219] și sunt considerați că acționează ca decuplator al fosforilării oxidative. Datorită proveniențelor numeroase a acestor compuși, ei pot fi găsiți în apele subterane, reziduale și în soluri și chiar în lanțul trofic al locurilor cu nivele scăzute ale poluării [220].

În ceea ce privește concentrațiile limită admise pentru clorfenoli în mediile acvatice, în prima ediție publicată a Guidelines for Drinking - water, publicată în 1984 de către World Health Organization (WHO), a fost indicat un nivel al concentrației maxime admise de  $1\mu\text{g/L}$ . Aceeași concentrație a fost sugerată și de Directiva 98/83/CE.

### 3.1.1. Proprietățile 4-clorfenolului

Paraclorfenolul este un compus ce conține un atom de clor în poziția patru sau para. Alte denumiri acceptate pentru acest compus sunt: 4-clorfenol, fenol-4-cloro-, fenol-p-cloro-, 4-hidroxiclorobenzen și p-clorofenol.

Ca membru al familiei de clorfenoli, 4-CF se caracterizează prin producerea unui gust și miros dezagreabil al apei potabile la concentrații sub  $0.1\mu\text{g/L}$  și a unor efecte nefavorabile mediului. Acesta se prezintă sub forma unui cristal solid de culoare albă la temperatura ambiantă cu un punct de fierbere mult peste punctul de fierbere al apei. Acesta are o presiune a vaporilor scăzută, dar nu neglijabilă, și este ușor solubil în apă, dar prezintă o solubilitate ridicată în alcooli [221]. Solubilitatea scăzută în apă poate fi crescută de formarea sărurilor de sodiu și potasiu. În Tabelul III.2 sunt prezentate punctele de fierbere și topire, densitatea relativă față de apă și solubilitatea în apă a 4-CF. În vederea stabilirii diferențelor dintre diferiții compuși clorfenolici, Tabelul III.2 prezintă de-asemena aceleași proprietăți fizice pentru câțiva compuși a familiei de clorfenoli.

Tabelul III.2. Proprietățile fizice ale clorfenolilor

CF	Punct de fierbere (°C)	Punct de topire (°C)	Densitate relativă (apă=1)	Solubilitate în apă, g/100 mL la 20°C
2-CF	175	9,3 - 9,8	1,3	2,85
3-CF	214	33	1,245	2,6
4-CF	220	43	1,3	2,7
2,4-DCF	210	45	-	0,5
2,5-DCF	211 la 99.2 kPa	59	-	Slabă
3,5-DCF	233 la 100,9kPa	68	-	Slabă
2,3,6-TCF	253	58	-	Insolubil
2,4,5-TCF	253	67	1,68	0,1
2,4,6-TCF	246	69	1,5 la 58°C	Insolubil
2,3,5,6-TTCF	288	115	1,6 la 60°C	Slabă
FCF	309	191	1,98	0,001

Se poate observa că 4-CF are cele mai ridicate puncte de topire și fierbere comparativ cu restul monoclorfenolilor și că toți acești compuși au densități și

solubilități similare. Comparativ cu 2,4-DCF, 4-CF are un punct de fierbere mai ridicat, totuși, cea mai semnificativă diferență dintre aceștia fiind solubilitatea în apă. Comparând 4-CF cu triclorfenolii, tetraclorfenolii și pentaclorfenolul, se poate observa ușor că 4-CF se topește și fierbe la temperaturi mai scăzute și că are o solubilitate mai mare în apă decât restul compușilor.

Ca și compus al familiei de clorfenoli, 4-CF este inflamabil, dar nu arde; bineînțeles, el se descompune la căldură cu formarea unor gaze clorinate toxice și volatile [222]. 4-CF este un acid slab și un intermediar universal în sintezele chimice, ținând cont de faptul că atât gruparea hidroxil, cât și nucleul aromatic pot reacționa atât prin substituții electrofile, cât și prin substituții nucleofile.

### **3.1.2 .Originea și utilizarea 4-clorfenolului**

Paraclorfenolul este produs prin clorinarea directă a fenolului [218] și este introdus în mediu în urma descărcărilor din instalațiile industriale, ale descărcărilor din fabricile ce utilizează 4-CF ca produs intermediar în producerea compușilor fenolici clorinați, precum și a altor produși ca ierbicide fenoxi sau în timpul degradării altor compuși chimici (spre exemplu, acizilor fenoxilalcanoici). Paraclorfenolul poate fi găsit de asemenea în mediile acvatice, ca urmare a clorinării materiilor humice sau acizilor carboxilici naturali în cursul clorinării apei potabile municipale .

Sursele indirecte ce determină pătrunderea 4-CF în mediile acvatice înglobează descărcările din fabricile de hârtie, unde 4-CF se formează ca produs intermediar în procesul de albire, descărcările ca urmare a dezinfecției apelor reziduale, a deșeurilor industriale și apei potabile cu clor, și din descompunerea microbiană a ierbicidelor industriale, precum 2,4-DCF și scurgerile/solubilizările ulterioare ale produșilor. În cele din urmă, cenușile zburătoare de la incineratoare, centralele electrice, focare și incendii ale pădurilor pot contribui de asemenea la distribuția largă a clorfenolilor în mediu [221].

Grinmwood și Mascarenhas (1997) au concluzionat că date exacte despre nivelele de producție ale compușilor clorfenolici, alții decât pentaclorfenol, nu pot fi găsite în literatura de specialitate. În 1975, nivelul de producție global pentru toți clorfenolii a fost estimat în jurul valorii de 200 milioane kilograme, din care mai mult de jumătate este reprezentat de compuși clorfenolici, alții decât PCF, predominând 2,4-DCF, 2,4,5-TCF și 2,3,4,5-TCF [220].

În general, clorfenolii sunt folosiți ca substanțe chimice în agricultură, substanțe farmaceutice și ca și coloranți [218]. Datorită activității biocide, clorfenolii sunt utilizați pentru a preveni creșterea microorganismelor în fabricarea anumitor produși industriali, precum substanțe chimice fotografice, uleiuri, țesături, cleiuri, umpluturi de celuloză, cauciucuri, produși pe bază de proteine și șampoane, în răcirea industrială și în tratarea apelor în uzine [221]. Dintre acestea, principalele utilizări ale 4-CF sunt următoarele: extracția sulfurii și azotului din cărbuni, intermediar în sinteza coloranților și medicamentelor, agent de denaturare în alcool, solvent în afânarea uleiurilor, producția ierbicidelor, germicidelor 4-CF-o-crezol și 2,4-CF.

### **3.1.3. Considerații despre mediu**

Timpul de înjumătățire al clorfenolilor este scurt în majoritatea condițiilor naturale: domeniul timpilor de înjumătățire variază de la zile la săptămâni, ocazional luni. Acumularea unor concentrații ridicate de clorfenoli în organisme și menținerea acestor concentrații este rezultatul intrărilor (admișiilor) constante în mediu. Dacă aceste intrări în mediu încetează, concentrațiile clorfenolilor ar trebui să scadă rapid în sedimente, apă și organisme. Bacteriile sunt capabile să descompună clorfenolii prin două mecanisme diferite: scindarea nucleului cu obținerea unor compuși alifatici în locul celor aromatici și declorinare [221].

Nu toate pozițiile de substituție ale moleculei de fenol sunt egale în ceea ce privește toxicitatea asupra organismelor, deoarece poziționarea atomului de clor afectează eficiența de descompunere microbiană. Dintre monoclorfenoli, 4-CF este mult mai toxic decât 2- sau 3-clorfenolul, deoarece în cadrul grupului de specii izomere, speciile ce conțin atomul de clor în poziția 4 (para), sunt mult mai toxice decât celelalte.

### **3.1.4. Toxicitatea la animale și plante**

Clorfenolii prezintă activități microbiene și au un efect toxic asupra algelor. De asemenea, acești compuși prezintă și o fitotoxicitate ce crește cu gradul de clorinare. Absorbția clorfenolilor de către plante depinde de solubilitatea produsului și de pH mediului. Plantele terestre și acvatice pot absorbi în anumite cazuri, transforma și elimina clorfenolii fără a se deteriora, dar cel mai des plantele sunt foarte sensibile la fitotoxicitatea acestor compuși aromatici. Peștii și alte organisme acvatice absorb clorfenolii chiar și prin branhii, tractul gastrointestinal sau piele. Toxicitatea acută pentru nevertebrate, crustacee și peștii de apă dulce și sărată crește cu gradul de clorinare. Acești compuși au de asemenea un efect toxic pe termen lung la concentrații scăzute [218].

### **3.1.5. Efecte asupra sănătății**

Clorfenolii sunt absorbiți cu ușurință când sunt administrați pe cale orală, prin inhalație sau prin intermediul pielii (dermei) [220,222]. Acești compuși se acumulează cel mai des în ficatul și rinichii animalelor de experiment, și mai puțin în creier, mușchi sau țesutul adipos. Clorfenolii sunt eliminați inițial în urină, atât în forma liberă cât și în forma legată. Efectele biologice periculoase ale 4-CF și ale altor compuși fenolici sunt prezentate în Tabelul III.3.



Tabelul III.3. Efectele biologice periculoase ale clorfenolilor

<b>Clorfenol</b>	<b>Efecte biologice periculoase</b>
2-CF 3-CF 4-CF	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Miros neplăcut și penetrant (3 și 4-CF)</li> <li>- Efect toxic în urma absorbției prin piele, ingestie sau inhalare</li> <li>- Iritarea țesuturilor</li> <li>- În urma descompunerii datorită încălzirii, emană gaze foarte toxice</li> </ul>
2,4-DCF	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Pericol redus de aprindere</li> <li>- Reacționează puternic cu agenții de oxidare</li> <li>- Emisii de gaze foarte toxice în urma încălzirii sau în urma contactului cu acizi tari</li> <li>- Iritare puternică a ochilor și țesuturilor</li> <li>- Inhalarea gazelor determină iritarea puternică a căilor respiratorii</li> <li>- Efect toxic în urma ingestiei sau absorbției prin piele</li> </ul>
2,4,5-TCF	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Nu este inflamabil și nu prezintă efecte periculoase asupra sănătății în timpul utilizării normale în industrie</li> <li>- Periculos când este ingerat în cantități mari</li> <li>- Cantități mari de praf și gaz provoacă iritații ale membranei ochilor și nasului</li> <li>- Absorbția prin piele cauzează iritații, înroșiri și edeme, dar nu există pericol de otrăvire</li> </ul>
2,4,6-TCF	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Neinflamabil</li> <li>- Încălzirea sării la 280°C produce dibenzo-p-dioxine</li> <li>- Praful determină iritarea ochilor, nasului și faringelui și poate cauza lezarea corneei</li> <li>- Iritații, înroșiri și arsuri chimice pot fi cauzate de absorbția prin piele</li> </ul>
2,3,4,5 și 2,3,5,6-TTCF	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Emisii de gaze toxice în urma încălzirii</li> </ul>
2,3,4,6-TTCF	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Neinflamabil</li> <li>- Iritații puternice ale pielii</li> <li>- Miros înțepător</li> </ul>
PCF	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Miros puternic și înțepător</li> <li>- Neinflamabil, dar poate emana gaze toxice când este descompus prin încălzire</li> <li>- Vaporii și praful irită pielea și mucoasele membranelor</li> </ul>

În acest tabel se poate observa că majoritatea efectelor periculoase ale 4-CF sunt mirosul neplăcut și penetrant, toxicitate în cazul absorbției prin piele, ingerării sau inhalării, iritarea țesuturilor și emanarea unor gaze toxice, când este descompus prin încălzire.

Efectele toxice ale clorfenolilor sunt direct proporționale cu gradul clorinării; solubilitatea ridicată în grăsimi, indicată prin valorile ridicate ale coeficienților octanol/apă, determină absorbția ridicată de către organisme. Expunerea acută la concentrații scăzute de clorfenoli a organismului uman determină spasme, crampe musculare, ataxia, convulsii și pierderea conștiinței. Otrăvirea acută cu PCF se caracterizează în general prin slăbiciune, oboseală, dureri de cap, anorexie, hiperpirexie, dureri abdominale, tahicardie, spasme și în final moarte. Doza minimă letală a PCF a fost estimată la aproximativ 29 mg/Kg bw.

La fel ca și clorfenolii (CF), **nitrofenolii (NF)** reprezintă un grup al poluanților toxici prioritari prezentați de USEPA în Clean Water Act [215, 216] și de Decizia Europeană 2455/2001/EC [217]. Compușii aromatici ce conțin grupări nitro sunt compuși chimici importanți, ce au o utilizare largă în industria petrolieră, a gazelor, textilă, farmaceutică, a hârtiei, insecticidelor și coloranților. Totodată, compușii nitroaromatici pot fi găsiți ca și intermediari în industria chimică și, de asemenea formează produși de reacție secundari ce implică izomeri ai nitrotoluenului [224]. Nivelul ridicat de toxicitate al compușilor nitroaromatici și în special, al compușilor aromatici nitrosubstituiți, a determinat includerea acestora în lista poluanților prioritari realizată de USEPA [225,226], concentrația maximă admisă pentru acești compuși fiind de 1 - 20 ppm. Nitrofenolii (NP<sub>s</sub>) sunt compuși carcinogeni, mutageni, teratogeni și biorefractari. Pesticidele bazate pe nitrofenoli simplii nu mai sunt permise în prezent, dar anumiți compuși se mai utilizează ca și stimulatori de creștere a plantelor în agricultură. Compuși ca 2-nitrofenol și 4-nitrofenol, cu concentrații cuprinse între 0,031 - 1,41 mg/L, au putut fi identificați în California și în anumite regiuni din vestul Germaniei, ca urmare a transformărilor troposferice ale alchil benzenului [227].

Tratarea apelor contaminate cu compuși nitroaromatici este de obicei un proces dificil de realizat deoarece gruparea nitro conferă compușilor aromatici o stabilitate chimică ridicată și rezistență la degradare a microbiană.

**2,4-Dinitrofenolul (2,4-DNF)** este cea mai importantă formă dintre cele 6 forme ale dinitrofenolilor. Acest compus este utilizat în industria lemnului, spre exemplu, sub denumirea comercială: Triolit (80% NaF, 15% 2,4-DNF, 5% Na<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>7</sub>), în vederea obținerii 2,4-diaminofenolului, în tratamentul medical al obezității, precum și ca pesticid. 2,4-DNF este de asemenea utilizat ca intermediar în producerea coloranților, compușilor fotochimici și explozivilor, precum și ca indicator pentru detecția ionilor de amoniu și potasiu. Acest compus poate ajunge în mediu în urma descărcărilor industriale sau ca urmare a descompunerii anumitor pesticide ce conțin 2,4-DNF [228]. 2,4-DNF se prezintă sub forma unui compus solid cristalin de culoare galbenă, solubil în apă (5,6 gL<sup>-1</sup> la 18°C), și este volatil. Acest compus prezintă de asemenea și proprietăți acide puternice, valoarea pK<sub>a</sub> fiind 4,03. 2,4-DNF este considerat a fi un compus toxic, având o doză orală letală cuprinsă între 14 - 43 mg·kg<sup>-1</sup> [229]. Efectele acute ale 2,4-DNF asupra oamenilor se manifestă prin tuse, duri de cap, transpirații și pierderea greutatei. Expunerea orală pe termen lung a oamenilor și animalelor la 2,4-DNF cauzează formarea cataractei și leziuni ale pielii, precum și afectarea sistemului nervos central și a sistemului circulator [230].

### 3.2. Caracterizarea industriei celulozei și hârtiei

Activitatea industrială a fost identificată ca principal contaminant al apei, prin depunerile atmosferice și decărcările de ape reziduale. Industria celulozei și hârtiei este al șaselea mare poluator mondial (după industria uleiurilor, cimentului, tăbăcării, textilă și oțelului), deoarece deversează în mediu o mare varietate de ape reziduale, incluzând derivați clorinați ai fenolului [231].

Fabricile de celuloză și hârtie generează materii ce pot fi periculoase pentru aer, apă și sol: procesele de obținere a celulozei și hârtiei generează volume ridicate de ape reziduale ce pot afecta nefavorabil apele curgătoare și ecosistemele marine, deșeurile reziduale de la procesele de tratare a apelor reziduale pot contribui la amplificarea probelor locale și regionale deja existente, iar emisiile atmosferice de la procesele de fierbere și instalațiile de generare a curentului pot elibera macroparticule sau alți poluanți. Principala treaptă poluatoare în industria celulozei și hârtiei este reprezentată de procesele de fierbere și înălbire.

Industria celulozei și hârtiei este cel mai mare consumator industrial de apă în S.U.A. Spre exemplu, în 1988, o fabrică obișnuită de celuloză și hârtie utilizează 60 – 65 m<sup>3</sup> de apă pe tona de celuloză produsă. Problemele principale pe care le ridică apa contaminată, ce provine din industria celulozei și hârtiei, sunt legate de solidele din efluent, cererea biochimică de oxigen, toxicitate și culoare. Toxicitatea este dată de prezența compușilor organici clorinați, precum dioxine, furani și alții (halogenuri organice adsorbabile sau AOX ) în apele reziduale după treapta de clorinare/extracție.

Fabricarea hârtiei este o ramură a industriei ce necesită cantități mari de apă; cu toate acestea, cererea de apă și emisiile de ape reziduale pot fi reduse prin încorporarea sistemului de recirculare a apei [218]. În timpul procesului de fabricație nu se produce și nu se consumă apă, așa că apa reziduală în farica de hârtie este rezultatul alimentării și utilizării apei curente. Problema apei într-o fabrică de celuloză și hârtie poate fi tratată din două puncte de vedere. Pe de-o parte efluentul din industrie poate cauza deteriorarea mediului înconjurător datorită proprietăților apei reziduale. În acest sens, este necesară tratarea apei înainte de deversării ei în mediu. Pe de altă parte, pentru a reduce consumul de apă curentă, apa reziduală ar trebui tratată astfel încât să fie posibilă reutilizarea ei. Ceea ce este important de remarcat, este faptul că în ambele situații apa reziduală trebuie tratată.

### **3.2.1. Caracterizarea apelor reziduale ce provin din industria celulozei și hârtiei**

Apele reziduale ce rezultă în urma proceselor de obținere a celulozei și hârtiei sunt unele dintre cele mai toxice ape reziduale. Ele sunt contaminate cu acizi grași și rășini, tanine, ligninelor și derivații lor. Prezența ligninelor și a derivaților lor, precum și taninelor polimerizate fac ca apele reziduale să fie puternic colorate. Taninele sunt compuși polimerici fenolici polari foarte toxici, ce contribuie cu peste 50% la cererea chimică de oxigen (CCO) a apei reziduale. Procesele de tratare anterioare ale apelor reziduale deversate cu ozon [232] și tratarea prin combinarea floculării chimice cu nămolul activ [233] au condus la un consum ridicat de oxidant și la scăderea eficienței procesului de tratare cu creșterea concentrației materiilor organice. Polimerizarea oxidativă este un mod de neutralizare a constituenților efluentului, însă nu elimină poluanții din apă. În această lucrare, procedeele electrochimice sunt considerate o metodă viabilă pentru eliminarea acestor contaminanți din apele reziduale.

## CAPITOLUL IV.

### MOD DE LUCRU, MATERIALE ȘI METODE UTILIZATE

#### 4.1. Motivația, scopul și principalele obiective ale tezei

Deoarece tratarea efluenților industriali necesită pre-tratări fizice sau fizico-chimice costisitoare, procesele electrochimice reprezintă o nouă alternativă pentru epurarea apelor reziduale, care înlocuiesc metodele tradiționale. Tehnologia electrochimică de tratare a apelor reziduale poate fi privită ca o metodă compatibilă cu mediul înconjurător, adaptabilă, sigură, deoarece electronii joacă rolul agentului de curățare, fără a fi necesară adăugarea substanțelor chimice. Aplicarea practică a proceselor electrochimice de oxidare pentru distrugerea poluanților organici necesită caracteristici esențiale ale anodului legate de eficiența procesului de oxidare. În funcție de tipul electrodului, poluanții organici pot fi distruși electrochimic prin oxidare anodică directă sau prin procese de oxidare indirecte ce implică generarea electrochimică a unor oxidanți puternici, precum radicali hidroxili, acid peroxodisulfuric, etc.

În plus, trebuie luate în considerare și aspecte ale procesului de reducere, aplicabil complementar procesului de oxidare pentru îmbunătățirea eficiențelor de degradare electrochimică.

Scopul lucrării este de a eficientiza procedeul de epurare avansată prin metode de oxidare electrochimică a efluenților industriali cu conținut de compuși organici refractari, de tipul fenolilor și a derivaților fenolici, în vederea recirculării efluentului în procesul tehnologic sau în scopul deversării lui în efluenții naturali, fără a constitui un risc pentru mediu. Cheia îmbunătățirii performanțelor procedeele de oxidare electrochimică îl constituie materialul de electrod, care dictează mecanismul de oxidare electrochimică a poluanților refractari, răspunzător la rândul lui de eficiența electrochimică. Astfel, prin oxidare electrochimică se poate urmări fie distrugerea completă a poluanților refractari până la  $\text{CO}_2$  și  $\text{H}_2\text{O}$  prin « incinerare electrochimică », fie degradarea compușilor organici refractari la compuși organici biodegradabili. În orice situație, obiectivul principal al lucrării îl constituie dezvoltarea de materiale și tehnici electrochimice noi, care să permită elaborarea unor procedee inovative de epurare avansată a efluenților industriali, iar obiectivele specifice și cu grad de noutate pentru atingerea scopului propus în cadrul tezei au fost:

- Sinteza unor materiale de tip compozit pe bază de carbon prinse în diferite matrici;
- Caracterizarea comportării electrochimice a materialelor de electrod obținute în laborator (materiale de tip compozit pe baza de carbon) comparativ cu materiale de electrod comerciale, de tipul electrod de diamant dopat cu bor (BDD) și electrod convențional de glassy carbon;
- Stabilirea condițiilor de dezactivare a electrodului și posibilități de activare a acestuia, în funcție de mecanismul de degradare electrochimic;
- Stabilirea activității electrochimice a fiecărui material pentru poluanții urmăriți (4-clorfenol și 2,4 dinitrofenol) prin utilizarea tehnicii de cronoamperometrie;

- Îmbunătățirea activității și eficienței electrochimice a materialului de electrod urmarit prin aplicarea unor tehnici amperometrice pulsate;
- Testarea dualității materialelor de electrod și a tehnicilor electrochimice propuse, prin utilizare atât în procesul de degradare, cât și în controlul procesului de degradare (detectia poluantului urmărit);
- Selectarea materialului de electrod și optimizarea condițiilor de oxidare electrochimică a derivaților fenolici pentru materialul de electrod selectat.

## 4.2. Materiale, metode și mod de lucru

### 4.2.1. Materiale utilizate în cercetările experimentale

Electrozii de tip compozit pe bază de grafit folosiți în studiu: grafit expandat prins în matrice de epoxi (EG-Epoxi), carbon nanofibră - grafit expandat prins în matrice de epoxi (CNF-EG Epoxi) și grafit expandat prins în matrice de polistiren (EG-PS) s-au obținut prin metoda "film casting"-turnare sub formă de film. Electrozii de glassy carbon (GC) și diamant dopat cu bor (BDD), sunt de tip comercial, fiind furnizați de Metrohm, și respectiv Windsor Scientific Ltd, Marea Britanie. Electrocul de BDD este considerat un material alternativ utilizat foarte mult în procese de degradare electrochimică a poluanților organici datorită eficienței sale foarte ridicate. Electrocul de grafit spectral (SG) este de-asemena de tip comercial, fiind furnizat de Electrocarbon Topol'cany, Bratislava, Slovacia. Au fost folosiți electrozi cu suprafețe diferite în funcție de utilizarea acestora, care sunt prezentate în Tabelul IV.1.

Tabel IV.1. Suprafețele geometrice ale electrozilor utilizați în studiu funcție de aplicație

Electrod	Suprafața geometrică (cm <sup>2</sup> )	
	Caracterizare electrochimică	Aplicație în oxidare electrochimică
EG-Epoxi	0,81	4
CNF-EG-Epoxi	0,81	4
EG-PS	0,81	4
GC	0,07068	2,89
BDD	0,07068	0,07068
SG*	0,07068	4

\*utilizat doar pentru a compara aplicarea electrozilor de tip compozit pentru oxidarea și determinarea unor derivați fenolici

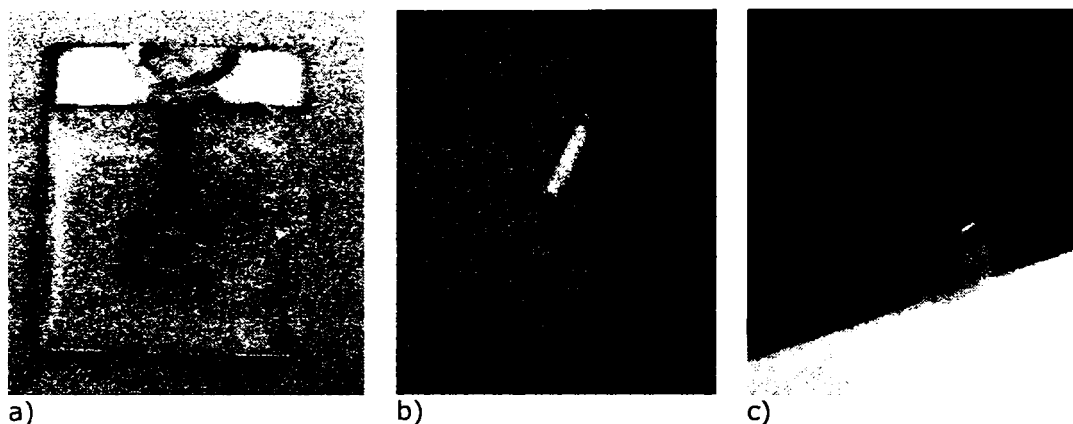


Figura IV.1. Imaginile electrozilor utilizați în determinările experimentale: EG-Epoxi (a), GC (b), BDD (c).

Soluțiile standard de 4-clorfenol 1 g/L, 4-nitrofenol 1 g/L și 2,4-dinitrofenol, 1 g/L au fost preparate din reactivi de puritate analitică provenind de la firma Merck, utilizând apă dublu distilată.

Electrolitul suport pentru caracterizarea și aplicarea materialelor de electrod în procesele de oxidare a fost soluția de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de concentrație 0,1 M, care a fost preparat proaspăt cu apă dublu distilată, de asemenea din  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de puritate analitică, provenind de la firma Merck.

#### 4.2.2. Metode utilizate în cercetările experimentale

Comportarea electrochimică a acestor electrozi în mediu neutru a fost studiată cu ajutorul voltametriei ciclice (CV), a voltametriei liniare (LSV), a cronoamperometriei (CA), a amperometriei de tip multi-puls (MPA) și a spectroscopiei de impedanță electrochimică (EIS), cu ajutorul unui sistem AUTOLAB potențostat / galvanostat PGSTAT302 (EcoChemie, Olanda).

În vederea caracterizării structurale a electrozilor, precum și a determinării modificărilor morfologice care decurg pe suprafața electrodului după electroliză, s-a utilizat microscopia de scanare electronică (SEM), utilizând un microscop electronic de scanare de tip Philips CM30T.

Caracterizarea electrică a electrozilor compoziți pe bază de grafit s-a realizat prin determinarea rezistenței electrice a materialului de electrod, utilizând metoda măsurării rezistenței în patru puncte (FPP) pentru un electrod cu grosimea de 1mm [235].

Evoluția concentrației compusului organic în vederea stabilirii activității electrochimice a fiecărui material și a condițiilor de colmatare (reactivarea suprafeței) a fost urmărită prin metoda spectrofotometrică UV-VIZ, utilizând un spectrofotometru de tip Jasco-530, precum și prin evaluarea parametrului global CCOCr [236].

### 4.2.3. Mod de lucru

Electrozii compoziți pe bază de carbon au fost realizați din granule de polistiren de vâscozitate scăzută (PS N2000, Crystal de la Shell) sau două componente de rășină Epoxi (LY5052, Araldite) amestecată cu două tipuri de filere de carbon conductive: pudră de grafit expandat (EG), ce reprezintă o formă de grafit puțin densă, realizată prin expandarea termică a grafitului natural intercalat (Conductograph, SGL Carbon) și carbon nanofibră (CNF) (PS-447 BOX). Electrocul compozit de grafit exfoliat prins în matrice de epoxi (EG-Epoxi) s-a obținut din grafitul exfoliat (Conductograph, SGL Carbon), care s-a adăugat în proporție de 20% (greutate) într-o rășină epoxi de tip LY5052 Araldite. Electrocul compozit s-a obținut prin amestecarea filerului de grafit expandat cu rășina epoxi. Adăugarea întregii cantități de grafit expandat direct în matricea rășinoasă nu a fost posibilă datorită ariei suprafeței ridicate a filerelor de grafit. Amestecarea s-a realizat într-un laminor la temperatura camerei. Cele două părți de epoxi au fost amestecate împreună și întreaga cantitate de grafit expandat a fost adăugată în trepte formând o pasta groasă. Apoi, epoxi a fost ținut într-o presa fierbinte (Fontajne Olanda) la temperatura de 80°C pentru 40 minute. Simultan, materialul a fost format într-o placă de 1 mm grosime. Placa a fost răcită (timp de aproximativ 12 ore) la temperatura camerei fără îndepărtarea presiunii aplicate.

În cazul electrocului compozit CNF-EG-Epoxi, carbonul nanofibră (CNF) și grafitul expandat (EG) au fost amestecate în proporție de 10% (greutate) cu cele două componente de rășină în laminor la temperatura camerei, iar pasta obținută a fost tratată termic într-o presă fierbinte la 80°C timp de 40 minute. Simultan, materialul a fost configurat sub forma unei plăcuțe cu o grosime de 1 mm. Plăcuța a fost răcită lent (timp de 12 h) la temperatura camerei fără a fi scoasă din presă.

Înainte de testarea electrochimică a rețelelor, pentru îmbunătățirea conductivității fiecărui tip de material compozit și mai exact, pentru realizarea contactelor electrice, materialul compozit a fost acoperit pe o parte cu argint și apoi fixat pe sticlă, care în prealabil a fost acoperită cu o peliculă de aur. Acoperirea s-a realizat prin intermediul echipamentului S150 A SPUTTER COATER. Pentru izolarea materialului s-a folosit rășina epoxi. Sintezele materialelor de tip compozit pe bază de carbon s-au realizat în laboratorul Departamentului de Chimie Anorganică din cadrul Universității Tehnice din Delft, Olanda.

Pentru a obține suprafața electrocului de lucru proaspătă înainte utilizării, aceasta a fost curățită cu pulbere de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  cu diametrul  $0,03\mu\text{m}$  (Metrohm, Elveția) umectată cu apă bidistilată.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a fost apoi îndepărtată de pe suprafața electrocului prin spălarea cu apă bidistilată. Electrocul astfel pregătit a fost folosit apoi pentru realizarea experimentelor în variantele: electrocul de lucru proaspăt curățit și electrocul de lucru pre-format electrochimic.

Cercetările experimentale s-au realizat utilizând un sistem AUTOLAB potențostat/galvanostat PGSTAT302 (EcoChemie, Olanda), având module adiționale FI 120, ADC 750 și SCANGEN, controlat de PC și un software GPES (General Purpose Electrochemical System ) versiunea 4.9.

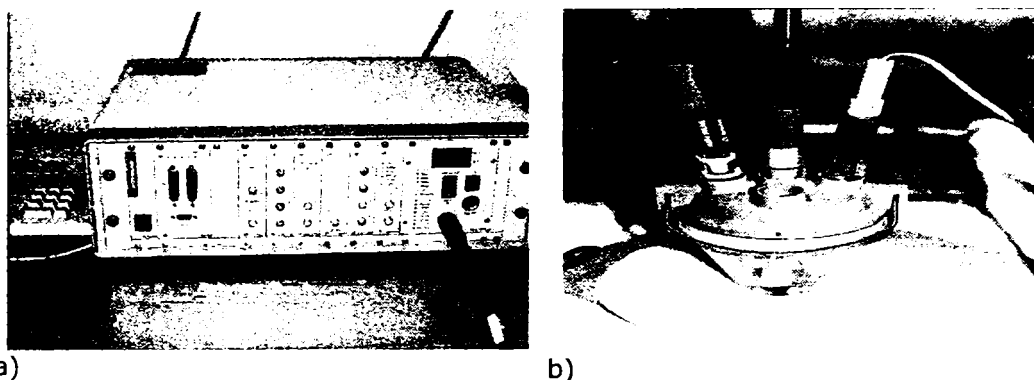


Figura IV.2.a) Imaginea unui potențiostat / galvanostat de tip PGSTAT 302(EcoChemie); b).celulă de tip Metrohm cu 3 electrozi

Celula utilizată pentru realizarea experimentelor electrochimice a fost de tip Metrohm, echipată cu un sistem de trei electrozi, alcătuit din: electrod disc staționar orizontal sau pătrat vertical (electrod de lucru) cu o suprafață variabilă, montat într-un manșon izolator de Teflon, un contraelectrod de platină și respectiv, un ESC (electrod saturat de calomel) sau Ag/AgCl folosit ca și electrod de referință. Înainte de utilizare, electrozii de lucru au fost curățați mai întâi mecanic folosind hârtie abrazivă fină, apoi tot mecanic folosind pudră de alumina  $0,3 \mu\text{m}$  (Metrohm, Elveția) în apă distilată timp de 5 minute, în final fiind spălați cu apă distilată. A fost de asemenea aplicat un pre-tratament electrochimic prin trei ciclări repetate în domeniul de potențial  $-0,5$  și  $+1,3 \text{ V} / +1 \text{ V} / +1,75 \text{ V}$  vs. Ag/AgCl în electrolit suport  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ M}$ . Volumul de soluție luat în lucru în timpul măsurătorilor a fost de  $50 \text{ ml}$ .

Dispozitivul de măsurare a rezistenței electrice a materialelor de electrod în patru puncte a constatat dintr-un ampermetru (FLUKE8010A), o sursă de curent continuu (DC) (HP6181C) și un voltmetru (KEITHLY195). Diferența de potențial pentru fiecare probă a fost măsurată la diferite intensități ale curentului cuprinse între  $-10 \text{ mA}$  și  $10 \text{ mA}$ . În urma reprezentării grafice a diferenței de potențial înregistrată în funcție de intensitatea curentului, din panta drepte a fost determinată rezistența electrică a materialelor de electrod .

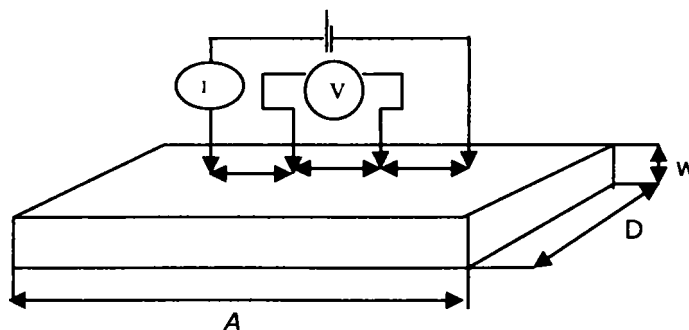


Figura IV.3. Reprezentarea schematică a electrodului pregătit pentru măsurarea rezistenței electrice a materialelor compozite prin metoda FPP

Concentrația compusului organic înainte și după procesul de degradare a fost determinată spectrofotometric utilizând un spectrofotometru de tip Jasco-530 la lungimea de undă  $\lambda=226 \text{ nm}$  pentru 4-CF,  $\lambda=398 \text{ nm}$  pentru 4-NF și  $\lambda=404 \text{ nm}$



pentru 2,4-DNF. Ecuațiile curbelor de etalonare utilizate sunt:  $y = 0,05342x + 0,20411$ , în care  $y$  reprezintă absorbanta, citită la  $\lambda = 226$  nm și  $x$  reprezintă concentrația 4-CF (mM), coeficient de corelare  $R^2 = 0,99785$  pentru determinarea concentrației 4-CF;  $y = 18,5673x + 0,1805$ , în care  $y$  reprezintă absorbanta citită la  $\lambda = 398$  nm și  $x$  reprezintă concentrația 4-NF (mM), coeficient de corelare  $R^2 = 0,99729$  pentru determinarea concentrației 4-NF; și  $y = 0,02491x + 0,10936$ , în care  $y$  reprezintă absorbanta citită la  $\lambda = 404$  nm și  $x$  reprezintă concentrația 2,4-DNF (mM), coeficient de corelare  $R^2 = 0,99507$  pentru determinarea concentrației 2,4-DNF. În plus, concentrația compusului organic a fost evaluată cu ajutorul parametrului global CCOCr [236].

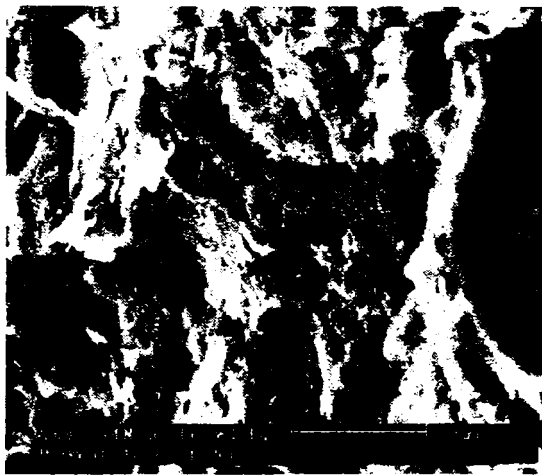
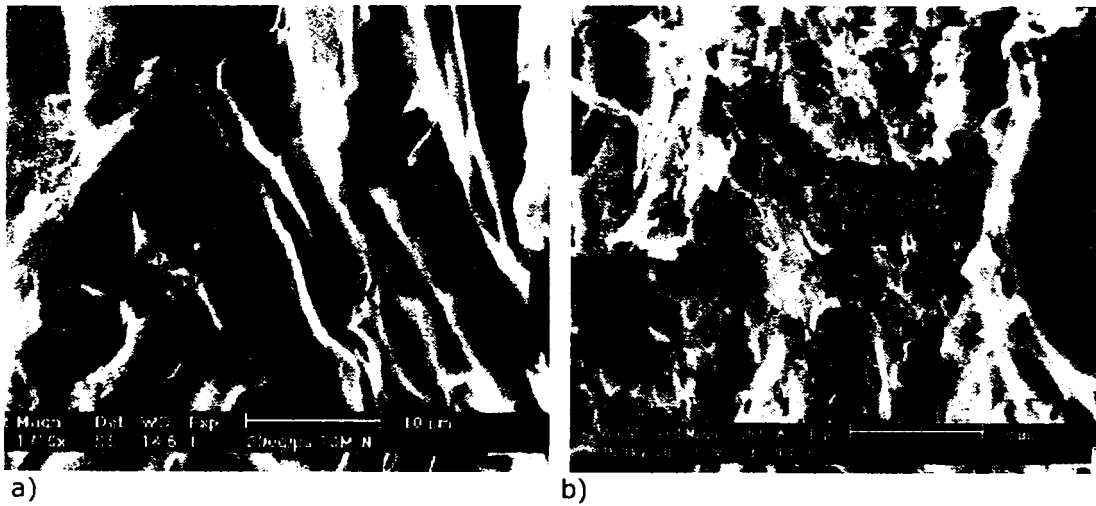
### 4.3. Caracterizarea structurală (morfologică) a materialului de electrod

Figura IV.4 prezintă imaginile SEM ale suprafețelor electrozilor din materiale compozite, care au fost realizate pentru a clarifica distribuția și structura filerului conductiv de carbon (grafit expandat și carbon nanofibră) în matricile izolatoare de epoxi și polistiren. Se poate estima că diametrul particulelor de carbon nanofibră (CNF) este de aproximativ 390  $\mu\text{m}$ .

Rezistența electrodului compozit realizat din acest material (CNF) este 11,6  $\Omega$  (măsurată pentru grosimea de 1 mm și suprafață de 81  $\text{mm}^2$ ). În ciuda faptului că conținutul total de carbon în acest compozit este 20% (greutate), rezistivitatea sa este mai mare în comparație cu celelalte două materiale compozite ce conțin 20% (greutate) grafit expandat (EG). Acest lucru se poate datora conductivității electrice scăzute a CNF în comparație cu cea a EG. Procedura diferită de pre-tratare a EG nu a condus la diferențe majore în ceea ce privește distribuția finală a particulelor. În mod evident, interacția cu matricea și metoda de preparare sunt factori foarte importanți pentru distribuția finală a particulelor de EG. Datorită conținutului redus de carbon, se poate obține o rezistivitate mult mai ridicată a acestui compozit (990  $\Omega$ , măsurată pentru grosimea de 1 mm și suprafață de 81  $\text{mm}^2$  la o intensitate a curentului mai mare de 2 mA). Acest compozit prezintă de asemenea un comportament ne-ohmic (rezistența diferențială scade la intensități ridicate ale curentului), care poate fi asociat cu numărul redus de pași conductivi formați la un conținut redus de filere și o creștere semnificativă a efectului de tunel al electronului. Imaginea suprafețelor materialelor compozite este similară.

În general, se poate observa că particulele de grafit sunt bine distribuite în cadrul matricii organice. Totuși, pot fi observate anumite diferențe care apar datorită condițiilor diferite de obținere a materialelor compozite. Astfel, în cazul electrodului EG-Epoxi se poate observa un strat de particule de grafit paralel cu suprafața datorită presării plăcuței într-o presă fierbinte. Acest strat este absent în cazul electrodului EG-PS, care a fost obținut prin turnarea unui film dintr-o soluție. Pentru acest electrod se pot distinge zone apropiate ale particulelor de grafit cu o orientare haotică. Acest aspect este confirmat de diferențele rezistivității măsurate pentru cele două componente.

O orientare haotică a umpluturii conductive, ca și în cazul electrodului compozit EG-PS, furnizează condiții mai bune pentru conducerea curentului electric de-a lungul grosimii electrodului, spre deosebire de cazul în care există un strat paralel cu suprafața electrodului, ca și în cazul electrodului EG-Epoxi. Aceasta conduce la o rezistență mai scăzută a electrodului EG-PS. În concluzie, toți electrozii prezintă o rezistență mecanică bună, cu rezistivități electrice relativ scăzute. Diferențele morfologice sunt relativ mici, și astfel, rezultatele de oxidare diferite pot fi legate de natura diferită a matricii și de orientarea particulelor de grafit [234].



*Figura IV.4 a-c. Imagini SEM pentru electrozii compozit de tipul: EG-Epoxy (a), CNF-EG-Epoxy (b), EG-PS (c).*

#### 4.4. Caracterizarea electrică a electrozilor

Conductivitatea electrică a materialelor de electrod este dependentă de numeroși factori: structura fizico-chimică a filerului de carbon și a matricii organice, compoziția și distribuția filerului de carbon în matricea epoxi, forma și mărimea particulelor de filer conductiv, precum și de metoda și condițiile de obținere [235].

Rezultatele obținute prin metoda FPP sunt prezentate în Tabelul IV.2.

Tabelul IV.2. Proprietățile electrice ale electrozilor compoziți

Electrod	Rezistența electrică ( $\Omega$ )
EG-Epoxi	5,25
CNF-EG-Epoxi	11,6
PS-EG	3,2

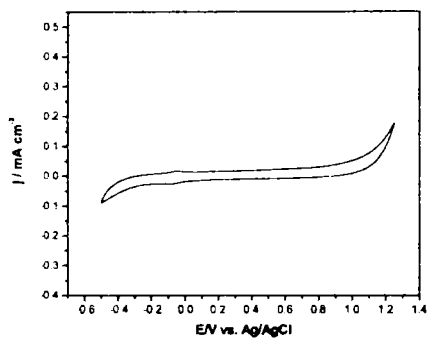
\* măsurată pentru grosimea de 1 mm și suprafață de 81 mm<sup>2</sup>

#### 4.5. Caracterizarea electrochimică a electrozilor

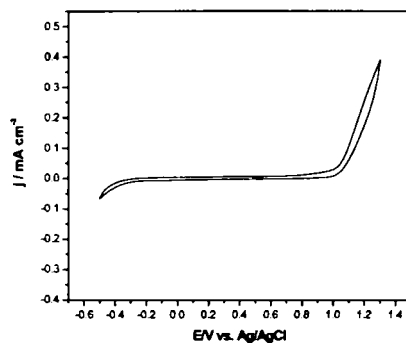
Caracterizarea electrochimică a electrozilor s-a realizat atât prin voltametrie ciclică (CV), cât și prin spectroscopie de impedanță electrochimică (EIS). Ambele tehnici conferă posibilitatea obținerii unor informații foarte utile asupra comportării electrozilor în diferiți electroliți suport, asupra proceselor interfaciale în scopul obținerii informațiilor legate de structură și schimbările care pot decurge la interfața electrod-electrolit, și mai ales asupra mecanismelor de reacție și asupra cineticii de electrod.

##### 4.5.1. Caracterizarea electrochimică prin voltametrie ciclică

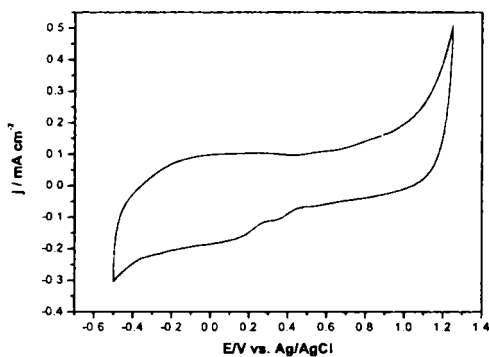
Figura IV.5 prezintă voltamogramele ciclice ale electrozilor compoziți grafit exfoliat prins în matrice de epoxi (EG-Epoxi), carbon nanofibră - grafit exfoliat prins în matrice de epoxi (CNF-EG Epoxi), grafit expandat prins în matrice de polistiren (EG-PS), precum și ale electrozilor de glassy carbon (GC) și diamant dopat cu bor (BDD) în electrolit suport soluție Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de concentrație 0,1 M.



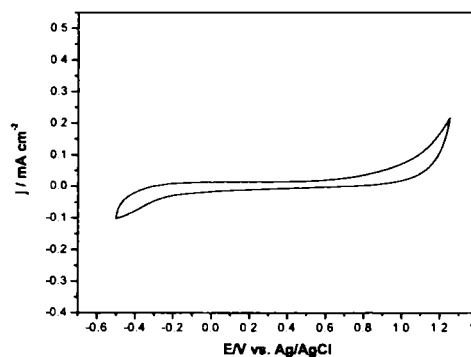
a)



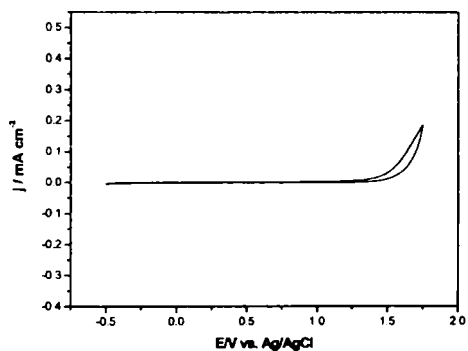
b)



c)



d)



e)

Figura IV.5 a-e. Voltamogramele ciclice ale electrozilor: EG-Epoxi (a), CNF-EG-Epoxi (b), EG-PS (c), GC (d), BDD (e) în electrolit suport soluție  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de concentrație 0,1 M

Pe baza voltamogramelor prezentate în Figura IV.5 s-a stabilit valoarea potențialului de descărcare a oxigenului pentru fiecare tip de electrod studiat, care sunt prezentate în Tabelul IV.3, determinându-se astfel și fereastra de potențial pentru fiecare tip de electrod, caracteristici foarte importante pentru materialele de electrod

utilizate în procesele de oxidare a poluanților organici, care impune mecanismul procesului de oxidare, precum și randamentul de curent.

Tabelul IV.3. Valoarea potențialului de descărcare a oxigenului

Tip de electrod	E/V vs. Ag/AgCl
EG-Epoxi	1
CNF-EG-Epoxi	1
EG-PS	1
GC	1
BDD	1,5

Din rezultatele obținute trebuie să se sublinieze faptul că electrodul de BDD prezintă o fereastră de potențial mai largă comparativ cu celelalte tipuri de electrozi, care au prezentat ferestre de potențial similare, mai înguste.

#### 4.5.2. Caracterizarea electrochimică prin spectroscopie de impedanță electrochimică

Figura IV.7 a-e prezintă spectrele de impedanță tipice (de tip Nyquist) ale electrozilor pe bază de carbon, obținute în soluție de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de concentrație 0,1 M în domeniul de potențial cuprins între -0,25 V și +1,85 V vs. Ag/AgCl pentru electrodul de BDD și respectiv, -0,25 V și +1,25 V vs. Ag/AgCl pentru ceilalți electrozi. Domeniul de potențial s-a ales pe baza ferestrei de potențial determinate prin CV, urmărindu-se în special domeniul anodic, care să cuprindă inclusiv descărcarea oxigenului, și mai puțin domeniul catodic. Circuitul echivalent ales pentru fitarea spectrelor de impedanță s-a ales pe baza literaturii de specialitate [240] și a posibilității de a utiliza un singur circuit echivalent relativ simplu și potrivit ajustării celor mai multe date obținute la potențiale diferite pentru toate tipurile de electrozi. Circuitul echivalent utilizat este prezentat în Figura IV.6 și constă din: rezistența celulei, R1, un element fază-constantă, CPE1, în paralel cu rezistența la transfer de sarcină, R2. Un CPE este un element de circuit dependent de frecvență, care ține cont de neregularitățile interfaciale și în volum (porozitate, rugozitate, muchiile cristalelor). Impedanța sa se exprimă astfel:

$$Z_{CPE} = C \cdot (j\omega)^{-\alpha}$$

(C-reprezintă mărimea lui CPE și  $\alpha$  este termenul exponențial al CPE) unde coeficientul C este o combinație a proprietăților legate, atât de suprafață, cât și de speciile electroactive. Dacă  $\alpha = 0$ , CPE unui rezistor, 1 corespunde unui condensator, 0 corespunde unui rezistor și 0,5 poate fi atribuit fenomenelor de difuzie (element Warburg) [154,156,237-239]. De asemenea, CPE se presupune că are rolul unui condensator neideal, cu factor de rugozitate,  $\alpha$ . Când  $\alpha = 1$  se consideră suprafața perfect netedă, iar  $\alpha = 0,5$  pentru un electrod poros [240].

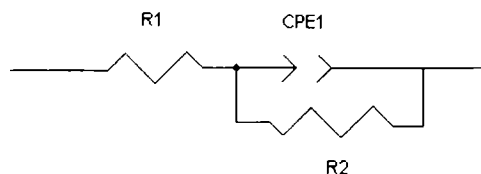


Figura IV.6. Circuitele echivalente utilizate la fitarea spectrelor EIS pentru electrozii pe baza de carbon studiați în soluții apoase de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de concentrație 0,1 M

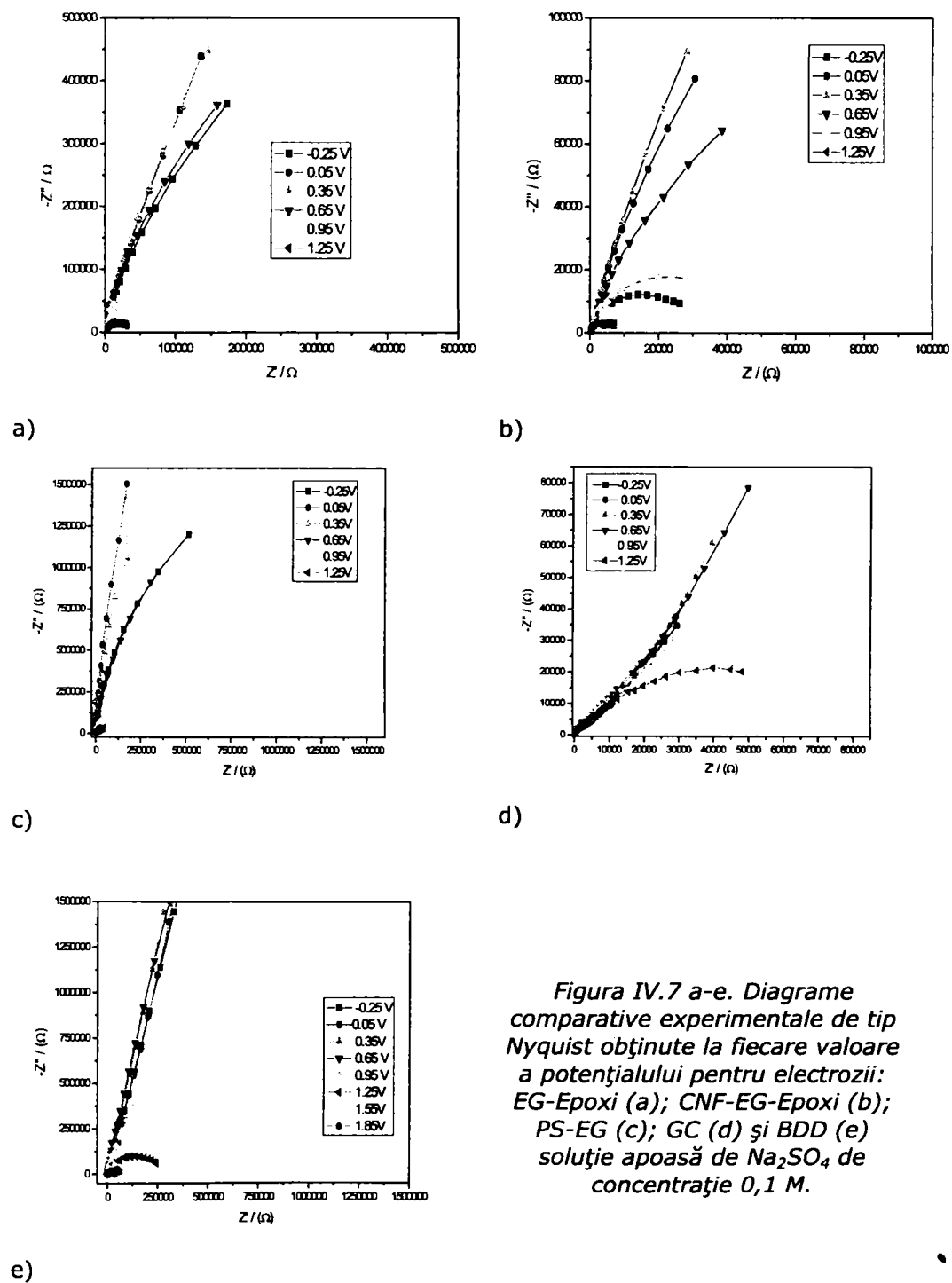
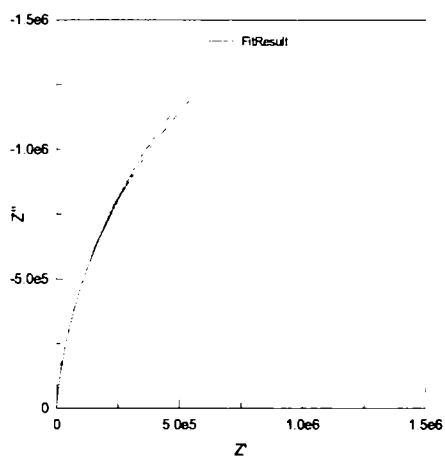
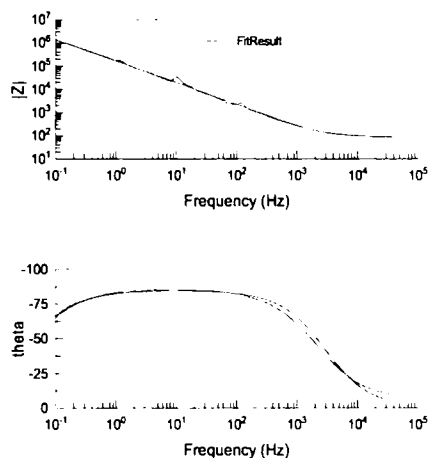


Figura IV.7 a-e. Diagrame comparative experimentale de tip Nyquist obținute la fiecare valoare a potențialului pentru electrozii: EG-Epoxi (a); CNF-EG-Epoxi (b); PS-EG (c); GC (d) și BDD (e) soluție apoasă de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de concentrație 0,1 M.



a)



b)

Figura IV.8 a,b. Spectre de impedanță modelate cu programul Zview ale electrodului de EG-PS în electrolit suport  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de concentrație 0,1 M (electrolit suport) la potențialul  $E = +0,65\text{V}$  vs. Ag/AgCl (linia roșie-date experimentale; linia verde-date fitate); a) Reprezentare de tip Nyquist; b)-Reprezentare de tip Bode.

Valorile parametrilor circuitului echivalent obținuți din fitare sunt date în Tabelul IV.4.

Tabel IV.4. Date obținute din analiza spectrelor de impedanță prin fitare

Electrod	E(V)	$R_n(\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$	$C1(F\mu \cdot \text{cm}^{-2})$	$\alpha$	$R1(k\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$
EG-Epoxi	-0,25	825,44	17,55	0,964	$0,893 \cdot 10^4$
	0,05	944,11	29,77	0,880	$0,448 \cdot 10^5$
	0,35	878,55	29	0,880	$0,216 \cdot 10^5$
	0,65	863,33	33	0,880	$0,115 \cdot 10^5$
	0,95	891,66	41,66	0,890	$0,241 \cdot 10^4$
	1,25	976,22	92,55	0,870	$0,389 \cdot 10^4$
CNF-EG-Epoxi	-0,25	1033,77	11,44	0,930	$0,443 \cdot 10^5$
	0,05	1014,11	10,66	0,810	$0,437 \cdot 10^6$
	0,35	1010,88	11,55	0,826	$0,222 \cdot 10^6$
	0,65	966,66	16,11	0,832	$0,486 \cdot 10^5$
	0,95	958,88	27,33	0,800	$0,359 \cdot 10^4$
	1,25	912,22	80,55	0,900	$0,690 \cdot 10^3$
EG-PS	-0,25	469,66	181,11	0,940	$0,290 \cdot 10^2$
	0,05	471,66	175,55	0,950	$0,911 \cdot 10^4$
	0,35	423,33	135,55	0,940	$0,436 \cdot 10^4$
	0,65	422,22	111,11	0,910	$0,167 \cdot 10^5$
	0,95	411,11	95,55	0,900	$0,561 \cdot 10^3$
	1,25	391,11	14,44	0,830	$0,147 \cdot 10^3$
GC	-0,25	1000,28	298,95	0,620	$0,354 \cdot 10^4$
	0,05	925,29	230,61	0,600	$0,212 \cdot 10^4$
	0,35	1103,56	166,94	0,650	$0,212 \cdot 10^4$
	0,65	1072,43	135,82	0,660	$0,250 \cdot 10^4$
	0,95	1168,64	106,11	0,690	$0,177 \cdot 10^4$
	1,25	1054,04	131,57	0,650	$0,107 \cdot 10^4$
BDD	-0,25	1867,57	3,59	0,872	$0,354 \cdot 10^6$
	0,05	1863,32	10,11	0,877	$0,311 \cdot 10^6$
	0,35	1905,77	11,10	0,882	$0,763 \cdot 10^6$
	0,65	1934,06	10,52	0,890	$0,577 \cdot 10^6$
	0,95	1868,98	12,42	0,879	$0,376 \cdot 10^5$
	1,25	1785,51	15,40	0,847	$0,356 \cdot 10^4$
	1,55	1915,67	4,24	1	$0,172 \cdot 10^4$
	1,85	1912,84	7,07	0,940	$0,615 \cdot 10^3$

Rezistențele celei pentru fiecare tip de electrod au depins, atât de rezistențele electrice ale acestora, cât și de tăria ionică conferită de soluția de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de concentrație 0,1 M. Valorile cele mai ridicate ale capacităților condensatorilor s-au obținut pentru electrozii de EG-PS și GC, iar cea mai mică pentru electrodul de BDD, aspect care este în concordanță cu rezultatele obținute prin CV și care este legat de dublul strat electric al electrodului. Valori mici ale capacității condensatorilor se datorează unui dublu strat mai puțin compact, care este răspunzător de curentul capacitiv pe care îl prezintă electrozii. În ceea ce



privește factorul de rugozitate  $\alpha$ , nu există diferențe semnificative. Totuși, pentru electrodul de EG-Epoxi valorile factorului  $\alpha$  mai mari decât 0,9 la toate valorile de potențial analizate, dă informații despre o suprafață mai puțin poroasă decât a celorlalți electrozi. Suprafața cea mai poroasă a prezentat-o electrodul de GC ( $\alpha < 0,7$ ).

Cele mai ridicate valori ale rezistenței la transfer de sarcină,  $R_1$ , s-au obținut pentru electrodul de BDD arătând că pentru valori ale potențialului de până la aproximativ +1 V este esențială comportarea capacitivă și suprafața electrozului este inertă din punct de vedere electrochimic. La valori mai pozitive ale potențialului (până la +1,55 V vs. Ag/AgCl) rezistența la transfer de sarcină este tot mai mică, comparabilă ca ordin de mărime cu cea a electrozilor de tip compozit pentru domeniul de potențial în care este preponderentă componenta capacitivă.

Se poate sublinia că rezultatele de spectroscopie de impedanță electrochimică sunt în concordanță cu datele voltametrice, atât în ceea ce privește componenta capacitivă din fereastra de potențial, cât și potențialele corespunzătoare transferului de sarcină mai ușor (caracterizat prin rezistența la transfer de sarcină  $R_1$ ).

Cele mai mici valori ale rezistenței la transfer de sarcină s-au obținut pentru electrodul de GC pe tot domeniul de potențial, ceea ce dă informații asupra unui proces de transfer de electroni, probabil corespunzător unui proces de oxidare a carbonului. Din grupul electrozilor de tip compozit, rezistența cea mai ridicată la transfer de sarcină a prezentat-o electrodul de CNF-EG-Epoxi, iar cea mai mică electrodul de EG-PS.

#### 4.6. Concluzii parțiale

Electrozii compoziți pe bază de carbon EG-Epoxi, CNF-EG-Epoxi și EG-PS au fost obținuți prin turnare utilizând filere conductive de grafit expandat și carbon nanofibră prinse în matrici izolatoare de epoxi sau polistiren.

Comportarea electrică a electrozilor de tip compozit a depins de tipul matricii izolatoare și a fillerului de carbon conductiv. Rezistența electrică cea mai scăzută a prezentat-o electrodul de EG-PS, iar cea mai ridicată electrodul de CNF-EG-Epoxi.

În ceea ce privește proprietățile structurale ale electrozilor de tip compozit, diferențele morfologice sunt relativ mici și astfel, rezultatele de oxidare diferite ar putea fi legate de natura diferită a matricii și de orientarea particulelor de grafit.

În scopul aplicării acestor tipuri de electrozi în procese de oxidare electrochimică a derivaților fenolici, aceștia au fost caracterizați electrochimic și comparați cu electrodul convențional de GC și un electrod alternativ de BDD, prin voltametrie ciclică și spectroscopie de impedanță electrochimică. Prin aplicarea voltametriei ciclice s-a determinat fereastra de potențial pentru fiecare tip de electrod, aspect foarte important pentru utilizarea acestora în procesele de oxidare electrochimică pentru elucidarea mecanismului de oxidare răspunzător de eficiența (randamentul de curent).

Spectroscopia de impedanță electrochimică a fost utilizată ca și tehnică complementară voltametriei ciclice, cu rezultate care au fost în concordanță cu cele obținute prin voltametrie ciclică legate de activitatea electrochimică a electrozilor în electrolitul suport în care se conduc procesele de oxidare.

Astfel, pe baza rezultatelor de voltametrie ciclică și spectroscopie de impedanță electrochimică, electrodul de BDD prezintă fereastra de potențial cea mai largă, evoluția oxigenului decurgând la valori ale potențialului de 1,5 V vs. Ag/AgCl.

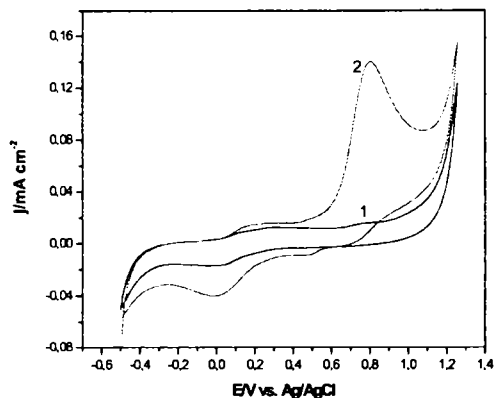
Valorile foarte ridicate ale rezistențelor la transfer de sarcină ale electrodului de BDD obținute în domeniul ferestrei de potențial sugerează proprietatea de material inert din punct de vedere electrochimic. Rezultate comparabile s-au obținut și pentru electrodul compozit CNF-EG-Epoxi.

# STUDII PRIVIND DEGRADAREA ELECTROCHIMICĂ OXIDATIVĂ A DERIVAȚILOR FENOLICI MONOSUBSTITUIȚI

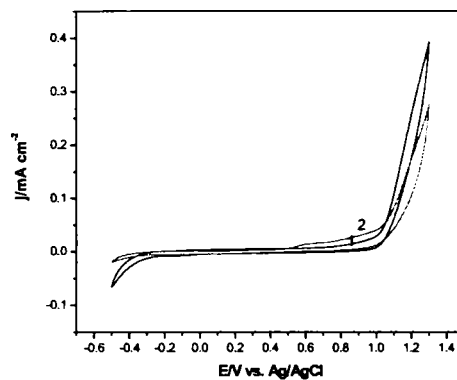
### 5.1. Măsurători voltametrice

Aplicarea practică a proceselor electrochimice la distrugerea derivaților fenolici monosubstituiți din soluții apoase impune ca și cerință imperioasă alegerea materialului de electrod cu eficiență foarte ridicată în procesul de electrooxidare urmărit. Stabilirea eficienței materialului de electrod necesită studiul comportării electrochimice a acestuia în prezența derivaților fenolici monosubstituiți. De asemenea, elucidarea/stabilirea mecanismului de oxidare prezintă o importanță deosebită pentru proiectarea/dezvoltarea unei tehnologii electrochimice de epurare a apelor uzate.

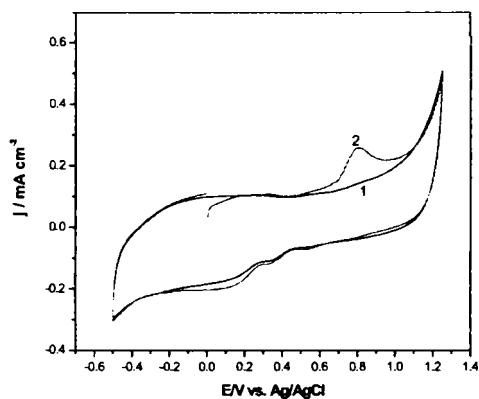
Figura V.1 a-e prezintă voltamogramele ciclice (CV) la viteza de scanare de  $0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ , în electrolitul suport de soluție  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de concentrație 0,1 M și în prezența a 4-clorfenolului de concentrație 0,2 mM ale electrozilor compoziți de tip: grafit exfoliat prins în matrice de epoxi (EG-Epoxi), carbon nanofibră - grafit exfoliat prins în matrice de epoxi (CNF-EG Epoxi), grafit expandat prins în matrice de polistiren (EG-PS), precum și ale electrozilor de glassy carbon (GC) și diamant dopat cu bor (BDD).



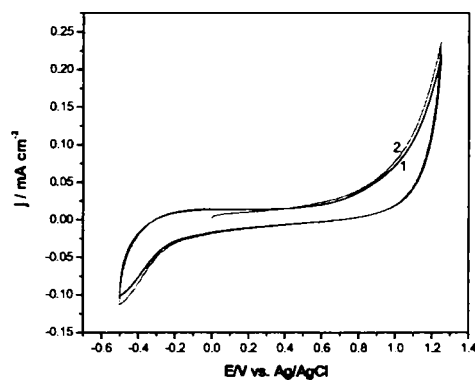
a)



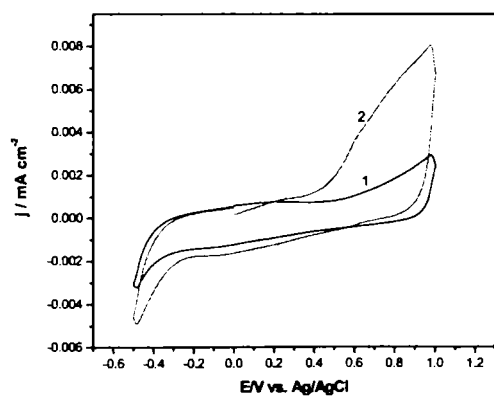
b)



c)



d)



e)

Figura V.1 a-e. Voltamograme ciclice în electrolit suport  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de concentrație 0,1 M (curba 1) și în prezența soluției de 4-CF de concentrație 0,2 mM (curba 2) pentru următorii electrozi: a-EG-Epoxi, b-EG-CNF-Epoxi, c-EG-PS; d-GC; e-BDD; potențial de start: 0 V vs. Ag/AgCl; domeniul de potențial: -0,5 V  $\rightarrow$  +1,25 V / 1,3 V / 1 V  $\rightarrow$  -0,5V vs. Ag/AgCl; viteză de scanare:  $0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Tabelul V.1. Parametrii voltametrici caracteristici oxidării 4-clorfenolului de concentrație 0,2 mM pe electrozii pe bază de carbon studiați

Materialul electrodului	Numărul scanării	$j$ (mA·cm <sup>-2</sup> )	Grad de reducere a densității de curent al peak-ului anodic (%)	E(V)
EG-Epoxi	1	$3,633 \cdot 10^{-3}$	-	0,8
	2	$2,208 \cdot 10^{-3}$	39,2	0,8
	3	$1,693 \cdot 10^{-3}$	53,4	0,8
CNF-EG-Epoxi	1	$8,203 \cdot 10^{-3}$	-	0,8
	2	-	100	0,8
	3	-	100	0,8
EG-PS	1	0,115347	-	0,8
	2	0,052313	38,00	0,8
	3	0,043995	49,20	0,8
GC	1	$2,885 \cdot 10^{-3}$	-	0,8
	2	$2,477 \cdot 10^{-3}$	15,18	0,8
	3	$2,068 \cdot 10^{-3}$	28,32	0,8
BDD	1	$2,63 \cdot 10^{-3}$	-	0,6
	2	$9,42 \cdot 10^{-4}$	64,88	0,6
	3	$8,64 \cdot 10^{-4}$	67,17	0,6

\*Componenta capacitivă a fost scăzută din densitățile de curent

În Tabelul V.1 este prezentată pentru fiecare electrod valoarea potențialului la care are loc procesul de oxidare, cea mai mică valoare fiind înregistrată pentru electrodul de diamant dopat cu bor (BDD). Se observă că primul scan (curba 2) prezintă un peak anodic la 0,8 V, respectiv 0,6 V vs. Ag/AgCl pentru electrodul de BDD și un peak catodic la 0,05 V vs Ag/AgCl. Trebuie precizat faptul că valoarea potențialului la care a decurs oxidarea 4-clorfenolului (0,6 V vs. Ag/AgCl) este mai mică decât cea raportată în literatura de specialitate pentru electrodul de BDD și acest aspect ar putea fi explicat prin prezența urmelor de grafit cu efect electrocatalitic [192]. Începând cu ce-a de a doua scanare a voltamogramei ciclice, gradul de reducere a înălțimii peak-ului anodic este de aproximativ 100% pentru electrodul compozit de carbon nanofibră - grafit exfoliat datorită colmatării totale a electrodului. Pentru electrozii de glassy carbon, diamant, grafit exfoliat prins în matrice de epoxi și grafit expandat-polistiren reducerea peak-ului anodic este de 15,18%, 64,88%, 39,20%, respectiv 38% începând cu cea de-a doua scanare. În general, colmatarea electrodului se datorează mecanismului complex de oxidare al fenolilor pe electrozi pe bază de carbon, ce implică atât adsorbția reactantului/intermediarilor sau a produșilor finali de oxidare, cât și formarea unui strat pasiv, neconductiv de produși oligomerici rezultați în urma procesului de electropolimerizare, pe suprafețele electrozilor [178,182,186,241].

Comparativ, în Figurile V.2 și V.3 sunt prezentate voltamogramele ciclice succesive (3 scanări) obținute pentru electrodul de BDD în prezența 4-clorfenolului de aceeași concentrație (0,2 mM) pentru două domenii de potențial, unul în care apa este stabilă, iar celălalt cuprinzând domeniul în care începe descărcarea oxigenului. În ambele situații, prin scanări repetate se reduce curentul anodic limită obținut la valoarea potențialului de 0,6 V vs. Ag/AgCl. Pentru domeniul de potențial în care se descarcă oxigenul, s-a ales valoarea potențialului de 1,6 V vs. Ag/AgCl, deoarece la

prima scanare în prezența 4-clorfenolului la această valoare s-a obținut un umăr al curentului anodic.

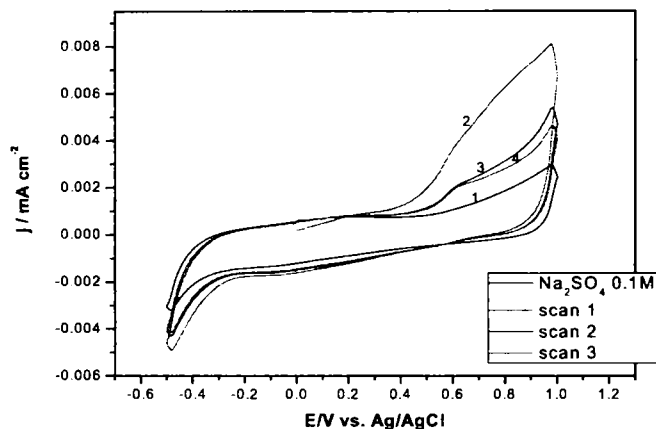


Figura V.2. Voltamogramme ciclice ale electrodului de BDD în electrolit suport  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de concentrație 0,1 M (curba 1) și în prezența 4-CF de concentrație 0,2 mM: curba 2-scan 1; curba 3-scan 2; curba 4-scan 3; domeniul de potențial:  $-0,5\text{V} \rightarrow +1\text{V} \rightarrow -0,5\text{V}$  vs. Ag/AgCl; viteză de scanare:  $0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ .

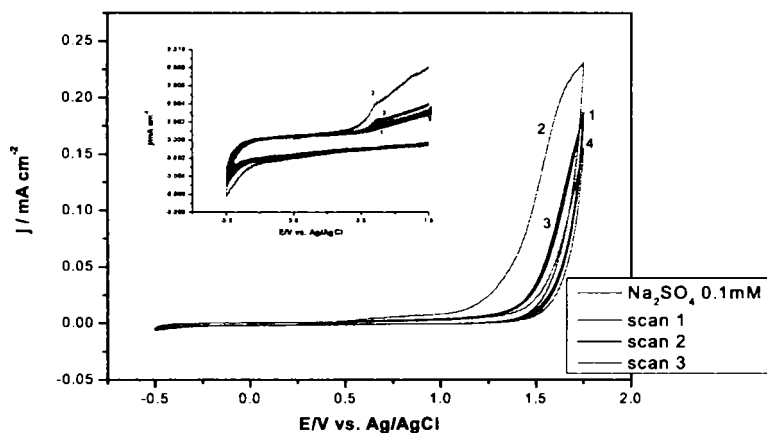


Figura V.3. Voltamogramme ciclice ale electrodului de BDD în electrolit suport  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de concentrație 0,1 M (curba 1) și în prezența 4-CF de concentrație 0,2 mM: curba 2-scan 1; curba 3-scan 2; curba 4-scan 3; domeniul de potențial:  $-0,5\text{V} \rightarrow +1,75\text{V} \rightarrow -0,5\text{V}$  vs. Ag/AgCl; viteză de scanare:  $0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Influența concentrației 4-clorfenolului asupra fenomenului de pasivare/colmatare a electrodului în cele două domenii de potențial sunt prezentate prin voltamogrammele din Figurile V.4 și V.5, iar gradele de reducere ale curentului corespunzător procesului de oxidare a 4-clorfenolului sunt prezentate comparativ în Tabelul V.2

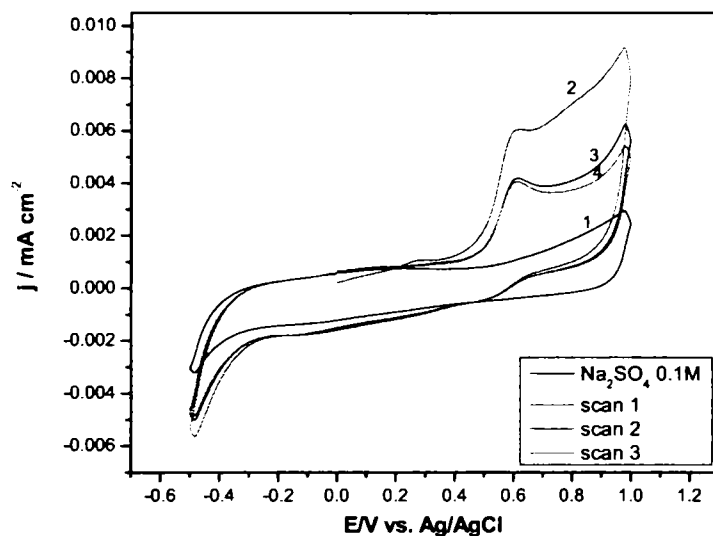


Figura V.4. Voltamograme ciclice ale electrodului de BDD în electrolit suport  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de concentrație 0,1 M (curba 1) și în prezența 4-CF de concentrație 1 mM: curba 2-scan 1; curba 3-scan 2; curba 4-scan 3; domeniul de potențial:  $-0,5\text{V} \rightarrow +1\text{V} \rightarrow -0,5\text{V}$  vs. Ag/AgCl; viteza de scanare:  $0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ .

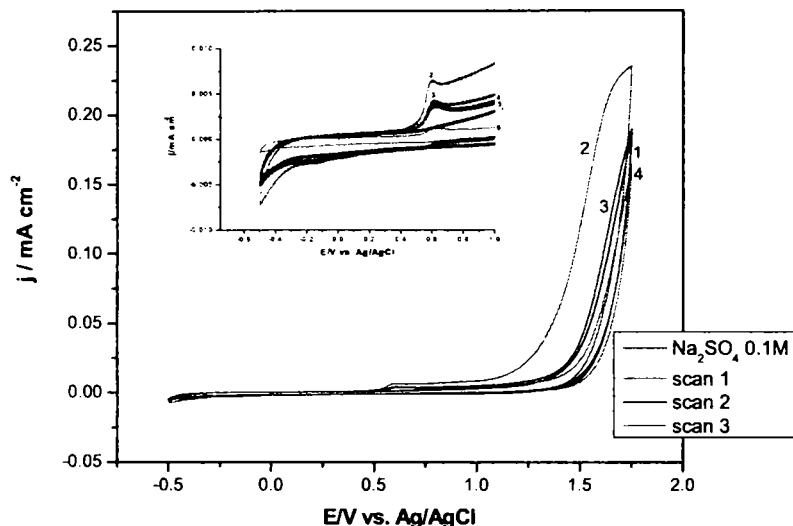


Figura V.5. Voltamograme ciclice ale electrodului de BDD în electrolit suport  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de concentrație 0,1 M (curba 1) și în prezența 4-CF de concentrație 1 mM: curba 2-scan 1; curba 3-scan 2; curba 4-scan 3; domeniul de potențial:  $-0,5\text{V} \rightarrow +1,75\text{V} \rightarrow -0,5\text{V}$  vs. Ag/AgCl; viteza de scanare:  $0,05\text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Tabelul V.2. Scăderea densității de curent corespunzătoare peak-ului de oxidare al 4-clorfenolului 0,2 mM pe electrodul de BDD

Conc. 4-CF	Domeniul de potențial	Nr. scanări	$\Delta j / \text{mA cm}^{-2}$		Grad de reducere a densității de curent (%)	
			E=0,6 V	E=1,6 V	E=0,6 V	E=1,6 V
0,2 mM	$-0,5\text{V} \rightarrow +1\text{V} \rightarrow -0,5\text{V}$ vs. Ag/AgCl	Scan 1	$2,63 \cdot 10^{-3}$		-	
		Scan 2	$9,42 \cdot 10^{-4}$		64,88	
		Scan 3	$8,64 \cdot 10^{-4}$		67,14	
	$-0,5\text{V} \rightarrow +1,75\text{V} \rightarrow -0,5\text{V}$ vs. Ag/AgCl	Scan 1	$2,823 \cdot 10^{-3}$	$9,73 \cdot 10^{-2}$		-
		Scan 2	$9,08 \cdot 10^{-4}$	$8,22 \cdot 10^{-3}$	67,83	91,55
		Scan 3	$5,73 \cdot 10^{-4}$	-	79,70	100
1 mM	$-0,5\text{V} \rightarrow +1\text{V} \rightarrow -0,5\text{V}$ vs. Ag/AgCl	Scan 1	$4,937 \cdot 10^{-3}$		-	
		Scan 2	$3,094 \cdot 10^{-3}$		37,33	
		Scan 3	$2,973 \cdot 10^{-3}$		39,78	
	$-0,5\text{V} \rightarrow +1,75\text{V} \rightarrow -0,5\text{V}$ vs. Ag/AgCl	Scan 1	$5,15 \cdot 10^{-3}$	0,1163	-	-
		Scan 2	$2,94 \cdot 10^{-3}$	0,0146	42,87	87,44
		Scan 3	$2,45 \cdot 10^{-3}$	-	52,36	100

Din datele prezentate se observă că deși ar fi fost de așteptat ca, creșterea concentrației 4-clorfenolului să producă o colmatare mai rapidă, totuși cu creșterea concentrației, gradul de colmatare a electrodului a fost mai redus, aspect care ar da indicii asupra posibilității controlului procesului de oxidare prin transfer de masă [242]. De asemenea, aplicarea unui domeniu de potențial mai larg accentuează



procesul de colmatare a electrodului, aspect care ar putea sugera favorizarea formării chinonei/hidrochinonei care produce electropolimerizarea și ca urmare, formarea filmului pasiv, neconductiv.

Figurile V.6 și V.7 prezintă voltamogramele ciclice (CV) și liniare (LSV) ale electrodului compozit de tip EG-PS în  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de concentrație 0,1 M și în prezența a 4-clorfenolului de concentrație 0,2 mM, la viteza de scanare de  $0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ . Primul scan (curba 2) indică un peak anodic larg la potențialul de 0,8 V corespunzător oxidării 4-clorfenolului. După primul scan, se poate observa un nou răspuns de oxidare asociat celui de reducere, la valori mai scăzute ale potențialului (0,05V și 0,5V vs. Ag/AgCl), indicând formarea cuplului redox corespunzător oxidării grafitului (Figura V.6).

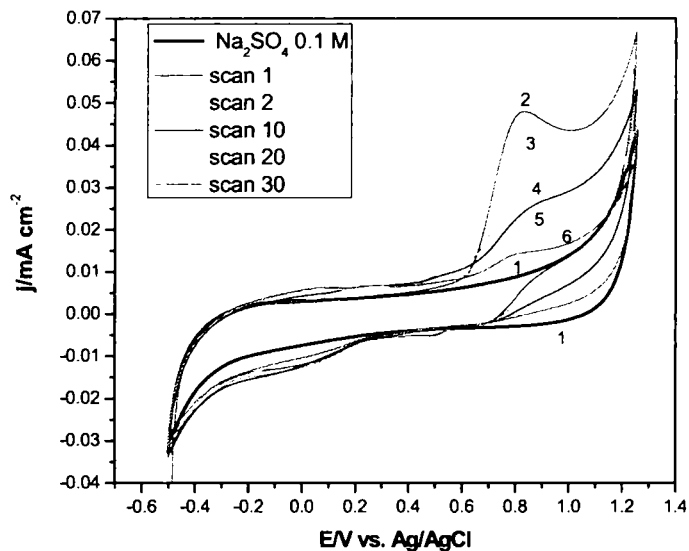


Figura V.6. Voltamograme ciclice ale electrodului de EG-PS în electrolit suport  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de concentrație 0,1 M (curba 1) și în prezența 4-CF de concentrație 0,2 mM: curba 2-scan 1; curba 3-scan 2; curba 4-scan 10; curba 5-scan 20; curba 6-scan 30; viteza de scanare:  $0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ .

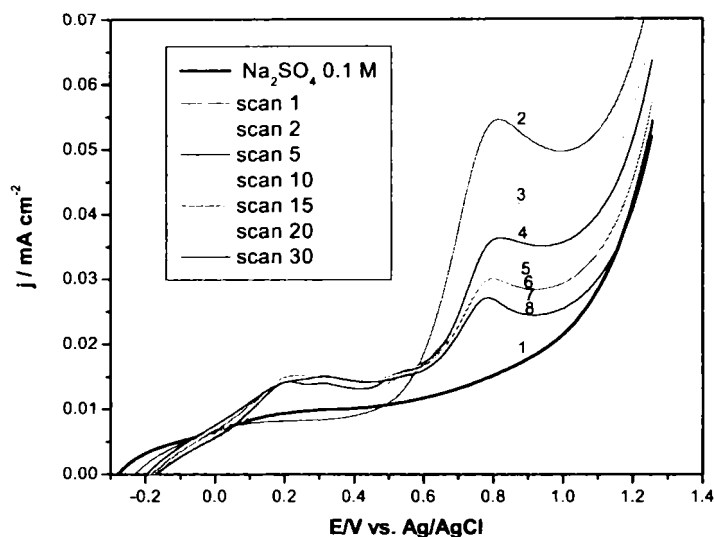


Figura V.7. Voltamograme liniare ale electrodului de EG-PS în electrolit suport  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de concentrație 0,1 M (curba 1) și în prezența 4-CF de concentrație 0,2 mM: curba 2-scan 1; curba 3-scan 2; curba 4-scan 5; curba 5-scan 10; curba 6-scan 15; curba 7-scan 20; curba 8-scan 30; viteza de scanare:  $0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$

Din Figura V.7 se poate observa că începând cu primul scan, densitatea de curent la potențialul de 0,2 V vs. Ag/AgCl scade, ceea ce indică adsorbția reactantului pe suprafața electrodului. În timpul scanărilor succesive, înălțimea peak-ului anodic scade datorită colmatării electrodului. După cea de-a 30 scanare gradul de reducere al peak-ului anodic ajunge la 85% utilizând CV și 70% utilizând LSV (Tabelul V.3).

Tabel V.3. Scăderea densității de curent corespunzător peak-ului de oxidare a 4-CF de concentrație 0,2 mM cu numărul de scanări succesive pe electrodul de EG-PS în funcție de tehnica aplicată

Tehnica aplicată	Nr.scanării	$j/ \text{mA cm}^{-2}$	Grad de reducere a densității de curent al peak-ului anodic (%)
CV	scan 1	0,037553	-
	scan 2	0,024858	38,00
	scan 10	0,014196	62,19
	scan 20	0,008005	78,68
	scan 30	0,00566	84,92
LSV	scan 1	0,039104	-
	scan 2	0,026958	31,06
	scan 5	0,020841	46,70
	scan 10	0,016559	57,65
	scan 15	0,014811	62,12
	scan 20	0,013632	64,87
	scan 30	0,011753	69,94

În Figurile V.8 și V.9 sunt prezentate voltamogramele ciclice și liniare ale electrodului compozit EG-Epoxi și a electrodului BDD în prezența a diferite concentrații de 4-CF. Pentru electrodul de EG-Epoxi, se poate observa că până la concentrația de 0,3 mM 4-CF la potențialul 0,8 V vs. Ag/AgCl, densitatea de curent crește proporțional cu concentrația 4-CF după care are loc o scădere a semnalului anodic, datorită faptului că suprafața electrodului este colmatată. Pentru electrodul de BDD, voltamogramele liniare s-au efectuat pe un domeniu de potențial extins, cuprinzând și domeniul de decărcare al oxigenului. Așa cum este prezentat în detaliul din Figura V.9 se observă că la potențialul de 0,6 V vs. Ag/AgCl, densitatea de curent crește cu creșterea concentrației 4-CF pe domeniul de concentrație mai extins (până la 4-CF de concentrație 4 mM), fără a se produce colmatarea. Acest aspect ar putea fi explicat prin faptul că în acest domeniu de potențial suprafața diamantului este hidrofobă, și nu favorizează adsorbția moleculelor polare. În schimb, în domeniul de potențial în care are loc evoluția oxigenului se observă o ușoară scădere a densității de curent cu creșterea concentrației 4-CF, ce s-ar putea datora schimbării stării suprafeței diamantului din hidrofobă în hidrofilă, prin introducerea pe suprafață a unor grupări funcționale care conțin oxigen [188].

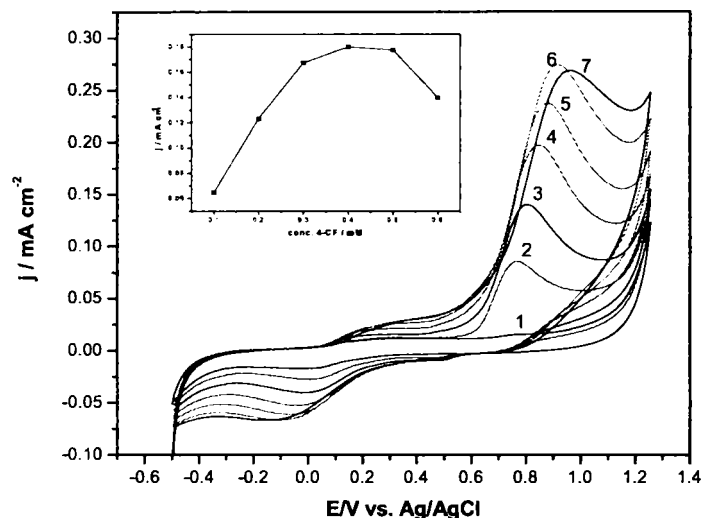


Figura V.8. Voltamograme ciclice ale electrodului EG-Epoxi în electrolit suport  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de concentrație  $0,1 \text{ M}$  și concentrații diferite de 4-CF: curba 1 –  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , curba 2 –  $0,1 \text{ mM}$ , curba 3 –  $0,2 \text{ mM}$ , curba 4 –  $0,3 \text{ mM}$ , curba 5 –  $0,4 \text{ mM}$ , curba 6 –  $0,5 \text{ mM}$ , curba 7 –  $0,6 \text{ mM}$ ; viteza de scanare:  $0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ . Interior: variația densității de curent a peak-ului anodic în funcție de concentrația 4-CF.

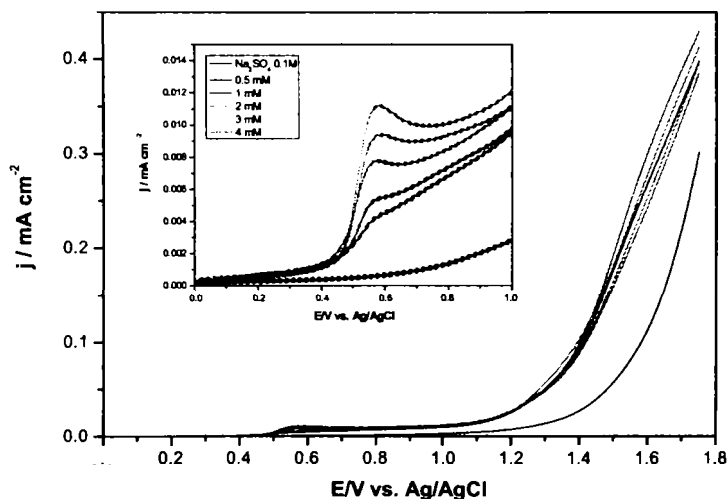


Figura V.9. Voltamograme liniare ale electrodului de BDD în electrolit suport  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de concentrație  $0,1 \text{ M}$  și în prezența a diferite concentrații de 4-CF; viteza de scanare:  $0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ . Interior: detaliu al domeniului restrâns de potențial.

Figurile V.10 și V.11 prezintă efectul concentrației inițiale a 4-clorfenolului asupra procesului de oxidare, pentru domeniul extins de potențial, exprimat ca și exemplu prin scanare ciclică pentru electrozii de CNF-EG-Epoxi și BDD. Este de așteptat ca, creșterea concentrației inițiale a 4-clorfenolului să determine scăderea

vitezei de oxidare a 4-clorfenolului datorită colmatării rapide a electrodului. Pe de altă parte, este știut faptul că, creșterea concentrației soluției determină creșterea vitezei de oxidare a 4-clorfenolului, dacă procesul este controlat de transferul de masă [242].

Comportarea celor două tipuri de electrozi a fost diferită în prezența celor două concentrații de 4-clorfenol. Pentru electrodul compozit, așa cum s-a arătat și mai sus, concentrația de 1 mM a 4-clorfenolului este din domeniul de concentrații la care electrodul se colmatează, iar colmatarea se produce chiar și în domeniul în care are loc descărcarea oxigenului. La concentrația de 1 mM a 4-clorfenolului, electrodul de BDD nu se colmatează până la concentrația de 4 mM indiferent de domeniul de potențial.

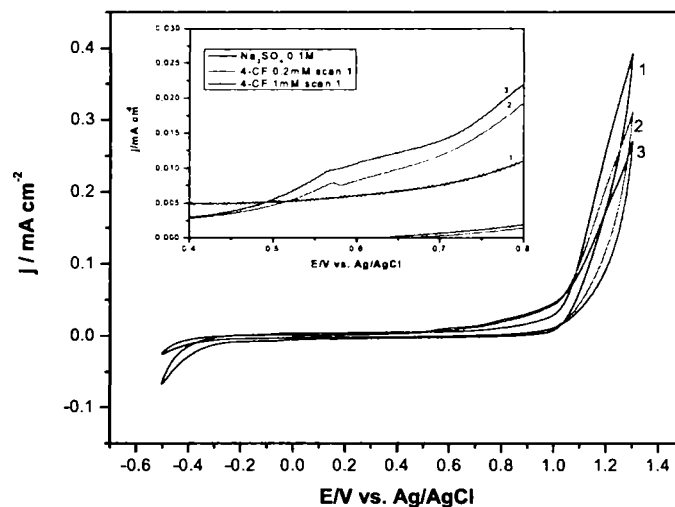


Figura V.10. Primul scan al voltamogramei ciclice a electrodului CNF-EG-Epoxi în electrolit suport  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1M (curba 1) + 0,2 mM (curba 2) + 1mM (curba 3) 4-CF; domeniul de potențial:  $-0,5\text{V} \rightarrow 1,3\text{V} \rightarrow -0,5\text{V}$  vs. Ag/AgCl; viteză de scanare:  $0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ . Interior: detaliu al domeniului restrâns de potențial.

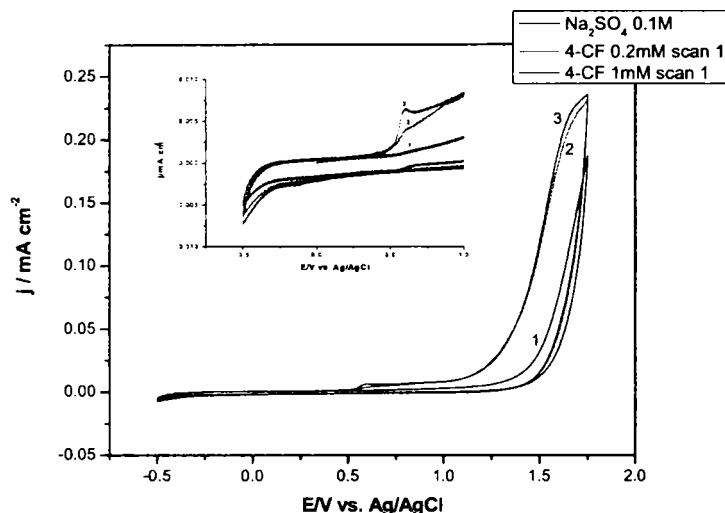


Figura V.11. Primul scan al voltamogramei ciclice a electrodului de BDD în electrolit suport  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de concentrație 0,1 M (curba 1) + 0,2mM (curba 2) + 1mM 4-CF (curba 3) ; domeniul de potențial:  $-0,5\text{V} \rightarrow +1,75\text{V} \rightarrow -0,5\text{V}$  vs. Ag/AgCl; viteza de scanare :  $0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ . Interior: detaliu al domeniului restrâns de potențial.

### 5.1.1. Influența vitezei de scanare

Pentru elucidarea anumitor aspecte legate de mecanismul procesului de oxidare al 4-clorfenolului pe electrozii de carbon s-a urmărit influența vitezei de scanare asupra parametrilor voltametrici ( $j$ ,  $E$ ). Ținând cont că dintre electrozii de tip compozit, electrodul de EG-Epoxi a avut comportare similară cu EG-PS, s-a urmărit influența vitezei de scanare asupra următorilor electrozi: EG-PS, CNF-EG-Epoxi și BDD.

În Figura V.12 este prezentat efectul vitezei de scanare asupra primei scanări a voltamogramelor ciclice a electrodului de CNF-EG-Epoxi în soluție de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de concentrație 0,1 M și în prezența a 4-CF de concentrație 0,2 mM. Absența peak-ului catodic corespunzător celui anodic de oxidare a 4-clorfenolului, precum și deplasarea maximului peak-ului anodic la valori mai pozitive ale potențialului cu creșterea vitezei de scanare, indică ireversibilitatea procesului de oxidare (Figura V.12 – interior b). Interiorul a al Figurii V.12 prezintă variația densității de curent cu rădăcina pătrată a vitezei de scanare. Menținerea densității de curent constantă pentru vitezele de scanare cuprinse între 0,02 și 0,05 V/s indică comportarea acestui compozit ca și rețea de microelectrozi [234] datorită fenomenului de difuzie sferică.

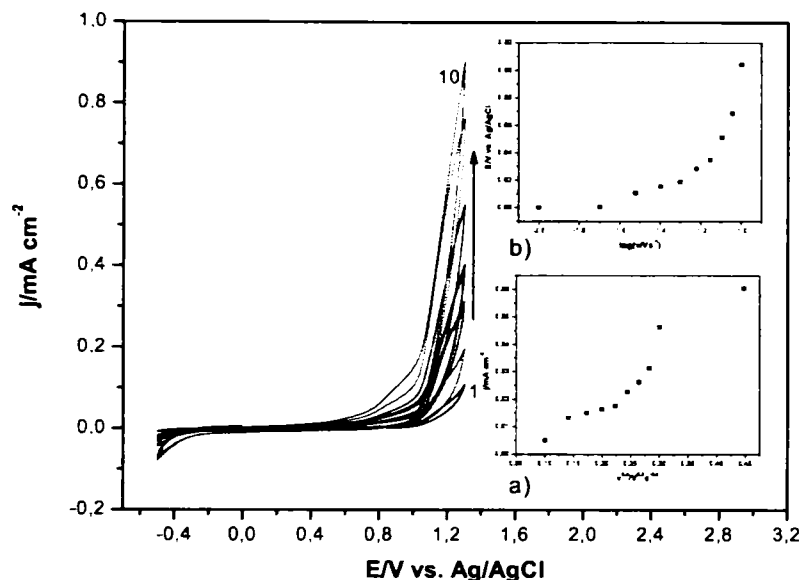


Figura V.12. Voltamograme ciclice ale electrodului de CNF-EG-Epoxi în electrolit suport  $Na_2SO_4$  de concentrație  $0,1M$  și în prezența 4-CF de concentrație  $0,2\ mM$  la diferite viteze de scanare: curba 1- $0,01V\cdot s^{-1}$ ; curba 2- $0,02\ V\cdot s^{-1}$ ; curba 3- $0,03\ V\cdot s^{-1}$ ; curba 4- $0,04\ V\cdot s^{-1}$ ; curba 5- $0,05\ V\cdot s^{-1}$ ; curba 6- $0,06\ V\cdot s^{-1}$ ; curba 7- $0,07\ V\cdot s^{-1}$ ; curba 8- $0,08\ V\cdot s^{-1}$ ; curba 9- $0,09\ V\cdot s^{-1}$ ; curba 10- $0,2\ V\cdot s^{-1}$ ; domeniul de potențial:  $-0,5V \rightarrow +1,3V \rightarrow -0,5V\ vs.\ Ag/AgCl$ . Interior: a) - Variația densităților de curent ale peakurilor anodice înregistrate la  $0,8\ V\ vs.\ Ag/AgCl$  cu radicalul vitezei de scanare, b) Variația potențialelor peak-urilor anodice cu logaritmul vitezei de scanare.

Comportarea electrodului de EG-PS în prezența 4-clorfenolului este diferită față de a electrodului CNF-EG-Epoxi (Figura V.13). Atât peak-urile anodice, cât și cele catodice cresc proporțional cu radicalul vitezei de scanare (Figura V.13 a). Aceste rezultate conduc la ipoteza că atât oxidarea, cât și reducerea sunt controlate de procesul de difuzie al compusului la suprafața electrodului. Faptul că dreptele care descriu variația peak-ului anodic și catodic nu trec prin origine, ci au o ordonată la origine, indică faptul că etapa de adsorbție pe suprafața electrodului nu poate fi neglijată. Absența peak-ului catodic corespunzător celui anodic corespunzător oxidării 4-CF indică ireversibilitatea procesului, chiar dacă potențialul peak-urilor rămâne relativ constant (Figura V.13 b). În conformitate cu datele prezentate în literatură [182,186] peak-urile anodice, precum și cele corespunzătoare catodice, înregistrate la valori ale potențialului de  $0,05\ V$  și  $0,5\ V\ vs.\ Ag/AgCl$ , pot fi atribuite sistemului redox hidrochinonă/benzochinonă pe electrodul EG-PS. Este știut faptul că fenolul și derivații săi sunt oxidați la un radical fenoxi, ce poate fi ulterior oxidat la hidrochinonă, și apoi benzochinonă; concomitent, acesta poate reacționa formând un film de polioxifenilen izolator electric ce aderă pe suprafața electrodului.

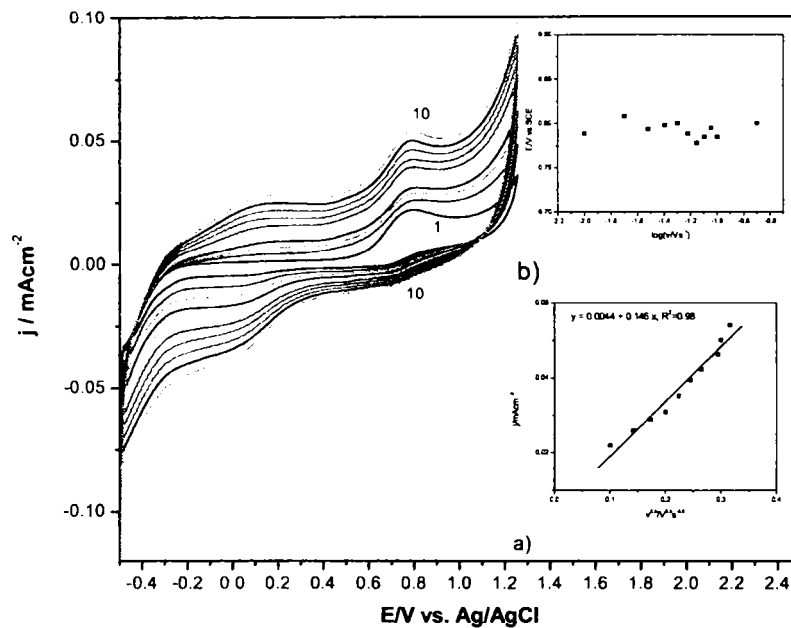


Figura V.13. Voltamograme ciclice ale electrodului de EG-PS în electrolit suport  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de concentrație 0,1M și în prezența 4-CF de concentrație 0,2 mM la diferite viteze de scanare: curba 1-0,01  $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ ; curba 2-0,02  $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ ; curba 3-0,03  $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ ; curba 4-0,04  $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ ; curba 5-0,05  $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ ; curba 6-0,06  $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ ; curba 7-0,07  $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ ; curba 8-0,08  $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ ; curba 9-0,09  $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ ; curba 10-0,1  $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ ; domeniul de potențial:  $-0,5\text{V} \rightarrow +1,3\text{V} \rightarrow -0,5\text{V}$  vs. Ag/AgCl. Interior: a) - Variația densităților de curent ale peak-urilor anodice înregistrate la 0,8V vs. Ag/AgCl cu radicalul vitezei de scanare, b) Variația potențialelor peak-urilor anodice cu logaritmul vitezei de scanare.

Efectul vitezei de scanare asupra primei voltamograme ciclice a electrodului de BDD în electrolit suport  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de concentrație 0,1 M în prezența 4-clorfenolului de concentrație 0,2 mM pentru domeniul de potențial până la descărcarea oxigenului este prezentat în Figura V.14. Dependența liniară a peak-ului anodic de radicalul vitezei de scanare indică faptul că procesul este controlat de transportul de masă. Chiar dacă potențialul de oxidare este aproximativ constant, oxidarea 4-clorfenolului nu este reversibilă, deoarece nu a apărut nici un peak catodic de reducere prin scanare inversă [243].



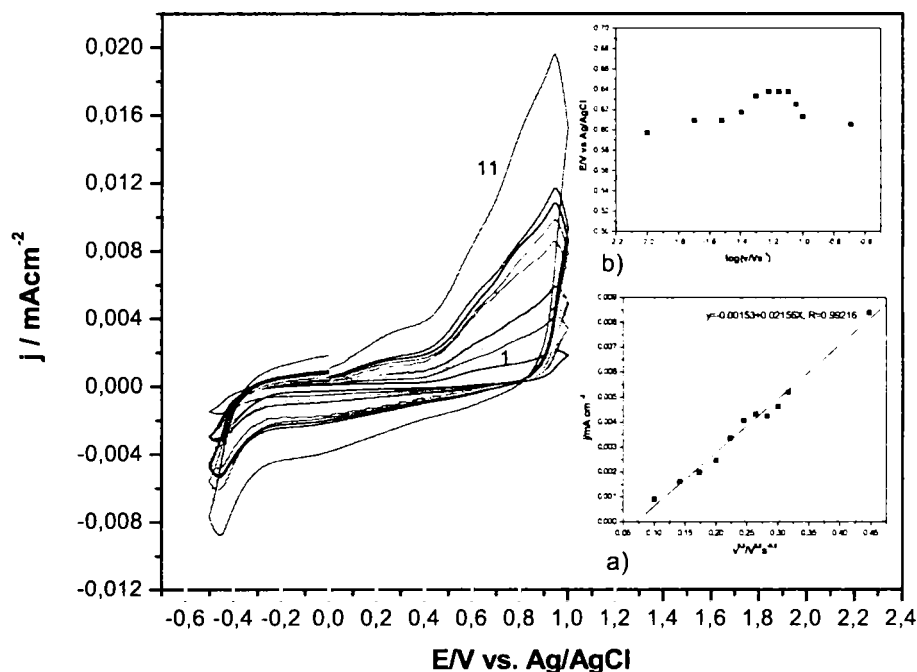


Figura V.14. Voltamograme ciclice ale electrodului de BDD în electrolit suport  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de concentrație 0,1M și în prezența 4-CF de concentrație 0,2mM la diferite viteze de scanare: curba 1-0,01V·s<sup>-1</sup>; curba 2-0,02 V·s<sup>-1</sup>; curba 3-0,03 V·s<sup>-1</sup>; curba 4-0,04 V·s<sup>-1</sup>; curba 5-0,05 V·s<sup>-1</sup>; curba 6-0,06 V·s<sup>-1</sup>; curba 7-0,07 V·s<sup>-1</sup>; curba 8-0,08 V·s<sup>-1</sup>; curba 9-0,09 V·s<sup>-1</sup>; curba 10-0,1 V·s<sup>-1</sup>; curba 11-0,2 V·s<sup>-1</sup>; domeniul de potențial: -0,5V → +1V → -0,5V vs. Ag/AgCl. Interior: a) - Variația densităților de curent ale peak-urilor anodice înregistrate la 0,6V vs. Ag/AgCl cu radicalul vitezei de scanare, b) Variația potențialelor peak-urilor anodice cu logaritmul vitezei de scanare.

Influența vitezei de scanare asupra primei voltamograme ciclice a electrodului de BDD în  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de concentrație 0,1 M în prezența 4-clorfenolului de concentrație 0,2 mM pentru domeniu de potențial extins este arătată în Figura V.15. Parametrii voltametrici prezentați în interiorul figurii, sunt înregistrați pentru același peak anodic de la 0,6 V vs. Ag/AgCl. Și în acest caz s-a manifestat difuzia liniară caracteristică macroelectrozilor și menținerea constantă a potențialului peak-ului de oxidare cu viteza de scanare.

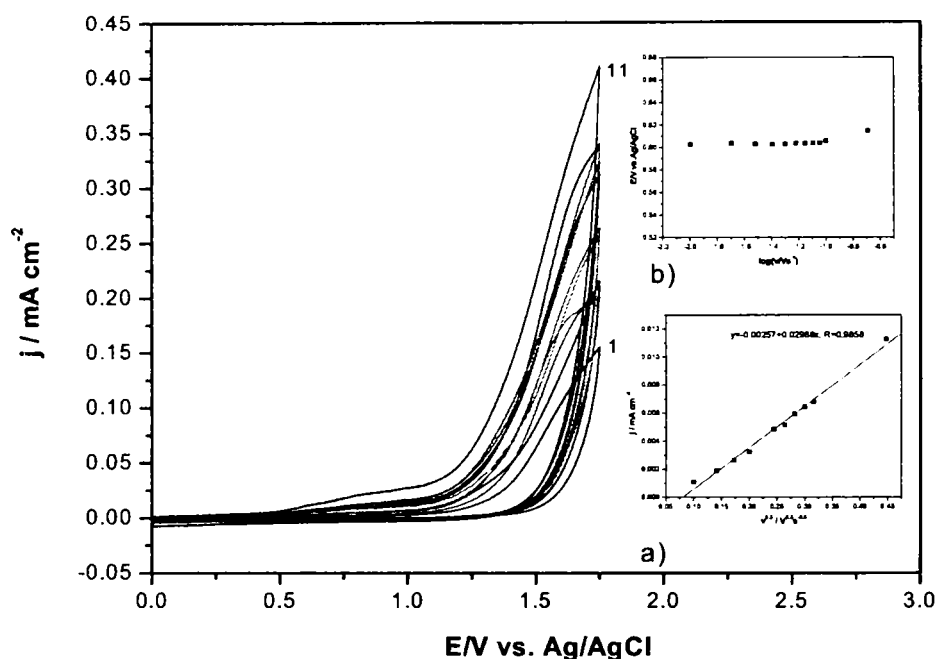
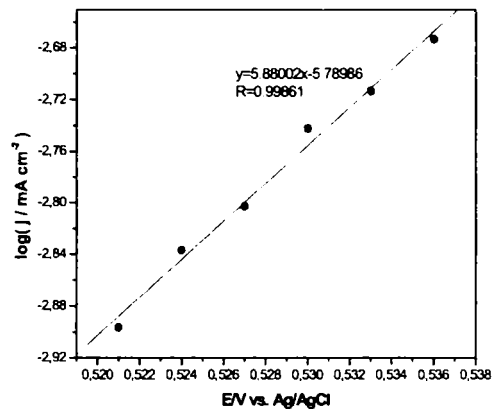
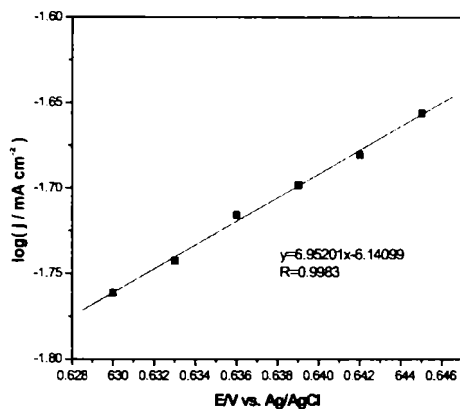
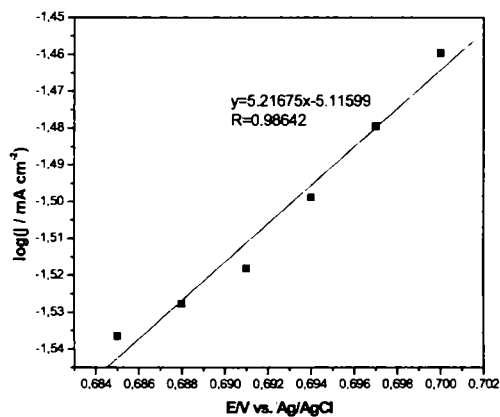


Figura V.15. Voltamograme ciclice ale electrodului de BDD în electrolit suport  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de concentrație 0,1M și în prezența 4-CF de concentrație 0,2mM la diferite viteze de scanare: curba 1-0,01V·s<sup>-1</sup>; curba 2-0,02 V·s<sup>-1</sup>; curba 3-0,03 V·s<sup>-1</sup>; curba 4-0,04 V·s<sup>-1</sup>; curba 5-0,05 V·s<sup>-1</sup>; curba 6-0,06 V·s<sup>-1</sup>; curba 7-0,07 V·s<sup>-1</sup>; curba 8-0,08 V·s<sup>-1</sup>; curba 9-0,09 V·s<sup>-1</sup>; curba 10-0,1 V·s<sup>-1</sup>; curba 11-0,2 V·s<sup>-1</sup>; domeniul de potențial: -0,5V → +1,75V → -0,5V vs. Ag/AgCl. Interior: a) - Variația densităților de curent ale peakurilor anodice înregistrate la 0,6 V vs. Ag/AgCl cu radicalul vitezei de scanare, b) Variația potențialelor peak-urilor anodice cu logaritmul vitezei de scanare.

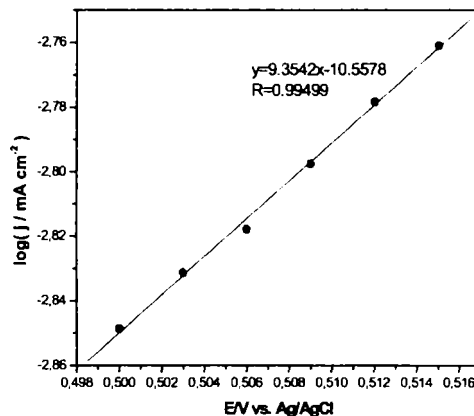
În vederea obținerii de informații asupra treptei determinante de viteză pentru fiecare electrod, s-a utilizat curba Tafel, ce descrie dependența dintre logaritmul intensității curentului și potențial, obținută la o viteză de scanare de 0,05 V s<sup>-1</sup>, utilizând doar partea crescătoare a peak-ului anodic. În Figura V.16 sunt prezentate curbele Tafel pentru electrozii compoziți EG-Epoxi, CNF-EG-Epoxi, PS-EG, precum și pentru electrodul BDD.



a)



b)



c)

d)

Figura V.16 a-d. Curba Tafel obținută pentru electrozii EG-Epoxi (a), CNF-EG-Epoxi (b), PS-EG (c), BDD (d) în prezența 4-CF de concentrație 0,2 mM, la viteza de scanare de  $0,05 \text{ V s}^{-1}$ .

Tabelul V.4. Panta Tafel, b, pentru electrozii pe bază de carbon studiați

Electrod	Panta Tafel (b) (mV)
EG-Epoxi	143,84
CNF-EG-Epoxi	170
EG-PS	191,68
BDD	106,90

Valorile obținute pentru panta Tafel au variat între 106,9 – 191,68. Pentru electrozii de EG-Epoxi și CNF-EG-Epoxi valorile sunt apropiate de 120 mV, valoare care corespunde procesului de transfer de sarcină care implică  $1e^-$ , proces care

decurge la această valoare a potențialului. Diferențele față de valoarea teoretică se datorează fenomenului de colmatare. Valorile pantei Tafel sugerează că fenomenele de adsorbție cele mai pregnante s-au obținut pentru electrozii de EG-PS și BDD, rezultate care sunt în concordanță cu cele obținute prin CV prin scanări repetate și prin influența vitezei de scanare.

În general, electrooxidarea clorfenolilor începe cu formarea radicalilor fenoxi și continuă prin două căi posibile: o cale produce specii cu structură chinonică și o alta este formarea polimerilor insolubili care pasivează suprafața electrodului. Vitezele relative a celor două căi depind de concentrația clorofenolilor, concentrații ale clorofenolilor mai mari favorizând adsorbția pe suprafața electrodului și concentrații ale clorofenolilor mai mici favorizând oxidarea speciilor chinonice [243].

Astfel, ținând cont de datele din literatură și funcție de potențialul aplicat, mecanismul de oxidare propus este redat în Figura V.17.

Figura V.17 prezintă un posibil mecanism pentru degradarea 4-clorfenolului. Astfel, în vederea inițierii procesului de hidroxilare a fenolului la hidrochinonă și catecol, ca și prim pas, s-a considerat că și dihidroxil benzenul urmează aceeași cale de oxidare. Formarea dihidroxil benzenului se consideră că are loc atât în timpul oxidării directe, cât și în cazul celei mediate. Apoi, are loc formarea chinonei ca și intermediar. Hidrochinona este apoi dehidrogenată la benzochinonă. Oxidarea benzochinonei, după deschiderea inelului aromatic, conduce la formarea acizilor carboxilici alifatici, precum acidul maleic și acidul fumaric, care sunt apoi degradați la acid oxalic, și apoi la acid formic și acid acetic. Producții finali sunt dioxidul de carbon și apă [252].

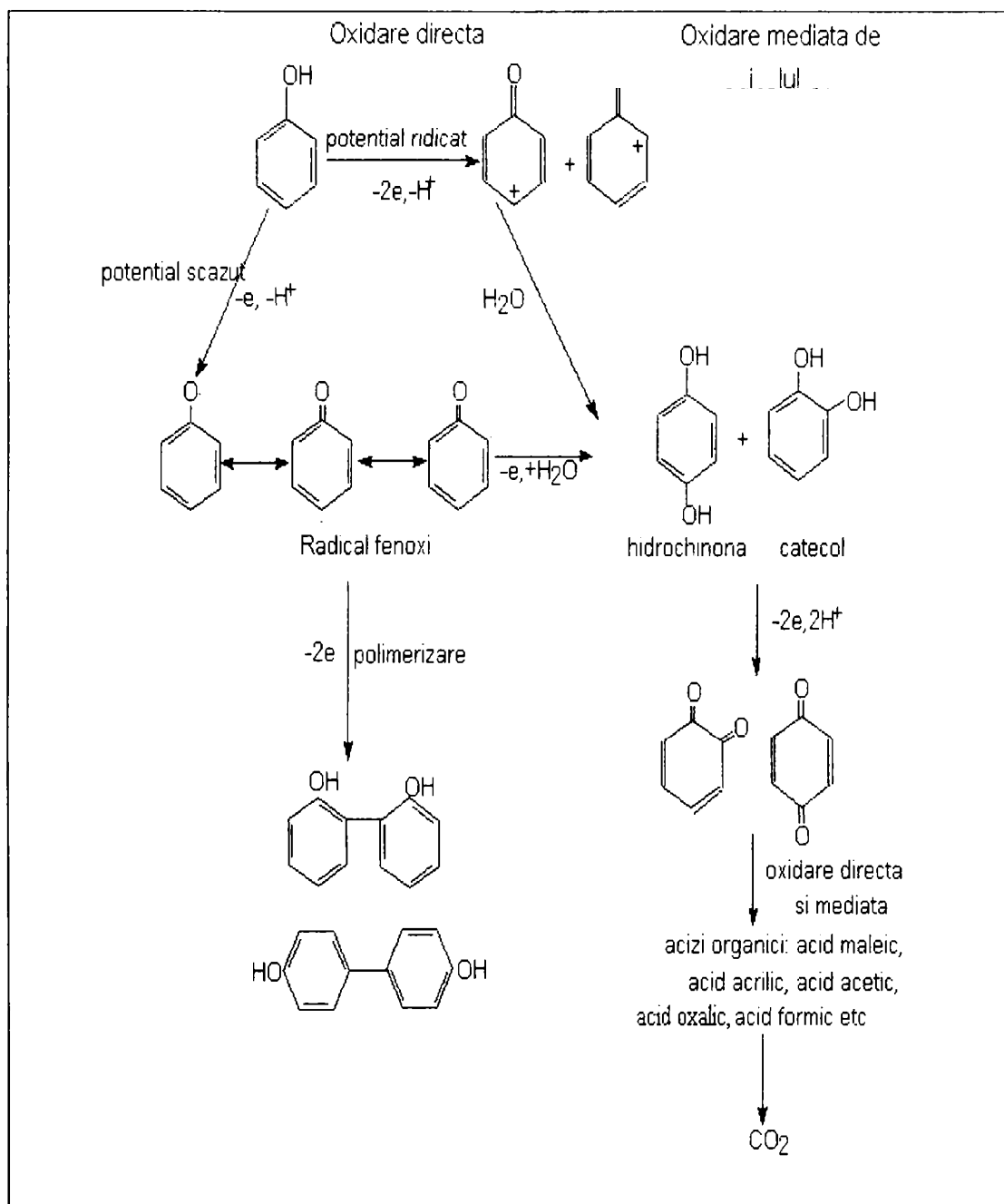


Figura V.17. Mecanismul propus pentru degradarea fenolului [252]

Din toate experimentele efectuate pentru degradarea 4-CF, procesul de oxidare decurge prin cele două căi, una fiind mai preponderentă decât cealaltă, funcție atât de potențialul/densitatea de curent aplicată, regimul de lucru (potențiosstatic/galvanostatic), cât și de concentrația inițială a derivatului fenolic. Astfel că, pierderea activității electrodului se datorează în primul rând potențialului

aplicat care influențează vitezele de polimerizare și respectiv, de formare a ionului fenoxi. În cazul oxidării directe sunt implicate specii adsorbite pe suprafața electrodului care la concentrații ridicate saturează site-urile disponibile de pe suprafața electrodului.

Datorită eficienței scăzute a curentului, în utilizările practice, nu este necesar să se degradeze 4-CF până la produșii finali, dioxid de carbon și apă, fiind mult mai convenabil să se degradeze 4-clorfenolul la acizi carboxilici alifatici biodegradabili. Astfel, procesul electrochimic este urmat de un proces de tratare biologic, proces care este mult mai economic.

## **5.2. Utilizarea electrochimică a electrozilor de tip compozit în oxidarea și determinarea derivaților fenolici monosubstituiți**

Rezultatele prezentate în acest capitol se datorează investigațiilor efectuate în scopul utilizării aceluiași electrozi pentru controlul procesului de degradare electrochimică. Astfel, cercetările au fost conduse în scopul oxidării și determinării cantitative a derivaților fenolici monosubstituiți cu același tip de electrod, folosind tehnicile electrochimice.

Figurile V.18 și V.19 prezintă voltamogramele ciclice ale 4-nitrofenolului (4-NF) și 4-clorfenolului (4-CF) la două domenii de concentrații și două viteze de scanare, pe electrodul compozit de grafit expandat prins în matrice de epoxi (EG-Epoxi). Pentru ambii derivați fenolici monosubstituiți și ambele viteze de scanare, electrodul compozit s-a colmatat la concentrația poluantului mai mare decât 0,5 mM, iar pe domeniul de concentrații până la 0,5 mM variația densității de curent cu concentrația poluantului a fost liniară (Interior Figura V.19).

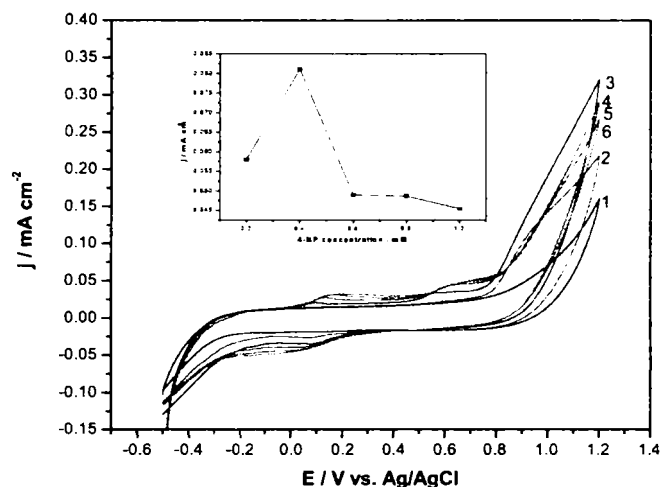


Figura V.18. Voltamogramele ciclice ale electrodului compozit EG-Epoxi în electrolit suport ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M) și în prezența a diferite concentrații de 4-NF: curba 1 – 0 mM ; 2-0,2 mM; 3-0,4 mM; 4-0,6mM; 5-0,8 mM; 6-1 mM; domeniul de potențial: -0,5 V → +1,25 V → -0,5V vs. Ag/AgCl; viteză de scanare: 0,1  $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ . Interior: Variația densităților de curent ale peak-urilor anodice în funcție de concentrația 4-NF.

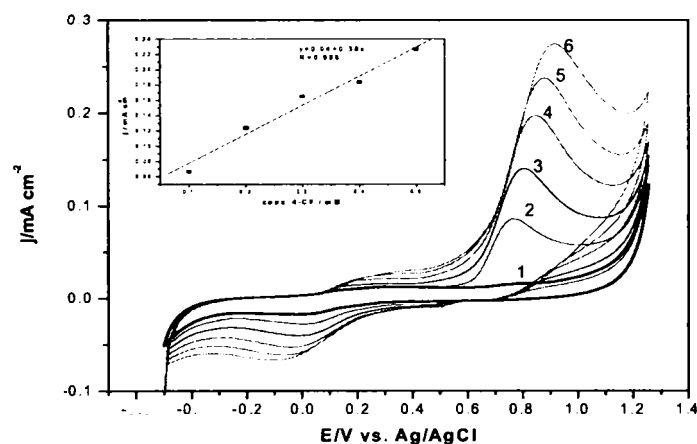


Figura V.19. Voltamogramele ciclice ale electrodului compozit EG-Epoxi în electrolit suport ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M) și în prezența a diferite concentrații de 4-CF: curba 1 – 0 mM ; 2-0,1 mM; 3-0,2 mM; 4-0,3 mM; 5-0,4 mM; 6-0,5 mM domeniul de potențial: -0,5 V → +1,25 V → -0,5V vs. Ag/AgCl; viteză de scanare: 0,05  $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ . Interior: Variația densităților de curent ale peak-urilor anodice înregistrate  $E = 0,8$  V vs. Ag/AgCl în funcție de concentrația 4-CF.-

Pentru a compara comportarea electrodului compozit cu un electrod de grafit spectral rotativ (SG), s-a testat influența celor două tipuri de derivați fenolici monosubstituiți asupra comportării electrodului disc rotativ de grafit spectral.

Valoarea potențialului de oxidare pentru cei doi compuși a fost mai pozitivă (0,9 V vs. Ag/AgCl) față de electrodul compozit (0,8 V vs. Ag/AgCl).

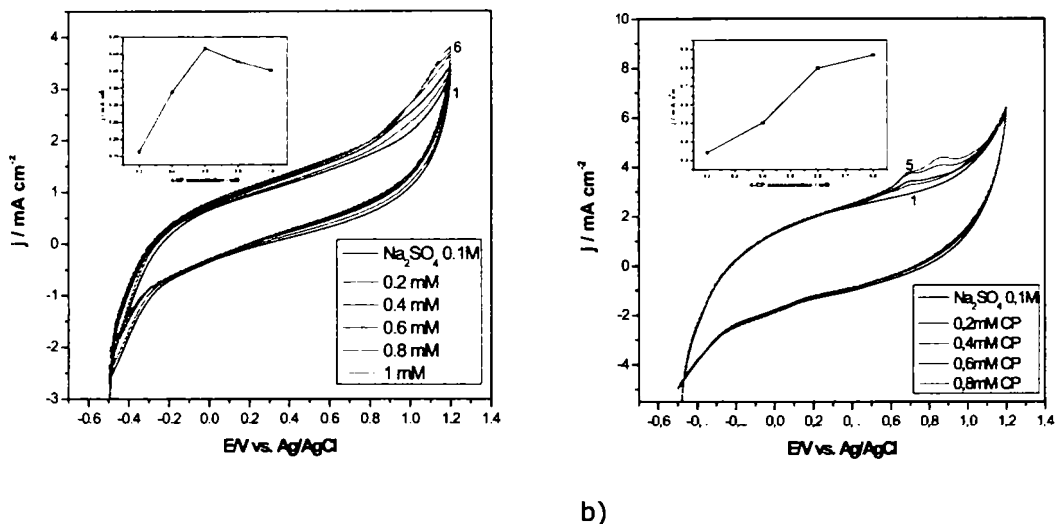


Figura 5.20. Voltamogramele ciclice ale electrodului tip disc rotativ SG în electrolit suport ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M) și în prezența a diferite concentrații de 4-NF (a) și 4-CF (b): curba 1 – 0 mM ; 2-0,2 mM; 3-0,4 mM; 4-0,6 mM; 5-0,8 mM; 6-1 mM; domeniul de potențial: -0,5 V → +1,25 V → -0,5V vs. Ag/AgCl; viteză de scanare: 0,1  $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ . Interior: Variația densităților de curent ale peak-urilor anodice în funcție de concentrațiile 4-NF (a) și 4-CF (b).

În cazul ambilor electrozi are loc colmatarea acestora odată cu creșterea concentrației de poluant, proces ce se datorează mecanismului complex al oxidării fenolilor pe electrozii pe bază de carbon. Și în acest, caz procesul de oxidare al 4-NF implică atât adsorbția reactantului/intermediarilor sau a produșilor de oxidare a fenolilor, cât și formarea unui strat pasiv, neconductiv de produși oligomerici, formați în urma procesului de oxidare pe suprafața electrozilor prin electropolimerizare [182]. Comparând comportarea celor doi electrozi, se poate observa că densitatea de curent capacitivă este mai mare în cazul electrodului de SG, și colmatarea electrodului nu este așa de pregnantă cu creșterea concentrației 4-clorfenolului și 4-nitrofenolului, fapt ce se poate datora evitării efectului de adsorbție datorită rotirii electrodului, precum și a încetinirii procesului de electropolimerizare (lipsa peak-urilor catodice la aproximativ -0,01 V și + 0,5 V vs. Ag/AgCl).

Pe baza acestor rezultate, cronoamperometria, considerată ca și cea mai ușoară tehnică electrochimică utilizată pentru determinarea amperometrică, cât și pentru

elucidarea anumitor aspecte legate de mecanismul procesului de oxidare, a fost aplicată pentru una și respectiv două valori ale potențialului de detecție pentru fiecare electrod, utilizând metoda adității standard [244,264]. Cele două valori ale potențialului de detecție au fost alese pe baza a diferite aspecte : primul potențial a fost ales în conformitate cu datele furnizate de voltametria ciclică, spre exemplu, +0,8 V vs. Ag/AgCl pentru electrodul EG-Epoxi și +0,9 V vs. Ag/AgCl pentru



electrodul SG ; cel de-al doilea potențial a fost ales astfel încât să fie mai mare, în domeniul de evoluție al oxigenului, pentru a asigura un randament de oxidare mai ridicat (+1,1 V vs. Ag/AgCl) prin modificarea mecanismului care ar presupune evitarea electropolimerizării. Spre exemplu, Figura V.21 prezintă rezultatele obținute pentru electrodul EG-Epoxi utilizat pentru detecția 4-CF utilizând cronoamperometria la valoarea potențialului de 0,8 V vs. Ag/AgCl.

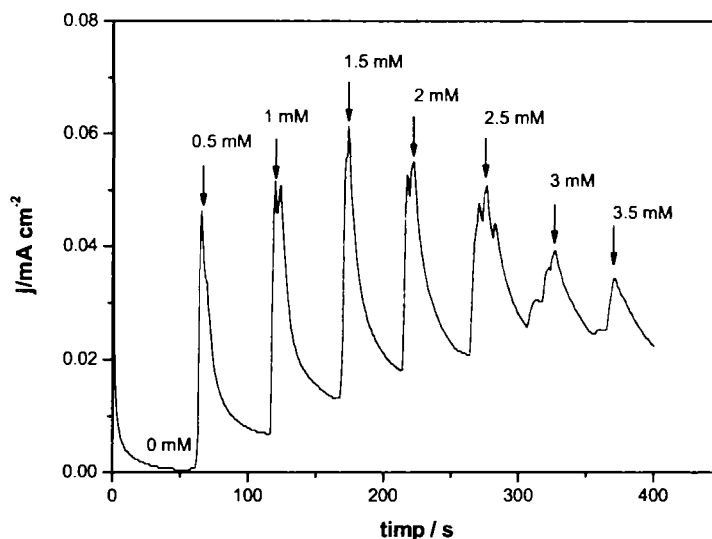


Figura V.21. Cronoamperograme ale electrodului EG-Epoxi în electrolit suport  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1M și în prezența a diferite concentrații de 4-CF înregistrate la  $E=0,8\text{V}$  vs. Ag/AgCl.

Figura V.22 prezintă cronoamperogramele obținute pentru electrodul EG-PS la potențialul de 0,8 V vs. Ag/AgCl pentru trei concentrații ale 4-clorfenolului (0,2 mM, 0,4 mM, 0,6 mM). Până la concentrații ale 4-clorfenolului de 0,4 mM, până la 100 secunde nu se observă efecte de colmatare ale electrodului (densitatea de curent fiind proporțională cu concentrația 4-clorfenolului). La concentrații ale 4-clorfenolului de 0,6 mM, în cazul în care nu are loc o curățire a electrodului, se observă că densitatea de curent se suprapune peste cea obținută la 0,4 mM 4-clorfenol, suprafața electrodului fiind colmatată. Scăderea activității electrodului este strâns legată de concentrația 4-clorfenolului. La concentrații scăzute de 4-clorfenol, dezactivarea electrodului pare a fi mai puțin evidentă.

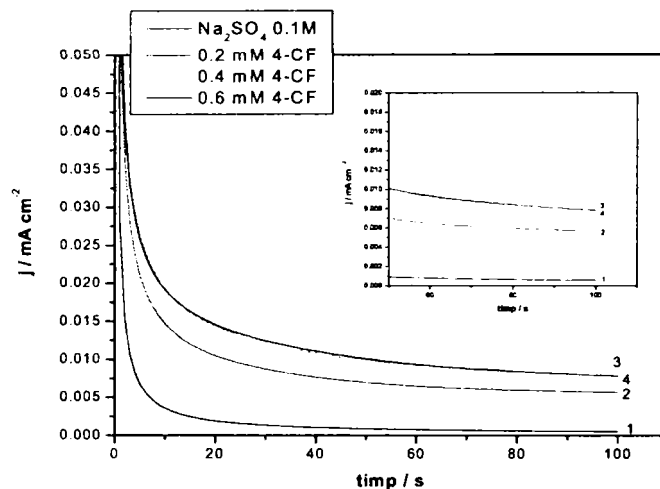


Figura V.22. Cronoamperogramme ale electrodului de EG-PS în electrolit suport  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de concentrație 0,1 M și concentrații diferite de 4-CF înregistrate la  $E=0,8$  V vs. Ag/AgCl; curba 1-  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M; curba 2-0,2 mM 4-CF; curba 3-0,4 mM 4-CF; curba 4-0,6 mM 4-CF. Interior: detaliu al cronoamperogramelor.

Figura V.23 prezintă rezultatele obținute pentru EG-Epoxi prin aplicarea celor două potențiale, între aplicarea celor două potențiale realizându-se curățirea electrodului.

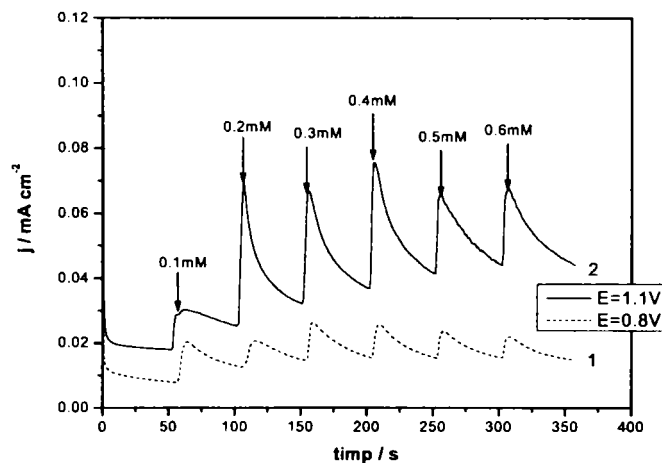


Figura V.23. Cronoamperogramme ale electrodului EG-Epoxi în electrolit suport  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de concentrație 0,1M și în prezența a diferite concentrații de 4-NF înregistrate la  $E=0,8$  V vs. Ag/AgCl (curba 1) și  $E=1,1$  V vs. Ag/AgCl (curba 2).

În funcție de cele două cronoamperogramme înregistrate la cele două valori ale potențialului de detecție, dependența densității de curent vs. concentrația 4-NF a fost liniară pentru valoarea potențialului de detecție de +1,1 V vs. Ag/AgCl, în timp ce pentru potențialul de detecție de +0,8 V vs. Ag/AgCl, curentul nu are o dependență liniară de concentrația 4-NF, pe domeniul de concentrații cuprins între 0,1 și 0,6 mM (Figura V.24). În cazul potențialului de detecție de +1,1 V vs.

Ag/AgCl, sensibilitatea electrodului pentru detecția 4-NF a fost  $0,046 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{mM}^{-1}$ , cu un coeficient de corelare de 0,98. Totuși, și în acest caz se observă la concentrația de 0,6 mM 4-NF o ușoară applatizare datorită începutului procesului de colmatarea a electrodului.

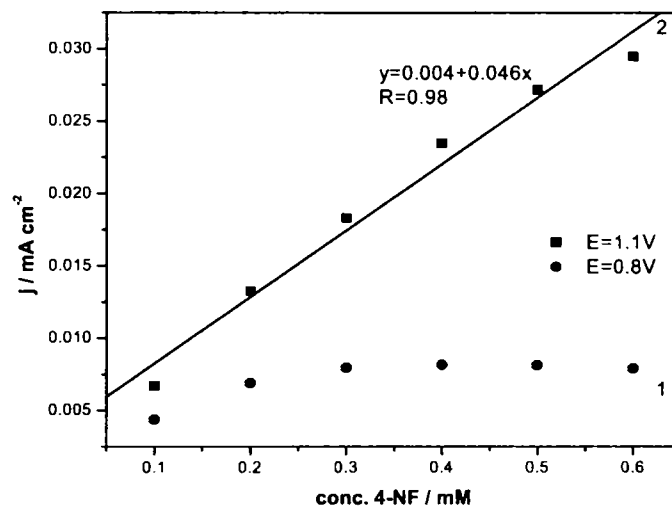


Figura V.24. Dreapta de etalonare a densității de curent înregistrate prin CA la  $E=0,8\text{V}$  vs. Ag/AgCl (curba 1) și  $E=1,1\text{V}$  vs. Ag/AgCl (curba 2) în funcție de concentrația 4-NF.

În Figura V.25 sunt prezentate rezultatele aplicării celor două potențiale successive (fără a se realiza curățirea între aplicarea celor două potențiale).

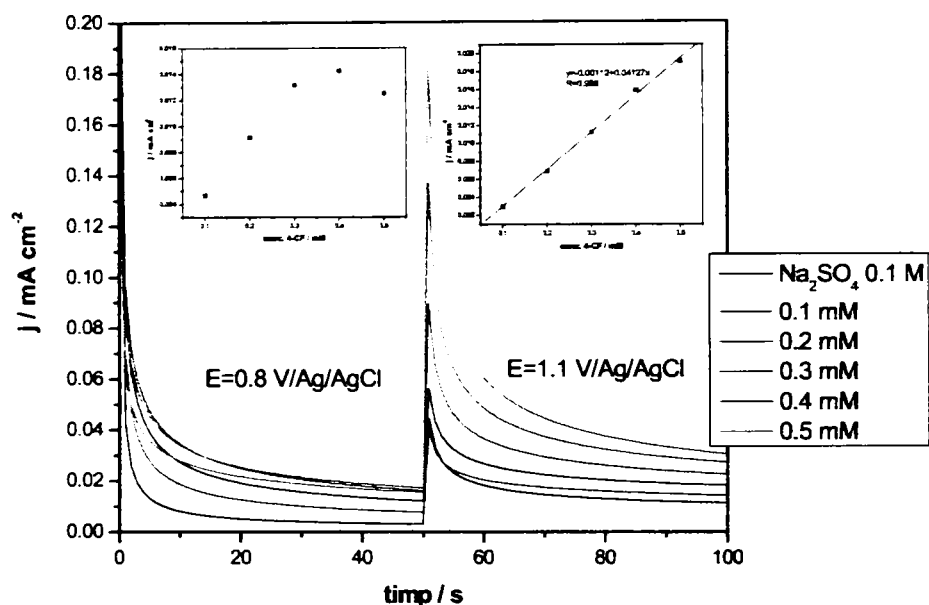


Figura V.25. Cronoamperograme ale electrodului EG-Epoxi în electrolit suport  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de concentrație 0,1M și în prezența a diferite concentrații de 4-CF înregistrate la  $E=0,8\text{V vs. Ag/AgCl}$  și  $E=1,1\text{V vs. Ag/AgCl}$ .

Întrucât comportarea electrodului în prezența concentrațiilor ridicate de 4-NF a prezentat disponibilitate pentru detecție, în continuare s-au efectuat experimente de amperometrie multi-puls (MPA), care permite o curățire electrochimică a electrodului "in-situ".

În Figura V.26 sunt prezentate rezultatele aplicării MPA pentru detecția 4-NF la valorile potențialului de detecție la care a fost aplicată și cronoamperometria. În ambele situații, potențialul de curățire a fost +1,4 V vs. Ag/AgCl.

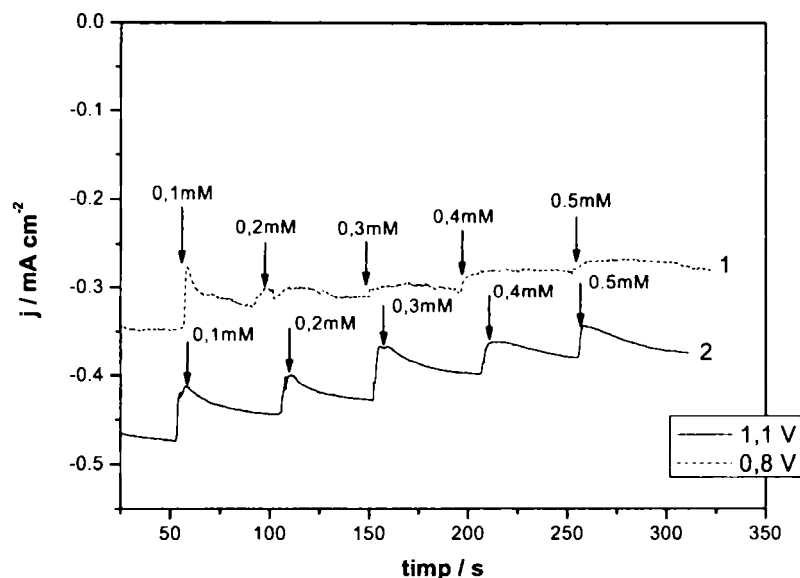


Figura V.26. Amperograme multi-puls ale electrozilor EG-Epoxi în electrolit suport  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de concentrație 0,1M și în prezența a diferite concentrații de 4-NF;  $E_{\text{det}} = 0,8\text{V}$  respectiv,  $1,1\text{ V vs. Ag/AgCl}$  și  $E_{\text{curățire}} = +1,4\text{V vs. Ag/AgCl}$ ;  $t_{\text{det}} = 0,05\text{ s}$  și  $t_{\text{curățire}} = 0,15\text{ s}$ .

Se poate concluziona că aplicarea MPA permite detecția 4-NF pe electrozilor EG-Epoxi la potențialul de detecție de +0,8 V vs. Ag/AgCl, potențial ce corespunde doar oxidării 4-NF, fără a avea loc evoluția oxigenului. Pentru ambele potențiale de detecție, a fost obținută o dependență liniară între curentul amperometric și concentrația 4-NF, cu o mai bună sensibilitate la potențialul de +1,1 V vs. Ag/AgCl ( $0,22\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{mM}^{-1}$  vs.  $0,14\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{mM}^{-1}$  obținută la valoarea potențialului de +0,8 V vs. Ag/AgCl) și un coeficient de corelare de 0,99 (Figura V.27).

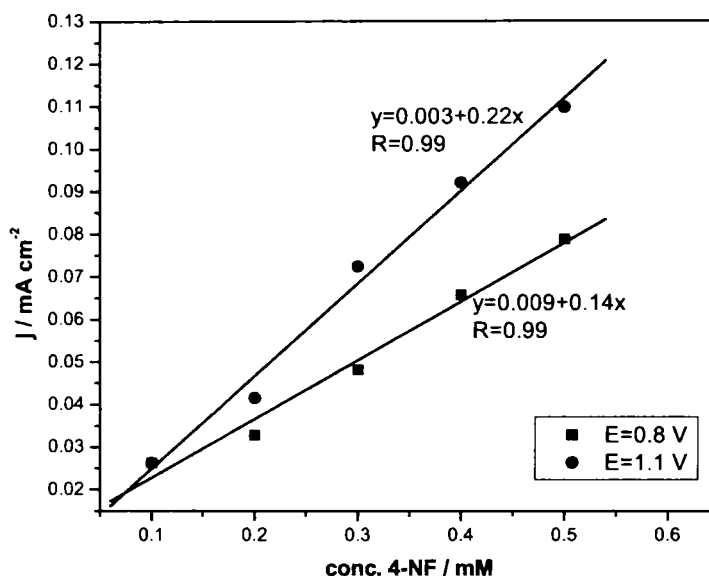


Figura V.27. Dreapta de etalonare a densității de curent înregistrate prin MPA la  $E_{det} = 0,8 \text{ V}$  respectiv,  $1,1 \text{ V}$  vs.  $\text{Ag/AgCl}$  și  $E_{curățire} = +1,4 \text{ V}$  vs.  $\text{Ag/AgCl}$ ;  $t_{det} = 0,05 \text{ s}$  și  $t_{curățire} = 0,15 \text{ s}$ , în funcție de concentrația 4-NF.

În Figura V.28 este prezentată o cronoamperogramă continuă obținută prin cronoamperometrie, adăugând 4-CF în electrolitul suport ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ M}$ ) utilizând electrodul disc rotativ SG. Potențialul aplicat a fost fixat la valoarea de  $+1,1 \text{ V}$  vs.  $\text{Ag/AgCl}$  și timpul de răspuns la aproximativ  $50 \text{ s}$ . Curba de calibrare a densității de curent vs. concentrația 4-CF a fost liniară pe domeniul de concentrație cuprins între  $0,1$  și  $0,5 \text{ mM}$ , cu o sensibilitate a electrodului de  $0,12 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{mM}^{-1}$ , și un coeficient de corelare de  $0,99$  (Figura V.29).

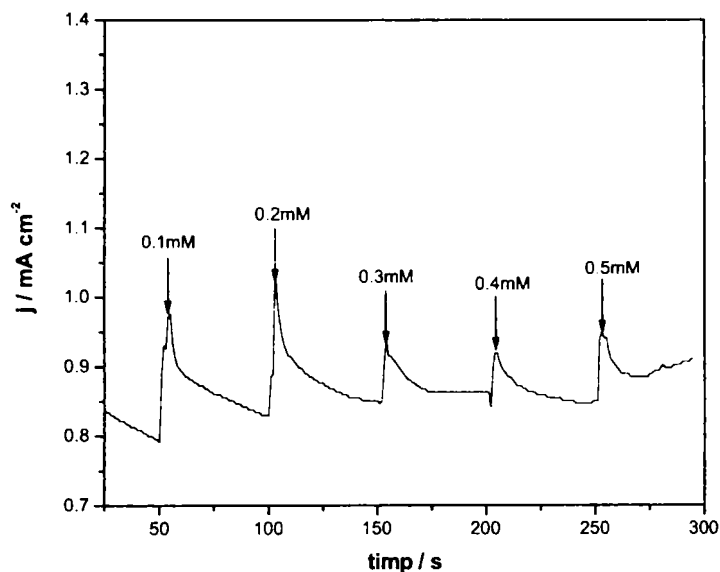


Figura V.28. Cronoamperograma (CA) electrozilor disc rotativ SG în electrolit suport  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de concentrație 0,1M și în prezența a diferite concentrații de 4-CF înregistrată la  $E=1,1 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ .

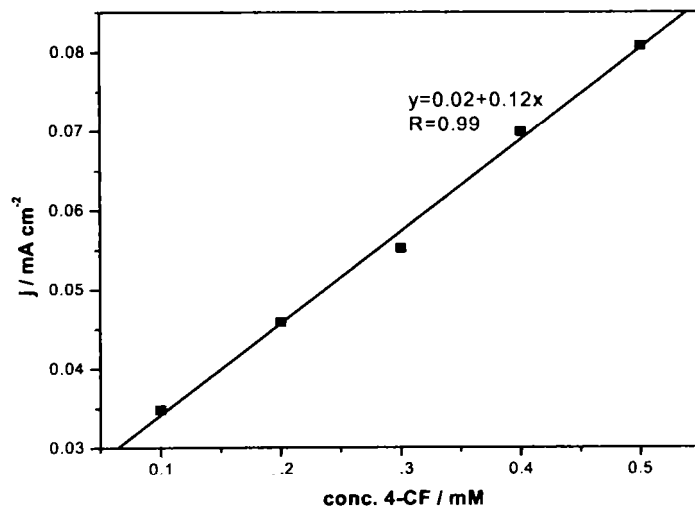


Figura V.29. Dreapta de etalonare a densității de curent înregistrate prin CA la  $E=1,1 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ , în funcție de concentrația 4-CF.

Figura V.30 prezintă amperograma multi-puls similară în prezența a diferite concentrații de 4-CF pe un electrod disc rotativ SG, pentru același domeniu de concentrații, la valoarea potențialului  $+1,1 \text{ V vs. Ag/AgCl}$  și la un potențial de curățire de  $+1,4 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ . Amperograma înregistrată la valoarea potențialului

de curățire este de asemenea arătată. În aceste condiții, a fost obținută o sensibilitate mai bună pentru electrodul SG, de  $0,25 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{mM}^{-1}$  (curba 1 - Figura V.31). Există o dependență liniară între curentul înregistrat la potențialul de  $+1,4 \text{ V}$  vs. Ag/AgCl și concentrația 4-CF (curba 2 - Figura V.32), având loc și o descărcare abundentă a oxigenului, acest aspect fiind nedorit în electroanaliză, dar care poate îmbunătăți eficiențele de oxidare, chiar dacă cu randamente de curent mai mici.

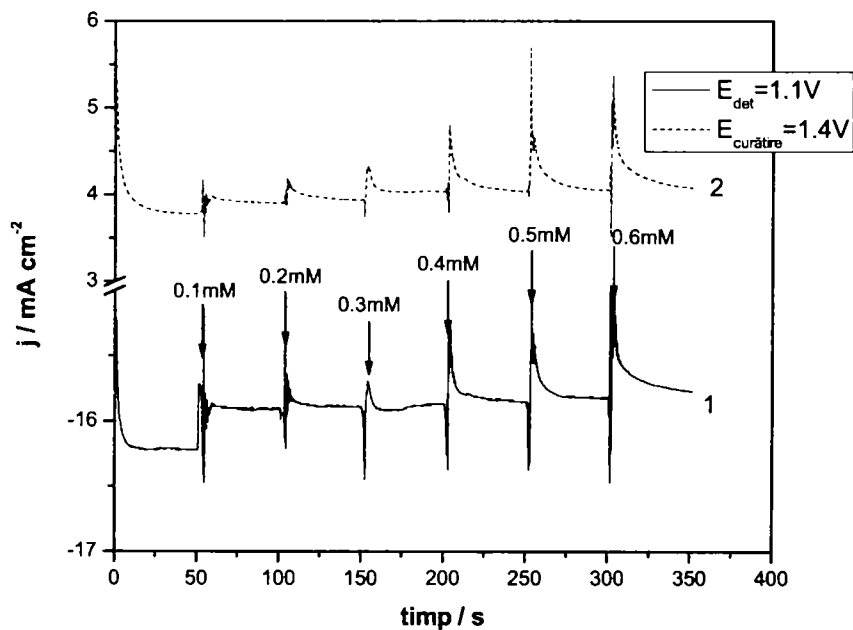


Figura V.30. Amperograma multi-puls a electrozului SG în electrolit suport  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de concentrație  $0,1 \text{ M}$  și în prezența a diferite concentrații de 4-CF:  $E_{\text{det}} = +1,1 \text{ V}$  (curba 1) și  $E_{\text{curățire}} = +1,4 \text{ V}$  vs. Ag/AgCl (curba 2);  $t_{\text{det}} = 0,05 \text{ s}$  și  $t_{\text{curățire}} = 0,15 \text{ s}$ .



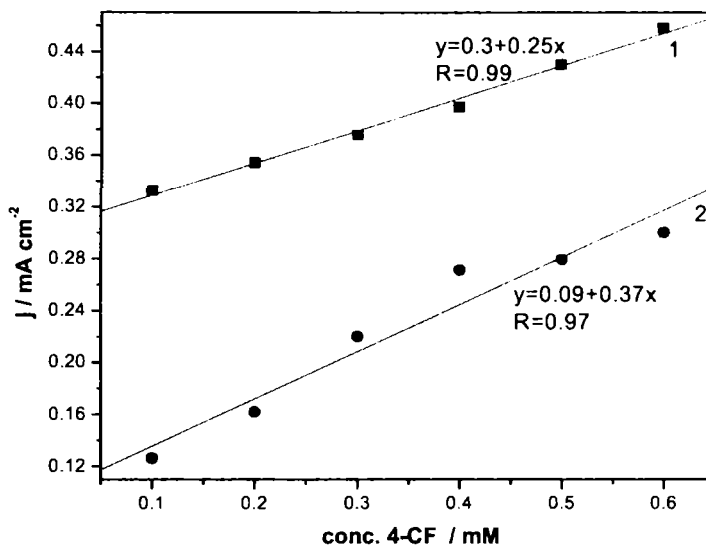


Figura V.31. Dreapta de etalonare a densităților de curent vs. concentrația 4-CF înregistrate prin MPA la  $E_{det} = +1,1 \text{ V vs. Ag/AgCl}$  (curba 1);  $t_{det} = 0,05 \text{ s}$  și  $E_{curățire} = +1,4 \text{ V vs. Ag/AgCl}$  (curba 2);  $t_{curățire} = 0,15 \text{ s}$ .

Performanțele ambilor electrozi pentru detecția 4-NF și 4-CF sunt prezentate în Tabelul V.5. Se poate concluziona că electrodul disc rotativ de grafit spectral prezintă o sensibilitate mai bună pentru detecția ambilor poluanți organici, deoarece efectul de adsorbție a fost diminuat prin rotire. Aplicarea amperometriei multiple pulsate (MPA) îmbunătățește semnificativ performanța de detecție a electrodului, acest lucru datorându-se curățirii electrochimice a electrodului în timpul experimentelor de detecție [245].

Tabelul V.5. Performanțele de detecție electroanalitice ale electrodului compozit EG-Epoxi și ale electrodului disc rotativ SG.

Electrod	Poluant	Tehnica aplicată		Sensibilitatea electrodului/ $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}\text{mM}^{-1}$	
		Parametrii CA	Parametrii MPA	CA	MPA
Electrod EG-Epoxi	4-NF	$E_{\text{det}}=+1,1\text{ V}$	$E_{\text{det}}=+1,1\text{ V}; t_{\text{det}}=0,05\text{ s}$ $E_{\text{curatire}}=+1,4\text{ V}; t_{\text{curatire}}=0,15\text{ s}$	0,046	0,22
		$E_{\text{det}}=+0,8\text{ V}$	$E_{\text{det}}=+0,8\text{ V}; t_{\text{det}}=0,05\text{ s}$ $E_{\text{curatire}}=+1,4\text{ V}; t_{\text{curatire}}=0,15\text{ s}$	-	0,14
	4-CF	$E_{\text{det}}=+1,1\text{ V}$	$E_{\text{det}}=+1,1\text{ V}; t_{\text{det}}=0,05\text{ s}$ $E_{\text{curatire}}=+1,4\text{ V}; t_{\text{curatire}}=0,15\text{ s}$	0,042	0,24
Electrod disc rotativ SG	4-NF	$E_{\text{det}}=+1,1\text{ V}$	$E_{\text{det}}=+1,1\text{ V}; t_{\text{det}}=0,05\text{ s}$ $E_{\text{curatire}}=+1,4\text{ V}; t_{\text{curatire}}=0,15\text{ s}$	0,17	0,28
	4-CF	$E_{\text{det}}=+1,1\text{ V}$	$E_{\text{det}}=+1,1\text{ V}; t_{\text{det}}=0,05\text{ s}$ $E_{\text{curatire}}=+1,4\text{ V}; t_{\text{curatire}}=0,15\text{ s}$	0,12	0,25

### 5.3. Teste preliminare de oxidare prin cronoamperometrie și cronopotențiometrie

Figura V.32 reprezintă cronoamperogramele obținute în condiții potențostatice la potențialul de 2 V vs. Ag/AgCl timp de 2 ore, în aceste condiții cronoamperograma fiind obținută în domeniul de evoluție al oxigenului. Până la 5000 secunde se observă menținerea densității de curent constantă, după care are loc scăderea densității de curent ceea ce dă informații despre o colmatare parțială a electrodului. Acest aspect ar putea fi explicat prin prezența fenomenului de electropolimerizare și în acest domeniu de potențial.

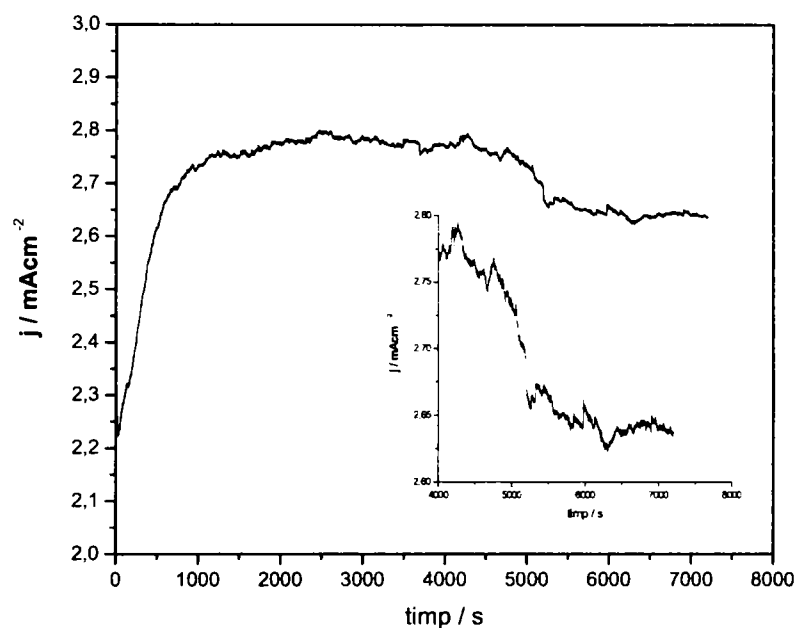


Figura V.32. Cronoamperograme ale electrodului de EG-PS în electrolit suport  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de concentrație 0,1 M și 4-CF de concentrație 0,2 mM înregistrate la  $E=2$  V vs. Ag/AgCl; Interior: detaliu al cronoamperogramei.

Deoarece atât electrozii, cât și tehnicile electrochimice prezintă posibilitatea aplicării duale (oxidare și determinare amperometrică), după cele 2h de oxidare în condiții potențostatice, s-a urmărit forma voltamogramei comparativ cu voltamograma obținută în soluția de electrolit cu poluant, înaintea aplicării cronoamperometriei, rezultatele fiind prezentate în Figura 33.

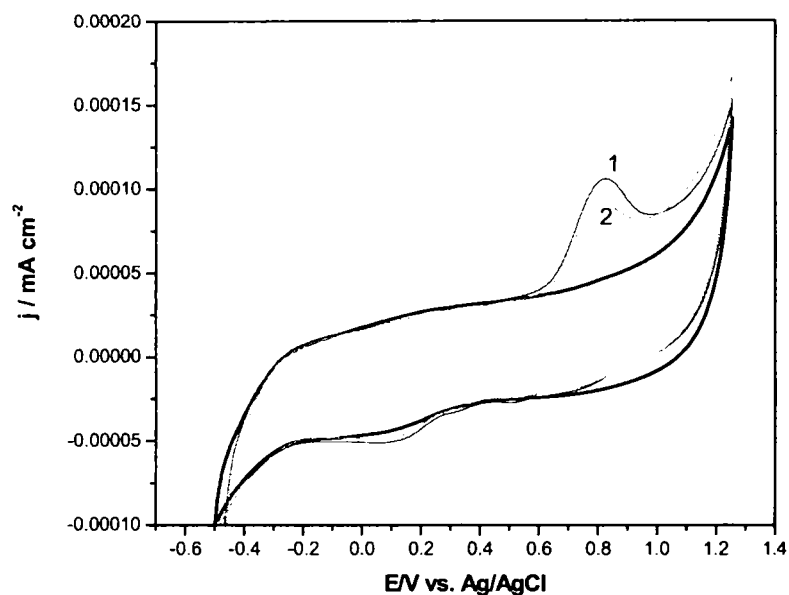


Figura V.33. Rezultate de detecție amperometrică înainte și după oxidarea 4-CF în electrolit suport  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de concentrație 0,1 M la  $E=2\text{V vs. Ag/AgCl}$ ,  $t_{\text{oxidare}}=2\text{h}$ :  
1- concentrația inițială a 4-CF; 2 - concentrația 4-CF după 2h CA.

Pe baza rezultatelor de detecție amperometrică, s-a calculat gradul de îndepărtare a 4-clorfenolului, obținându-se o eficiență de aproximativ 30%. Din forma voltamogramei după electroliză (curba 2), creșterea densității de curent la valori ale potențialelor mai ridicate decât 1 V vs. Ag/AgCl ar putea fi atribuită prezenței intermediarilor care rezultă în urma procesului de oxidare și care sunt mai greu oxidabili [241].

În vederea stabilirii densității de curent pentru realizarea experimentelor în condiții galvanostatice, au fost înregistrate voltamograme galvanostatice la diferite viteze de scanare.

Figura V.34 indică cronopotențiogramele obținute pentru două densități de curent diferite, sub și în domeniul de evoluție al oxigenului. Pentru densitatea de curent de  $0,04 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , valoarea potențialului a corespuns cu cea a oxidării 4-clorfenolului determinată prin CV și LSV, iar după 1h valoarea potențialului a crescut determinând pasivarea electrodului (curba 1). Pentru densitatea de curent de  $0,1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  valoarea potențialului este caracteristică evoluției oxigenului, valoarea potențialului rămânând constantă (curba 2).

La sfârșitul înregistrării fiecărei cronopotențiograme, starea suprafeței electrodului a fost verificată prin scanare ciclică, rezultatele fiind prezentate în Figura V.34 a. Comparând cu starea electrodului înainte de realizarea măsurărilor cronopotențimetrice, se poate observa că suprafața electrodului s-a modificat prin creșterea curentului de fond (curbele 2 și 3). După ce electrodul a fost testat cronopotențimetric la densități de curent scăzute, peak-ul curentului la potențialul de 0,8V vs. Ag/AgCl, corespunzător oxidării 4-clorfenolului a dispărut, în timp ce peak-ul curentului rămâne în cazul în care au fost aplicate densități de curent mai mari. Acest lucru se poate explica prin faptul că la densități de curent mai scăzute

decât densitatea de curent limită are loc colmatarea electrodului, în timp ce pentru valori ridicate ale densității de curent corespunzătoare evoluției oxigenului, nu are loc colmatarea electrodului.

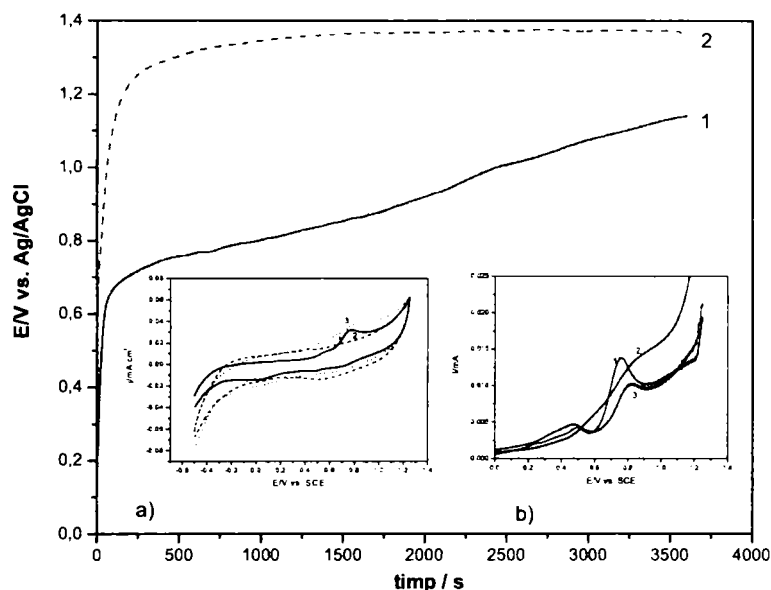


Figura V.34. Cronopotențioame ale electrodului EG-PS în  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1M și în prezența  $25 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$  4-CF în condiții galvanostatice: 1 -  $j = 0,04 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ; 2 -  $j = 0,1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ; Interior: a) Voltamograme ciclice ale electrodului EG-PS în  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M și în prezența  $25 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$  4-CF înregistrate: 1 - înainte de cronopotențiometrie, 2 - după cronopotențiometrie la  $j = 0,04 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 3 - după cronopotențiometrie la  $j = 0,1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ; b) rezultate de detecție LSV ale electrodului de EG-PS în  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M și în prezența  $25 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$  4-CF înregistrate: 1 - înainte de cronopotențiometrie, 2 - după cronopotențiometrie la  $j = 0,04 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 3 - după cronopotențiometrie la  $j = 0,1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

Evaluarea concentrațiilor de 4-clorfenol după cronopotențiometrie și cronoamperometrie în condiții galvanostatice și potențostatice, a fost realizată prin detecție amperometrică, cu ajutorul unui electrod EG-PS și cu ajutorul parametrului global CCO.

Un exemplu de detecție amperometrică utilizând tehnica LSV este arătat în Figura V.34 b. Comparativ cu concentrația inițială a 4-clorfenolului, după aplicarea cronopotențiotetriei, ambele concentrații finale au scăzut, dar voltamogramele de scanare liniare înregistrate după cronopotențiotetrie la densitatea de curent de  $0,04 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  și-au modificat forma. Curentul crește la valori ridicate ale potențialului, dar situate sub valoarea potențialului de descărcare a oxigenului. Acest aspect ar putea fi explicat prin faptul că în timpul oxidării 4-clorfenolului se formează compuși intermediari care sunt oxidabili la valori ridicate ale potențialului, spre exemplu acizii carboxilici, acidul oxalic sunt oxidați pe electrodul de EG-PS la valoarea potențialului de  $1,1 \text{ V vs. Ag/AgCl}$  [247,248,249]. Peak-ul curentului voltamogramelor liniare înregistrate după cronopotențiotetrie, la densitatea de curent de  $0,1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-1}$ , a scăzut fără a avea loc o modificare în forma curbei voltamogramei, aspect ce se poate datora completei mineralizării a 4-clorfenolului.

Tabelul V.6 prezintă gradul de reducere a concentrației de 4-CF, obținut prin aplicarea tehnicilor de cronoamperometrie și cronopotențiotetrie în condiții potențiostatice și galvanostatice, determinat prin detecție amperometrică și metoda clasică CCO. Se poate observa că după aplicarea tehnicii cronopotențiotretice la  $j=0,04 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  valoarea CCO crește, aspect ce se poate datora apariției unor noi specii intermediare, ce sunt implicate în parametrul global CCO, acest lucru fiind în concordanță cu rezultatele de detecție amperometrică.

Tabelul V.6. Reducerea concentrației 4-CF prin cronoamperometrie și cronopotențiotetrie

Tehnica oxidativă	Condiții de lucru	Grad de reducere CCO (%)	Grad de reducere al semnalului amperometric (%)
CA	$E=2 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ , $t=2\text{h}$	40	30
CP		-	16
CP	$j=0,04 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , $t=2\text{h}$ $j=0,1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , $t=2\text{h}$	30	28

#### 5.4. Studii comparative privind oxidarea 4-clorfenolului pe electrozii pe bază de carbon studiați

În continuare sunt prezentate rezultatele experimentelor de oxidare, timp de 2 h, utilizând tehnicile alternative de cronoamperometrie și amperometrie multi-puls. Pentru electrozii compoziți și GC, atât cronoamperometria (CA) cât și amperometria multi-puls (MPA) au fost aplicate la valoarea unui potențial la care începe descărcarea oxigenului ( $+1,1 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ ), iar pentru electrodul de BDD în domeniul oxidării directe (potențialul la care s-a înregistrat curentul limită,  $+0,6 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ ).

Figura V.35 prezintă cronoamperogramele înregistrate pentru fiecare electrod timp de 2 h.

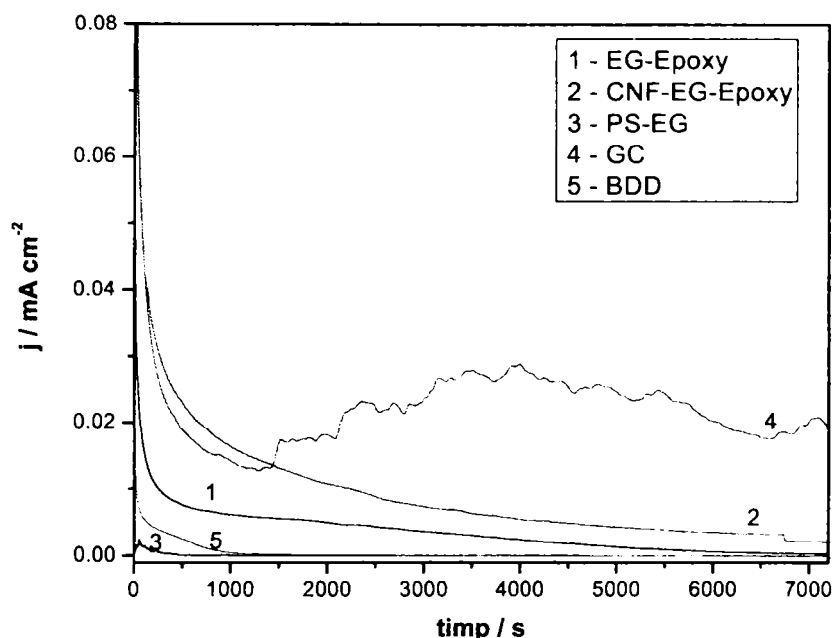


Figura V.35. Cronoamperograme înregistrate la +1,1 V vs. Ag/AgCl pentru electrozii: 1- EG-Epoxi, 2 - CNF-EG-Epoxi, 3 - EG-PS, 4 - GC, respectiv la +0,6V vs. Ag/AgCl pentru: 5 - BDD, în 4-CF 0,2 mM; curentul corespunzător electrolitului suport a fost scăzut.

Forma amperogramelor indică că electrodul de glassy carbon este mult mai potrivit pentru oxidarea 4-clorfenolului sub domeniul de potențial de evoluție a oxigenului. În orice caz, este necesar să se țină cont că pentru toți electrozii, cu excepția celui de diamant, procesul majoritar este evoluția oxigenului, ce împiedică colmatarea electrodului. În funcție densitatea de curent/potențialul aplicat, au fost identificate două regimuri diferite de operare [178,181]: astfel dacă  $j_{\text{apl}} < j_{\text{lim}}$  electroliza decurge sub controlul transferului de sarcină, cu o eficiență a curentului de 100% și CCO scade liniar cu timpul, iar dacă  $j_{\text{apl}} > j_{\text{lim}}$  electroliza decurge sub controlul transportului de masă și reacțiile secundare de evoluție a oxigenului determină o scădere a eficienței curentului; în aceste condiții, randamentul instantaneu al curentului (ICE) este sub 100%, iar îndepărtarea CCO urmează o curbă exponențială [246]. Din forma cronoamperogramelor rezultă că, cu excepția electrodului de BDD, colmatarea electrodului are loc după câteva minute când  $j_{\text{apl}} < j_{\text{lim}}$ .

În figurile care urmează (Figura V.36 - V.40) sunt prezentate comparativ cronoamperogramele și cronoamperogramele de tip multi-puls obținute pentru electrozii de tip compozit, GC și BDD pentru o durată de 2h, pentru a determina eficiențele de degradare și de curent, precum și activitatea electrochimică a electrozilor pentru oxidarea 4-CF.

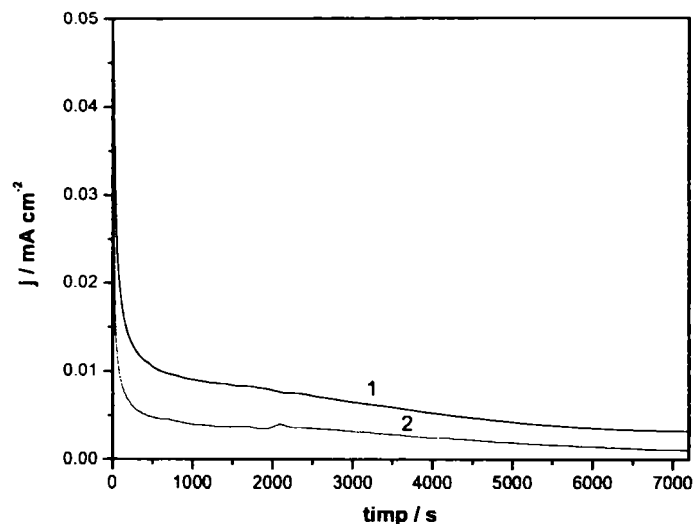


Figura V.36. Cronoamperograma (curba 1) și amperograma multi-puls (curba 2) a electrodului compozit EG-Epoxi în electrolit suport  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de concentrație 0,1 M și în prezența a 4 - CF de concentrație 0,2 mM;  $E_{\text{oxidare}} = +1,1$  V și  $E_{\text{curățire}} = +1,4$  V vs. Ag/AgCl;  $t_{\text{oxidare}} = 0,05$  s și  $t_{\text{curățire}} = 0,2$  s.

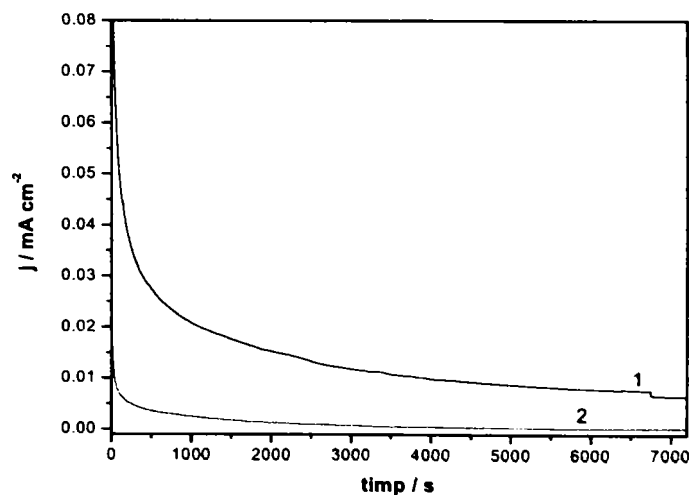


Figura V.37. Cronoamperograma (curba 1) și amperograma multi-puls (curba 2) a electrodului compozit CNF-EG-Epoxi în electrolit suport  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de concentrație 0,1 M și în prezența a 4 - CF de concentrație 0,2 mM;  $E_{\text{oxidare}} = +1,1$  V și  $E_{\text{curățire}} = +1,4$  V vs. Ag/AgCl;  $t_{\text{oxidare}} = 0,05$  s și  $t_{\text{curățire}} = 0,2$  s.



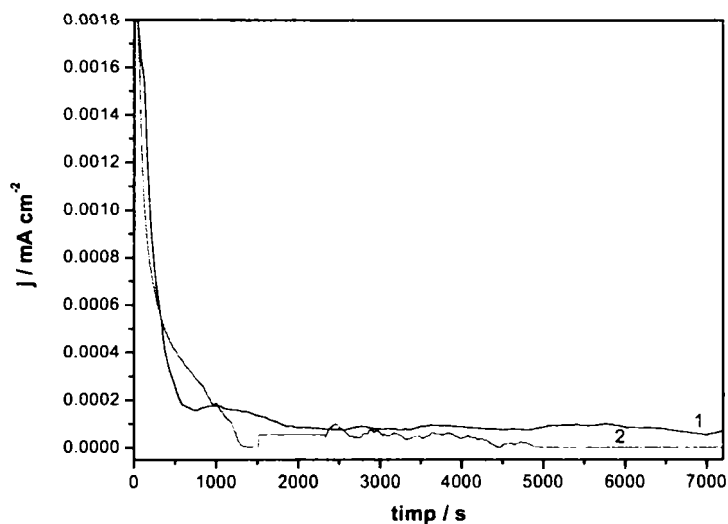


Figura V.38. Cronoamperograma (curba 1) și amperograma multi-puls (curba 2) a electrozodului EG-PS în electrolit suport  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de concentrație 0,1 M și în prezența 4 - CF 0,2 mM;  $E_{\text{oxidare}} = +1,1$  V și  $E_{\text{curățire}} = +1,4$  V vs. Ag/AgCl;  $t_{\text{oxidare}} = 0,05$  s și  $t_{\text{curățire}} = 0,2$  s.

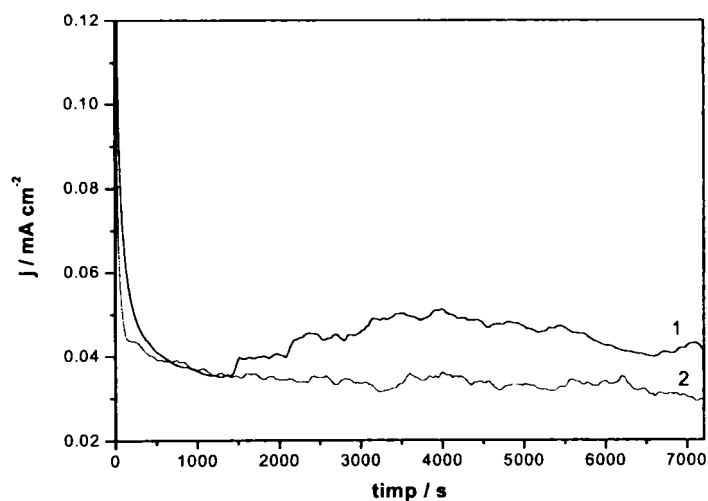


Figura V.39. Cronoamperograma (curba 1) și amperograma multi-puls (curba 2) a electrozodului GC în electrolit suport  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de concentrație 0,1 M și în prezența 4 - CF de concentrație 0,2 mM;  $E_{\text{oxidare}} = +1,1$  V și  $E_{\text{curățire}} = +1,4$  V vs. Ag/AgCl;  $t_{\text{oxidare}} = 0,05$  s și  $t_{\text{curățire}} = 0,2$  s.

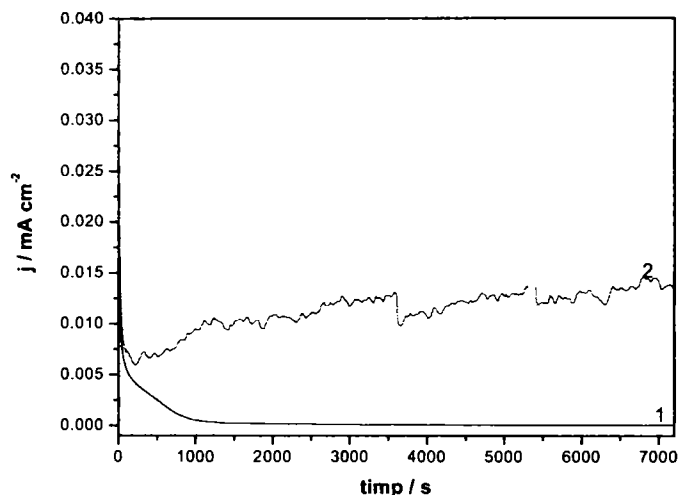


Figura V.40. Cronoamperograma (curba 1) și amperograma multi-puls (curba 2) a electrodului BDD în electrolit suport  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de concentrație 0,1 M și în prezența 4 - CF de concentrație 0,2 mM;  $E_{\text{oxidare}} = +0,6 \text{ V}$  și  $E_{\text{curățire}} = +1,5 \text{ V}$  vs. Ag/AgCl;  $t_{\text{oxidare}} = 0,05 \text{ s}$  și  $t_{\text{curățire}} = 0,2 \text{ s}$ .

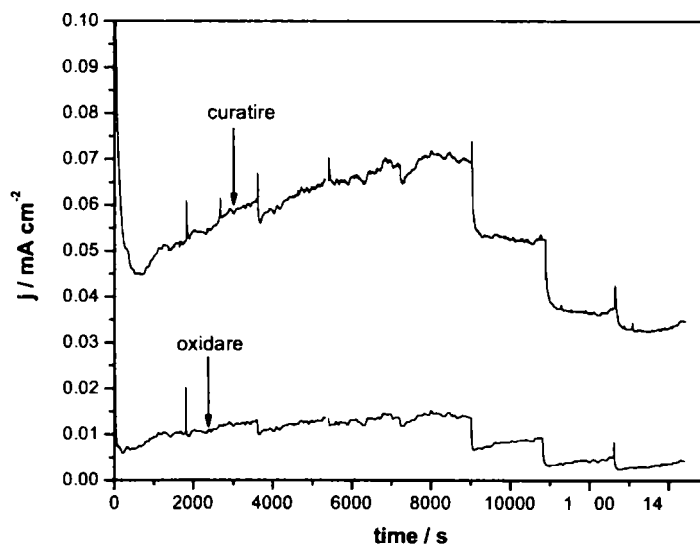


Figure V.41. Amperograma multi -puls a electrodului de BDD în electrolit suport  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de concentrație 0,1M și în prezența 4 - CF de concentrație 0,2 mM;  $E_{\text{oxidare}} = +0,6 \text{ V}$  și  $E_{\text{curățire}} = +1,5 \text{ V}$  vs. Ag/AgCl;  $t_{\text{oxidare}} = 0,05 \text{ s}$  și  $t_{\text{curățire}} = 0,2 \text{ s}$ .

Influența curățirii electrochimice a electrodului în vederea evitării pierderii activității electrodului în timpul măsurătorilor prin tehnica MPA este prezentată în Figura V.41 și această tehnică este adecvată pentru activarea *in-situ* a electrodului de BDD.

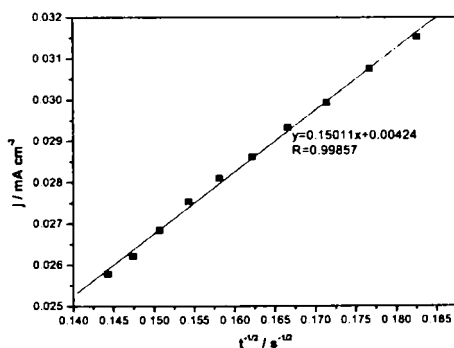
În plus, rezultatele cronoamperometrice s-au utilizat pentru determinarea seriei electroactivității pentru oxidarea 4-CF a electrozilor testați. Pentru un material electroactiv cu un coeficient de difuzie  $D$ , curentul corespunzător reacției electrochimice este descris de ecuația Cottrell [251]:

$$I(t) = nFAC^*(D/\pi)^{1/2} \quad (59)$$

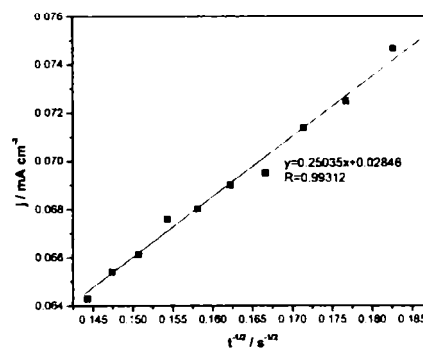
unde  $D$  și  $C^*$  sunt coeficientul de difuziune ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ), respectiv concentrația soluției ( $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ ). Reprezentare curentului  $I$  în funcție de  $t^{-1/2}$  pentru electrozii de tip compozit, precum și pentru GC și BDD este prezentată în Figura V.42. Dependența dintre  $I$  vs.  $t^{-1/2}$  fiind liniară, din panta dreptei se poate determina coeficientul de difuziune. Conform ecuației Cottrell panta dreptei este:  $nFAC^*(D/\pi)^{1/2}$ , de unde poate fi calculat coeficientul de difuzie aparent (Tabelul V.7).

Tabelul V.7. Constanta de difuzie a electrozilor utilizați în procesul de oxidare al 4-clorfenolului

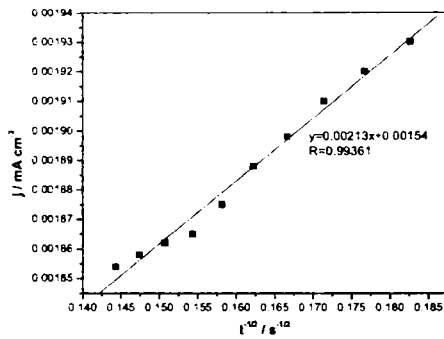
Electrod	Constanta de difuziune aparentă, $D'$ ( $\text{s}^{-1}$ )
EG-Epoxi	$21,20 \cdot 10^{-6}$
CNF-EG-Epoxi	$58,97 \cdot 10^{-6}$
PS-EG	$4,269 \cdot 10^{-9}$
GC	$194,61 \cdot 10^{-6}$
BDD	$1,378 \cdot 10^{-6}$



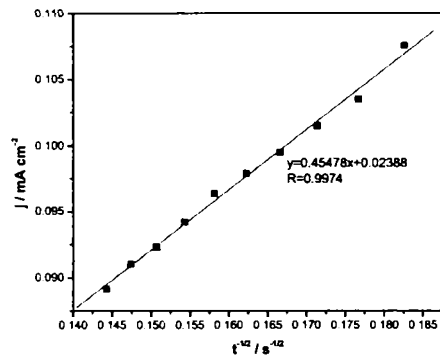
a)



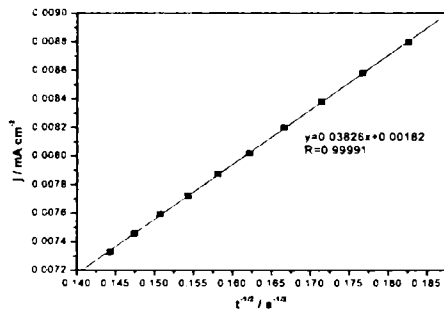
b)



c)



d)

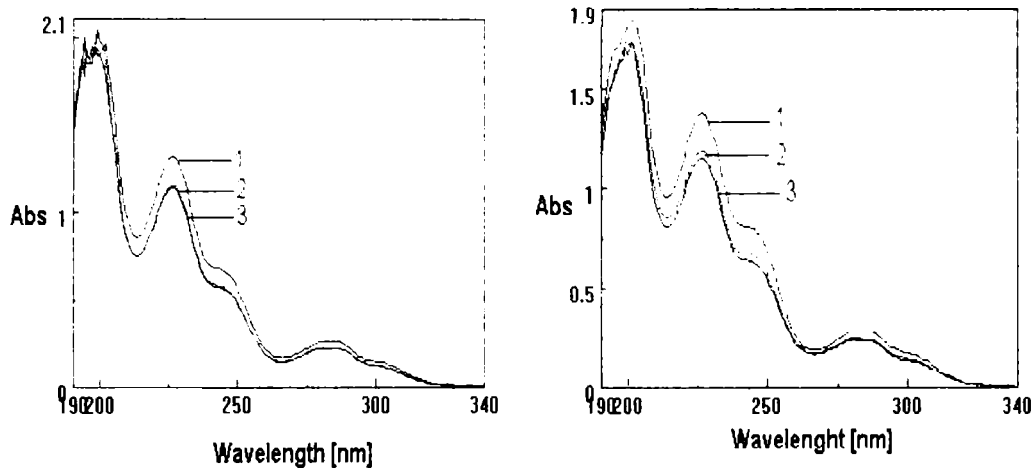


e)

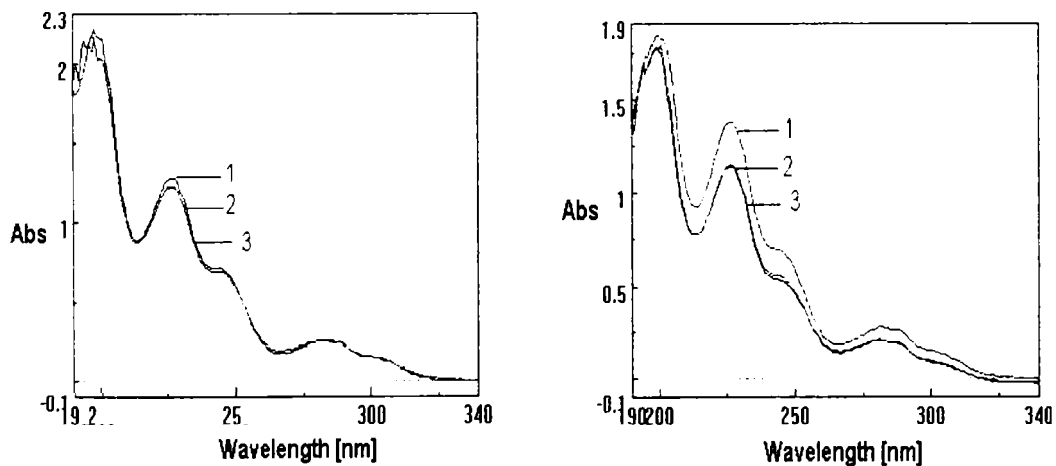
Figura 42 a-e. Reprezentarea Cottrell pentru valoarea potențialului aplicat în cronoamperometrie pentru electrozii: EG-Epoxi (a), CNF-EG-Epoxi (b), PS-EG (c), GC (d), BDD (e), în electrolit suport  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de concentrație 0,1 M și în prezența 4-CF de concentrație 0,2 mM.

Pe baza rezultatelor de mai sus s-a stabilit seria electroactivității pentru oxidarea 4-CF a electrozilor testați:  $S_{\text{EG-PS}} > S_{\text{BDD}} > S_{\text{EG-Epoxi}} > S_{\text{CNF-EG-Epoxi}} > S_{\text{GC}}$ .

Randamentele de degradare prezentate s-au determinat pe baza concentrațiilor poluantului, înainte și după aplicarea procesului de oxidare, determinate prin spectroscopie UV. Exemple de spectre UV în domeniul lungimilor de undă 190 - 340 nm obținute după aplicarea celor două tehnici pentru electrozii de EG-Epoxi și GC sunt prezentate în Figurile V.43 și V.44.

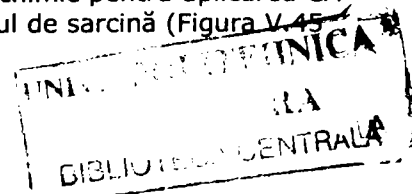


a) b)  
 Figura V.43. Spectre UV la 190-340 nm ale 4-CF înregistrate în urma aplicării tehnicii CA (a) și MPA (b) în vederea degradării 4-CF pe electrodul de EG-Epoxi: curba 1- inițial; curba 2- după 1h; curba 3- după 2h.

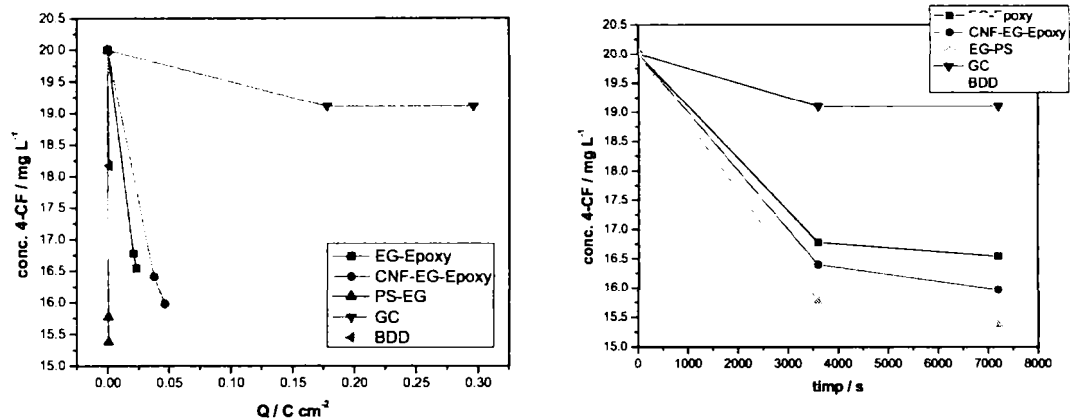


a) b)  
 Figura V.44. Spectre UV la 190-340 nm ale 4-CF înregistrate în urma aplicării tehnicii CA (a) și MPA (b) în vederea degradării 4-CF pe electrodul de GC: curba 1- inițial; curba 2- după 1h; curba 3- după 2h.

În Figura V.45 este prezentată evoluția procesului electrochimic pentru aplicarea CA în vederea reducerii concentrației 4-CF funcție de consumul de sarcină (Figura V.45)



a) și funcție de timp (Figura V.45 b). Eficiența electrozilor poate fi comparată prin constanta de viteză, considerând că reacția de degradare a 4-CF are o cinetică de ordinul I (Tabelul V.8)



a) b)  
Figura V.45. Degradarea electrochimică a 4-CF în funcție de consumul de sarcină (a) și timp (b).

Tabelul V.8. Constanta de viteză a electrozilor pe bază de carbon

Electrod	Constanta de viteză, k	
	C <sup>-1</sup>	s <sup>-1</sup>
EG-Epoxi	2,041	$2,638 \cdot 10^{-5}$
CNF-EG-Epoxi	1,2056	$3,125 \cdot 10^{-5}$
PS-EG	1139,47	$3,646 \cdot 10^{-5}$
GC	0,0538	$6,39 \cdot 10^{-6}$
BDD	1415,3	$1,33 \cdot 10^{-5}$

În Tabelul V.9 este prezentat randamentul de degradare al 4-CF în cazul utilizării celor două tehnici: cronoamperometrie (CA) și amperometriei de tip multipuls (MPA). Se poate observa că în cazul utilizării tehnicii MPA, randamentele de degradare sunt mai ridicate decât în cazul utilizării tehnicii CA.

Tabelul V.9 Randamentul de degradare ( $\eta_{CF}$ ) al 4-CF

Electrod	CA- $\eta_{CF}$ (%)	MPA- $\eta_{CF}$ (%)
EG-Epoxi	17,26	18,86
CNF-EG-Epoxi	20,14	28,62
EG-PS	23,09	33
GC	4,47	8,14
BDD	9,14	23,9

Eficiența electrochimică de degradare a 4-CF s-a calculat pe baza ecuației [250]:

$$E_{CP} = \frac{(CF_0 - CF)}{C \cdot S} V \text{ (g/C}\cdot\text{cm}^2\text{)} \quad (60)$$

unde  $CF_0$ -CF reprezintă variația concentrației 4-CF în timpul testelor cronoamperometrice pentru un consum de sarcină C corespunzător celor 2 ore de oxidare, V este volumul probei (50 ml) și S aria electrodului ( $\text{cm}^2$ ).

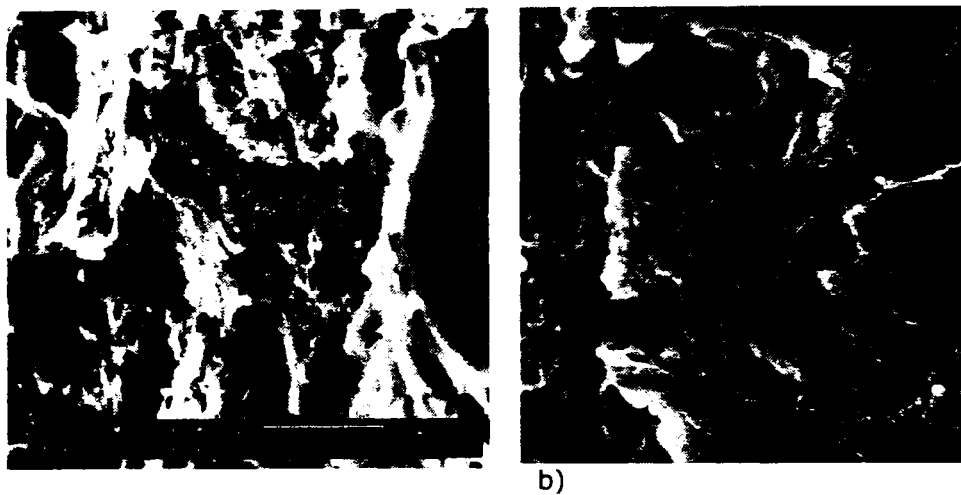
Performanțele electrochimice ale oxidării 4-CF pe electrozii testați utilizând tehnica CA și MPA sunt prezentate în Tabelul V.10, pentru toți electrozii obținându-se eficiențe mai bune prin aplicarea MPA.

Tabelul V.10. Eficiența electrochimică ( $E_{CF}$ ) pentru degradarea 4-CF

Electrod	CA- $E_{CF}$ ( $\text{g}\cdot\text{C}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	MPA- $E_{CF}$ ( $\text{g}\cdot\text{C}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ )
EG-Epoxi	$4,74 \cdot 10^{-4}$	$16,10 \cdot 10^{-4}$
CNF-EG-Epoxi	$2,73 \cdot 10^{-4}$	$119,20 \cdot 10^{-4}$
EG-PS	$3,20 \cdot 10^{-2}$	0,86
GC	$0,12 \cdot 10^{-4}$	$0,45 \cdot 10^{-4}$
BDD	6,73	7,07

### 5.5. Caracterizarea materialului de electrod prin microscopie de scanare electrochimică (SEM)

În scopul confirmării formării filmului polimeric ca o consecință a degradării 4-CF s-au repetat experimentele de cronoamperometrie cu un electrod sacrificiu compozit de EG-PS. După electroliză, electrozii au fost spălați cu apă distilată, uscați și supuși analizei de microscopie de scanare electronică (SEM). Figura V.46 prezintă imaginile SEM obținute pentru electrodul compozit EG-PS inițial (a) și după electroliză timp de 2h la  $E=2$  V vs. Ag/AgCl (b). După electroliză se observă mici diferențe în morfologia electrodului, care pare mai puțin poros datorită prezenței filmului polimeric.



a)   
 b)   
 *Figura V.46. Imaginea SEM pentru electrodul compozit de EG-PS înainte (a) și după electroliza 4-CF timp de 2h, la  $E=2$  V vs. Ag/AgCl (b).*

## 5.6. Concluzii parțiale

Aplicarea practică a proceselor electrochimice pentru distrugerea derivaților fenolici monosubstituiți necesită studii de comportare electrochimice ale electrozilor în prezența poluantului urmărit care presupune utilizarea unor tehnici electrochimice speciale: voltametrie ciclică (CV), voltametrie liniară (LSV), cronoamperometrie (CA) și amperometrie multi-puls (MPA).

Utilizarea tehnicii CV a permis stabilirea parametrilor voltametrici de oxidare a 4-CF pe fiecare tip de electrod utilizat.

4-CF este un poluat care se oxidează ușor pe toate tipurile de electrozi pe bază de carbon studiați la 0,6 V vs. Ag/AgCl pentru electrodul de BDD și 0,8 V vs. Ag/AgCl pentru ceilalți electrozi. Această valoare scăzută a potențialului de oxidare a 4-CF este neobișnuită, nu corespunde cu datele din literatură [188] și ar putea fi explicate prin prezența unor urme de grafit pe suprafața electrozului de BDD care i-a conferit proprietăți electrocatalitice.

Problema care se ridică în cazul aplicării acestor tipuri de electrozi la oxidarea 4-CF este legată de dezactivare/colmatarea electrozului, care se datorează în general procesului de electropolimerizare a chinonei, rezultată ca produs intermediar și care duce la formarea unui film pasiv.



Din studiul influenței concentrației inițiale a 4-CF asupra procesului de oxidare și respectiv de colmatare a electrozilor, s-a determinat domeniile de concentrație pentru care pot fi aplicați electrozii. Astfel, electrodul de BDD poate fi aplicat pentru un domeniu de concentrație mai larg (până la 4 mM), în timp ce electrozii de tip compoziți doar până la 1 mM.

Anumite aspecte legate de mecanismul procesului de oxidare al 4-CF pe electrozii pe bază de carbon s-au determinat prin influența vitezei de scanare asupra parametrilor voltametrici. Astfel, pentru toate tipurile de electrozi utilizați, procesul de oxidare este ireversibil controlat prin transfer de masă, implicând de asemenea și fenomene de adsorbție sau specifice suprafeței electrodului mai mult sau mai puțin pregnante. Pentru electrodul de BDD fenomenele de adsorbție nu s-au manifestat în timp ce pentru electrozii de tip compozit acestea au fost pregnante. De asemenea, acești electrozi au prezentat pentru diferite viteze de scanare comportare de rețea de microelectrozi.

Din studiile comparative și pentru oxidarea 4-nitrofenolului se poate trage concluzia că tipul grupării de substituție nu a influențat parametrii voltametrici corespunzători procesului de oxidare.

Studiile comparative realizate pentru evaluarea dualității materialelor compozite față de electrodul disc rotativ de grafit spectral, au demonstrat posibilitatea utilizării electrodului compozit de EG-Epoxi atât la oxidarea, cât și la determinarea cantitativă a derivaților fenolici monosubstituiți, obținându-se sensibilități bune, care mai pot fi încă îmbunătățite prin utilizarea cronoamperometriei și aplicarea unui potențial mai ridicat. Utilizarea CA în variantele aplicării a două nivele de potențial a condus la rezultate similare de sensibilitate pentru detecție.

Aplicarea MPA îmbunătățește semnificativ performanța de oxidare/detecție a electrodului datorită curățirii/reactivării electrochimice "in-situ" a suprafeței electrodului.

Testele preliminare de oxidare utilizând cronoamperometria și cronopotentiometria au evidențiat diferența dintre cele două regimuri de operare, în condiții galvanostatice și potențostatice, funcție de curentul și potențialul aplicat față de cele corespunzătoare curentului limită.

Corelarea semnalului amperometric corespunzător concentrației 4-CF cu parametrul global CCO și cu absorbanta la  $\lambda=280$  nm a permis evidențierea unor aspecte de mecanism, legate de prezența intermediarilor (acizi carboxilici).

Forma voltamogramei obținute după aplicarea condițiilor de oxidare diferite a permis identificarea acidului oxalic în producția de oxidare, iar modificarea morfologică a suprafeței electrodului după utilizarea lui în procesul de electroliză în domeniul descărcării oxigenului, dovedește prezența filmului polimeric.

Pe baza constantelor de difuzie aparentă, care depind de suprafața electroactivă a fiecărui electrod, s-a putut stabili seria suprafețelor electroactive a electrozilor studiați, raportate la aceeași suprafață geometrică:  $S_{EG-PS} > S_{BDD} > S_{EG-Epoxi} > S_{CNF-EG-Epoxi} > S_{GC}$ .

Se poate concluziona că mecanismul de oxidare a derivaților fenolici monosubstituiți depinde de concentrația și de valoarea potențialului aplicat, dar nu se poate separa clar în cele două căi, ambele căi fiind existente într-o proporție mai mare sau mai mică.

## CAPITOLUL VI.

### STUDII PRIVIND DEGRADAREA ELECTROCHIMICĂ A DERIVAȚILOR FENOLICI DISUBSTITUIȚI

În scopul efectuării studiilor de oxidare a derivaților fenolici disubstituiți, s-a ales ca model 2,4-dinitrofenolul (2,4-DNF).

#### **6.1. Rezultate și discuții privind degradarea electrochimică a 2,4-dinitrofenolilor**

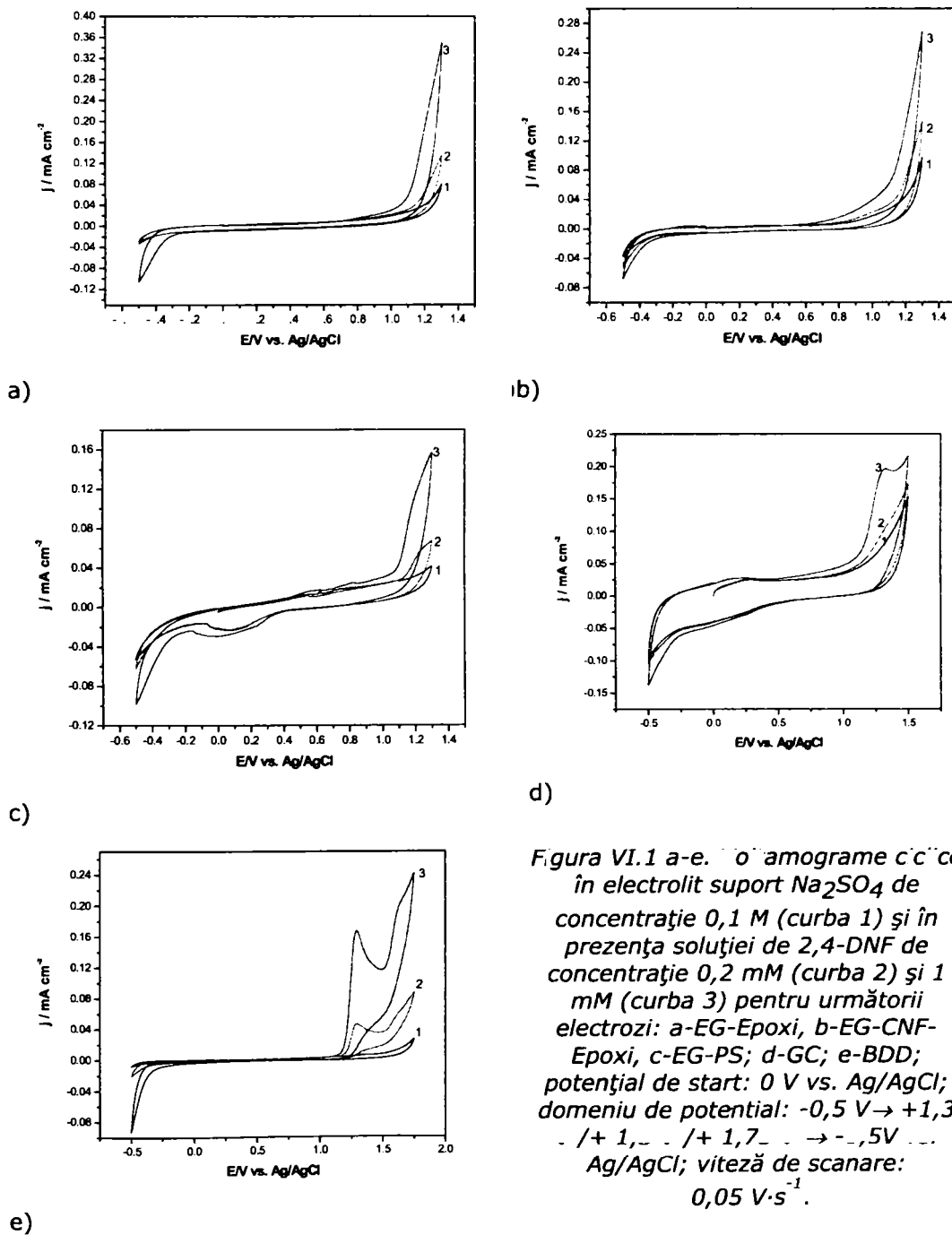
##### **6.1.1. Rezultate și discuții privind degradarea electrochimică oxidativă a 2,4-dinitrofenolilor**

##### **6.1.1.1. Comportarea electrochimică a electrozilor pe bază de carbon în prezența 2,4-dinitrofenolului**

Toți electrozii au fost caracterizați din punct de vedere electrochimic pentru degradarea 2,4-DNF în domeniul anodic care să cuprindă și descărcarea / evoluția oxigenului. Figura VI.1 prezintă voltamogramele ciclice ale electrozilor compoziți: EG-Epoxi, CNF-EG-Epoxi, PS-EG, precum și ale electrozilor de GC și BDD, înregistrate în electrolit suport soluție de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de concentrație 0,1 M și în prezența 2,4-nitrofenolului 0,2 mM și 1mM la viteza de scanare de 0,05 V·s<sup>-1</sup>. În primul scan (curba 2) se poate observa un curent limită anodic corespunzător oxidării 2,4-DNF la un potențial de 1,23 V vs. Ag/AgCl pentru electrodul compozit de EG-PS, și 1,3 V vs. Ag/AgCl pentru electrozii de GC, respectiv cel de BDD, care scade cu numărul scanărilor. În cazul electrozilor compoziți EG-Epoxi și CNF-Epoxi, curentul anodic a crescut în prezența 2,4-DNF fără apariția clară a unui curent limită. Curentul anodic scade diferit pentru fiecare electrod odată cu creșterea numărului de scanări, datorită dezactivării diferite a electrodului. Se poate observa că începând cu cea de-a doua scanare curentul anodic a scăzut substanțial, datorită colmatării electrodului. În general, colmatarea electrozilor pe bază de carbon se datorează mecanismului complex de oxidare a compușilor fenolici pe electrozii pe bază de carbon, care implică atât adsorbția reactanților / intermediarilor sau a produșilor final și formarea unui strat pasiv, neconductiv de compuși oligomerici rezultați în urma procesului de oxidare, pe suprafața electrozilor [243] sau oxidarea la acizi carboxilici sau chiar CO<sub>2</sub> (incinerarea electrochimică), în funcție de condițiile de operare și concentrația compusului fenolic și nu în ultimul rând de compoziția și morfologia electrodului pe bază de carbon.

În plus, în domeniul de potențial catodic poate avea loc formarea unui polimer de aminofenol. Acest polimer rezultat din oxidarea 2,4-DNF este mai puțin stabil decât polimerul rezultat din nitrofenolii mono-substituiți, și poate fi apoi oxidat și mineralizat [253]. În aceste condiții de lucru, diferența majoră a colmatării electrodului de tip compozit prin scanare ciclică continuă este determinată de matricea izolatoare a electrozilor compoziți (polistiren și epoxi) și a conținutului mai scăzut a fillerului de carbon conductiv (grafit expandat vs. carbon nanofibră). Astfel,

comportarea cea mai bună din punct de vedere a evitării colmatării/dezactivării electrodului a arătat-o electrodul de tip compozit EG-PS și electrodul de BDD (Tabel VI.1). De asemenea, faza izolatoare, care joacă rolul unui agent de cimentare influențează rezistența electrică și comportarea electrochimică a electrozilor în procesele de oxidare[254].



Tabelul VI.1. Parametrii voltametrici ai oxidării 2,4-dinitrofenolului pe electrozii pe bază de carbon.

Materialul electrodului	Numărul scanării	2,4-DNF 0,2 mM		2,4-DNF 1mM		E(V)
		j (mA·cm <sup>-2</sup> )	Grad de reducere a peak-ului anodic (%)	j (mA·cm <sup>-2</sup> )	Grad de reducere a peak-ului anodic (%)	
EG-Epoxi	1	3,85·10 <sup>-2</sup>	-	0,1887	-	1,23
	2	2,48·10 <sup>-2</sup>	46,87	0,1198	36,51	1,23
	3	1,94·10 <sup>-2</sup>	49,55	0,0958	49,25	1,23
	4	1,48·10 <sup>-2</sup>	61,5	0,0824	56,34	1,23
	5	1,10·10 <sup>-2</sup>	71,40	0,0760	59,73	1,23
EG-CNF- Epoxi	1	3,67·10 <sup>-2</sup>	-	0,1196	-	1,23
	2	2,3·10 <sup>-2</sup>	37,33	0,0746	37,60	1,23
	3	1,82·10 <sup>-2</sup>	50,48	0,0548	54,13	1,23
	4	1,44·10 <sup>-2</sup>	60,73	0,0424	64,56	1,23
	5	1,09·10 <sup>-2</sup>	70,21	0,0371	68,98	1,23
EG-PS	1	2,3·10 <sup>-2</sup>	-	9,45·10 <sup>-2</sup>	-	1,23
	2	1,85·10 <sup>-2</sup>	19,37	8,02·10 <sup>-2</sup>	14,34	1,23
	3	1,73·10 <sup>-2</sup>	24,42	7,36·10 <sup>-2</sup>	22,04	1,23
	4	1,58·10 <sup>-2</sup>	30,95	7,08·10 <sup>-2</sup>	25,06	1,23
	5	1,54·10 <sup>-2</sup>	33,05	6,93·10 <sup>-2</sup>	26,56	1,23
GC	1	2,11·10 <sup>-2</sup>	-	0,1167	-	1,3
	2	1,06·10 <sup>-2</sup>	49,46	0,0619	46,95	1,3
	3	6,47·10 <sup>-3</sup>	69,05	0,0436	62,63	1,3
BDD	1	4,07·10 <sup>-2</sup>	-	0,1616	-	1,29
	2	3,12·10 <sup>-2</sup>	23,44	0,1307	19,15	1,29
	3	2,89·10 <sup>-2</sup>	28,87	0,1106	31,59	1,29

\*Componenta capacitivă a fost scăzută din densitățile de curent

Comparativ, în Figurile VI.2 și VI.3 sunt prezentate voltamogramele ciclice obținute pentru electrodul de BDD în prezența 2,4-dinitrofenolului de aceeași concentrație (0,2 mM) pentru două domenii de potențial. În ambele situații, prin scanări repetate se reduce curentul anodic limită obținut la valoarea potențialului de 1,29 V vs. Ag/AgCl, corespunzător procesului de oxidare a 2,4-DNF, dar gradul de reducere depinde de domeniul de potențial în care este obținută voltamograma.

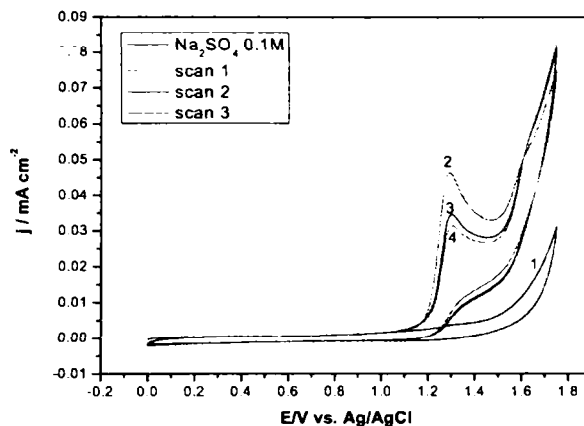


Figura VI.2. Voltamograme ciclice ale electrodului de BDD în electrolit suport  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de concentrație 0,1M (curba 1) și în prezența 2,4-DNF de concentrație 0,2 mM: curba 2-scan1; curba 3-scan 2; curba 4-scan 3; domeniul de potențial:  $0V \rightarrow 1,75V \rightarrow 0V$  vs. Ag/AgCl; viteză de scanare:  $0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ .

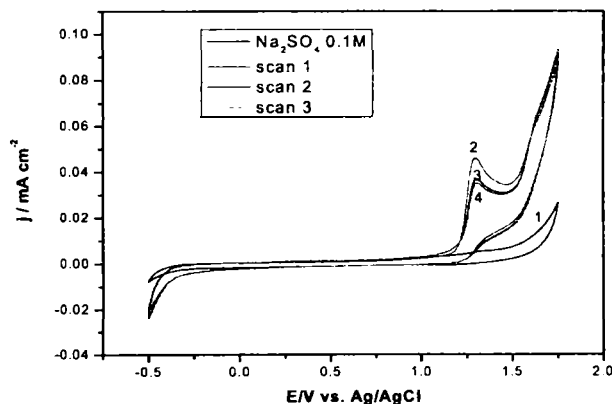


Figura VI.3. Voltamograme ciclice ale electrodului de BDD în electrolit suport  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de concentrație 0,1M (curba 1) și în prezența 2,4-DNF de concentrație 0,2 mM: curba 2-scan1; curba 3-scan 2; curba 4-scan 3; domeniul de potențial:  $-0,5V \rightarrow 1,75V \rightarrow -0,5V$  vs. Ag/AgCl; viteză de scanare:  $0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ .

De asemenea, Figurile VI.4 și VI.5 prezentată rezultatele scanării prin voltametrie ciclică în prezența unei concentrații ridicate de 2,4-DNF (1 mM).

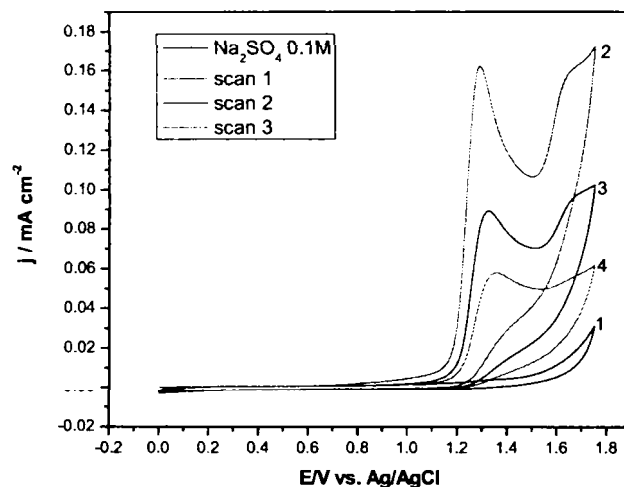


Figura VI.4. Voltamograme ciclice ale electrodului de BDD în electrolit suport  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de concentrație 0,1M (curba 1) și în prezența 2,4-DNF de concentrație 1 mM: curba 2-scan1; curba 3-scan 2; curba 4-scan 3; domeniul de potențial:  $0V \rightarrow 1,75V \rightarrow 0V$  vs. Ag/AgCl; viteză de scanare:  $0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ .

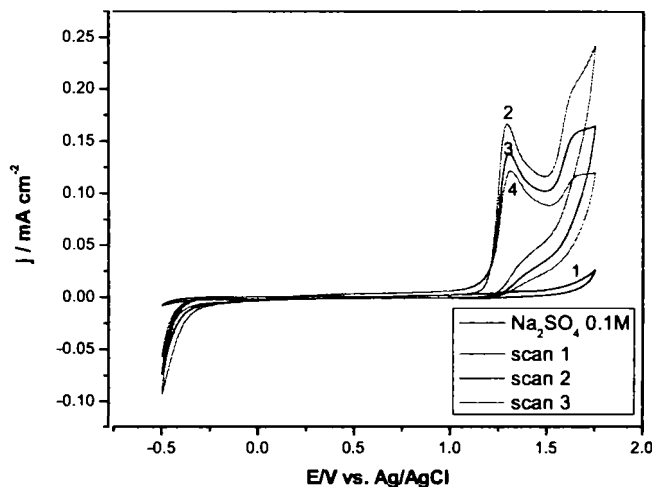


Figura VI.5. Voltamograme ciclice ale electrodului de BDD în electrolit suport  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de concentrație 0,1M (curba 1) și în prezența 2,4-DNF de concentrație 1 mM: curba 2-scan1; curba 3-scan 2; curba 4-scan 3; domeniul de potențial:  $-0,5V \rightarrow 1,75V \rightarrow -0,5V$  vs. Ag/AgCl; viteză de scanare:  $0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Rezultatele aplicării voltametriei ciclice privind colmatarea/dezactivarea electrodului de BDD sunt prezentate în Tabelul VI.2 și se poate concluziona că gradul de colmatare depinde de domeniul de potențial în care se realizează scanarea. Aplicarea unui domeniu de potențial mai larg, care să cuprindă și partea catodică, duce la reducerea gradului de colmatare/dezactivare a electrodului, probabil datorită reactivării electrodului prin procesul de reducere la aminofenoli.

Creșterea concentrației inițiale de 2,4-DNF duce la accentuarea colmatării electrodului în cazul aplicării domeniului de potențial anodic (fără catodic) și nu influențează procesul de dezactivare pentru domeniul extins.

Creșterea înălțimii peak-ului de oxidare a 2,4-DNF cu creșterea concentrației 2,4-DNF (pentru primul scan) sugerează controlul procesului prin transfer de masă, datorită creșterii vitezei de oxidare cu concentrația [243].

Tabelul VI.2. Scăderea densității de curent corespunzătoare peak-ului de oxidare al 2,4-dinitrofenolului pe electrodul de BDD

Conc. 2,4-DNF	Domeniul de potențial	Nr. scanării	$\Delta j / \text{mA cm}^{-2}$ (E=1,29V)	Grad de reducere a densității de curent a peak-ului anodic (E=1,29V) (%)
0,2 mM	0V → +1,75V → 0V vs. Ag/AgCl	Scan 1	$4,26 \cdot 10^{-2}$	-
		Scan 2	$3,01 \cdot 10^{-2}$	29,30
		Scan 3	$2,66 \cdot 10^{-2}$	37,45
	-0,5V → +1,75V → -0,5V vs. Ag/AgCl	Scan 1	$4,07 \cdot 10^{-2}$	-
		Scan 2	$3,12 \cdot 10^{-2}$	23,44
		Scan 3	$2,9 \cdot 10^{-2}$	28,87
1 mM	0V → +1,75V → 0V vs. Ag/AgCl	Scan 1	0,1587	-
		Scan 2	$7,60 \cdot 10^{-2}$	52,10
		Scan 3	$3,89 \cdot 10^{-2}$	75,45
	-0,5V → +1,75V → -0,5V vs. Ag/AgCl	Scan 1	0,1616	-
		Scan 2	0,1307	19,15
		Scan 3	0,1106	31,59

#### 6.1.1.1.a). Influența vitezei de scanare

Efectul vitezei de scanare asupra peak-ului curentului anodic a primei voltamograme a tuturor electrozilor testați este prezentat în Figurile VI.6-VI.10.

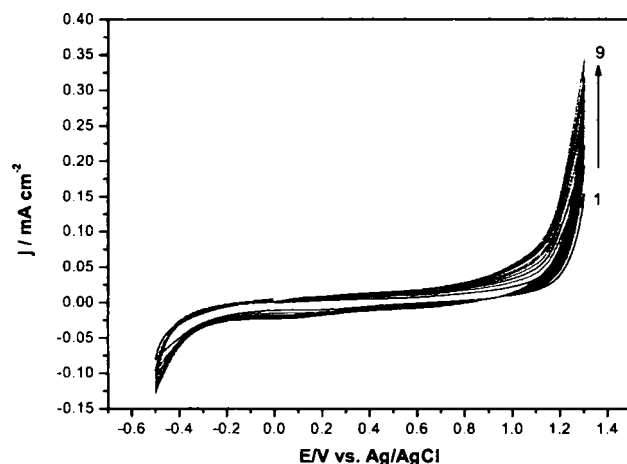


Figura VI.6. Voltamograme ciclice ale electrodului de EG-Epoxi în electrolit suport  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de concentrație 0,1M și în prezența 2,4-DNF de concentrație 0,2mM la diferite viteze de scanare: curba 1-0,01V·s<sup>-1</sup>; curba 2-0,02 V·s<sup>-1</sup>; curba 3-0,03 V·s<sup>-1</sup>; curba 4-0,04 V·s<sup>-1</sup>; curba 5-0,05 V·s<sup>-1</sup>; curba 6-0,06 V·s<sup>-1</sup>; curba 7-0,07 V·s<sup>-1</sup>; curba 8-0,08 V·s<sup>-1</sup>; curba 9-0,09 V·s<sup>-1</sup>; domeniul de potențial: -0,5V → 1,3V → -0,5V vs. Ag/AgCl.

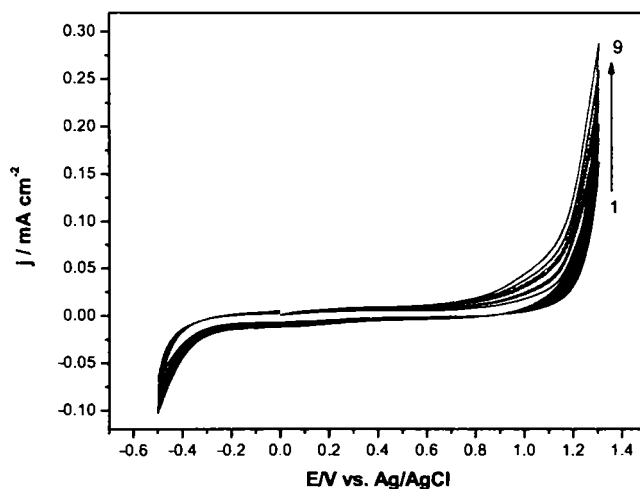


Figura VI.7. Voltamograme ciclice ale electrodului de CNF-EG-Epoxi în electrolit suport  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de concentrație 0,1M și în prezența 2,4-DNF de concentrație 0,2 mM la diferite viteze de scanare: curba 1-0,01V·s<sup>-1</sup>; curba 2-0,02 V·s<sup>-1</sup>; curba 3-0,03 V·s<sup>-1</sup>; curba 4-0,04 V·s<sup>-1</sup>; curba 5-0,05 V·s<sup>-1</sup>; curba 6-0,06 V·s<sup>-1</sup>; curba 7-0,07 V·s<sup>-1</sup>; curba 8-0,08 V·s<sup>-1</sup>; curba 9-0,09 V·s<sup>-1</sup>; domeniul de potențial: -0,5V → 1,3V → -0,5V vs. Ag/AgCl.



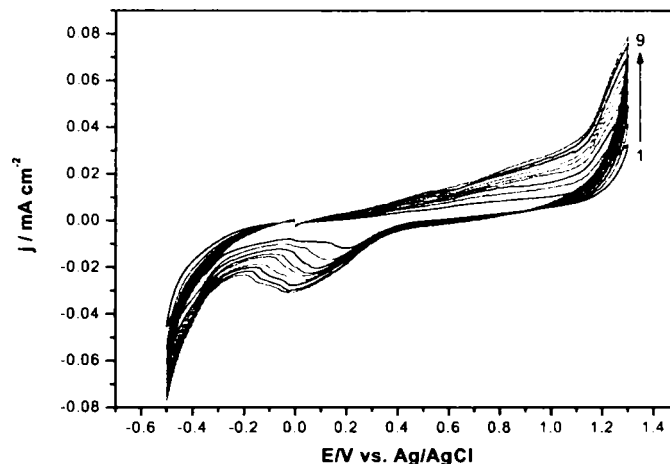


Figura VI.8. Voltamograme ciclice ale electrodului de EG-PS în electrolit suport  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de concentrație 0,1M și în prezența 2,4-DNF de concentrație 0,2 mM la diferite viteze de scanare: curba 1-0,01 $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ ; curba 2-0,02  $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ ; curba 3-0,03  $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ ; curba 4-0,04  $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ ; curba 5-0,05  $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ ; curba 6-0,06  $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ ; curba 7-0,07  $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ ; curba 8-0,08  $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ ; curba 9-0,09  $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ ; domeniul de potențial:  $-0,5\text{V} \rightarrow 1,3\text{V} \rightarrow -0,5\text{V}$  vs. Ag/AgCl.

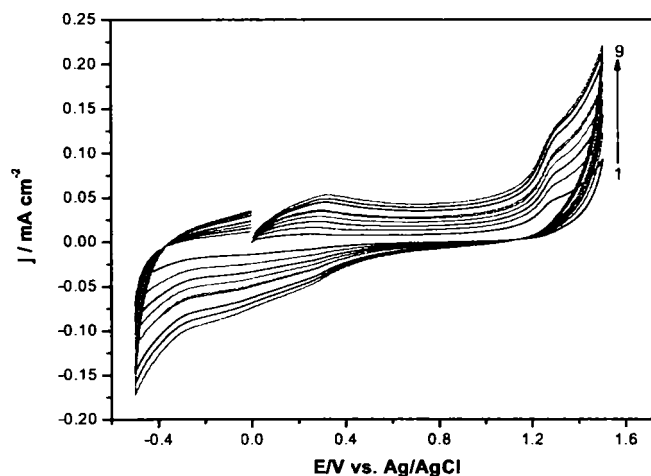


Figura VI.9. Voltamograme ciclice ale electrodului de GC în electrolit suport  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de concentrație 0,1M și în prezența 2,4-DNF de concentrație 0,2 mM la diferite viteze de scanare: curba 1-0,01 $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ ; curba 2-0,02  $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ ; curba 3-0,03  $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ ; curba 4-0,04  $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ ; curba 5-0,05  $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ ; curba 6-0,06  $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ ; curba 7-0,07  $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ ; curba 8-0,08  $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ ; curba 9-0,09  $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ ; domeniul de potențial:  $-0,5\text{V} \rightarrow 1,5\text{V} \rightarrow -0,5\text{V}$  vs. Ag/AgCl.

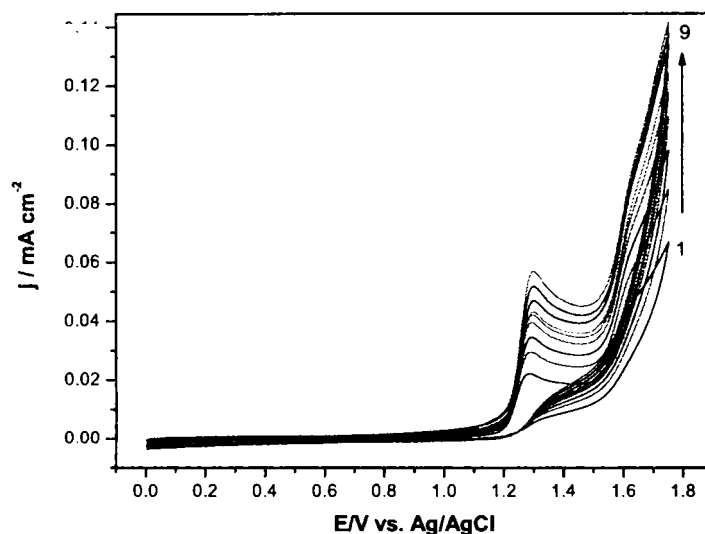


Figura VI.10. Voltamograme ciclice ale electrodului de BDD în electrolit suport  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de concentrație 0,1M și în prezența 2,4-DNF de concentrație 0,2 mM la diferite viteze de scanare: curba 1- $0,01\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ ; curba 2- $0,02\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ ; curba 3- $0,03\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ ; curba 4- $0,04\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ ; curba 5- $0,05\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ ; curba 6- $0,06\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ ; curba 7- $0,07\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ ; curba 8- $0,08\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ ; curba 9- $0,09\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ ; domeniul de potențial:  $0\text{V} \rightarrow 1,75\text{V} \rightarrow 0\text{V}$  vs. Ag/AgCl.

Dependența liniară a curentului peak-ului anodic de radicalul vitezei de scanare, pentru toți electrozii testați indică controlul procesului de transportul de masă. Faptul că dreptele care descriu variația peak-ului anodic nu trec prin origine, ci au oordonată la origine, indică faptul că etapa de adsorbție pe suprafața electrodului nu poate fi neglijată. Pe baza valorilor ordonatelor la origine a dreptelor care descriu dependența înălțimii peak-ului anodic cu viteza de scanare, se poate afirma că cele mai puternice efecte de adsorbție au fost observate pentru electrozii EG-Epoxi, CNF-EG-Epoxi și GC, aceste rezultate fiind concordantă cu cele obținute prin voltametrie ciclică (Figura VI.11). Chiar dacă potențialului peak-ului rămâne constant la variația vitezei de scanare (Figura VI.12) procesul de oxidare al 2,4-DNF este ireversibil datorită lipsei peak-ului catodic corespunzător celui anodic. Pentru toți electrozii, curentul catodic crește la valoarea potențialului de  $-0,4\text{V}$  vs. Ag/AgCl, ceea ce a fost atribuit reducerii  $-\text{NO}_2$  [255,265].

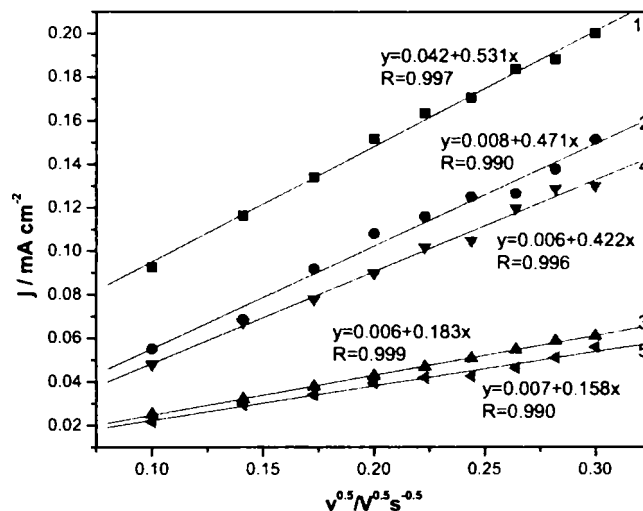


Figura VI.11. Variația densităților de curent ale peak-urilor anodice cu radicalul vitezei de scanare, înregistrate la 1,23 V vs. Ag/AgCl pentru electrozii compoziți EG-Epoxi (curba 1), CNF-EG-Epoxi (curba 2), PS-EG (curba 3), la 1,3 V vs. Ag/AgCl pentru electrodul de GC (curba 4) și la 1,29 V vs. Ag/AgCl pentru electrodul de BDD (curba 5).

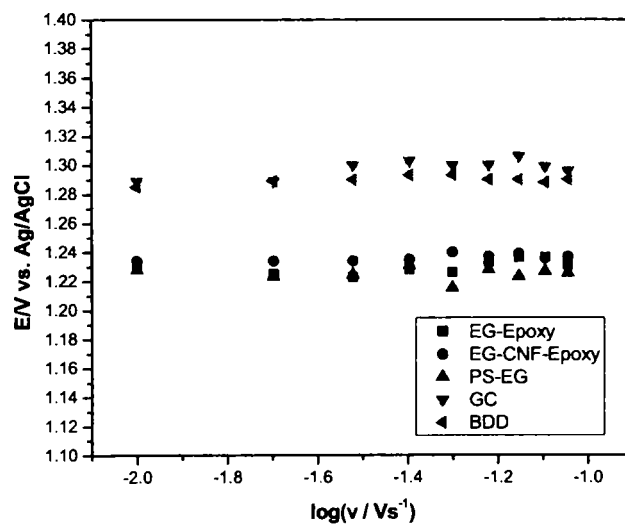


Figura VI.12. Variația potențialelor peak-urilor anodice cu logaritmul vitezei de scanare pentru electrozii compoziți (EG-Epoxi, CNF-EG-Epoxi, PS-EG), precum și pentru electrodul de GC și BDD.

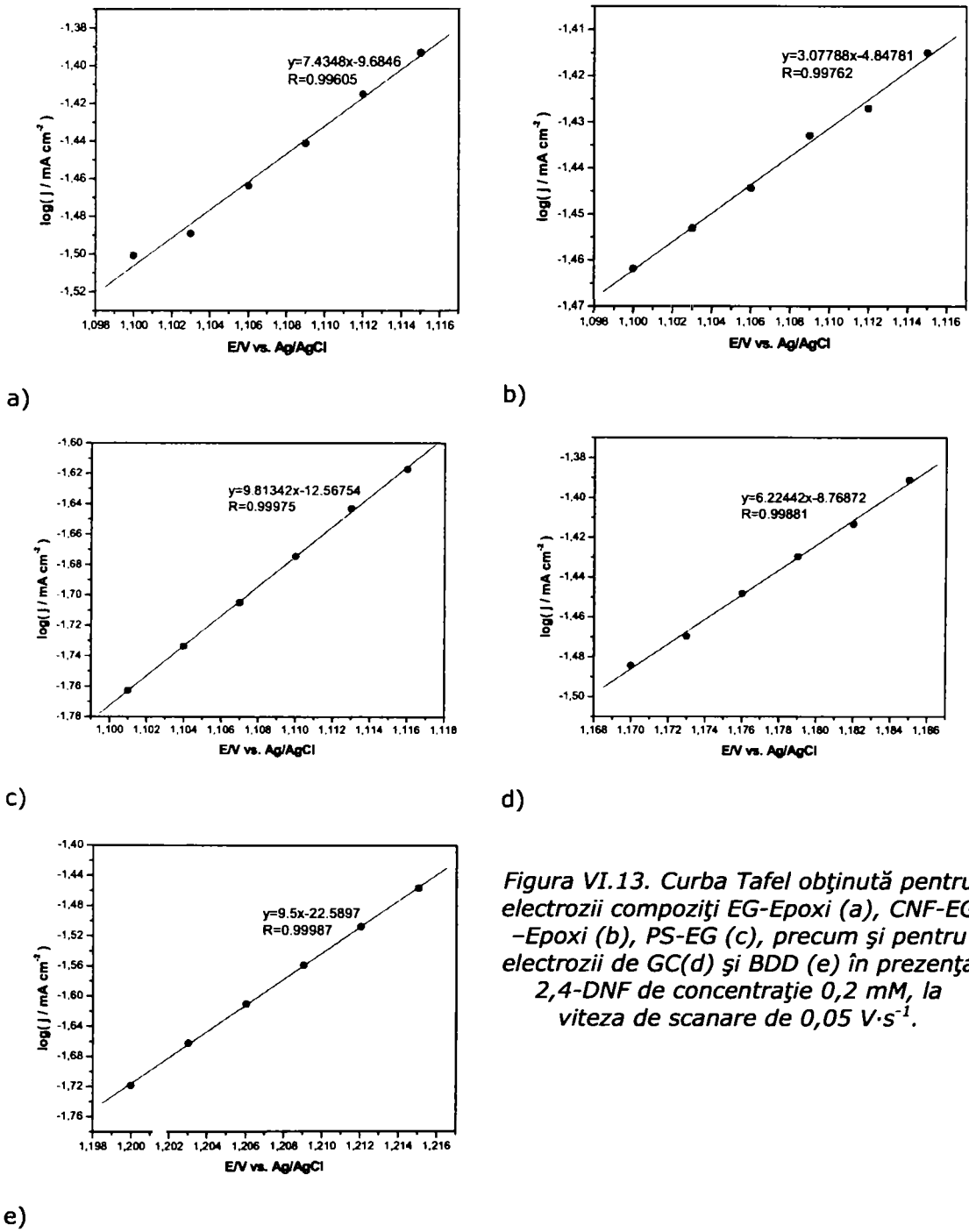


Figura VI.13. Curba Tafel obținută pentru electrozii compoziți EG-Epoxi (a), CNF-EG-Epoxi (b), PS-EG (c), precum și pentru electrozii de GC(d) și BDD (e) în prezența 2,4-DNF de concentrație 0,2 mM, la viteza de scanare de 0,05 V·s<sup>-1</sup>.

În vederea obținerii de informații asupra vitezei treptei determinante pentru fiecare electrod, s-a utilizat curba Tafel, ce descrie dependența dintre logaritmul intensității curentului și potențial pentru 2,4-DNF de concentrație 0,2 mM, la o viteză de scanare de  $0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ . În Figura VI.13 sunt prezentate curbe Tafel pentru electrozii compoziți EG-Epoxi, CNF-EG-Epoxi, PS-EG, precum și pentru electrozii de GC și BDD, pe baza cărora s-a determinat panta Tafel pentru fiecare tip de electrod.

Valorile obținute pentru panta Tafel au variat între 102 – 325. Pentru electrozii de EG-Epoxi, EG-PS și BDD, valorile sunt apropiate de 120 mV, valoare care corespunde procesului de transfer de sarcină care implică  $1e^-$ , proces care decurge la această valoare a potențialului. Diferențele față de valoare teoretică se datorează fenomenului de comatare. Valorile pantei Tafel sugerează că fenomenele de adsorbție cele mai pregnante s-au obținut pentru CNF-EG-Epoxi, GC și chiar pentru EG-Epoxi, rezultate care sunt în concordanță cu cele obținute prin CV prin scanări repetate și prin influența vitezei de scanare (ordonata la origine).

Tabelul VI.3. Panta Tafel, b, pentru electrozii pe bază de carbon studiați

Electrod	Panta Tafel (b) (mV)
EG-Epoxi	134
CNF-EG-Epoxi	325
EG-PS	102
GC	160
BDD	105

#### **6.1.1.2. Aplicarea tehnicilor cronoamperometrice și de amperometrie multi-puls pentru degradarea electrochimică oxidativă a 2,4-DNF**

În vederea obținerii de informații atât despre colmatarea electrodului, cât și despre activitatea electrochimică a fiecărui electrod în scopul oxidării 2,4-DNF în domeniul de potențial anodic care să includă și evoluția oxigenului ( $1,55 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ ), au fost realizate teste de oxidare utilizând tehnica CA și MPA. Figura VI.14 prezintă cronoamperogramele înregistrate timp de 2h .

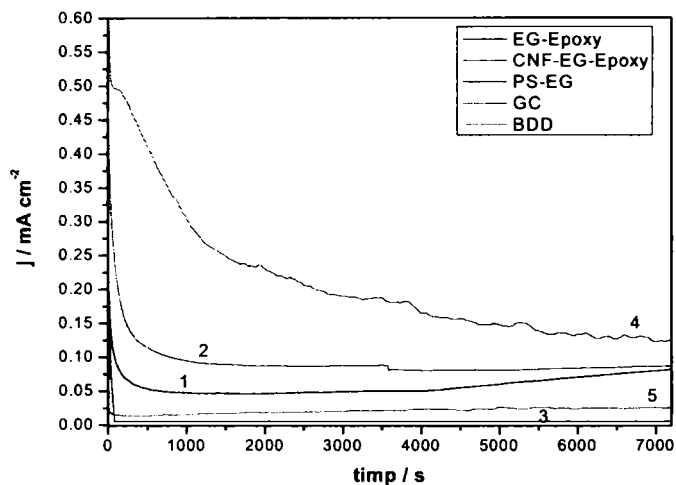


Figura VI.14. Cronoamperograme înregistrate la +1,55 V vs. Ag/AgCl pentru electrozii: 1- EG-Epoxi, 2 - CNF-EG-Epoxi, respectiv +1,6 V vs. Ag/AgCl pentru: 3 - EG-PS, 4 - GC, 5 - BDD, în 2,4-DNF de concentrație 0,2 mM; curentul corespunzător electrolitului suport a fost scăzut.

La acest potențial aplicat, procesul de oxidare se află sub controlului transportului de masă, iar reacțiile secundare de descărcare a oxigenului determină scăderea randamentului de curent.

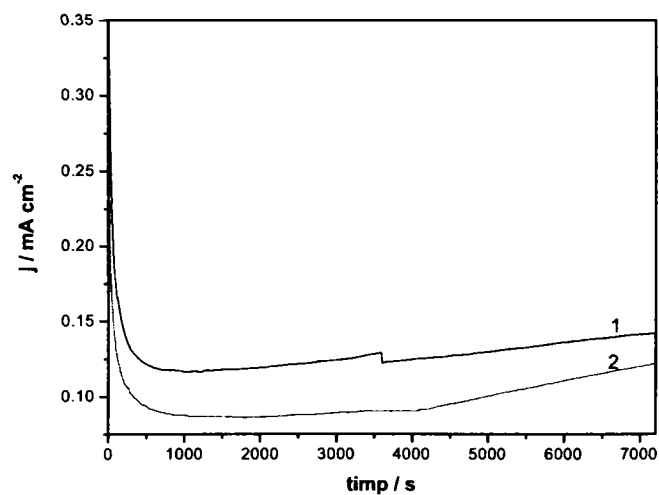


Figura VI.15. CA (curba 1) și MPA (curba 2) a electrodului de EG-Epoxi în electrolit suport  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M și în prezența a  $20 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$  2,4-DNF;  $E_{\text{oxidare}} = +1,55 \text{ V}$  și  $E_{\text{curățire}} = +1,85 \text{ V}$ ;  $t_{\text{curățire}} = 0,2 \text{ s}$ .

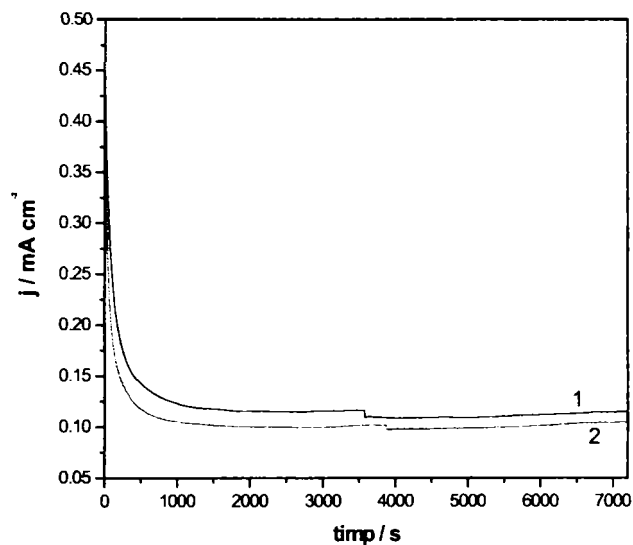


Figura VI.16. CA (curba 1) și MPA (curba 2) a electrodului de CNF-EG-Epoxi în electrolit suport  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M și în prezența  $20 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  2,4-DNF;  $E_{\text{oxidare}}=1,55\text{V}$  și  $E_{\text{curățire}}=1,85\text{V}$ ;  $t_{\text{curățire}}=0,2 \text{ s}$ .

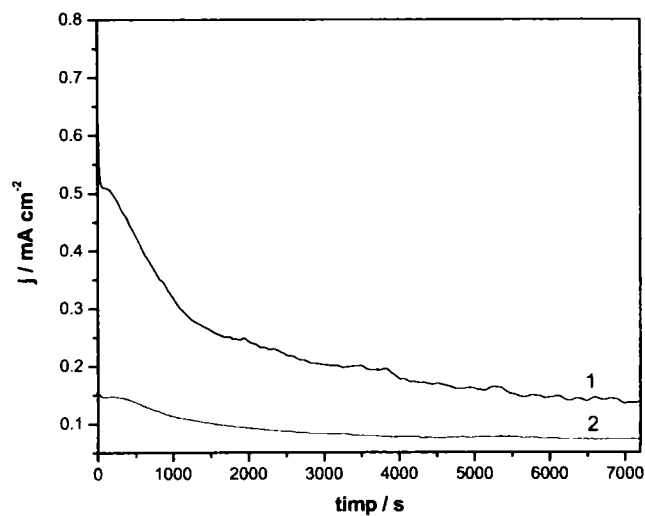
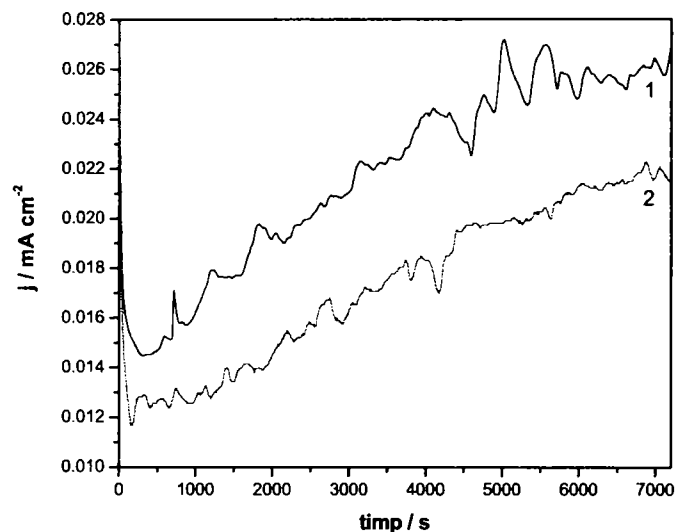
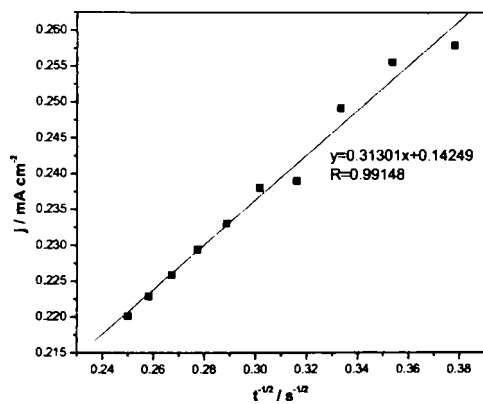


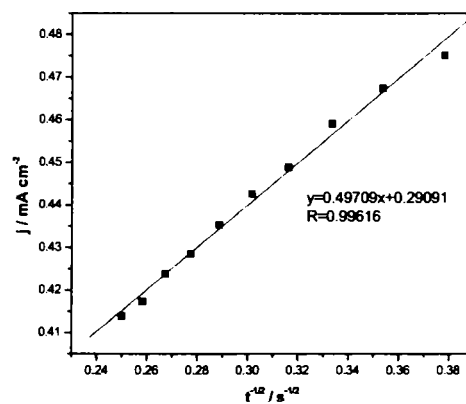
Figura VI.17. CA (curba 1) și MPA (curba 2) a electrodului de GC în electrolit suport  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M și în prezența a  $20 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  2,4-DNF;  $E_{\text{oxidare}}=1,6\text{V}$  și  $E_{\text{curățire}}=1,9\text{V}$ ;  $t_{\text{curățire}}=0,2 \text{ s}$ .



Reprezentare curentului  $I$  în funcție de  $t^{-1/2}$  pentru electrozii de tip compozit, precum și pentru GC și BDD este prezentată în Figura VI.19 dependența dintre  $I$  vs.  $t^{-1/2}$  fiind liniară, din panta drepte se poate determina coeficientul de difuzie. Conform ecuației Cottrell panta drepte este:  $nFAC^*(D/\pi)^{1/2}$ , de unde poate fi calculat coeficientul de difuzie aparentă.

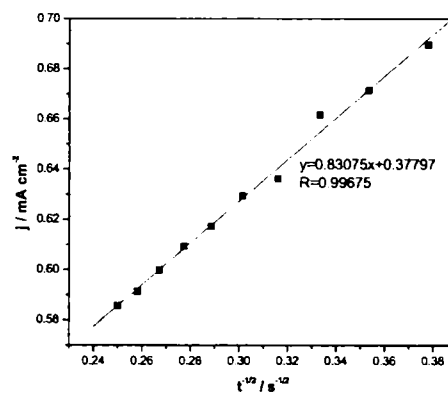
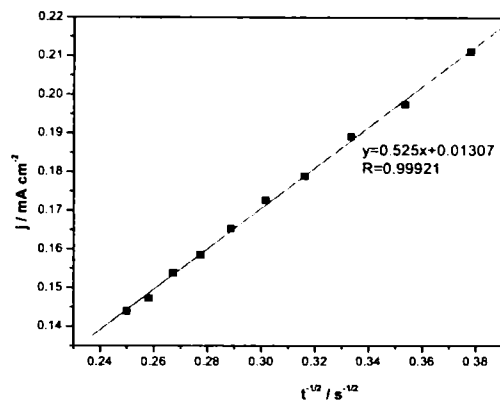


a)



b)





d)

c)

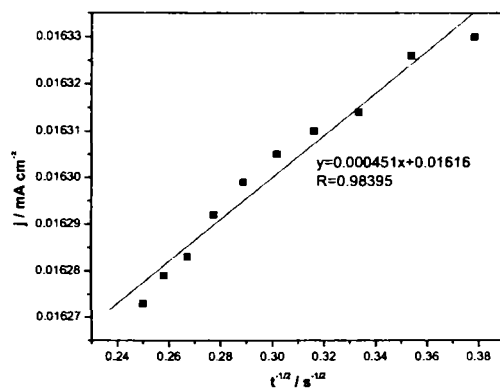


Figura VI.19. Reprezentarea Cottrell pentru valoarea potențialului aplicat în cronoamperometrie pentru electrozii : EG-Epoxi (a), CNF-EG-Epoxi (b), PS-EG (c), GC (d), BDD (e), în electrolit suport  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de concentrație 0,1 M și în prezența 2,4-DNF de concentrație 0,4 mM.

e)

Tabelul VI.4. Constanta de difuzie aparentă a electrozilor utilizați în procesul de degradare a 2,4-DNF

Electrod	Constanta de difuzie aparentă, $D'$ ( $\text{s}^{-1}$ )
EG-Epoxi	$170,85 \cdot 10^{-6}$
CNF-EG-Epoxi	$430,93 \cdot 10^{-6}$
PS-EG	$480,68 \cdot 10^{-6}$
GC	$120,36 \cdot 10^{-5}$
BDD	$3,54 \cdot 10^{-10}$

Pe baza acestor constante de difuzie aparentă, care depind de suprafața electroactivă a fiecărui electrod, s-a putut stabili și în acest caz seria suprafețelor electroactive a electrozilor studiați, raportate la aceeași suprafață geometrică:  $S_{BDD} > S_{EG-Epoxi} > S_{CNF-EG-Epoxi} > S_{EG-PS} > S_{GC}$ .

În Tabelul VI.5 este prezentat randamentul de degradare al 2,4-DNF în cazul utilizării celor două tehnici: cronoamperometrie (CA) și amperometrie pulsată (MPA). Se poate observa că în cazul utilizării tehnicii MPA, randamentele de degradare sunt mai ridicate decât în cazul utilizării tehnicii CA. Randamentele de degradare prezentate s-au determinat pe baza concentrațiilor poluantului, înainte și după aplicarea procesului de oxidare, determinate prin spectroscopie UV-VIS. Exemple de spectre în domeniul lungimilor de undă 400 - 550 nm obținute după aplicarea celor două tehnici pentru electrozii de CNF-EG-Epoxi și BDD sunt prezentate în Figurile V.20 și V.21.

Tabelul VI.5. Eficiența de degradare ( $\eta_{DNF}$ ) a 2,4-DNF

Electrod	CA- $\eta_{DNF}$ (%)	MPA- $\eta_{DNF}$ (%)
EG-Epoxi	24,38	25,39
CNF-EG-Epoxi	27,6	27,77
EG-PS	25	29,6
GC	20	35,14
BDD	34,10	52,8

De asemenea, s-au determinat și eficiențele electrochimice de degradare, care se evaluează ținând cont de curentul consumat pentru a atinge o anumită eficiență de degradare.

Tabelul VI.6. Eficiența electrochimică ( $E_{DNF}$ ) pentru degradarea 2,4-DNF

Electrod	CA- $E_{DNF}$ ( $g \cdot C^{-1} \cdot cm^{-2}$ )	MPA- $E_{DNF}$ ( $g \cdot C^{-1} \cdot cm^{-2}$ )
EG-Epoxi	$1,56 \cdot 10^{-5}$	$3,11 \cdot 10^{-5}$
CNF-EG-Epoxi	$4,60 \cdot 10^{-5}$	$5,04 \cdot 10^{-5}$
EG-PS	$9 \cdot 10^{-4}$	$2,35 \cdot 10^{-3}$
GC	$5,71 \cdot 10^{-5}$	$2,41 \cdot 10^{-4}$
BDD	0,46	0,87

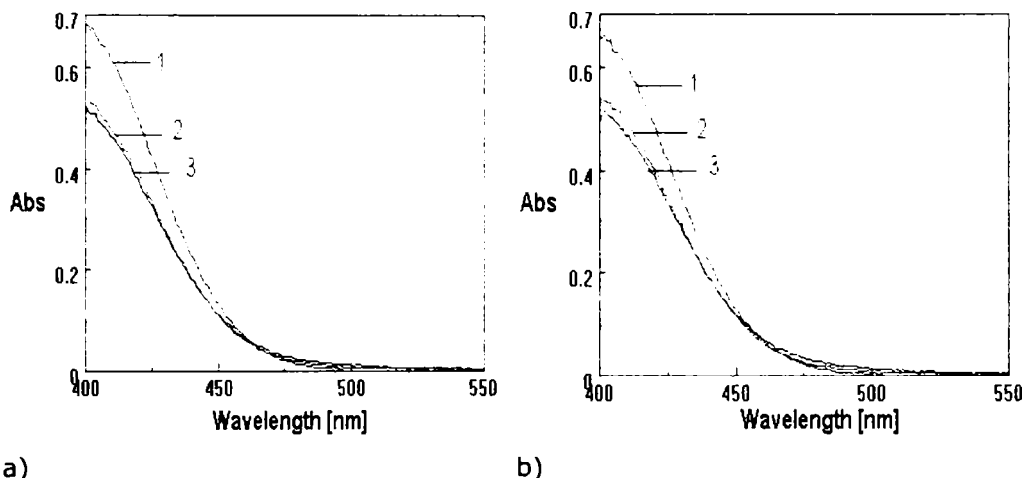


Figura VI.20. Spectre VIS la lungimea de undă cuprinsă în domeniul 400-550 nm ale 2,4-DNF înregistrate în urma aplicării tehnicii CA (a) și MPA (b) în vederea degradării 2,4-DNF pe electrodul de CNF-EG-Epoxi: curba 1- inițial; curba 2- după 1h; curba 3- după 2h.

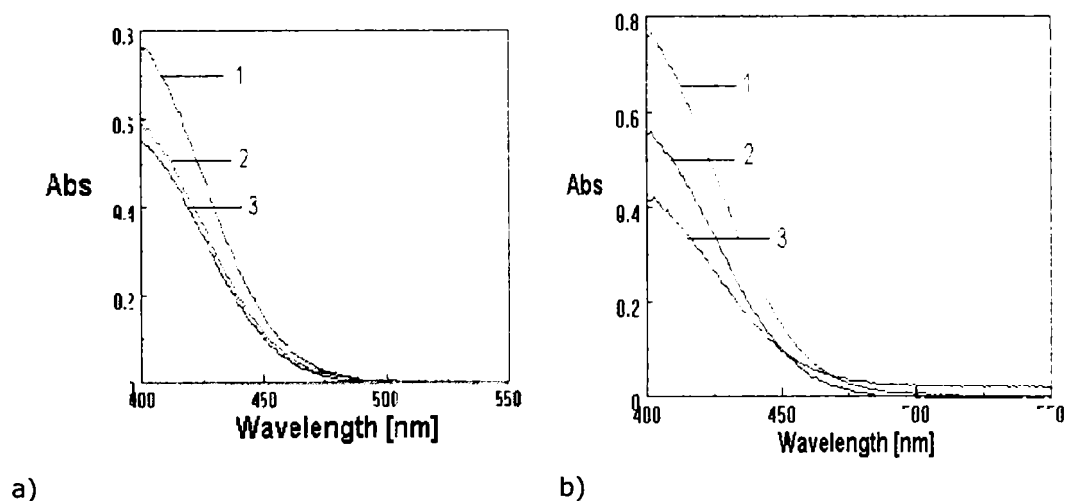
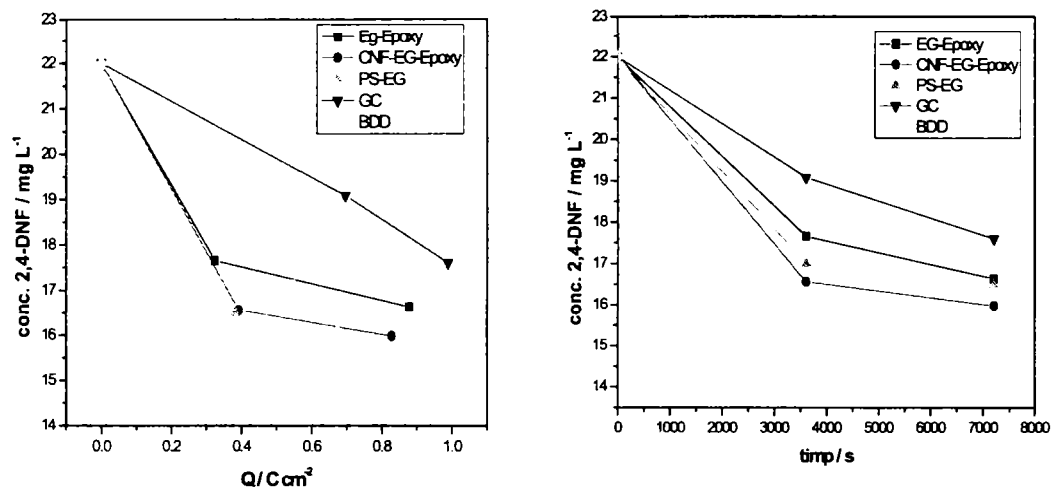


Figura VI.21. Spectre VIS la lungimea de undă cuprinsă în domeniul 400-550 nm ale 2,4-DNF înregistrate în urma aplicării tehnicii CA (a) și MPA (b) în vederea degradării 2,4-DNF pe electrodul de BDD: curba 1- inițial; curba 2- după 1h; curba 3- după 2h.

În Figura VI.22 este prezentată eficiența procesului electrochimic în reducerea concentrației 4-DNF în funcție de consumul de sarcină (Figura VI.22 a) și în funcție de timp (Figura VI.22 b). Eficiența electrozilor poate fi comparată considerând că reacția de degradare a 4-DNF are o cinetică de ordinul I.



a)

b)

Figura VI.22. Degradarea electrochimică a 2,4-DNF în funcție de consumul de sarcină (a) și timp (b).

Valorile constantelor de viteză a proceselor de oxidare exprimate în ambele variante, arată că electrodul de BDD este cel mai potrivit pentru oxidarea 2,4-DNF. Dacă constanta de viteză ( $k$ ) exprimată în  $s^{-1}$  este de același ordin de mărime pentru toți electrozii, constanta de viteză ( $k$ ) exprimată în  $C^{-1}$  este de cel puțin un ordin de mărime mai mare pentru electrodul EG-PS.

Tabelul VI.7. Proprietățile electrozilor utilizați în procesul de oxidare a 2,4-DNF

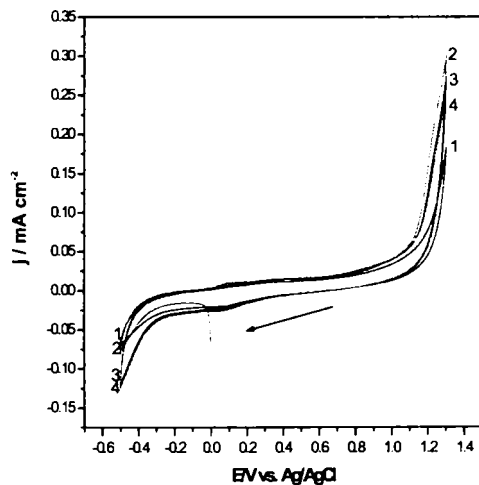
Electrod	Constanta de viteză, $k$	
	$C^{-1}$	$s^{-1}$
EG-Epoxi	0,0796	$3,875 \cdot 10^{-5}$
CNF-EG-Epoxi	0,0965	$4,486 \cdot 10^{-5}$
EG-PS	0,208	$4,417 \cdot 10^{-5}$
GC	0,116	$3,097 \cdot 10^{-5}$
BDD	6,044	$5,79 \cdot 10^{-5}$

### 6.1.2. Rezultate și discuții privind degradarea electrochimică oxidativă și reductivă a 2,4-dinitrofenolului

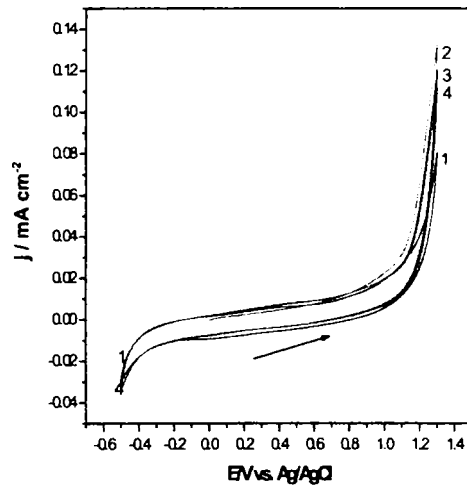
#### 6.1.2.1. Comportarea electrochimică oxidativă și reductivă a electrozilor pe bază de carbon în prezența 2,4-dinitrofenolului

Pe baza datelor din literatură, care informează despre posibilitatea degradării electrochimice a nitroderivaților fenolici prin reducere, studiile care s-au efectuat în continuare iau în considerare și componenta reductivă.

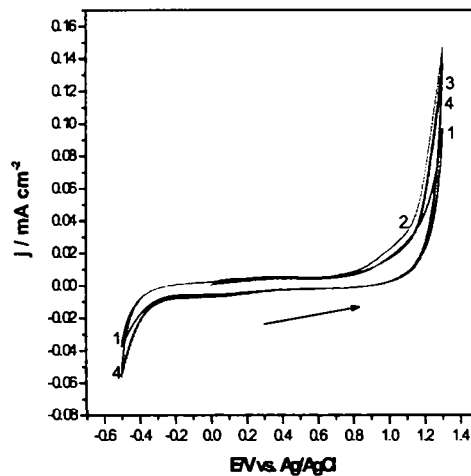
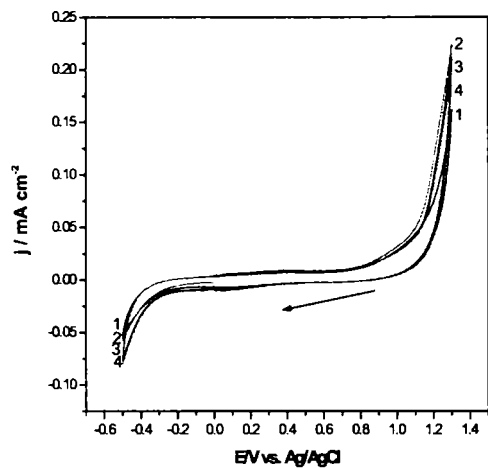
Figura VI.23 a-e și a'-e' prezintă comparativ comportarea electrozilor pe bază de carbon studiați în prezența 2,4-DNF de concentrație 0,2 mM, exprimată prin voltamograme ciclice funcție de sensul scanării.



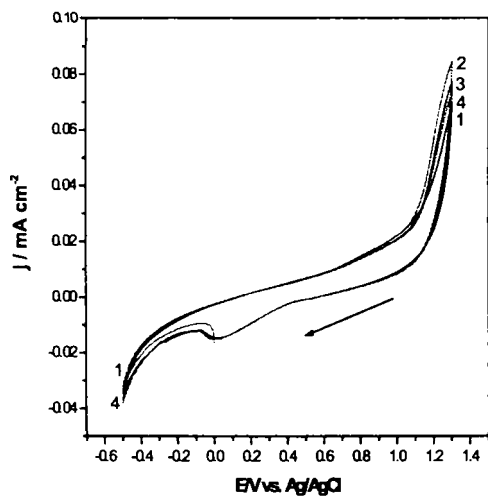
a)



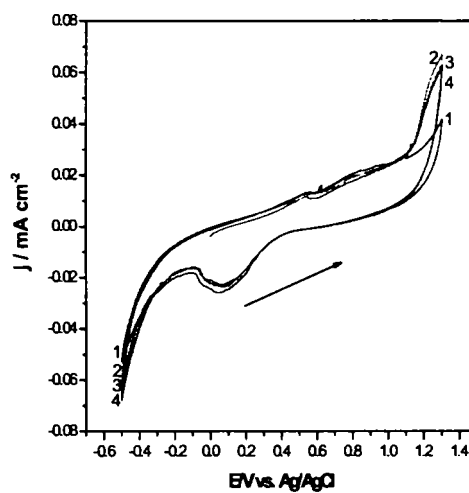
a')



b)

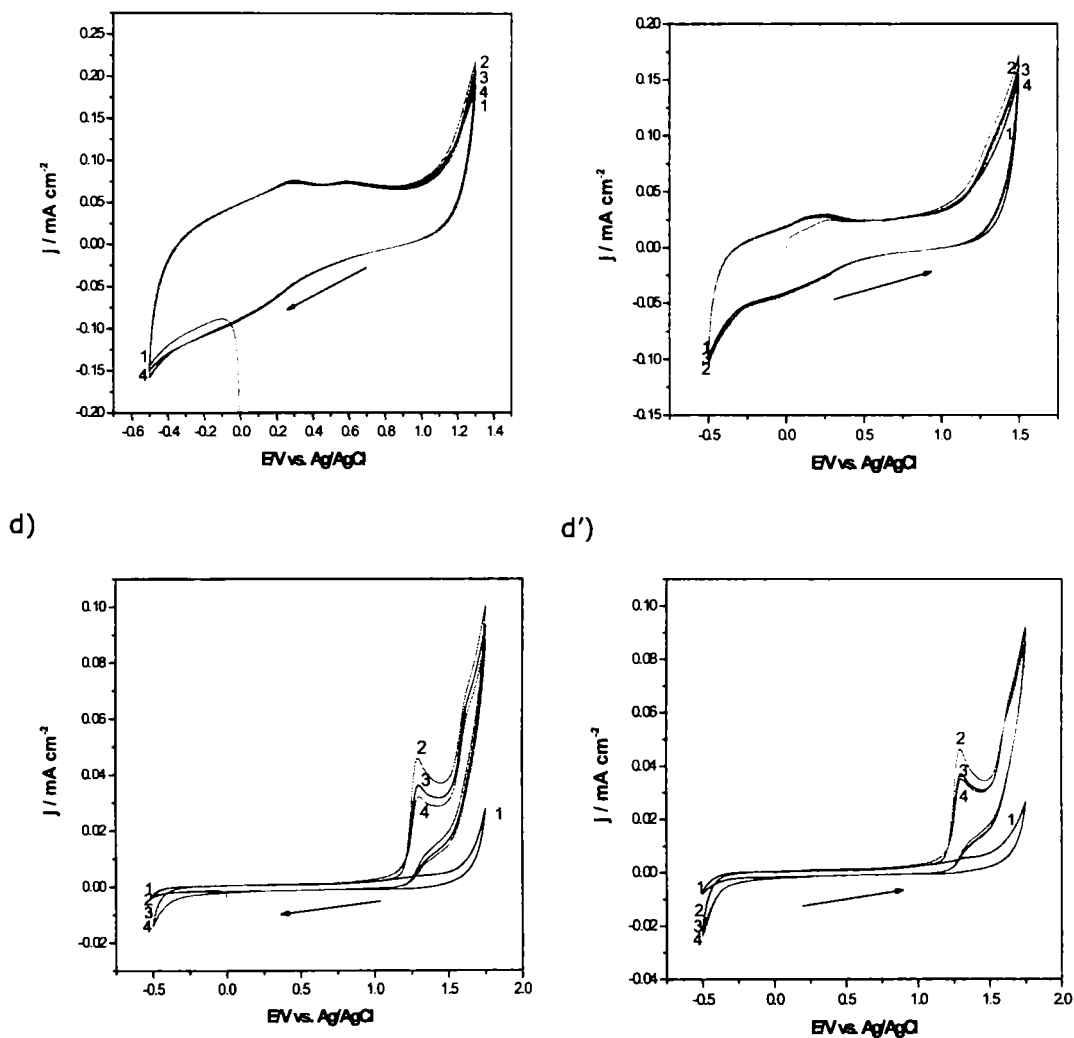


b')



c)

c')



e) e')  
**Figura VI.23 Voltamograme ciclice în electrolit suport  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de concentrație 0,1 M (curba 1) și în prezența soluției de 2,4-DNF de concentrație 0,2 mM pentru următorii electrozi: a,a'-EG-Epoxi, b,b'-EG-CNF-Epoxi, c,c'-EG-PS; d,d'-GC; e,e'-BDD: curba 2-scan1; curba 3-scan 2; curba 4-scan 3; potențial de start: 0 V vs. Ag/AgCl; domeniul de potențial:(a,b,c,d,e) - 0,5V → +1,3V / +1,75V → -0,5V vs. Ag/AgCl, sens catodic; (a',b',c'd',e') - 0,5V → +1,3V / +1,75V → -0,5V vs. Ag/AgCl, sens anodic; viteză de scanare: 0,05  $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ .**

În Tabelul VI.8 sunt prezentați parametrii voltametrici anodici și catodici pentru sensul de scanare catodic. Curentul catodic a fost înregistrat la -0,5 V vs. Ag/AgCl, deoarece la acest potențial decurge reducerea derivaților nitrofenolici la derivați aminofenolici [182]. În aceste condiții de concentrație și ciclare, curentul

peak-ului anodic se reduce cu creșterea numărului de scanări, în timp ce curentul catodic crește, deci în sens catodic nu decurge procesul de polimerizare.

Tabelul VI.8. Parametrii voltametrici ai degradării electrochimice a 2,4-dinitrofenolului 0,2 mM pe electrozii pe bază de carbon, pentru domeniul de potențial:  $-0,5V \rightarrow +1,3V / +1,75V \rightarrow -0,5V$  vs. Ag/AgCl, în sens catodic.

Materialul electrozului	Nr. scan	2,4-DNF 0,2 mM				E(V)	
		j (mA·cm <sup>-2</sup> )	Grad de reducere al peak- ului anodic (%)	j (mA·cm <sup>-2</sup> )	Grad de reducere al curentului catodic	anodic	catodic
EG-Epoxi	1	0,1088	-	-0,00642	-	1,23	-0,5
	2	$7,4 \cdot 10^{-2}$	31,78	-0,04991	-	1,23	-0,5
	3	$5,9 \cdot 10^{-2}$	45,42	-0,05348	-	1,23	-0,5
EG-CNF- Epoxi	1	$5,37 \cdot 10^{-2}$	-	-0,00364	-	1,23	-0,5
	2	$3,69 \cdot 10^{-2}$	31,22	-0,01814	-	1,23	-0,5
	3	$2,71 \cdot 10^{-2}$	49,53	-0,026	-	1,23	-0,5
EG-PS	1	$1,76 \cdot 10^{-2}$	-	-0,00186	-	1,23	-0,5
	2	$1 \cdot 10^{-2}$	43,13	-0,00269	-	1,23	-0,5
	3	$6,33 \cdot 10^{-3}$	64,01	-0,00387	-	1,23	-0,5
GC	1	$1,93 \cdot 10^{-2}$	-	-0,0053	-	1,3	-0,5
	2	$7,26 \cdot 10^{-3}$	62,36	-0,00733	-	1,3	-0,5
	3	-	100	-0,00912	-	1,3	-0,5
BDD	1	$4,26 \cdot 10^{-2}$	-	-0,00055	-	1,29	-0,5
	2	$3,29 \cdot 10^{-3}$	22,8	-0,01069	-	1,29	-0,5
	3	$2,85 \cdot 10^{-2}$	33,03	-0,01103	-	1,29	-0,5

\*Componenta capacitivă a fost scăzută din densitățile de curent

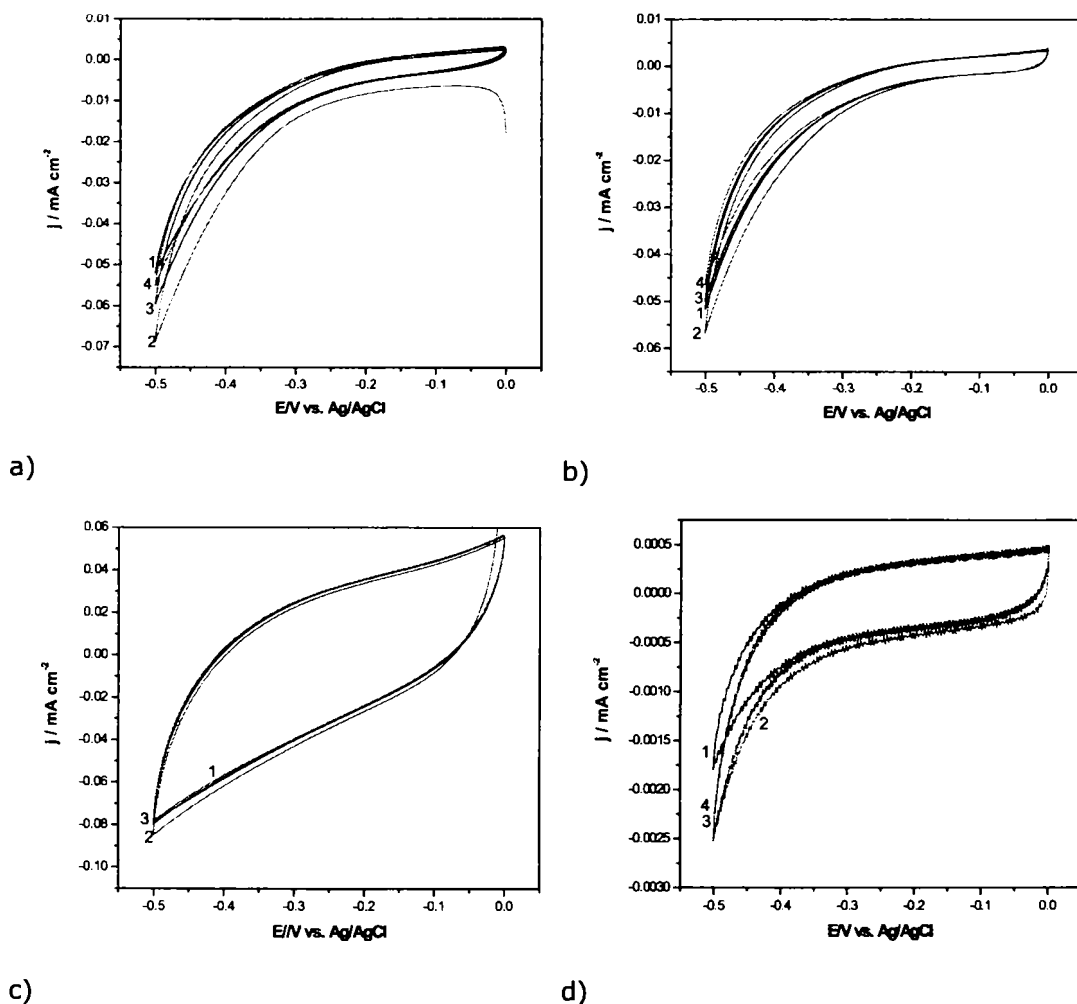
În Tabelul VI.9 sunt prezentați comparativ parametrii voltametrici ai procesului de reducere a 2,4-DNF de concentrație 0,2 mM, funcție de sensul scanării. Se observă o scădere a curentului catodic înregistrat la potențialul de -0,5 V vs. Ag/AgCl doar pentru electrozii de GC și slab pentru electrozului de BDD, numai în sensul scanării anodice. Aceste rezultate sugerează că pentru cei doi electrozi (GC și BDD) începe procesul de colmatare datorită probabilității electropolimerizării diaminofenolului rezultat din reducerea dinitrofenolului.



Tabelul VI.9. Parametrii voltametrici ai degradării electrochimice reductive a 2,4-dinitrofenolului de concentrație 0,2mM pe electrozii pe bază de carbon, pentru domeniul de potențial:  $-0,5V \rightarrow +1,3V / +1,75V \rightarrow -0,5V$  vs. Ag/AgCl funcție de sensul scanării.

Materialul electrodului	Numărul scanării	Sens catodic		Sens anodic		E(V)
		j (mA·cm <sup>-2</sup> )	Grad de reducere al curentului catodic (%)	j (mA·cm <sup>-2</sup> )	Grad de reducere al curentului catodic (%)	
EG-Epoxi	1	-0,00642	-	-0,00483	-	-0,5
	2	-0,04991	-	-0,0055	-	-0,5
	3	-0,05348	-	-0,0056	-	-0,5
EG-CNF-Epoxi	1	-0,00364	-	-0,01424	-	-0,5
	2	-0,01814	-	-0,01746	-	-0,5
	3	-0,026	-	-0,01863	-	-0,5
EG-PS	1	-0,00186	-	-0,00955	-	-0,5
	2	-0,00268	-	-0,01383	-	-0,5
	3	-0,00387	-	-0,01546	-	-0,5
GC	1	-0,0053	-	-0,00631	-	-0,5
	2	-0,00733	-	-0,00359	43,15	-0,5
	3	-0,00912	-	-0,00254	59,75	-0,5
BDD	1	-0,00055	-	-0,01311	-	-0,5
	2	-0,01069	-	-0,01593	-	-0,5
	3	-0,01103	-	-0,01585	20,95	-0,5

Figura VI.24 prezintă comparativ rezultatele voltametriei ciclice aplicată doar în domeniul catodic pentru electrozii pe bază de carbon studiați. Curentul catodic a fost diminuat cu creșterea numărului de scanări datorită adsorbției reactanților/intermediarilor și a procesului de electropolimerizare care produce colmatarea electrozilor.



c) d)  
 Figura VI.24 Voltamograme ciclice în electrolit suport  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de concentrație 0,1 M (curba 1) și în prezența soluției de 2,4-DNF de concentrație 0,2 mM pentru următorii electrozi: a-EG-Epoxi, b-EG-CNF-Epoxi; c-GC; d-BDD: curba 2-scan1; curba 3-scan 2; curba 4-scan 3; potențial de start: 0 V vs. Ag/AgCl; domeniul de potențial:  $-0,5\text{V} \rightarrow 0\text{V} \rightarrow -0,5\text{V}$  vs. Ag/AgCl; viteză de scanare:  $0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Tabelul VI.10. Parametrii voltametrici ai degradării electrochimice reductive a 2,4-dinitrofenolului de concentrație 0,2 mM pe electrozii pe bază de carbon, pentru domeniul de potențial:  $-0,5V \rightarrow 0V \rightarrow -0,5V$  vs. Ag/AgCl.

Materialul electrodului	Nr. scanării	j (mA·cm <sup>-2</sup> )	Grad de reducere al curentului catodic (%)	E(V)
EG-Epoxi	1	-0,01674	-	-0,5
	2	-0,0075	55,19	-0,5
	3	-0,00309	81,54	-0,5
EG-CNF-Epoxi	1	-0,00509	-	-0,5
	2	+0,00178	100	-0,5
	3	+0,00531	100	-0,5
GC	1	-0,00567	-	-0,5
	2	-0,00052	90,82	-0,5
	3	+0,00078	100	-0,5
BDD	1	-0,000749	-	-0,5
	2	-0,000724	3,33	-0,5
	3	-0,000719	4	-0,5

În continuare, s-au realizat teste preliminare pentru fiecare tip de electrod prin care s-au urmărit influența concentrației 2,4-DNF funcție de tehnica electrochimică aplicată. În acest sens s-a aplicat tehnica amperometrie multi-puls, în diferite condiții, iar rezultatele au fost comparate cu cele obținute prin cronoamperometrie.

Amperometria multi-puls a fost aplicată după schema prezentată în Tabelul VI.11.

Tabelul VI.11. Schemele după care s-a aplicat amperometria de tip multi-puls

Schema	Număr nivele	Potențial (V)	Timp (s)
A	I - oxidare	+1,25	0,05
	II - curățire	+1,5	0,15
B	I - oxidare	+1,25	0,05
	II - curățire	-0,5	0,15
C	I - oxidare	+1,25	0,05
	II - curățire	+1,5	0,15
	III - condiționare	-0,5	0,15

#### 6.1.2.1.a. Rezultatele testării electrodului de EG-Epoxi

Figura VI.25 prezintă cronoamperograma obținută pentru electrodul compozit EG-Epoxi, înregistrată la potențialul de +1,25 V vs. Ag/AgCl și se observă că în prezența 2,4-DNF de concentrație 0,6 mM electrodul se colmatează.

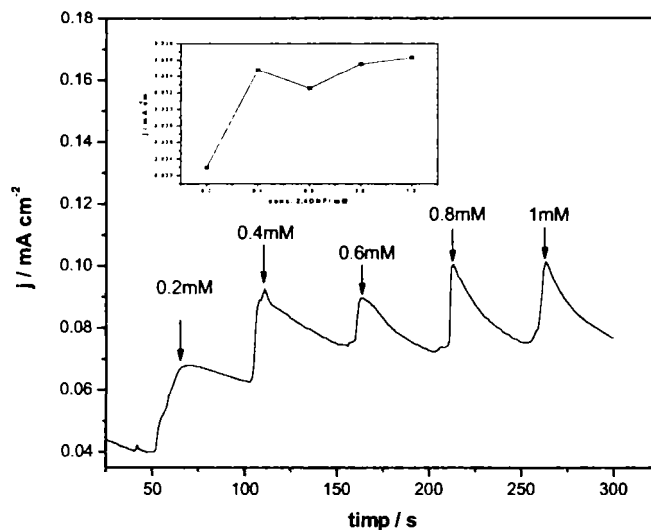


Figura VI.25. Cronoamperograma electrodului EG-Epoxi în electrolit suport  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de concentrație 0,1 M și în prezența a diferite concentrații de 2,4-DNF înregistrate la  $E=1,25\text{V}$  vs. Ag/AgCl. Interior: Variația densității de curent în funcție de concentrația 2,4-DNF.

Figura VI.26 prezintă amperograma multi-puls obținută în aceleași condiții de concentrații și oxidare. Diferența constă în aplicarea unui potențial mai ridicat de oxidare în scopul curățirii electrochimice *in-situ* a electrodului. Aplicarea acestor condiții de curățire nu a îmbunătățit performanța electrodului, ba chiar a înrăutățit-o, deoarece la concentrația 2,4-DNF de 0,4 mM electrodul s-a colmat, fără a putea fi reactivat. Acest rezultat vine în sprijinul mecanismului degradării derivaților fenolici, prin care și la potențiale la care are loc descărcarea oxigenului decurge procesul de electropolimerizare a chinonei.

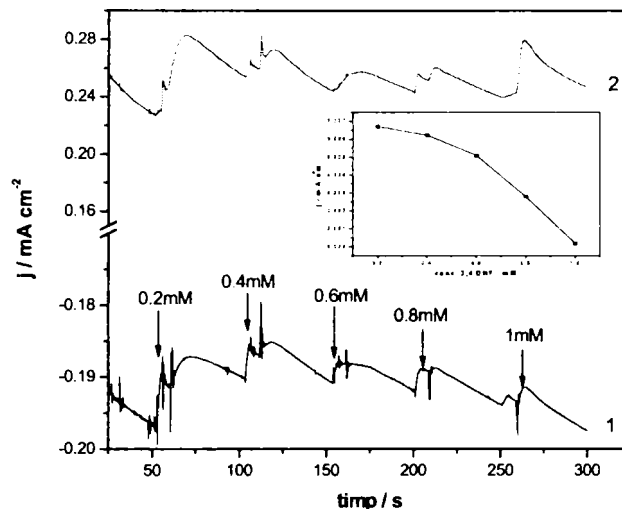


Figura VI.26. Amperograma multi-puls a electrodului EG-Epoxi în electrolit suport  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de concentrație 0,1 M și în prezența a diferite concentrații de 2,4-DNF;  $E_{\text{ox}} = +1,25$  V vs. Ag/AgCl (curba 1) și  $E_{\text{curățire}} = +1,5$  V vs. Ag/AgCl (curba 2);  $t_{\text{ox}} = 0,05$  s și  $t_{\text{curățire}} = 0,15$  s. Interior: Variația densității de curent în funcție de concentrația 2,4-DNF.

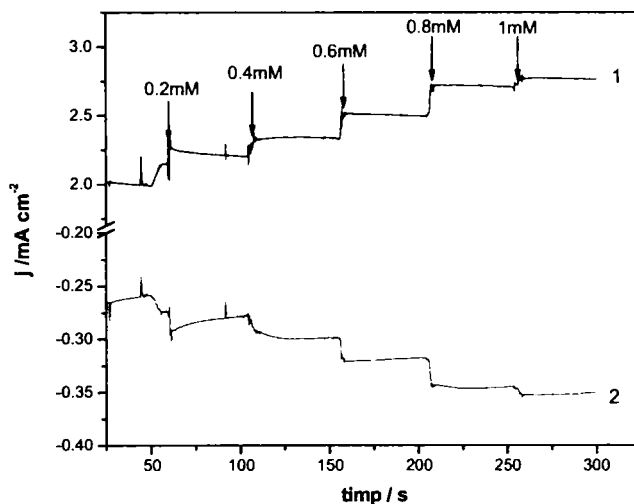


Figura VI.27. Amperograma multi-puls a electrodului EG-Epoxi în electrolit suport  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de concentrație 0,1 M și în prezența a diferite concentrații de 2,4-DNF;  $E_{\text{ox}} = +1,25$  V vs. Ag/AgCl (curba 1) și  $E_{\text{curățire}} = -0,5$  V vs. Ag/AgCl (curba 2);  $t_{\text{ox}} = 0,05$  s și  $t_{\text{curățire}} = 0,15$  s.

Rezultate mult mai bune privind procesul de degradare a 2,4-DNF de concentrații diferite s-au obținut în situația aplicării unui potențial catodic de -0,5 V vs. Ag/AgCl, ca și potențial de curățire (Figura VI.27). În aceste condiții s-a obținut o dependența

liniară a densității curentului anodic, înregistrat la potențialul de +1,25 V vs. Ag/AgCl, cu concentrația 2,4-DNF (Figura VI.28). O ușoară aplatizare se observă pentru concentrația 2,4-DNF de 1mM.

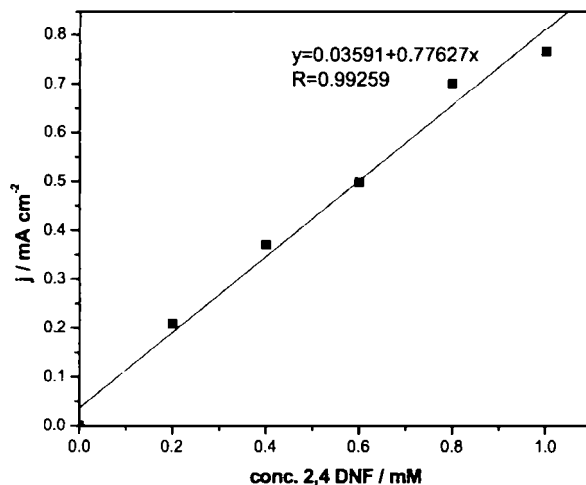


Figura VI.28. Dependența liniară a densităților de curent înregistrate prin MPA la  $E_{ox} = +1,25$  V vs. Ag/AgCl și  $E_{curățire} = -0,5$  V vs. Ag/AgCl;  $t_{ox} = 0,05$  s și  $t_{curățire} = 0,15$  s în funcție de concentrația 2,4-DNF.

Figura VI.29 prezintă amperograme de tip multi-puls obținute în cazul aplicării schemei cu trei nivele de potențial și se poate observa că în această situație electrodul nu s-a colmatat. De-aseamenea, se poate observa o îmbunătățire a vitezei procesului de oxidare (Figura VI.30).

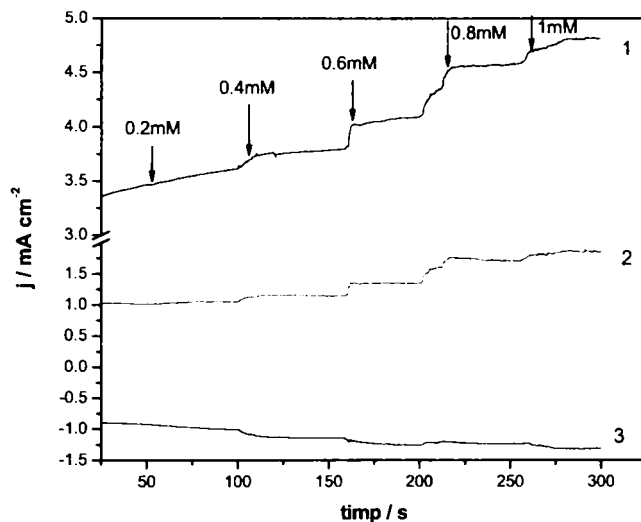


Figura VI.29. Amperograma multi-puls a electrodului EG-Epoxi în electrolit suport  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de concentrație 0,1 M și în prezența a diferite concentrații de 2,4-DNF;  $E_{ox} = +1,25 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ ,  $E_{curățire} = +1,5 \text{ V vs. Ag/AgCl}$  (curba 2) și  $E_{cond} = -0,5 \text{ V vs. Ag/AgCl}$  (curba 3);  $t_{ox} = 0,05 \text{ s}$ ,  $t_{curățire} = 0,15 \text{ s}$  și  $t_{cond} = 0,15 \text{ s}$  și  $t_{cond} = 0,15 \text{ s}$ .

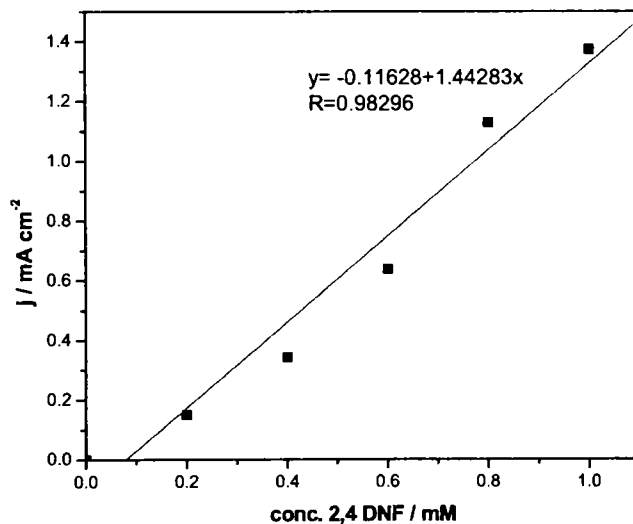


Figura VI.30. Dependența liniară a densităților de curent înregistrate prin MPA la  $E_{ox} = +1,25 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ ,  $E_{curățire} = +1,5 \text{ V vs. Ag/AgCl}$  și  $E_{cond} = -0,5 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ ;  $t_{ox} = 0,05 \text{ s}$ ,  $t_{curățire} = 0,15 \text{ s}$  și  $t_{cond} = 0,15 \text{ s}$  în funcție de concentrația 2,4-DNF.

## 6.1.2.1.b. Rezultatele testării electrodului de CNF-EG-Epoxi

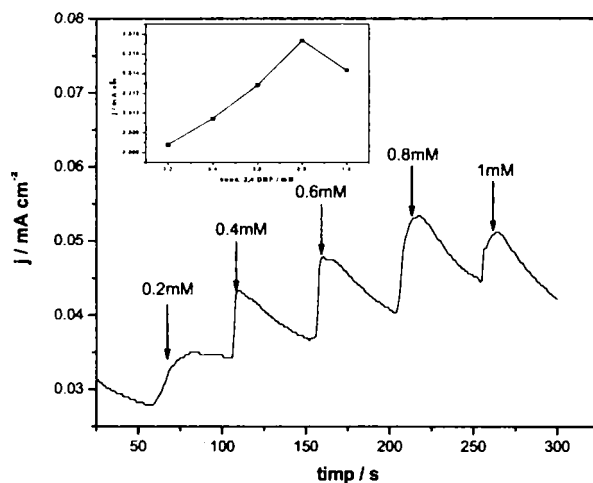


Figura VI.31. Cronoamperograma electrodului de CNF-EG-Epoxi în electrolit suport  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de concentrație 0,1 M și în prezența a diferite concentrații de 2,4-DNF înregistrate la  $E=1,25\text{V}$  vs. Ag/AgCl. Interior: Variația densității de curent în funcție de concentrația 2,4-DNF.

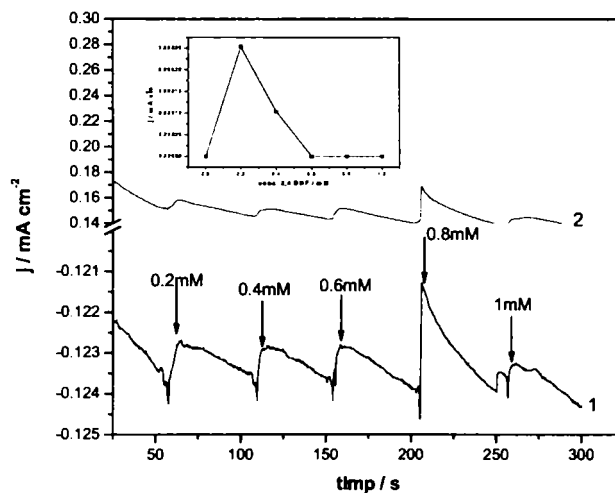


Figura VI.32. Amperograma multi-puls a electrodului CNF-EG-Epoxi în electrolit suport  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de concentrație 0,1 M și în prezența a diferite concentrații de 2,4-DNF;  $E_{\text{ox}} = +1,25\text{V}$  vs. Ag/AgCl (curba 1) și  $E_{\text{curățire}} = +1,5\text{V}$  vs. Ag/AgCl (curba 2);  $t_{\text{ox}} = 0,05\text{ s}$  și  $t_{\text{curățire}} = 0,15\text{ s}$ . Interior: Variația densității de curent în funcție de concentrația 2,4-DNF.



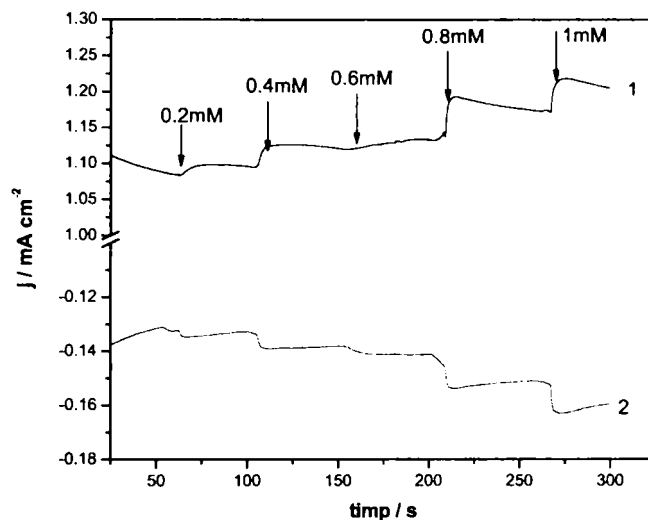


Figura VI.33. Amperograma multi-puls a electrodului CNF-EG-Epoxi în electrolit suport  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de concentrație 0,1 M și în prezența a diferite concentrații de 2,4-DNF;  $E_{\text{ox}} = +1,25 \text{ V vs. Ag/AgCl}$  (curba 1) și  $E_{\text{curățire}} = -0,5 \text{ V vs. Ag/AgCl}$  (curba 2);  $t_{\text{ox}} = 0,05 \text{ s}$  și  $t_{\text{curățire}} = 0,15 \text{ s}$ .

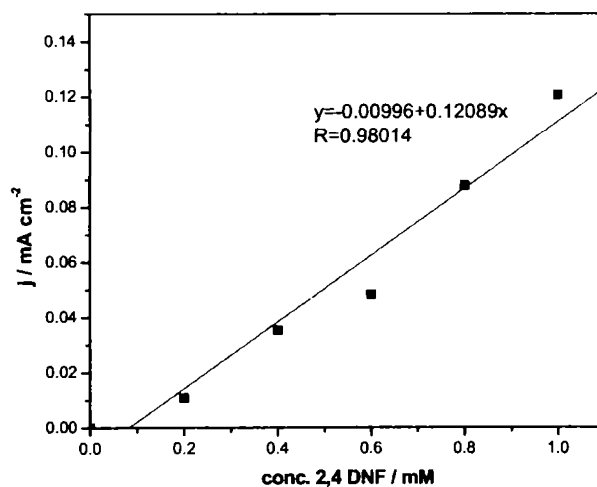


Figura VI.34. Dependența liniară a densităților de curent înregistrate prin MPA la  $E_{\text{det}} = +1,25 \text{ V vs. Ag/AgCl}$  și  $E_{\text{curățire}} = -0,5 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ ;  $t_{\text{det}} = 0,05 \text{ s}$  și  $t_{\text{curățire}} = 0,15 \text{ s}$  în funcție de concentrația 2,4-DNF.

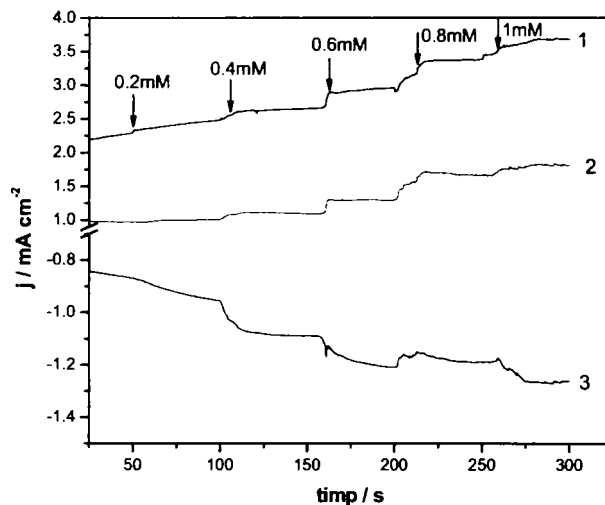


Figura VI.35. Amperograma multi-puls a electrodului EG-Epoxi în electrolit suport  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de concentrație 0,1 M și în prezența a diferite concentrații de 2,4-DNF;  $E_{ox} = +1,25 \text{ V vs. Ag/AgCl}$  (curba 1),  $E_{curățire} = +1,5 \text{ V vs. Ag/AgCl}$  (curba 2) și  $E_{cond} = -0,5 \text{ V vs. Ag/AgCl}$  (curba 3);  $t_{ox} = 0,05 \text{ s}$ ,  $t_{curățire} = 0,15 \text{ s}$  și  $t_{cond} = 0,15 \text{ s}$ .

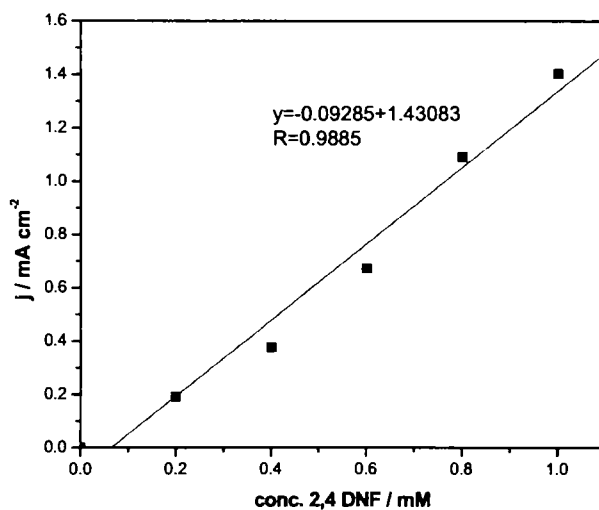


Figura VI.36. Dependența liniară a densităților de curent înregistrate prin MPA la  $E_{ox} = +1,25 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ ,  $E_{curățire} = +1,5 \text{ V vs. Ag/AgCl}$  și  $E_{cond} = -0,5 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ ;  $t_{ox} = 0,05 \text{ s}$ ,  $t_{curățire} = 0,15 \text{ s}$  și  $t_{cond} = 0,15 \text{ s}$  în funcție de concentrația 2,4-DNF.

## 6.1.2.1.c. Rezultatele testării electrodului de EG-PS

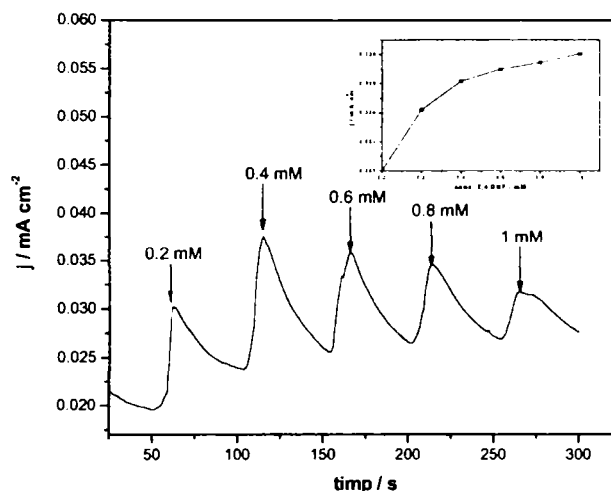


Figura VI.37. Cronoamperograma electrodului PS-EG în electrolit suport  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de concentrație 0,1M și în prezența a diferite concentrații de 2,4-DNF înregistrate la  $E=1,25 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ . Interior: Variația densității de curent în funcție de concentrația 2,4-DNF.

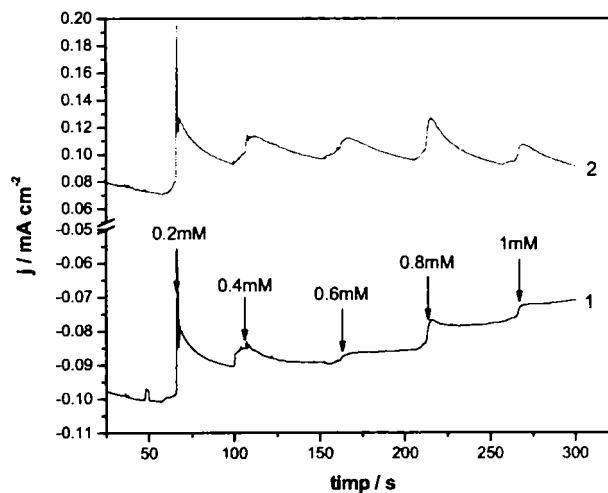


Figura VI.38. Amperograma multi-puls a electrodului PS-EG în electrolit suport  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de concentrație 0,1M și în prezența a diferite concentrații de 2,4-DNF;  $E_{\text{ox}} = +1,25 \text{ V vs. Ag/AgCl}$  (curba 1) și  $E_{\text{curățire}} = +1,5 \text{ V vs. Ag/AgCl}$  (curba 2);  $t_{\text{ox}} = 0,05 \text{ s}$  și  $t_{\text{curățire}} = 0,15 \text{ s}$ .

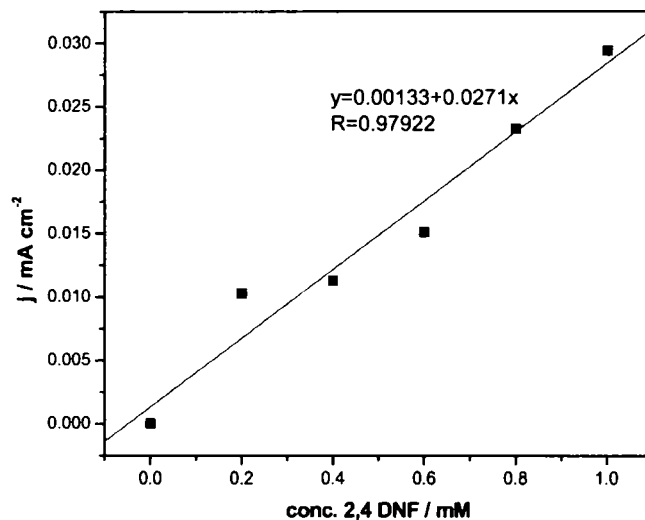


Figura VI.39. Dependenta liniară a densităților de curent înregistrate prin MPA la  $E_{ox} = +1,25 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ ,  $E_{curățire} = +1,5 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ ;  $t_{ox} = 0,05 \text{ s}$ ,  $t_{curățire} = 0,15 \text{ s}$  în funcție de concentrația 2,4-DNF.

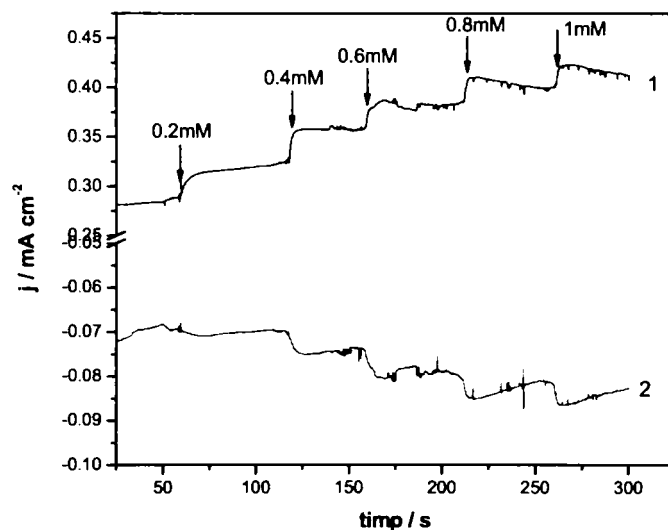


Figura VI.40. Amperograma multi-puls a electrodului PS-EG în electrolit suport  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de concentrație 0,1 M și în prezența a diferite concentrații de 2,4-DNF;  $E_{ox} = +1,25 \text{ V vs. Ag/AgCl}$  (curba 1) și  $E_{curățire} = -0,5 \text{ V vs. Ag/AgCl}$  (curba 2);  $t_{ox} = 0,05 \text{ s}$  și  $t_{curățire} = 0,15 \text{ s}$ .

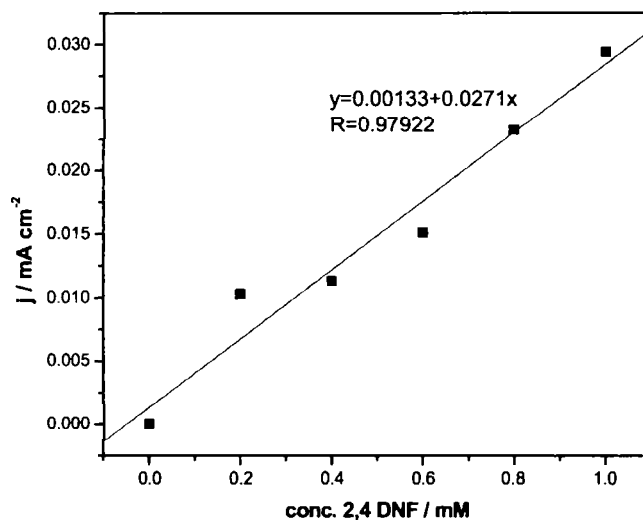


Figura VI.39. Dependenta liniară a densităților de curent înregistrate prin MPA la  $E_{ox} = +1,25 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ ,  $E_{curățire} = +1,5 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ ;  $t_{ox} = 0,05 \text{ s}$ ,  $t_{curățire} = 0,15 \text{ s}$  în funcție de concentrația 2,4-DNF.

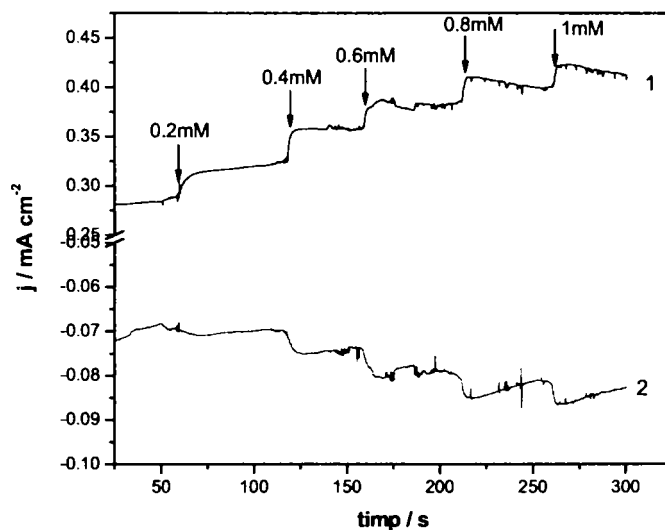


Figura VI.40. Amperograma multi-puls a electrodului PS-EG în electrolit suport  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de concentrație  $0,1 \text{ M}$  și în prezența a diferite concentrații de 2,4-DNF;  $E_{ox} = +1,25 \text{ V vs. Ag/AgCl}$  (curba 1) și  $E_{curățire} = -0,5 \text{ V vs. Ag/AgCl}$  (curba 2);  $t_{ox} = 0,05 \text{ s}$  și  $t_{curățire} = 0,15 \text{ s}$ .

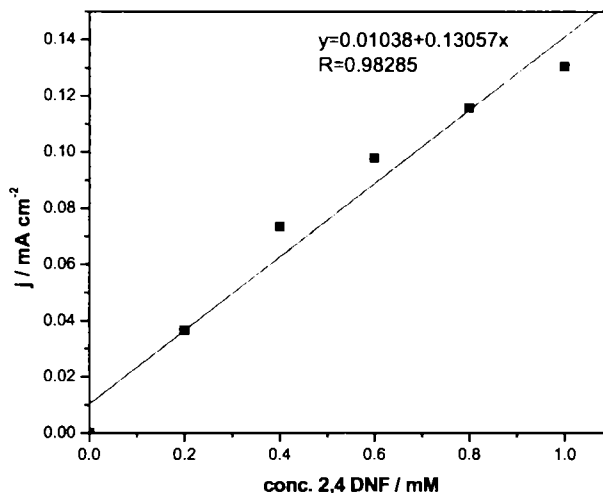


Figura VI.41. Dependența liniară a densităților de curent înregistrate prin MPA la  $E_{ox} = +1,25$  V vs. Ag/AgCl,  $E_{curățire} = -0,5$  V vs. Ag/AgCl;  $t_{ox} = 0,05$  s,  $t_{curățire} = 0,15$  în funcție de concentrația 2,4-DNF.

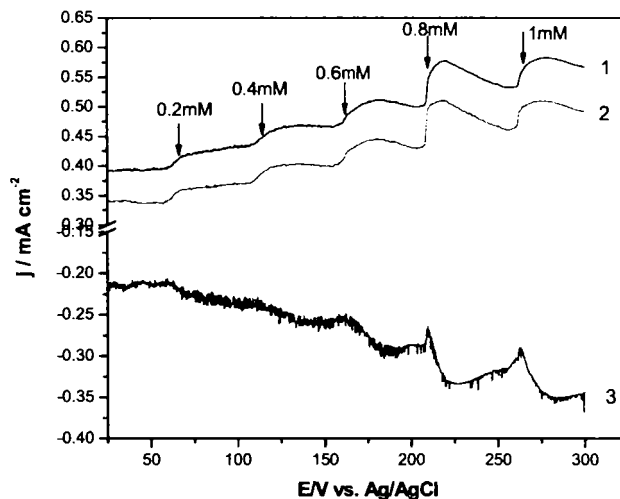


Figura VI.42. Amperograma multi-puls a electrodului PS-EG în electrolit suport  $Na_2SO_4$  de concentrație 0,1 M și în prezența a diferite concentrații de 2,4-DNF;  $E_{ox} = +1,25$  V vs. Ag/AgCl (curba 1),  $E_{curățire} = +1,5$  V vs. Ag/AgCl (curba 2) și  $E_{cond} = -0,5$  V vs. Ag/AgCl (curba 3);  $t_{ox} = 0,05$  s,  $t_{curățire} = 0,15$  s și  $t_{cond} = 0,15$  s.

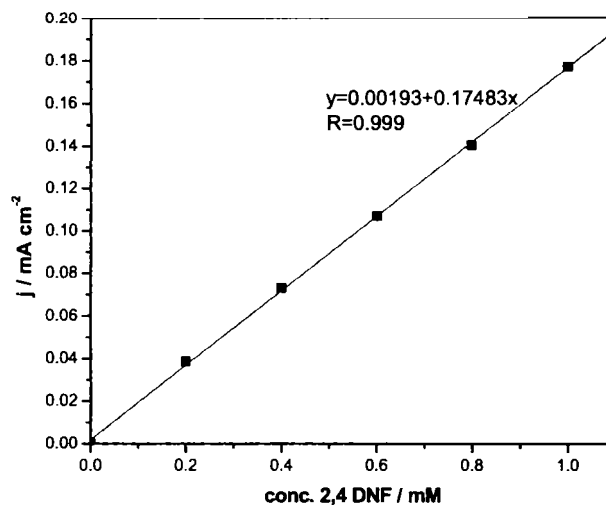


Figura VI.43. Dependenta liniară a densităților de curent înregistrate prin MPA la  $E_{ox} = +1,25 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ ,  $E_{curățire} = +1,5 \text{ V vs. Ag/AgCl}$  și  $E_{cond} = -0,5 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ ;  $t_{ox} = 0,05 \text{ s}$ ,  $t_{curățire} = 0,15 \text{ s}$  și  $t_{cond} = 0,15 \text{ s}$  în funcție de concentrația 2,4-DNF.

#### 6.1.2.1.d. Rezultatele testării electrodului de GC

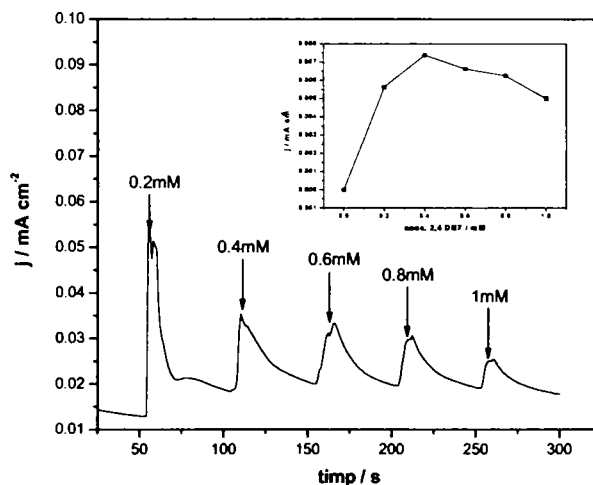


Figura VI.44. Cronoamperograma electrodului de GC în electrolit suport  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de concentrație  $0,1 \text{ M}$  și în prezența a diferite concentrații de 2,4-DNF înregistrate la  $E=1,25 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ . Interior: Variația densității de curent în funcție de concentrația 2,4-DNF.

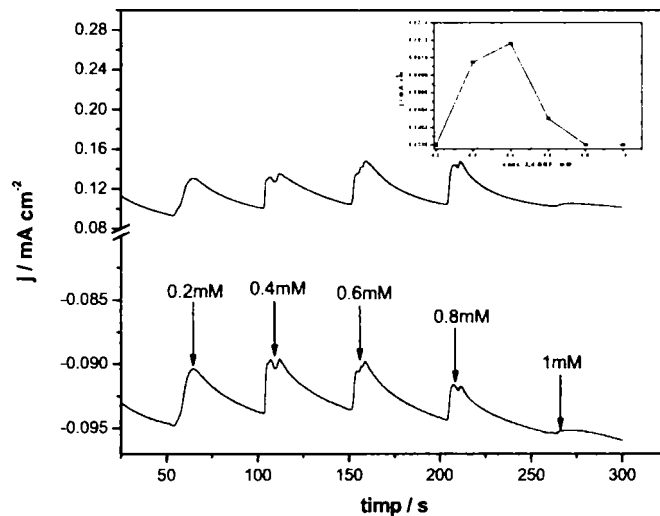


Figura VI.45. Amperograma multi-puls a electrodului de GC în electrolit suport  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de concentrație 0,1M și în prezența a diferite concentrații de 2,4-DNF ;  $E_{\text{ox}} = +1,25 \text{ V vs. Ag/AgCl}$  (curba 1) și  $E_{\text{curațire}} = +1,5 \text{ V vs. Ag/AgCl}$  (curba 2);  $t_{\text{ox}} = 0,05 \text{ s}$  și  $t_{\text{curațire}} = 0,15 \text{ s}$ . Interior: Variația densității de curent în funcție de concentrația 2,4-DNF.

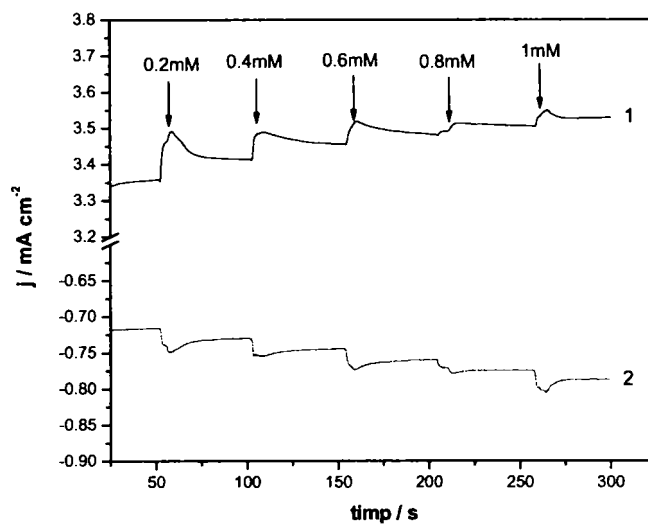


Figura VI.46. Amperograma multi-puls a electrodului de GC în electrolit suport  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de concentrație 0,1 M și în prezența a diferite concentrații de 2,4-DNF ;  $E_{\text{ox}} = +1,25 \text{ V vs. Ag/AgCl}$  (curba 1) și  $E_{\text{curațire}} = -0,5 \text{ V vs. Ag/AgCl}$  (curba 2);  $t_{\text{ox}} = 0,05 \text{ s}$  și  $t_{\text{curațire}} = 0,15 \text{ s}$ .



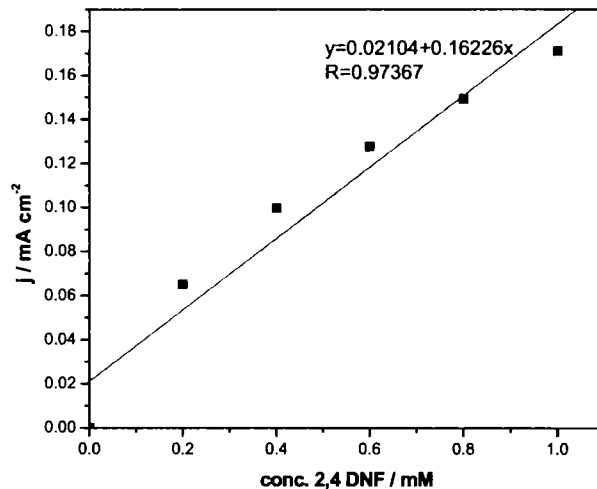


Figura VI.47. Dependența liniară a densităților de curent înregistrate prin MPA la  $E_{\text{ox}} = +1,25 \text{ V vs. Ag/AgCl}$  și  $E_{\text{curățire}} = -0,5 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ ;  $t_{\text{ox}} = 0,05 \text{ s}$  și  $t_{\text{curățire}} = 0,15 \text{ s}$  în funcție de concentrația 2,4-DNF.

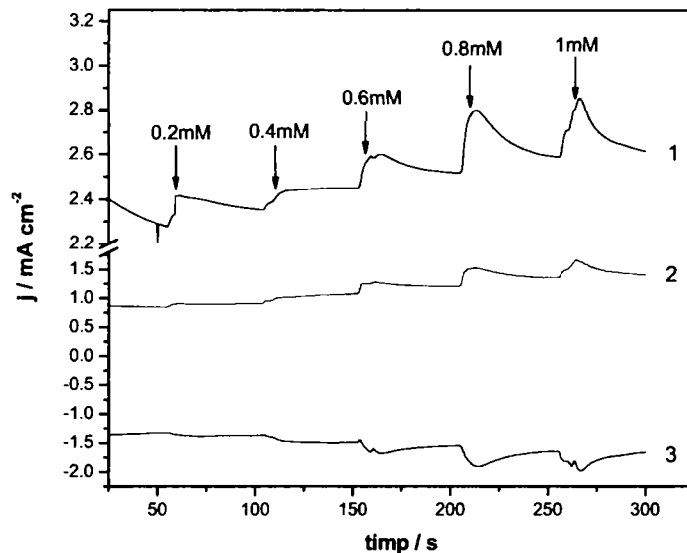


Figura VI.48. Amperograma multi-puls a electrodului de GC în electrolit suport  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de concentrație  $0,1 \text{ M}$  și în prezența a diferite concentrații de 2,4-DNF;  $E_{\text{ox}} = +1,25 \text{ V vs. Ag/AgCl}$  (curba 1),  $E_{\text{curățire}} = +1,5 \text{ V vs. Ag/AgCl}$  (curba 2) și  $E_{\text{cond}} = -0,5 \text{ V vs. Ag/AgCl}$  (curba 3);  $t_{\text{ox}} = 0,05 \text{ s}$ ,  $t_{\text{curățire}} = 0,15 \text{ s}$  și  $t_{\text{cond}} = 0,15 \text{ s}$ .

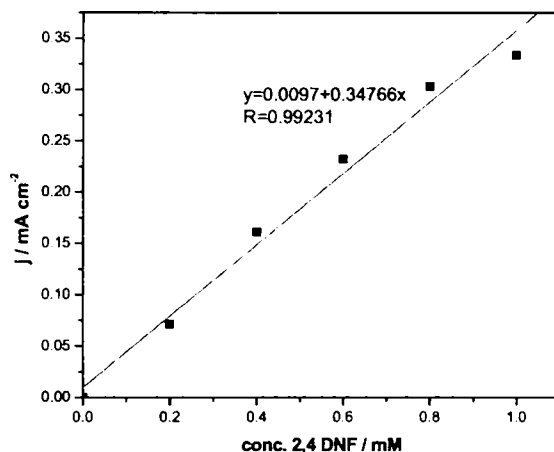


Figura VI.49. Dependenta liniară a densităților de curent înregistrate prin MPA la  $E_{ox} = +1,25 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ ,  $E_{curațire} = +1,5 \text{ V vs. Ag/AgCl}$  și  $E_{cond} = -0,5 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ ;  $t_{ox} = 0,05 \text{ s}$ ,  $t_{curațire} = 0,15 \text{ s}$  și  $t_{cond} = 0,15 \text{ s}$  în funcție de concentrația 2,4-DNF.

#### 6.1.2.1.e. Rezultatele testării electrodului de BDD

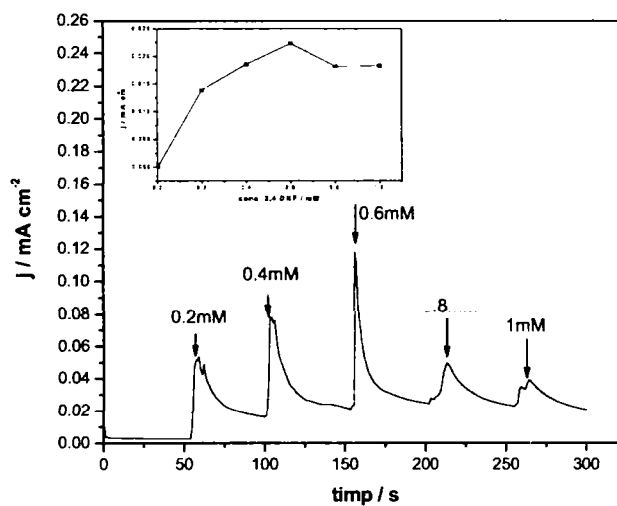


Figura VI.50. Cronoamperograma electrodului de BDD în electrolit suport  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de concentrație  $0,1 \text{ M}$  și în prezența a diferite concentrații de 2,4-DNF înregistrate la  $E = 1,3 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ . Interior: Variația densității de curent în funcție de concentrația 2,4-DNF.

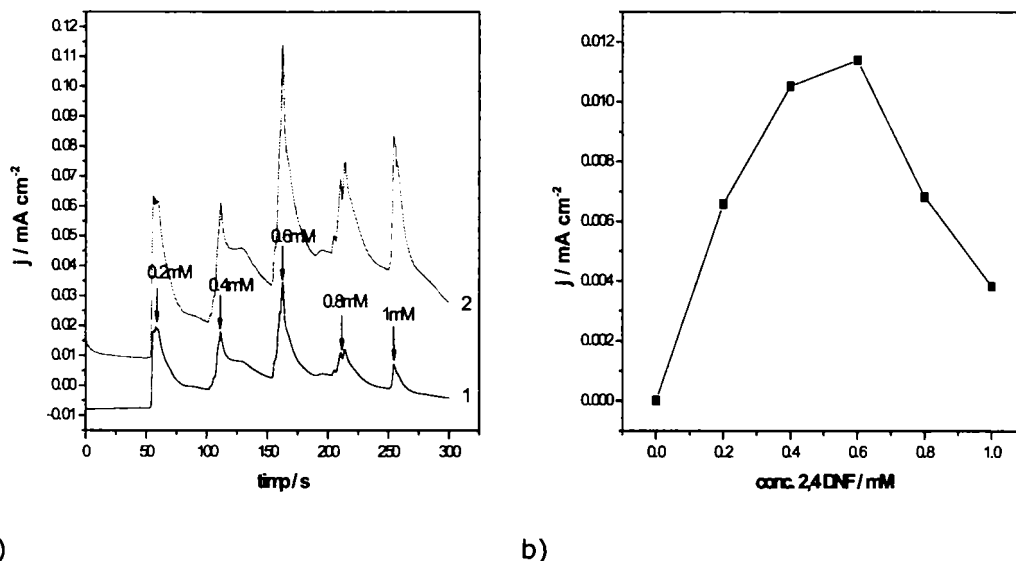


Figura VI.51. (a) MPA a electrodului de BDD în electrolit suport  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de concentrație 0,1 M și în prezența a diferite concentrații de 2,4-DNF ;  $E_{\text{ox}} = +1,3 \text{ V}$  vs. Ag/AgCl (curba 1) și  $E_{\text{curățire}} = +1,5 \text{ V}$  vs. Ag/AgCl (curba 2);  $t_{\text{ox}} = 0,05 \text{ s}$  și  $t_{\text{curățire}} = 0,15 \text{ s}$ . (b) Variația densității de curent în funcție de concentrația 2,4-DNF.

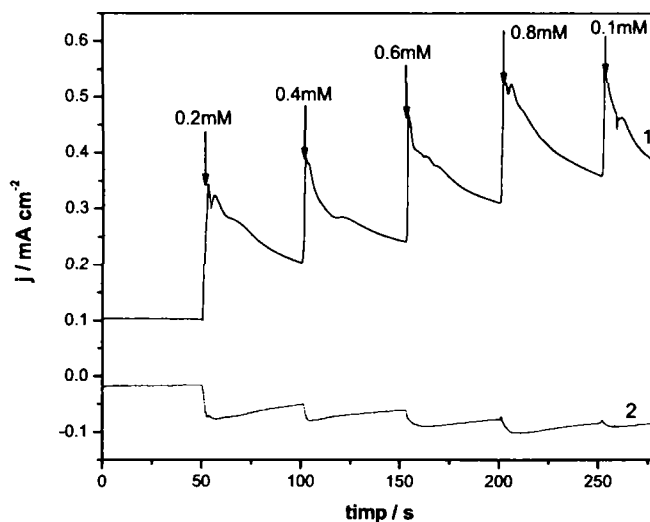


Figura VI.52. Amperograma multi-puls a electrodului de BDD în electrolit suport  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de concentrație 0,1 M și în prezența a diferite concentrații de 2,4-DNF ;  $E_{\text{ox}} = +1,3 \text{ V}$  vs. Ag/AgCl (curba 1) și  $E_{\text{curățire}} = -0,5 \text{ V}$  vs. Ag/AgCl (curba 2);  $t_{\text{ox}} = 0,05 \text{ s}$  și  $t_{\text{curățire}} = 0,15 \text{ s}$ .

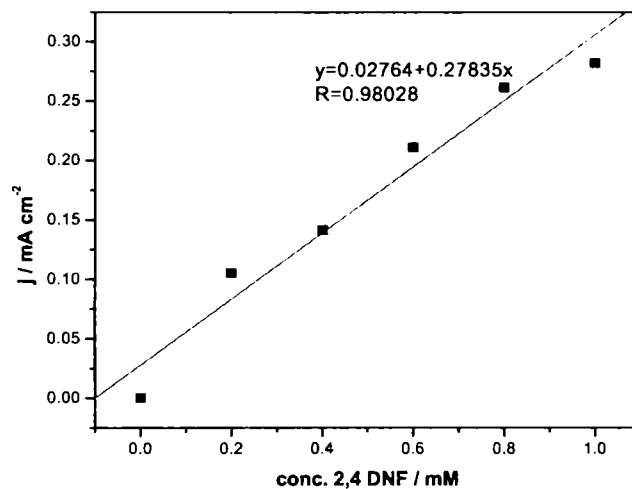


Figura VI.53. Dependența liniară a densităților de curent înregistrate prin MPA la  $E_{ox} = +1,3$  V vs. Ag/AgCl,  $E_{curățire} = -0,5$  V vs. Ag/AgCl;  $t_{ox} = 0,05$  s,  $t_{curățire} = 0,15$  s în funcție de concentrația 2,4-DNF.

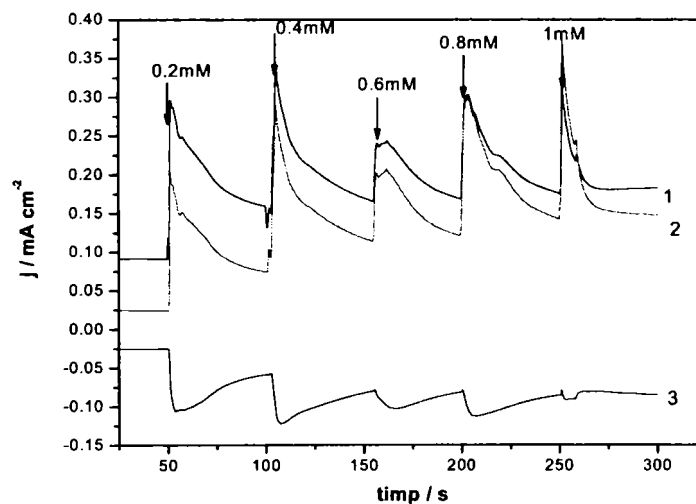


Figura VI.54. Amperograma multi-puls a electrodului de BDD în electrolit suport  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de concentrație 0,1 M și în prezența a diferite concentrații de 2,4-DNF;  $E_{ox} = +1,3$  V vs. Ag/AgCl (curba 1),  $E_{curățire} = +1,5$  V vs. Ag/AgCl (curba 2) și  $E_{cond} = -0,5$  V vs. Ag/AgCl (curba 3);  $t_{ox} = 0,05$  s,  $t_{curățire} = 0,15$  s și  $t_{cond} = 0,15$  s.

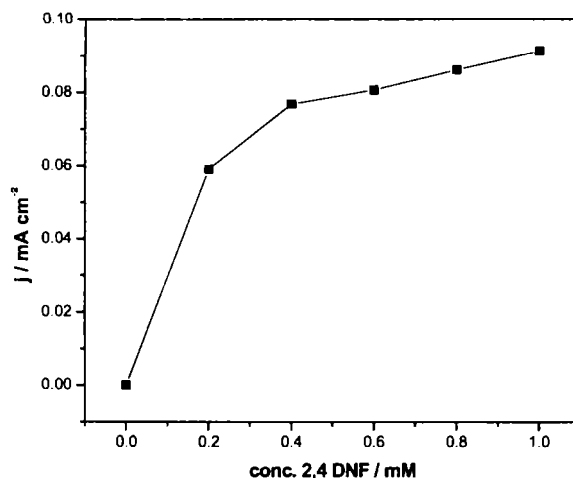


Figura VI.55. Variația densităților de curent înregistrate prin MPA la  $E_{ox} = +1,3$  V vs. Ag/AgCl,  $E_{curățire} = +1,5$  V vs. Ag/AgCl și  $E_{cond} = -0,5$  V vs. Ag/AgCl;  $t_{ox} = 0,05$  s,  $t_{curățire} = 0,15$  s și  $t_{cond} = 0,15$  s în funcție de concentrația 2,4-DNF.

Pe baza rezultatelor prezentate în figurile anterioare și sintetizate în Tabelul VI.12 se poate concluziona că rezultatele cele mai bune de degradare electrochimică a 2,4-DNF, atât prin oxidarea anodică, cât și prin combinarea oxidării și a reducerii, s-au obținut pentru electrozii compoziți, în special pentru EG-Epoxi și CNF-EG-Epoxi. Aplicarea acestor scheme/strategii electrochimice nu au fost potrivite pentru electrodul de BDD.

Tabelul VI.12. Performanțele de oxidare a 2,4-dinitrofenolului cu electrozi pe bază de carbon funcție de condițiile de operare/de oxidare

Electrod	Tehnica aplicată		Sensibilitatea electrozului/ $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{mM}^{-1}$	
	Parametrii CA	Parametrii MPA	CA	MPA
EG-Epoxi	E= +1,25 V	$E_{\text{ox}}=+1,25\text{ V}; t_{\text{ox}}=0,05\text{ s}$ $E_{\text{curățire}}=+1,5\text{ V}; t_{\text{curățire}}=0,15\text{ s}$	*	*
		$E_{\text{ox}}=+1,25\text{ V}; t_{\text{ox}}=0,05\text{ s}$ $E_{\text{curățire}}=-0,5\text{ V}; t_{\text{curățire}}=0,15\text{ s}$		0,7224
		$E_{\text{ox}}=+1,25\text{ V}; t_{\text{ox}}=0,05\text{ s}$ $E_{\text{curățire}}=+1,5\text{ V}; t_{\text{curățire}}=0,15\text{ s}$ $E_{\text{cond}}=-0,5\text{ V}; t_{\text{cond}}=0,15\text{ s}$		1,6172
CNF-EG-Epoxi	E= +1,25 V	$E_{\text{ox}}=+1,25\text{ V}; t_{\text{ox}}=0,05\text{ s}$ $E_{\text{curățire}}=+1,5\text{ V}; t_{\text{curățire}}=0,15\text{ s}$	*	*
		$E_{\text{ox}}=+1,25\text{ V}; t_{\text{ox}}=0,05\text{ s}$ $E_{\text{curățire}}=-0,5\text{ V}; t_{\text{curățire}}=0,15\text{ s}$		0,1358
		$E_{\text{ox}}=+1,25\text{ V}; t_{\text{ox}}=0,05\text{ s}$ $E_{\text{curățire}}=+1,5\text{ V}; t_{\text{curățire}}=0,15\text{ s}$ $E_{\text{cond}}=-0,5\text{ V}; t_{\text{cond}}=0,15\text{ s}$		1,5701
PS-EG	E= +1,25 V	$E_{\text{ox}}=+1,25\text{ V}; t_{\text{ox}}=0,05\text{ s}$ $E_{\text{curățire}}=+1,5\text{ V}; t_{\text{curățire}}=0,15\text{ s}$	*	0,0271
		$E_{\text{ox}}=+1,25\text{ V}; t_{\text{ox}}=0,05\text{ s}$ $E_{\text{curățire}}=-0,5\text{ V}; t_{\text{curățire}}=0,15\text{ s}$		0,1149
		$E_{\text{ox}}=+1,25\text{ V}; t_{\text{ox}}=0,05\text{ s}$ $E_{\text{curățire}}=+1,5\text{ V}; t_{\text{curățire}}=0,15\text{ s}$ $E_{\text{cond}}=-0,5\text{ V}; t_{\text{cond}}=0,15\text{ s}$		0,1719
GC	E= +1,25 V	$E_{\text{ox}}=+1,25\text{ V}; t_{\text{ox}}=0,05\text{ s}$ $E_{\text{curățire}}=+1,5\text{ V}; t_{\text{curățire}}=0,15\text{ s}$	*	*
		$E_{\text{ox}}=+1,25\text{ V}; t_{\text{ox}}=0,05\text{ s}$ $E_{\text{curățire}}=-0,5\text{ V}; t_{\text{curățire}}=0,15\text{ s}$		0,1307
		$E_{\text{ox}}=+1,25\text{ V}; t_{\text{ox}}=0,05\text{ s}$ $E_{\text{curățire}}=+1,5\text{ V}; t_{\text{curățire}}=0,15\text{ s}$ $E_{\text{cond}}=-0,5\text{ V}; t_{\text{cond}}=0,15\text{ s}$		0,3331
BDD	E= +1,3 V	$E_{\text{ox}}=+1,3\text{ V}; t_{\text{ox}}=0,05\text{ s}$ $E_{\text{curățire}}=+1,5\text{ V}; t_{\text{curățire}}=0,15\text{ s}$	*	*
		$E_{\text{ox}}=+1,3\text{ V}; t_{\text{ox}}=0,05\text{ s}$ $E_{\text{curățire}}=-0,5\text{ V}; t_{\text{curățire}}=0,15\text{ s}$		0,2369
		$E_{\text{ox}}=+1,3\text{ V}; t_{\text{ox}}=0,05\text{ s}$ $E_{\text{curățire}}=+1,5\text{ V}; t_{\text{curățire}}=0,15\text{ s}$ $E_{\text{cond}}=-0,5\text{ V}; t_{\text{cond}}=0,15\text{ s}$		*

\* nu s-a obținut dependența liniară a densității de curent cu concentrația 2,4-DNF

Figura VI.56 prezintă mecanismul propus de oxidare al 2,4-dinitrofenolului, punând în evidență compușii intermediari ce se formează în cursul procesului de oxidare, ținând cont de studiile de oxidare electrochimică ale 4-nitrofenolului

prezentate în literatură [256], precum și de studiile de voltametrie și electrofiză prezentate anterior. Astfel, prima treaptă în oxidarea apelor reziduale ce conțin compuși nitrofenolici îl constituie eliberarea grupării nitro- de la nucleul aromatic, și formarea fenolului și chinonelor. Acești compuși organici sunt prima dată oxidați la acizi carboxilici (maleic și oxalic) și apoi la dioxid de carbon [176,257]. La catod are loc reducerea grupării nitro- la gruparea amino- și transformarea nitrului în amoniac. Aminofenolii sunt polimerizați și transformați într-un compus solid de culoare maro. Procesul de oxidare din acest model poate avea loc direct pe suprafața electrodului sau poate fi mediat de peroxidisulfat sau alți agenți anorganici electrogenerați pe suprafața anodului.

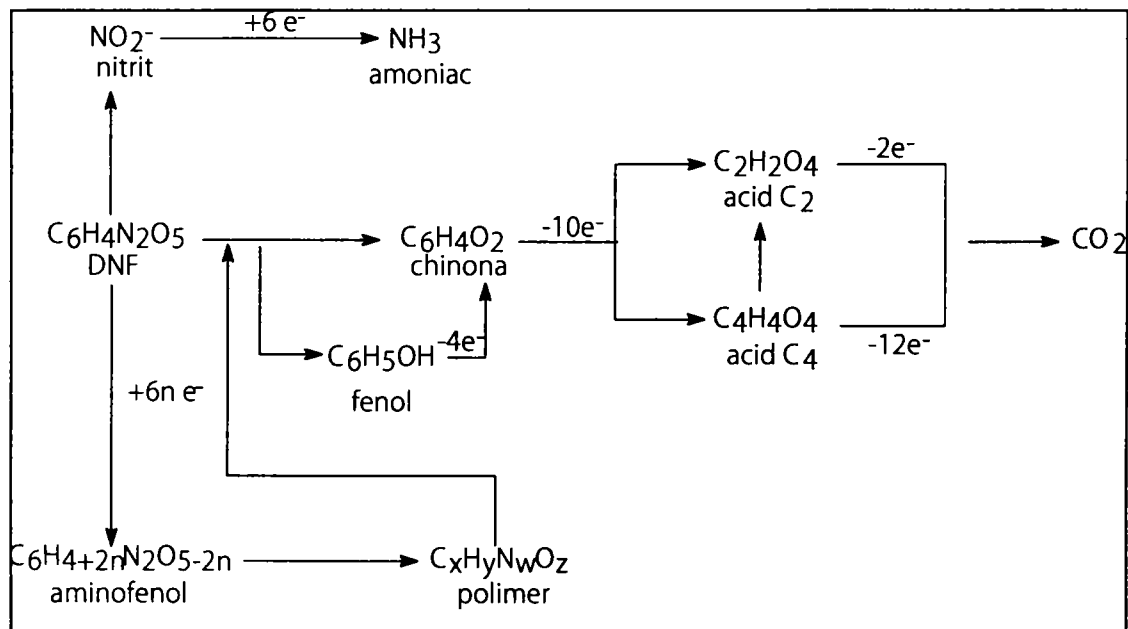


Figura VI.56. Mecanismul propus pentru degradarea 2,4-dinitrofenolului [256]

Acest mecanism simplu este în concordanță cu cele prezentate în literatura de specialitate pentru a explica oxidarea electrochimică a compușilor fenolici, precum fenol [90,117,176,258], clorfenol [81,177,178,182,242,257], sau 4-nitrofenol [256]. Astfel, se poate concluziona că oxidarea electrochimică a compușilor fenolici substituiți, presupune în majoritatea cazurilor eliberarea grupării nitro- de la nucleul aromatic și formarea compușilor fenolici ne-substituiți și chinonici.

Înregistrările oxidării exhaustive prin aplicarea schemei care presupune amperometrie multi-puls cu trei nivele, oxidare, curățire prin oxidare la un potențial mai ridicat și condiționare catodică sunt prezentate în Figura VI.57.

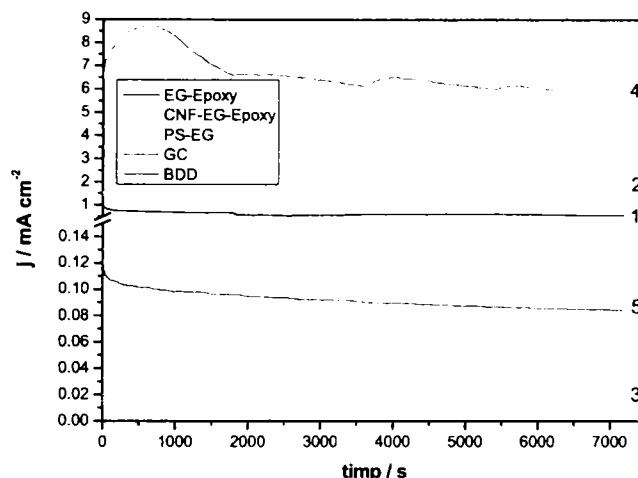


Figura VI.57. Amperograme multi - puls în electrolit suport  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de concentrație  $0,1 \text{ M}$  și în prezența a  $20 \text{ mg L}^{-1}$  2,4-DNF pentru: EG-Epoxi (curba 1), CNF-EG-Epoxi (curba 2), PS-EG (curba 3) și GC (curba 4);  $E_{\text{ox}} = +1,25 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ ,  $E_{\text{curățire}} = +1,5 \text{ V vs. Ag/AgCl}$  și  $E_{\text{cond}} = -0,5 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ ;  $t_{\text{ox}} = 0,05 \text{ s}$ ,  $t_{\text{curățire}} = 0,15 \text{ s}$  și  $t_{\text{cond}} = 0,15 \text{ s}$ , respectiv BDD (curba 5);  $E_{\text{ox}} = +1,3 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ ,  $E_{\text{curățire}} = +1,5 \text{ V vs. Ag/AgCl}$  și  $E_{\text{cond}} = -0,5 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ ;  $t_{\text{ox}} = 0,05 \text{ s}$ ,  $t_{\text{curățire}} = 0,15 \text{ s}$  și  $t_{\text{cond}} = 0,15 \text{ s}$ .

Rezultatele oxidării exhaustive, exprimate prin eficiențe de degradare a 2,4-DNF și eficiențe electrochimice, prin aplicarea tehnicii MPA cu cele trei nivele de potențial sunt prezentate în Tabelul VI.13. În ceea ce privește eficiențele de degradare a 2,4-DNF, rezultatele cele mai bune le-a prezentat electrodul compozit EG-Epoxi. Totuși, din punct de vedere a eficienței electrochimice în care se ia în considerare și cantitatea de electricitate consumată, cea mai bună performanță a prezentat-o electrodul de BDD.

Tabelul VI.13. Eficiențele de degradare oxidativă și electrochimice ale 2,4-DNF prin aplicarea tehnicii MPA cu cele 3 nivele de potențial (oxidare, curățire, condiționare catodică)

Electrod	MPA - $\eta_{\text{DNF}}$ (%)	MPA- $E_{\text{DNF}}$ ( $\text{g} \cdot \text{C}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ )
EG-Epoxi	48,6	$1,309 \cdot 10^{-5}$
CNF-EG-Epoxi	23,78	$3,268 \cdot 10^{-6}$
EG-PS	47,03	$5,6 \cdot 10^{-4}$
GC	19,08	$1,41 \cdot 10^{-6}$
BDD	29,43	0,115

În Tabelul VI.14 sunt prezentate și rezultate privind eficiența de degradare a 2,4-DNF, exprimate prin parametrul global CCO-Cr, obținute pentru electrodul compozit EG-Epoxi. Și în aceste condiții rezultate mai bune s-au obținut prin aplicarea tehnicii MPA.



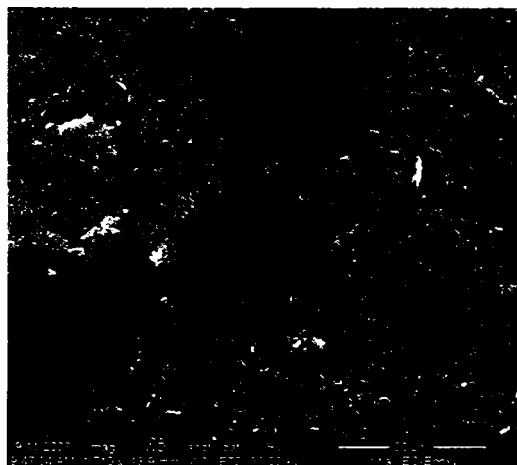
Totuși, valorile mai mici ale eficiențelor de degradare exprimate prin CCO-Cr față de eficiențele de degradare obținute prin determinarea compusului prin metoda UV-VIS, sugerează și în aceste condiții formarea unor compuși intermediari, de exemplu acizi carboxilici.

Tabelul VI.14. Rezultate privind eficiența de îndepărtare a 2,4-dinitrofenolului:  $CCO_1=48,5 \text{ mgO}_2/\text{l}$

Tehnica	CCO ( $\text{mgO}_2/\text{l}$ )	$\eta_{\text{CCO-Cr}}$ (%)
După 2h CA	39,7	18,14
După 2h MPA	35,3	27,21

## 6.2. Caracterizarea materialului de electrod prin microscopie de scanare electrochimică (SEM)

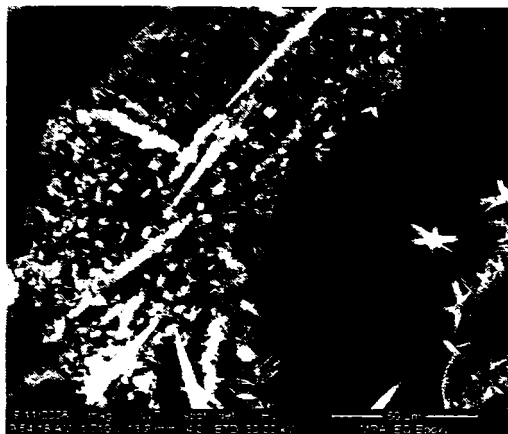
În scopul confirmării formării filmului polimeric ca o consecință a degradării 2,4-DNF s-au repetat experimentele de cronoamperometrie și amperometrie multi-puls cu un electrod sacrificiu compozit de EG-Epoxi. După electroliză, electrozii au fost spălați cu apă distilată, uscați și supuși analizei de microscopie de scanare electronică (SEM). Figura VI.58 prezintă imaginile SEM obținute pentru electrodul compozit EG-Epoxi inițial (a), după electroliză prin aplicarea tehnicii CA (b) și prin aplicarea tehnicii MPA (c). Prin aplicarea tehnicii CA se observă mici diferențe în morfologia electrodului, care pare mai puțin poros datorită prezenței filmului polimeric. În cazul aplicării MPA morfologia electrodului este modificată, aceasta putând fi explicată prin prezența a două tipuri de polimeri.



a)



b)



c)

Figura VI.58. Imaginea SEM pentru electrodul compozit de EG-Epoxi: a- înainte de electroliză; b-după aplicarea tehnicii cronoamperometrică pentru degradarea 2,4-DNF timp de 2h:  $E = 1,25 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ ; c-după aplicarea tehnicii amperometrică mult-puls pentru degradarea 2,4-DNF timp de 2h:  $E_{ox} = +1,25 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ ,  $E_{curățire} = +1,5 \text{ V vs. Ag/AgCl}$  și  $E_{cond} = -0,5 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ ;  $t_{ox} = 0,05 \text{ s}$ ,  $t_{curățire} = 0,15 \text{ s}$  și  $t_{cond} = 0,15$ .

### 6.3. Concluzii parțiale

Comportarea electrochimică a electrozilor pe bază de carbon în scopul degradării electrochimice a 2,4-DNF s-a studiat prin CV, CA, MPA. Prin aplicarea tehnicii de CV s-au stabilit parametrii voltametrici, în special valoarea potențialului la care decurge procesul de oxidare a 2,4-DNF pe electrozii pe bază de carbon studiați. Valoarea potențialului de oxidare a 2,4-DNF pe electrozii de tip compozit de 1,23 V vs Ag/AgCl față de 1,3 V vs. Ag/AgCl respectiv 1,29 V vs. Ag/AgCl pentru electrozii de GC și BDD, sugerează că electrozii de tip compozit prezintă o reactivitate mai ridicată pentru oxidarea 2,4-DNF, însă problema care se ridică și în această situație este cea a colmatării electrodului datorită mecanismului complex de oxidare a derivaților fenolici disubstituiți. De asemenea tot prin CV s-au studiat și stabilit aspecte privind mecanismul procesului de oxidare a 2,4-DNF.

Pentru concentrații suficient de mici ale 2,4-DNF, electroxidarea la electrozii pe bază de carbon studiați decurge fără pasivare/colmatare semnificativă.

Investigațiile asupra mecanismului procesului de oxidare a 2,4-DNF au sugerat de asemenea că procesul de oxidare este controlat de transferul de masă, iar fenomenele de adsorbție nu sunt neglijabile.

De asemenea, investigațiile efectuate pentru stabilirea treptei determinante de viteză prin utilizarea pantei Tafel, au procesul de transfer de sarcină care implică un electron. Diferențele obținute pentru valorile experimentale ale pantei Tafel se datorează modificărilor din dublul strat datorită colmatării electrochimice prin producția de polimerizare.

Studiile de CV au arătat de asemenea că aplicarea și a unui potențial suficient de catodic contribuie la degradarea electrochimică a 2,4-DNF, prin reducerea nitroderivaților la derivați aminofenolici, care polimerizează la rândul lor, dar acest tip de polimer este mai puțin stabil și poate fi oxidat în continuare.

Astfel, performanțele electrozilor de degradare a 2,4-DNF s-au stabilit atât doar pentru oxidarea acestuia prin CA și MPA, cât și prin combinarea procesului de oxidare cu cel de reducere utilizând de asemenea MPA sub diferite scheme.

Aplicarea procesului de oxidare prin utilizare CA a arătat că cel mai eficient electrod a fost electrodul de BDD, iar aplicarea MPA a îmbunătățit performanțele tuturor electrozilor. În plus, pe baza coeficientului de difuzie aparentă, s-a stabilit seria suprafeței electroactive pentru electrozii studiați:  $S_{BDD} > S_{EG-Epoxi} > S_{CNF-EG-Epoxi} > S_{EG-PS} > S_{GC}$ .

Aplicarea procesului de degradare electrochimic, care presupune și aplicarea unui potențial de reducere tot prin intermediul tehnicii alternative de MPA, a condus la îmbunătățirea eficienței de degradare a 2,4-DNF pentru electrozii de tip compozit, dar a redus eficiența de degradare a 2,4-DNF pentru electrozii de GC și BDD. Totuși, pentru toți electrozii studiați aceste tehnici au dus la reducerea eficienței electrochimice, deoarece presupune consumul suplimentar de curent pentru realizarea procesului de reducere catodic.

Diferențele morfologice ale suprafeței electrodului obținute în special prin aplicarea MPA cu nivel catodic, sprijină ipoteza formării a două tipuri de polimer, dintre care unul mai ușor oxidabil.

Viteza proceselor de degradare a 2,4-DNF utilizând aceste tipuri de electrozi au depins de concentrația inițială a poluantului funcție de tehnica alternativă aplicată. În cazul aplicării unui proces oxidativ, procesul de oxidare a decurs fără colmatare doar până la concentrația de 0,4 mM, iar implicarea etapei catodice prin MPA a permis decurgerea procesului de degradare până la concentrația 2,4-DNF de 1 mM.

Ca și concluzie finală se poate spune că degradarea electrochimică utilizând electrozi pe bază de carbon poate fi aplicată cu succes pentru îndepărtarea derivaților fenolici. Eficiențele procesului depind de concentrația 2,4-DNF și de tensiunea/densitatea de curent aplicată, precum și de modul în care acestea sunt aplicate.

## CAPITOLUL VII

### CONCLUZII FINALE

- Studiile de cercetare realizate în această teză au avut ca premiză îmbunătățirea managementului apelor reziduale/menajere, având ca scop recircularea/reutilizarea apei în procesul de producție. Recircularea apei reprezintă adevărata provocare și impune înlocuirea/îmbunătățirea tehnologiilor de epurare. Funcție de tipul și concentrația poluantului, „cele mai bune tehnologii disponibile”(BAT) recomandă diferite tehnologii de recuperare sau respectiv, de distrugere a poluanților.
- Poluanții aleși în acest studiu au fost derivații fenolici, care sunt poluanți comuni pentru multe ape reziduale și care sunt catalogați „poluanți prioritar periculoși”.
- Deoarece procesul de incinerare a derivaților fenolici recomandat de BAT este un proces foarte costisitor, cercetările recente sunt focalizate pe îmbunătățirea/dezvoltarea tehnologiilor de oxidare.
- Tehnologiile electrochimice sunt foarte promițătoare pentru epurarea apelor reziduale cu încărcare mică de derivați fenolici, dar rolul cel mai important în atingerea unor eficiențe de degradare ridicate îl are materialul de electrod.
- Cercetările și contribuțiile originale ale tezei se referă atât la elaborarea unor materiale de electrod alternative pe bază de carbon, cu caracterizarea în detaliu a materialelor de electrod, cât și la aplicarea acestora pentru degradarea electrochimică a derivaților fenolici, care fac parte din categoria speciilor organice electrochimic active, dar care ridică probleme din cauza dezactivării/colmatării electrodului în timpul procesului de degradare.
- Degradarea electrochimică a derivaților fenolici mono și disubstituiți a fost investigată pe diferite tipuri de electrozi de carbon: electrodul de diamant dopat cu bor (BDD), electrodul de glassy carbon (GC), electrod compozit de grafit expandat (20% greutate) prins în matrice de epoxi (EG-epoxi), electrodul compozit carbon nanofibră (10% greutate) - grafit expandat (10 % greutate) prins în matrice de epoxi (CNF-EG Epoxi) și grafit expandat (20% greutate) prins în matrice de polistiren (EG-PS).
- Tehnicile electrochimice alternative aplicate pentru determinarea performanțelor electrozilor în procesele de degradare au fost voltametria ciclică (CV), voltametria liniară (LSV), cronoamperometria (CA), amperometria multi-puls (MPA) și spectroscopia de impedanță electrochimică (EIS).
- Electrozii compoziți pe bază de carbon EG-Epoxi, CNF-EG-Epoxi și EG-PS au fost obținuți prin turnare utilizând filere conductive de grafit expandat și carbon nanofibră prinse în matrici izolatoare de epoxi sau polistiren.
- Comportarea electrică a electrozilor de tip compozit a depins de tipul matricei izolatoare și a filerului de carbon conductiv. Rezistența electrică

cea mai scăzută a prezentat-o electrodul de EG-PS, iar cea mai ridicată electrodul de CNF-EG-Epoxi.

- În ceea ce privește proprietățile structurale ale electrozilor de tip compozit, diferențele morfologice sunt relativ mici și astfel, rezultatele de oxidare diferite ar putea fi legate de natura diferită a matricii și de orientarea particulelor de grafit.
- În scopul aplicării acestor tipuri de electrozi în procese de oxidare electrochimică a derivaților fenolici, aceștia au fost caracterizați electrochimic și comparați cu electrodul convențional de GC și un electrod alternativ de BDD, prin voltametrie ciclică și impedanță electrochimică de scanare. Prin aplicarea voltametriei ciclice s-a determinat fereastra de potențial pentru fiecare tip de electrod, aspect foarte important pentru utilizarea acestora în procesele de oxidare electrochimică pentru elucidarea mecanismului de oxidare răspunzător de eficiența (randamentul de curent). Spectroscopia de impedanță electrochimică a fost utilizată ca și tehnică complementară voltametriei ciclice, cu rezultate care au fost în concordanță cu cele obținute prin voltametrie ciclică legate de activitatea electrochimică a electrozilor în electrolitul suport în care se conduc procesele de oxidare.
- Astfel, pe baza rezultatelor de voltametrie ciclică și spectroscopie de impedanță electrochimică, electrodul de BDD prezintă fereastra de potențial cea mai largă, evoluția oxigenului decurgând la valori ale potențialului de 1,5 V vs. Ag/AgCl.
- Valorile foarte ridicate ale rezistențelor la transfer de sarcină ale electrodului de BDD obținute în domeniul ferestrei de potențial sugerează proprietatea de material inert din punct de vedere electrochimic. Rezultate comparabile s-au obținut și pentru electrodul compozit CNF-EG-Epoxi.
- Aplicarea practică a proceselor electrochimice pentru distrugerea derivaților fenolici monosubstituiți necesită studii de comportare electrochimice ale electrozilor în prezența poluantului urmărit care presupune utilizarea unor tehnici electrochimice speciale: voltametrie ciclică (CV), voltametrie liniară (LSV), cronoamperometrie (CA) și amperometrie multi-puls (MPA).
- Utilizarea tehnicii CV a permis stabilirea parametrilor voltametrici de oxidare a 4-CF pe fiecare tip de electrod utilizat.
- 4-CF este un poluat care se oxidează ușor pe toate tipurile de electrozi pe bază de carbon studiați 0,6 V vs. Ag/AgCl pentru electrodul de BDD și 0,8 V vs. Ag/AgCl pentru ceilalți electrozi. Această valoare scăzută a potențialului de oxidare a 4-CF este neobișnuită, nu corespunde cu datele din literatură și ar putea fi explicate prin prezența unor urme de grafit pe suprafața electrodului de BDD care i-a conferit proprietăți electrocatalitice.
- Problema care se ridică în cazul aplicării acestor tipuri de electrozi la oxidarea 4-CF este legată de dezactivare/colmatarea electrodului, care se datorează în general procesului de electropolimerizare a chinonei, rezultată ca produs intermediar și care duce la formarea unui film pasiv.
- Din studiul influenței concentrației inițiale a 4-CF asupra procesului de oxidare și respectiv de colmatare a electrozilor, s-a determinat domeniile de concentrație pentru care pot fi aplicați electrozii. Astfel, electrodul de BDD poate fi aplicat pentru un domeniu de concentrație

mai larg (până la 4 mM), în timp ce electrozii de tip compoziți doar până la 1 mM.

- Anumite aspecte legate de mecanismul procesului de oxidare al 4-CF pe electrozii pe bază de carbon s-au determinat prin influența vitezei de scanare asupra parametrilor voltametrici. Astfel, pentru toate tipurile de electrozi utilizați, procesul de oxidare este ireversibil controlat prin transfer de masă, implicând de-asemenea și fenomene de adsorbție sau specifice suprafeței electrodului mai mult sau mai puțin pregnante. Pentru electrodul de BDD fenomenele de adsorbție nu s-au manifestat în timp ce pentru electrozii de tip compozit acestea au fost pregnante. De-asemenea, acești electrozi au prezentat pentru diferite viteze de scanare comportare de rețea de microelectrozi.
- Pe baza constantelor de difuzie aparentă, care depind de suprafața electroactivă a fiecărui electrod, s-a putut stabili și în acest caz seria suprafețelor electroactive a electrozilor studiați, raportate la aceeași suprafață geometrică:  $S_{EG-PS} > S_{BDD} > S_{EG-Epoxi} > S_{CNF-EG-Epoxi} > S_{GC}$ .
- Din studiile comparative și pentru oxidarea 4-nitrofenolului se poate trage concluzia că tipul grupării de substituție nu a influențat parametrii voltametrici corespunzători procesului de oxidare.
- Studiile comparative realizate pentru evaluarea dualității materialelor compozite față de electrodul disc rotativ de grafit spectral, au demonstrat posibilitatea utilizării electrodului compozit de EG-Epoxi atât la oxidarea, cât și la determinarea cantitativă a derivaților fenolici monosubstituiți, obținându-se sensibilități bune, care mai pot fi încă îmbunătățite prin utilizarea cronoamperometriei și aplicarea unui potențial mai ridicat. Utilizarea CA în variantele aplicării a două nivele de potențial a condus la rezultate similare de sensibilitate pentru detecție.
- Aplicarea MPA îmbunătățește semnificativ performanța de detecție a electrodului datorită curățirii/reactivării electrochimice "in-situ" a suprafeței electrodului.
- Testele preliminare de oxidare utilizând cronoamperometria și cronopotentiometria au evidențiat diferența dintre cele două regimuri de operare, în condiții galvanostatice și potențiostatice, funcție de curentul și potențialul aplicat față de cele corespunzătoare curentului limită.
- Corelarea semnalului amperometric corespunzător concentrației 4-CF cu parametrul global CCO și cu absorbanta la  $\lambda=280$  nm a permis evidențierea unor aspecte de mecanism, legate de prezența intermediarilor (acizi carboxilici).
- Forma voltamogramei obținute după aplicarea condițiilor de oxidare diferite a permis identificarea acidului oxalic în produșii de oxidare, iar modificarea morfologică a suprafeței electrodului după utilizarea lui în procesul de electroliză în domeniul descărcării oxigenului, dovedește prezența filmului polimeric.
- Se poate concluziona că mecanismul de oxidare a derivaților fenolici monosubstituiți depinde de concentrația și de valoarea potențialului aplicat, dar nu se poate separa clar în cele două căi, ambele căi fiind existente într-o proporție mai mare sau mai mică.
- Comportarea electrochimică a electrozilor pe bază de carbon în scopul degradării electrochimice a 2,4-DNF s-a studiat prin CV, CA, MPA. Prin aplicarea tehnicii de CV s-au stabilit parametrii voltametrici, în special valoarea potențialului la care decurge procesul de oxidare a 2,4-DNF pe

electrozii pe bază de carbon studiați. Valoare potențialului de oxidare a 2,4-DNF pe electrozii de tip compozit de 1,23 V vs Ag/AgCl față de 1,3 V vs. Ag/AgCl respectiv 1,29 V vs. Ag/AgCl pentru electrozii de GC și BDD, sugerează că electrozii de tip compozit prezintă o reactivitate mai ridicată pentru oxidarea 2,4-DNF, însă problema care se ridică și în această situație este cea a colmatării electrozului datorită mecanismului complex de oxidare a derivaților fenolici disubstituiți. De asemenea tot prin CV s-au studiat și stabilit aspecte privind mecanismul procesului de oxidare a 2,4-DNF.

- Pentru concentrații suficient de mici ale 2,4-DNF, electroxidarea la electrozii pe bază de carbon studiați decurge fără pasivare/colmatare semnificativă.
- Investigațiile asupra mecanismului procesului de oxidare a 2,4-DNF au sugerat de asemenea că procesul de oxidare este controlat de transferul de masă, iar fenomenele de adsorbție nu sunt neglijabile.
- De asemenea, investigațiile efectuate pentru stabilirea treptei determinante de viteză prin utilizarea pantei Tafel, au procesul de transfer de sarcină care implică un electron. Diferențele obținute pentru valorile experimentale ale pantei Tafel se datorează modificărilor din dublul strat datorită colmatării electrochimice prin produșii de polimerizare.
- Studiile de CV au arătat de asemenea că aplicarea și a unui potențial suficient de catodic contribuie la degradarea electrochimică a 2,4-DNF, prin reducerea nitroderivaților la derivați aminofenolici, care polimerizează la rândul lor, dar acest tip de polimer este mai puțin stabil și poate fi oxidat în continuare.
- Astfel, performanțele electrozilor de degradare a 2,4-DNF s-au stabilit atât doar pentru oxidarea acestuia prin CA și MPA, cât și prin combinarea procesului de oxidare cu cel de reducere, utilizând de asemenea MPA sub diferite scheme.
- Aplicarea procesului de oxidare prin utilizare CA a arătat că cel mai eficient electrod a fost electrozului de BDD, iar aplicarea MPA a îmbunătățit performanțele tuturor electrozilor. În plus, pe baza coeficientului de difuzie aparentă, s-a stabilit seria suprafeței electroactive pentru electrozii studiați:  $S_{BDD} > S_{EG-Epoxi} > S_{CNF-EG-Epoxi} > S_{EG-PS} > S_{GC}$ .
- Aplicarea procesului de degradare electrochimic, care presupune și aplicarea unui potențial de reducere tot prin intermediul tehnicii alternative de MPA, a condus la îmbunătățirea eficienței de degradare a 2,4-DNF pentru electrozii de tip compozit, dar a redus eficiența de degradare a 2,4-DNF pentru electrozii de GC și BDD. Totuși, pentru toți electrozii studiați aceste tehnici au dus la reducerea eficienței electrochimice, deoarece presupune consumul suplimentar de curent pentru realizarea procesului de reducere catodic.
- Diferențele morfologice ale suprafeței electrozului obținute în special prin aplicarea MPA cu nivel catodic, sprijină ipoteza formării a două tipuri de polimer, dintre care unul mai ușor oxidabil.
- Viteza proceselor de degradare a 2,4-DNF utilizând aceste tipuri de electrozi au depins de concentrația inițială a poluantului funcție de tehnica alternativă aplicată. În cazul aplicării unui proces oxidativ, procesul de oxidare a decurs fără colmatare doar până la concentrația

de 0,4 mM, iar implicarea etapei de reducere catodică prin MPA a permis decurgerea procesului de degradare până la concentrația 2,4-DNF de 1 mM.

- Utilizarea tehnicilor electrochimice alternative au permis evidențierea mecanismului complex de oxidare a derivaților fenolici în domeniul de potențial corespunzător descărcării oxigenului, care presupune combinarea de fapt a celor două căi de reacție în proporții diferite, de formare a radicalului fenoxi, care duce în continuare la formarea chinonei producând electropolimerizarea și colmatarea și pe de altă parte formarea radicalilor hidroxil care duc la formarea intermediarilor de tipul acizilor carboxilici.
- Investigațiile efectuate asupra performanțelor electrozilor de tip compozit au arătat proprietăți interesante și avantajul utilizării acestor tipuri de electrozi față de electrodul convențional de GC. În situația de degradare electrochimică doar prin oxidare anodică performanța cea mai bună a fost obținută la electrodul de BDD, dar trebuie să se țină cont și de costul ridicat necesar obținerii acestui tip de electrod față de cei de tip compozit. În plus, combinarea procesului de oxidare anodică cu cel de reducere catodică a condus la îmbunătățirea semnificativă a eficiențelor de degradare în cazul utilizării electrozilor de tip compozit, dar cu un consum de sarcină mai mare. Astfel, se poate concluziona că aplicarea unui proces electrochimic care presupune combinarea procesului de oxidare anodică cu cel de reducere catodică reprezintă o metodă fezabilă și efektivă pentru degradarea nitroderivaților.
- Având în vedere complexitatea problematicii propuse pentru studiu, ea a fost concepută și abordată ca o preocupare absolut necesară și obligatorie care să preceadă implementarea efectivă a materialelor de electrod/moduri de operare în condiții aplicative de tip industrial.
- Cunoașterea aprofundată a elaborării electrozilor, a caracterizării lor ca atare și utilizării în procese de degradare electrochimică este o etapă care condiționează un criteriu fundamental și consistent de „know-how” pentru finalități concrete de epurare a apelor reziduale.



## BIBLIOGRAFIE

- [1] UNESCO. Water for people, water for live – UN World Water Development Report. Paris, UNESCO, 2003.
- [2] A. Savall, *Chimia*, 49 (1995) p.23
- [3] N. J. Horan, *Biological Wastewater Treatment systems. Theory and Operation*. Chichester, England, Jhon Wiley&Sons Ltd., 1990.
- [4] I. Boari, Thesis, UniFe, Italy, 2003.
- [5] V. E. Cenkin, A.N. Belevtsen, *Effluent and Water Treatment Journal*, (1985) 243.
- [6] \*\*\* EEC. List Of Council Directives 76/4647, European Economic Community, Brussels, Belgium, 1992.
- [7] F. J. Benitez, J. Beltran-Heredia, J. L. Alcerro, F. J. Rubio, *Chemosphere* 41 (2000), p.1271.
- [8] M. Stoyanova, St. G. Christoskova, M. Georgieva, *Applied Catalysis A*, 248 (2003), p.249
- [9] W. F.Jardim, S.G. Moraes, M. M. K. Takiyama, *Water Res.* 31 (1997), p.1728.
- [10] T. G. Danis, T. A. Albanis, D. E. Petrakis, P. J. Promonis, *Water Res* 32(2) (1998), p.295
- [11] W. H. Glaze, F.Beltran, T.Tuhkanen, J. W. Kang, *Water Pollut. Res. J. Can.* 27(1) (1992), p.23
- [12] W. H. Glaze, *Chem. Oxid.* 2 (1994), p.44
- [13] G. R. Peyton, F. Y. Huang, J. L. Burleson, W. H. Glaze, *Environ. Sci. Technol.* 16 (1982), p. 449
- [14] G. R. Peyton, în: M. Ram, R. F. Christisn, K. P. Canto (Eds.), *Significance and Treatment of Volatile Organic Compounds in Water Supplies*, Lewis Pu., (1990).
- [15] E. Heizle, H. Stockinger, M. Stern, M. Fahmy, O. M. Kut, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 62 (1995), p.241
- [16] S. Ledakowics, *Environ. Protect. Eng.* 24(1-2) (1998), p.35.
- [17] J. Kiwi, C. Pulgarin, P. Peringer, *Appl. Catal.* B3 (1994), p.335
- [18] J. P. Scott, D.F.Ollis, *Environ. Prog.* 14(2) (1995), p.88.
- [19] W. H. Glaze, J. W. Kang, D.H.Chapin, *Ozone:Sci. Eng.*, 9 (1987), p.335
- [20] G. R. Peyton, W. H. Glaze, *Environ. Sci. Technol.* 22 (1988), p.761.
- [21] W. H. Glaze, J. W. Kang, *Ind. Eng. Chem. Res.* 28 (1989), p.1573
- [22] W. R. Haag, C. C. D. Yao, *Environ.Sci.Technol.* 26 (1992), p.1005
- [23] A. M. Braun, L. Jacob, E. Oliveros, C.A.O. do Nascimento în: D. Volman, G. S. Hammond, D. C. Neckers (Eds), *Advances in Photochemistry*, vol.18, Wiley, New York, 1993.
- [24] G. V. Buxton, C. L. Greenstock, W. P. Helman, A. B. Ross, *J. Phys. Chem.* 17 (1988), p. 513.
- [25] R. Munter, *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem..* 50(2) (2001), p.59.
- [26] F. E. Hancock,. *Cat. Today* 53 (1999), p.3.
- [27] J. Hoigne, *Water Sci. and Technol.* 35 (4) (1997), p.1.
- [28] F. Luck, *Catal. Today* 53(1) (1999), p.81.
- [29] US.EPA, *Handbook on Advanced Photochemical Oxidation Processes*. Cincinnati, Ohio 45268, U.S.Environmental Protection Agency.
- [30] S. H. Bossmann, E. Oliveros, S. Gob, S. Siegwart, E. Dahlen, L. Payawan, M. Straub, M. Worner, A. Braun, *J. Phys.Chem.* 102 (1998), p.5542.

- [31] H. J. H. Fenton, *J. Chem. Soc.* 65 (1894), p.899.
- [32] F. Haber, J. Weiss, *Proc. R. Soc. Series A* 147 (1934)p.332.
- [33] J. J. Pignatello, *Environ.Sci.Technol.* 26 (1992), p.944.
- [34] J. Kiwi, C. Pulgarin, P. Peringer, M. Gratzel, *Appl.Catal.B:Environ.* 3 (1993), p.85.
- [35] C. Pulgarin, J. Kiwi, *Chimia* 50 (1996), p.50.
- [36] A. Safarzadehet-Amiri, J. R. Bolton, S. R. Cater, *Solar Energy* 56 (5) (1996), p.439.
- [37] C. G. Hatchard, C. H. Parker, *Proc. R. Soc. London*, A235 (1956), p.518.
- [38] D. Ollis, H. Al-Ekabi (Eds.), Elsevier, New York, 1993.
- [39] Z. Yhang, J. C.Crittenden, K. Rajeshwar, *J. Appl. Electrochem.* 25 (1995), p.1067.
- [40] J. Hoigne, *The Handbook of Environmental Chemistry*, vol. 5, part C, Qualitz and Treatment of Drinking Water, Part II, Springer, Berlin Heidelberg, 1998.
- [41] R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, M. G. D'Amore, *Water Res.* 26 (7) (1992), p.917.
- [42] R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, M. G. D'Amore, *Environ.Technol.* 16 (1995), p.885.
- [43] J. H. Baxendale, J. A. Wilson, *Trans. Faraday Soc.* 53 (1957), p.344.
- [44] S. E. Manahan, *Environmental Chemistry*, Boca Raton: Lewis Publishers, USA (1994), p.223.
- [45] O. Legrini, E. Oliveros, A. M. Braun, *Chem.Rev.* 93 (1993), p.671.
- [46] W. H. Glaze, J. W. Kang, E. M. Aieta, in: *Proc. 2nd Int. Conf.on the Role of Ozone in water and Wastewater Treatment*. Tek Tran Intern., Ltd., Edmonton, Alberta, (1987), p.233.
- [47] **A. Bebeșelea**, A. Pop, C. Orha, C. Danielescu, F. Manea, G. Burtică, *Environmental Engineering and Management Journal*, vol.5, no. 5, Iasi (2006), ISSN: 1582-9596, p. 1071.
- [48] F. Manea, C. Radovan, C. Proca, A. Pop, **A. Bebeșelea**, G. Burtica, D. Cinghita, M. Ihos, *Book of abstracts 6th Spring Meeting of the International Society of Electrochemistry*, Foz do Iguacu, Brazilia (2008), p. 154.
- [49] K. Rajeshwar, J. G. Ibanez, *Fundamentals and Application in Pollution Abatement*, Academic Press, San Diego, CA, 1997.
- [50] F. Manea, A. Pop, C. Radovan, P. Malchev, **A. Bebeșelea**, G. Burtica, S. Picken, J. Schoonman, *Sensors*, 8, 5806-5819, 2008.
- [51] F. Manea, C. Radovan, **A. Bebeșelea**, A. Pop, G. Burtica, C. Teodosiu, J. Schoonman, *Book of abstracts 6th Spring Meeting of the International Society of Electrochemistry*, Foz do Iguacu, Brazilia (2008), p. 135.
- [52] Ch. Comninellis, E. Plattner, *Chimia*, 42 (7-8) (1988), p.250.
- [53] K. Rajeshwar, J. G. Ibanez, G. M. Swain, *J.Appl.Electrochem.* 24 (1994), p.1077.
- [54] B. Fleet, Evolution of electrochemical reactor system for metal recovery and pollution control, in: J.T.Stock, M.V.Orna (Eds.), *Electrochemistry, Past and Present*, American Chemical Society, Washington, DC, 1989.
- [55] J. J. Leddy, Industrial electrochemistry, in: J.T.Stock, M.V.Orna (Eds.), *Electrochemistry, Past and Present*, American Chemical Society, Washington, DC, 1989.
- [56] **A. Bebeșelea**, A. Pop, C. Orha, C. Danielescu, F. Manea, G. Burtică, *Proceedings of The 13<sup>th</sup> Symposium on Analytical and Enviromental Problems, SZAB, Szeged, Hungary* (2006), p. 101.
- [57] S. H. Lin, C. F. Peng, *Water Res.* 28 (2) (1994), p.277.

- [58] S. H. Lin, C. F. Peng, *Water Res.* 30 (1996), p.587.
- [59] S. H. Lin, M. L. Chen, *Water Res.* 31 (4) (1997), p.868.
- [60] L. J. Gao, Y. F. Cheng, *Environ. Pollut. Control.* 14 (5) (1992), p.10.
- [61] R. R. Renk, *Ener.Prog.* 8 (1998), p.205.
- [62] S. H. Lin, C.S.Lin, *Desalination*, 120 (1998), p.185.
- [63] U. B. Ogutveren, S. Koparal, *J. Environ. Sci. Heath. A.* 32 (9/10) (1997), p.2507.
- [64] J. Szynekarczuk, J. Kan, T. A. T. Hassan, J. C. Donini, *Clay Miner.* 42 (1994) 667.
- [65] N. S. Abuzaid, Z. Al-Hamouz, A. A. Bukhari, M. H. Essa, *Water Air Soil Pollut.* 109 (1999), p.429.
- [66] R. S. Yeh, Y. Y. Wang, C. C. Wan, *Water Res.* 29 (2) (1994), p.597.
- [67] W. Chen, N. J. Horan, *Environ. Technol.* 19 (1998), p.173.
- [68] N. T. Manjunath, I. Mehrotra, R. P. Mathur, *Water Res.* 34 (2000), p.1930.
- [69] C. C. Ho, C. Y. Chan, *Water Res.* 20 (1986), p.1523.
- [70] I. V. Aleksandrov, O. I. Rodyushkin, K. S. Ibraev, *Koks I Khimiya* 7 (1992), p.41.
- [71] T. D. Kubritskaya, I. V. Drako, V. N. Sorokina, R. V. Drondina, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 6 (2000), p.112.
- [72] L. Alexandrova, T. Nedialkova, I. Nishkov, *Int.J.Minor.Process.* 41 (1994), p.285.
- [73] V. Il'in, V. A. Kolesnikov, Yu. I. Parshina, *Glass Ceram.* 59 (7-8) (2002), p.242.
- [74] A. Kuhn, *J. Appl. Chem. Biotech.* 21 (1971), p.29.
- [75] Ch. Comninellis, *Trans. IchemE B*, 70 (1992), p.219
- [76] A. M. Polcaro, M. Mascia, S. Palmas, A.Vacca, *Electrochim Acta* 49 (2004), p.649.
- [77] J. Naumczyk, L. Szpyrkowicz, F. Z. Grandi, *Water. Sci. Technol.* 62 (1995), p.111.
- [78] L. Szpyrkowicz, J. Naumczyk, F. Z. Grandi, *Toxicol.Environ.Chem.*, 44 (1994) 189.
- [79] N. N. Rao, K. M. Somasekhar, S. N. Kaul, L. Szpyrowicz, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 76 (2001), p.1124.
- [80] J. L. Boudenne, O. Cierclier, *Water Res.* 33 (1999), p.494.
- [81] A. M. Polcaro, S. Palmas, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997), p.1791.
- [82] C. S. Hofseth, T. W. Chapman, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999), p.199.
- [83] R. Kötz, S. Stucki, B. Carcer, *J.Appl.Electrochem.* 21 (1991), p.14.
- [84] A. M. Polcaro, S. Palmas, F. Renoldi, M. Mascia, *Electrochim. Acta* 46 (2000), p. 389.
- [85] S. Stucki, R. Kötz, B. Carcer, W. Suter, *J. Appl. Electrochem.* 21 (1991), p.99.
- [86] K. Scott, *Electrochemical Processes for Clean Technology*, The Royal Society of Chemistry, 1995
- [87] C. R. Raj, T. Oshaka, *J. Electroanal.Chem.* 496 (2001), p.44.
- [88] C. H. Goeting, F. Jones, J. S. Foord, J. C. Eklund, F. Marken, R. G. Compton, P. R. Chalker, C. Johnston, *J. Electroanal. Chem.* 442 (1998), p.207.
- [89] M. Panizza, P. A. Michaud, G. Cerisola, Ch. Comninellis, *Electrochem. Communications*, 3 (2001), p.336.
- [90] Ch. Comninellis, *Electrochim. Acta* 39 (11-12) (1994), p.1857.
- [91] G. Fóti, D. Gandini, Ch. Comninellis, A. Perret, W. Halmi, *Electrochem. Solid-State Lett.* 2 (5) (1999), p.228.
- [92] V. S. DeSucre, A. P. Watkinson, *Can. J. Chem. Eng.* 59 (1981), p.52.
- [93] Ch. Comninellis, C. Pulgarin, *J. Appl. Electrochem.* 23 (1993), p.108.

- [94] J. C. Farmer, F. T. Wang, R. A. Hawley-Fedder, P. R. Lewis, L. J. Summers, L. Foiles, *J. Electrochem. Soc.* 139(3) (1992), p.654.
- [95] S. K. Johnson, L. L. Houk, J. Feng, R.S. Houk, D. C. Johnson, *Environ. Sci. Technol.* 33 (1999), p.2638.
- [96] M. Gattrell, B. MacDougall, *Approaches to Electrochemical Treatment of Chlorinated Organics*, NRC, Institute for Environmental Chemistry, 1994.
- [97] M. Gattrell, W. Kirk, *Can. J. Chem. Eng.* 68 (1990), p.997.
- [98] T. D. Kubritskaya, I. V. Drako, V. N. Sorokina, R. V. Drondina, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 6 (2000), p.62.
- [99] A. G. Vlyssides, C. J. Israilides, *Environ. Pollut.* 97 (1-2) (1997), p.47.
- [100] S. H. Lin, C. L. Wu, *J. Environ. Sci. Health A* 32 (1997), p.2125.
- [101] E. Brillias, R. Sauleda, J. Casado, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997), p.2374.
- [102] E. Brillias, R. Sauleda, J. Casado, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998), p.759.
- [103] W. El-Shal, H. Khordagui, O. El-Sebaie, F. El-Sharkawi, G. H. Sedahmed, *Desalination* 99 (1991), p.149.
- [104] D. Gandini, E. Mahé, P. A. Michaud, W. Halmi, A. Perret, Ch. Comninellis *J. Appl. Electrochem.* 30 (2000), p.1345.
- [105] J. C. Farmer, F. T. Wang, R. A. Hawley-Fedder, P. R. Lewis, L.J. Summers, L. Foiles, *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992), p.654.
- [106] F. Bringmann, K. Ebert, U. Galla, H. Schmieder, *J. Appl. Electrochem.* 25 (1995), p.846.
- [107] V. Cocheci, C. Radovan, G. A. Ciorba, I. Vlaiciu, *Revue Roumaine de Chimie* 40 (1995), p.615.
- [108] A. Paire, D. Espinoux, M. Masson, M. Lecomte, *Radiochim. Acta* 78 (1997), p.137.
- [109] F. Bonfatti, A. De Battisti, S. Ferro, G. Lodi, S. Osti, *Electrochim. Acta* 46 (2000), p.305.
- [110] F. Bonfatti, S. Ferro, F. Lavezzo, M. Malcarne, G. Lodi, A. De Battisti *J. Electrochem. Soc.* 147(2) (2000), p.592.
- [111] Y. H. Chung, S.-M. Park, *J. Appl. Electrochem.* 30 (2000), p.68.
- [112] K.-H. Lee, T. Ishikawa, S. J. McNiven, Y. Nomura, A. Hiratsuka, S. Sasaki Y. Arikawa, I. Karube, *Anal. Chim. Acta* 398 (1999), p.161.
- [113] T. C. Franklin, J. Darlington, T. Solouki, N. Tran, *J. Electrochem. Soc.* 138 (8) (1991), p.2285.
- [114] N. S. Abuzaid, Z. Al-Hamouz, A. A. Bukhari, M. H. Essa, *Water, Air, and Soil Pollution* 109 (1999), p.429.
- [115] I. Troster, M. Fryda, D. Herrmann, L. Schafer, W. Hanni, A. Perret, M. Blaschke, A. Kraft, M. Stadelmann, *Diamond Relat. Mater.* 9 (2000), p.384.
- [116] R. Tenne, C. Levy Clement, *Isr. J. Chem.* 38 (1998), p.57.
- [117] N. B. Tahar, A. Savall, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998), p.3427
- [118] C. Pulgarin, N. Alder, P. Peringer, Ch. Comninellis, *Water Res.*, 28 (1994), p.887.
- [119] Ch. Comninellis, A. Nerini, *J. Appl. Electrochem.* 25 (1995), p.23.
- [120] Ch. Comninellis, *Gaz-Eaux-Eaux useses*, 11 (1992), p.792.
- [121] Ch. Comninellis, A. De Battisti, *J. Chim. Phys.*, 93 (1996) 673.
- [122] H. Chang, D. C. Johnson, *J. Electrochem. Soc.*, 137 (1990), p.2452.
- [123] H. Chang, D. C. Johnson, *J. Electrochem. Soc.*, 137 (1990), p.3108.
- [124] Ch. Comninellis, C. Pulgarin, *J. Appl. Electrochem.* 21 (1991), p.703.
- [125] C. M. A. Brett, A. M. O. Brett, *Electrochemistry. Principles, Methods and Applications*, Oxford University Press, 1998.

- [126] P. A. Christensen, A. Hamnett, *Techniques and Mechanisms in Electrochemistry*, Blackie Academic & Professional, 1994.
- [127] J. O'M. Bockris, A. K. N. Reddy, M. G. Aldeco, *Modern Electrochemistry (Second Ed.). Fundamentals of Electrodeics*, Kluwer Academic, 2000.
- [128] J. V. Macpherson, N. Simjee, P. R. Unwin, *Electrochim. Acta* 47 (2001), p.29.
- [129] I. M. Ritchie, S. Bailey, R. Woods, *Advances in Colloid and Interface Science* 80 (1999), p.183.
- [130] D. S. Austin-Harrison, D. C. Johnson, *Electroanalysis* 1 (1989), p.189.
- [131] S. Mho, D. C. Johnson, *J. Electroanal. Chem.* 500 (2001) 524.
- [132] J. L. Davidson, W. P. Kang, Y. Gurbuz, K. C. Holmes, L. G. Davis, A. Wisitsora-at, D. V. Kerns, R. L. Edison, T. Henderson, *Diamond Relat. Mater.* 8 (1999), p.1741.
- [133] K. van Hege, M. Verhaege, W. Verstraete, *Electrochem. Commun.* 4 (2002), p.841.
- [134] C. R. Raj, T. Oshaka, *J. Electroanal. Chem.* 496 (2001), p.44.
- [135] N. Wangfuengkanagul, O. Chailapakul, *J. Pharm. Biomed. Anal.* 28 (2002), p.841.
- [136] J. Barisci, G. G. Wallace, E. A. Wilke, M. Meaney, M. R. Smyth, J. G. Vos, *Electroanalysis* 1 (1989), p.245.
- [137] A. Larew, D. C. Johnson, *J. Electroanal. Chem* 262 (1989), p.167.
- [138] J. Lee, H. Varela, S. Uhm, Y. Tak, *Electrochem. Commun.* 2 (2000), p.646.
- [139] K. Jüttner, U. Galla, H. Schmieder, *Electrochim. Acta* 45 (2000), p.2575.
- [140] D. C. Johnson, W. R. LaCourse, *Anal. Chem.* 62, (1990), p.589A.
- [141] D. C. Johnson, W. R. LaCourse, *Electroanalysis* 4, (1992), p.367.
- [142] L. A. Lin, R. S. Tomlinson, R. D. Stazger, *J. Chromatogr. A* 762 (1997), p.275.
- [143] T. Zhou, Q. Hu, H. Yu, Y. Fang, *Anal. Chim. Acta.* 441 (2001), p.23.
- [144] M. S. M. Quintino, L. Angnes, *Talanta* 62 (2004), p.231.
- [145] S. Moane, J. R. Rodriguez, *J. Pharm. Biomed. Anal.* 14 (1995), p.57.
- [146] C. Karuwan, T. Mantim, P. Chaisuwan, P. Wilairat, Y. Einaga, O. Chailapakul, L. Suntornsuk, *Sensors* 6 (2006), p.1837.
- [147] *Impedance Spectroscopy*, J.R. MacDonald (Eds.), Wiley, New York, 1987
- [148] C. H. Bamford, R. G. Compton, *Chemical Kinetics*, vol.26, *Electrode kinetics: Principles and methodology*, Elsevier, 1986.
- [149] J. Meneve, E. Dekempeneer, R. Jacobs, L. Eersels, V. Van Den Bergh, J. Smeets, *Diamond and Related Materials*, 6 (1992), p.553.
- [150] Z. Hens, *Electrochemical Impedance Spectroscopy at Semiconductor Electrodes* (manuscript) 1999-2000.
- [151] N. Gabrielli (Ed. I. Rubinstein), *Physical Electrochemistry. Principles, Methods and Applications*, Marcel Dekker, 1995
- [152] R. Ramesham, *Thin Solid Films* 322 (1998), p.158.
- [153] T. Wojcik, P. Agarwal, M. E Orazem, *Electrochim. Acta* 41 (7/8) (1996), p.977.
- [154] H. Ma, S. Chen, B. Yin, S. Zhao, X. Liu, *Corros. Sci.* 45 (2003), p.867.
- [155] S. Gudic, J. Radosevic, D. Krpan-Lisica, M. Kliskic, *Electrochim. Acta* 46 (2001), p.251.
- [156] V. D. Jović, B. M. Jović, *J. Electroanal. Chem.* 541 (2003), p.13.
- [157] I. Zhitomirsky, A. Petric, *Mater. Sci. and Eng.B* 78 (2000), p.125.
- [158] M. Musiani, F. Furlanetto, R. Bertocello, *J. Electroanal. Chem.*, 465 (1999), p.160.

- [159] F. Hine, M. Yasuda, T. Noda, T. Yoshida, J. Okuda, *J. Electrochem. Soc.* 126, 9 (1979), p.1439.
- [160] Y. Takasu, Y. Murakami, *Electrochim. Acta* 45 (2000), p.4135.
- [161] C. Bock, B. MacDougall, *J. Electroanal. Chem.*, 491 (2000), p.48.
- [162] S. C. Nam, Y. H. Kim, W. I. Cho, B. W. Cho, H. S. Chun, K. S. Yun, *Electrochem. and Solid-State Lett.* 2(1) (1999), p.9.
- [163] J. Feng, D. C. Johnson, *J. Electrochem. Soc.* 138(11) (1991), p.3328
- [164] A. Pop, F. Manea, C. Radovan, I. Corb, G. Burtica, P. Malchev, S. Picken, J. Schoonman, *Revue Romaine de Chimie*, in press 2008.
- [165] I. H. Yeo, D. C. Johnson, *J. Electroanal. Chem.* 484 (2000), p.157.
- [166] K. Okano, H. Naruki, Y. Akiba, T. Kurosu, M. Iida, Y. Hirose, T. Nakamura, *Jpn. J. Appl. Phys.* 28(6) (1989), p.1066.
- [167] P. K. Bachmann, D. U. Wiechert, *Diamond and Diamond-Like Films and Coatings*, (1991), p.677
- [168] J. Wang, *Analytical Electrochemistry* VCH Publishers Inc., 1994.
- [169] H. Kozłowska, B. Conway, W. Sharp, *J. Electroanal. Chem.* 43 (1973), p.9.
- [170] W. E. Van der Linden, J. W. Dieker, *Anal. Chim. Acta* 119 (1980), p.1.
- [171] J. Wang, *Electrochim. Acta* 26 (1981), p.1721.
- [172] D. E. Tallman, S. L. Petersen, *Electroanalysis* 2 (1990), p.499.
- [173] D. E. Weisshaar, D. E. Tallman, *Anal. Chem.* 55 (1983), p.1146.
- [174] J. Wang, A. Brennstainer, A. P. Sylwester, *Anal. Chem.* 62 (1990), p.1102.
- [175] R. M. Penner, C. R. Martin, *Anal. Chem.* 59 (1987), 2625.
- [176] P. Canizares, M. Diaz, J. A. Dominguez, J. Garcia-Gomez, M. A. Rodrigo, *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002), p.4187.
- [177] M. A. Rodrigo, P. A. Michaud, I. Duo, M. Panizza, G. Cerisola, Ch. Comninellis, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001), p.D60.
- [178] L. Gherardini, P. A. Michaud, M. Panizza, Ch. Comninellis, N. Vatas, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001), p.D78.
- [179] E. Brillas, R. M. Bastida, E. Llosa, J. Casado, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995), p.1733.
- [180] S. S. Rosatto, L. T. Kubota, G. O. Neto, *Anal. Chim. Acta* 390 (1999), p.65.
- [181] C. Berrios, R. Arce, M. C. Rezende, M. S. Ureta-Zanartu, C. Gutierrez, *Electrochim. Acta* 53 (2008), p.2768.
- [182] M. S. Ureta-Zanaru, P. Bustos, C. Berrios, M. C. Diez, M. L. Mora, C. Gutierrez, *Electrochim Acta* 47 (2002), p.2399.
- [183] D. Sun, H. Zhang, *Wat. Res.* 40 (2006), p.3069.
- [184] P. Mailley, E. A. Cummings, S. Mailley, S. Cosnier, B. R. Eggins, E. McAdams, *Bioelectrochem.* 63 (2004), p.291.
- [185] P. Ramesh, P. Sivakumar, S. Sampath, *J. Electroanal. Chem.* 528 (2002), p.82.
- [186] J. M Skowronski, P. Krawczyk, *J. Solid State Electrochem.* 11 (2007), p.223.
- [187] M. P. Somashekarappa, S. Sampath, *Anal. Chim. Acta.* 503 (2004), p.195.
- [188] A. Fujishima, Y. Einaga, T. N. Rao, D. Tryk, *Diamond Electrochemistry*, Elsevier, 2005
- [189] M. Iwaki, S. Sato, K. Takahashi, H. S Akairi, *Nucl.Instrum.Methods Phys.Res.* 209 (1983), p.1129.
- [190] Y. V. Pleskov, A. Ya. Sakharova, M. Krotova, L. L. Bouilov, B. V. Spitsyn, *J. Electroanal. Chem.* 228 (1987), p.19.
- [191] K. Patel, K. Hashimoto, A. Fujishima, *Denki Kagatu* 60 (1992), p.659.
- [192] R. Tenne, K. Patel, K. Hashimoto, A. Fujishima, *J. Electroanal. Chem.* 347 (1993), p.409.

- [193] G. M. Swain, R. Ramesham, *Anal. Chem.*, 65 (1993), p.345.
- [194] H. B. Martin, A. Argoitia, J. C. Angus, A. B. Anderson, U. Landau, *Applications of Diamond Films and Related Materials: Third International Conference*, (A. Feldman și colab., Eds.), p.91. NIST Special Publication 885, U.S. Dept. of Commerce. (1995)
- [195] H. B. Martin, J. C. Angus, U. Landau, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999), p.2959.
- [196] B. Miller, R. Kalish, L. C. Feldman, A. Katz, N. Moria, K. Short, A. E. White, *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994), p.L41.
- [197] J. J. Carey, C. S. Christ, S. N. Lowery: US Patent 5, 399 (1995), p.247.
- [198] C. A. Martinez-Huitle, S. Ferro, A. De Battisti, *Electrochim. Acta* 49 (2004), p.4027.
- [199] C. A. Martinez-Huitle, S. Ferro, A. De Battisti, *J. Appl. Electrochem.*, 35 (2005), p.1087.
- [200] A. M. Polcaro, A. Vacca, M. Mascia, S. Palmas, *Electrochim. Acta*, 50 (2005), p.1841.
- [201] A. Kraft, M. Stadelmann, M. Blaschke, *J. Hazard. Mater*, 103 (2003), p.247.
- [202] D. Gandini, Ch. Comninellis, A. Perret, W. Haenni, *ICHEM Symp. Ser.* 145 (1999), p.181.
- [203] E. Brillas, B. Boye, I. Sires, J. A. Garrido, R. M. Rodriguez, C. Arias, P. L. Cabot, Ch. Comninellis, *Electrochim. Acta* 49 (2004), p.4487.
- [204] L. Codognoto, S. A. S. Machado, L. A. Avaca, *J. Appl. Electrochem.* 33 (2003), p.951.
- [205] M. Panizza, G. Cerisola, *Electrochim. Acta* 48 (2003), p.3491.
- [206] M. Panizza, G. Cerisola, *Electrochim. Acta* 49 (2004) p.3221.
- [207] P. Canizares, S. Saez, J. Lobato, M. A. Rodrigo, *Electrochim. Acta*, 49 (2004), p.4641.
- [208] S. Hattori, M. Doi, E. Takahashi, T. Kurosu, M. Nara, S. Nakamatsu, Y. Nishiki, *J. Appl. Electrochem.* 33 (2003), p.85.
- [209] M. Panizza, P. A. Michaud, G. Cerisola, Ch. Comninellis, *J. Electroanal. Chem.* 507 (2001), p.206.
- [210] B. Boye, P. A. Michaud, B. Marselli, M. M. Dieng, E. Brillas, Ch. Comninellis, *New Diamond Front. Carbon Technol.* 12 (2002), p.63.
- [211] O. Simond, V. Shaller, Ch. Comninellis, *Electrochim. Acta*, 42 (1997), p.2009.
- [212] J. Iniesta, P. A. Michaud, M. Panizza, G. Cerisola, A. Aldaz, Ch. Comninellis, *Electrochim. Acta* 46 (2001), p.3573.
- [213] \*\*\* Directiva 2000/60/EC
- [214] \*\*\* Directiva 76/464/EEC
- [215] L. H. Keith, W. A. Telliard, *Environ. Sci. Technol.* 13(4) (1979), p.416.
- [216] K. Hayward, *Water* 21(4) (1999).
- [217] \*\*\* Decizia Europeană 2455/2001/EC
- [218] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 5<sup>a</sup> ed., VCH Verlagsgesellschaft (Germany)
- [219] R. Takeuchi, Y. Suwa, T. Yamagishi, Y. Yonezawa, *Chemosphere* 41 (2000), p.1457.
- [220] WHO. World Health Organization. Environmental health criteria for chlorophenols other than pentachlorophenol. Supplement. Draft, July 31 (1989a).
- [221] P. D. Warrington, *Ambient Water Quality Guidelines for Chlorophenols*. Ministry of Environment, Lands and Parks province of British Columbia (1996).
- [222] WHO. World Health Organization. Pentachlorophenol Health and Safety guide. IPCS International Program on Chemical Safety. Health and Safety Guide No.19. WHO. ISBN: 92-4-154341-8 (1989c).

- [223] Registry of Toxic Effects of Chemical Substances, Cincinnati, Ohio, 45226 (1983).
- [224] Z. Ni, L. Wang, S. Kobot, *Analytica Chimica Acta* 431 (2001), p.101.
- [225] U.S.Environmental Protection Agency, *Federal Register*, 52 (1989) 131
- [226] J. Luttkke, V. Scheer, K. Levsen, G. Wunsch, J. N. Cape, K. J. Hargreaves, R. L. Storeton West, K. Acker, W. Wieprecht, B. Jones, *Atmospheric Environment*, 31 (1997), p.2637.
- [227] ATSDR (Agency for Toxic substances and Disease Registry), Toxicological profile for NPs. Department of Health and Human Services, Atlanta, U.S., 1992.
- [228] Environmental Protection Agency U.S. Integrated Risk Information System (IRIS) 2,4-DNP.Environmental Criteria and Assessment Office, Office of Health and Environmental Assessment, Office of Research and Development, Cincinnati, OH, 1993.
- [229] National Research Council. *Drinking Water and Health*, Vol. 4. National Academy Press, Washington, DC, 1982
- [230] U.S. Department of Health and Human Services. Hazardous Substances Databank (HSDB, online database). National Toxicology Information Program, National Library of Medicine, Bethesda, MD, 1993.
- [231] M. Ali, T. R. Srekrishnan, *Adv. Environ. Res.* 5 (2001), p.175.
- [232] S. Korhonen, T. Tuhkanen, *Ozone Sci. Eng.* 22 (2000), p.575.
- [233] R. Saunamaki, M. Savolainen, *Pulp Pap. Can.* 100 (1999), p.27.
- [234] I. Corb, F. Manea, C. Radovan, A. Pop, G. Burtica, P. Malchev, S. Picken, J. Schoonman, *Sensors* 7 (2007), p.2626.
- [235] V. S. Mironov, J. K. Kim, M. Park, S. Lim, W. K. Cho, *Polymer Testing* 26 (2007), p.547.
- [236] *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, (Ed.) M. A. H Franson, 19<sup>th</sup> Edition A.P.H.A. (1995), Washington.
- [237] R. L. C. T. Paixão, D. Corbo, M. Bertotti, *Anal. Chim. Acta* 472 (2002),p.123.
- [238] K. F. Khaled, N. Hackerman, *Electrochim. Acta* 49 (2004), p.485.
- [239] H. Y. Ma, C. Yang, S. H. Chen, Y. L. Jiao, S. X. Huang, D. G. Li, J. L. Luo, *Electrochim. Acta* 48 (2003), p.4277.
- [240] O. M. S. Filipe, C. M. A. Brett, *Electroanalysis* 12 (2004), p.994.
- [241] F. Manea, G. Burtică, **A. Bebeșelea**, A. Pop, I. Corb, J. Schoonman, *Environmental Science and Technology*, Vol. 1, Ed. S. K. Starrett, J. Hong, R. J. Wilcock, Q. Li, J. H. Carson, S. Arnold, 2007, American Science Press, Houston, USA, ISBN: 978-0976885382, p.281.
- [242] O. M. Azzam, M. Al-Tarazi, Y. Tahboub, *J. Hazard. Mater.* B75 (2000), p. 99.
- [243] **A. Bebeșelea**, F. Manea, C. Radovan, G. Burtică, C. Teodosiu, A. Pop, C. Proca, I. Corb, *Water Pollution IX*, WIT Press, *Transactions on Ecology and the Environment*, Vol. 111, Eds. D. Prats Rico, C. A. Brebbia, Y. Villacampa Esteve, 2008, ISBN: 978-1-84564-115-3, ISSN: 1743-3541 (print), ISSN: 1743-3549(online), p.435.
- [244] **A. Bebeșelea**, F. Manea, G. Burtică, L. Nagy, G. Nagy, *International Conference on Chemistry and Chemical Engineering*, May 28-30, 2008, Timișoara, Romania.
- [245] **A. Bebeșelea**, F. Manea, G. Burtică, L. Nagy, G. Nagy, *trimis la J. Hazard.Mater.*
- [246] M. Panizza, A. Kapalka, Ch. Comninellis, *Electrochim. Acta* 53 (2008), p.2289.
- [247] F. Manea, C. Radovan, I. Corb, A. Pop, G. Burtică, P. Malchev, S. Picken, J. Schoonman, *Sensors* 7 (2007), p.615.



- [248] F. Manea, C. Radovan, G. Burtică, **A. Bebeșelea**, A. Pop, C. Proca, I. Corb, Book of abstracts 5<sup>th</sup> Chemical Engineering Conference for Collaborative Research in Eastern Mediterranean Countries – EMCC5, May 24-29, 2008, Italy, p.289.
- [249] **A. Bebeșelea**, F. Manea, G. Burtică, C. Teodosiu, Book of abstracts 5<sup>th</sup> Chemical Engineering Conference for Collaborative Research in Eastern Mediterranean Countries – EMCC5, May 24-29, 2008, Italy, p.349.
- [250] Y. H. Wang, K. Y. Chan, X. Y. Li, S. K. So, *Chemospher* 65 (2006), p.1087.
- [251] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*, Wiley, New York, 1980.
- [252] J. F. Zhi, H. B. Wang, T. Nakashima, T. N. Rao, A. Fijishima, *J. Phys. Chem. B.* 107 (2003), p.13389.
- [253] P. Canizares, J. Lobato, R. Paz, M. A. Rodrigo, C. Saez, *Water Research* 39 (2005), p.2687.
- [254] B. Ballarin, M. M. Cordero-Rando, E. Blanco, J. L. Hidalgo-Hidalgo De Cisneros, R. Seeber, and D. Tonelli, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 68 (2003), p.1420
- [255] X. G. Wang, Q.S. Wu, W. Z. Liu, Y. P. Ding, *Electrochimica Acta* 52 (2006), p.589.
- [256] P. Canizares, C. Saez, J. Lobato, M. A. Rodrigo, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004), p.1944.
- [257] P. Canizares, J. Garcia-Gomez, J. Lobato M. A. Rodrigo, *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2003), p.956.
- [258] Ch. Comninellis, C. Pulgarin, *J. Appl. Electrochem.* 21 (1991), p.703.
- [259] A. Pop, F. Manea, C. Radovan, P. Malchev, **A. Bebeșelea**, C. Proca, G. Burtică, S. Picken, J. Schoonman, *Electroanalysis*, in press.
- [260] **A. Bebeșelea**, F. Manea, G. Burtică, P. Malchev, S. Picken, J. Schoonman, Book of abstracts The 5<sup>th</sup> Conference on Condensed Matter Physics, Ed. Mirton, 2008, ISBN: 978-973-52-0404-4, p.89 (trimisă la Journal of Optoelectronics and Advanced Materials)
- [261] **A. Bebeșelea**, F. Manea, C. Proca, C. Radovan, G. Burtica, J. Schoonman, *Proceedings of The 15<sup>th</sup> Symposium on Analytical and Environmental Problems*, SZAB, Szeged, Hungary, 2008.



**Titluri recent publicate în colecția „TEZE DE DOCTORAT”  
seria 4: Inginerie Chimică**

---

1. **Mirel Glevitzky** – *Contribuții la îmbunătățirea calității sucurilor, prin utilizarea tehnicilor de modelare matematică, în vederea extinderii duratei de viață și impactul acesteia asupra siguranței alimentului, ISBN 978-973-625-516-8, (2007);*
2. **Ioana Maria Carmen Ienașcu** – *Substanțe potențial biologic active cu structură o-hidroxibenzamidică, ISBN 978-973-625-600-4, (2008);*
3. **Delia-Gabriela Dumbravă** – *Contribuții la studiul, izolarea și purificarea pigmentilor carotenoidici din produse naturale, ISBN 978-973-625-566-3, (2008);*
4. **Corina-Ileana Orha** - *Contribuții la studiul proceselor de obținere și caracterizare a unor materiale zeolitice funcționalizate cu utilizare în dezinfecția apei, ISBN 978-973-625-594-6, (2008);*
5. **Raul-Ciprian Moldovan** – *Îmbunătățirea performanțelor funcționale ale microdebitmetrelor electrotermice utilizând metode de modelare matematică și simulare numerică, ISBN 978-973-625-642-4, (2008);*
6. **Maria-Raluca Szabo** – *Cercetări privind autooxidarea alimentelor și metode de prevenire, retardare și/sau diminuare, ISBN 978-973-625-659-2, (2008);*
7. **Mihaela Andoni** – *Studio asupra procesului de depoluare a solului contaminat cu compuși ai mercurului, ISBN 978-973-625-630-1, (2008);*
8. **Gabriel Hegheduș-Mîndru** – *Contribuții la studiul posibilităților de îmbunătățire a indicatorilor de calitate a apelor minerale prin utilizarea tehnicilor moderne de simulare, modelare și conducere automată, ISBN 978-973-625-705-6, (2008);*
9. **Mariana Pop** – *Posibilitatea utilizării unor extracte vegetale din fructe de pădure în inhibarea proceselor de oxidare ale unor bioconstituenți, ISBN 978-973-625-716-2, (2008);*
10. **Aniela Carmen Pop** – *Elaborarea, caracterizarea și aplicarea unor electrozi modificați cu zeolit în scopul evaluării cantitative a încărcării organice din apă, ISBN 978-973-625-731-5, (2008).*



EDITURA POLITEHNICA