



Îndepărtarea electrochimică a nitraților din apele reziduale

Teză de doctorat *Rezumat*

Florina Maria CUIBUS (n. BĂLAJ)

Conducători științifici

Prof. Univ. Dr. Ing. Petru ILEA Prof. Univ. Dr. rer. nat. habil. Andreas BUND

Cluj Napoca

2012

Studiu de literatură 1. Azotații și prezența lor în ecosistem 2. Scopul tezei	
Contribuții personale	6
3. Sinteza materialelor de electrod	6
3.1. ELECTRODEPUNEREA CU ȘI SN	6
3.1.1. STUDIU DE VOLTAMETRIE CICLICĂ	6
3.1.2. STUDII MORFOLOGICE	11
3.1.2.1. STUDIUL DEPOZITELOR DIN CUPRU	11
3.1.2.2. STUDIUL DEPOZITELOR DE STANIU	13
3.2. ELECTRODEPUNEREA ALIAJULUI DE CUSN	15
3.2.1. STUDIU DE VOLTAMETRIE CICLICĂ	15
3.2.2. STUDIUL DEPOZITELOR DE CUSN	16
3.2.2.1. DEPOZITE OBȚINUTE GALVANOSTATIC	16
3.2.2.2. DEPOZITE OBȚINUTE POTENȚIOSTATIC	17
3.3. ANALIZE EDX	17
4. Detecția speciilor electroactive rezultate din reducerea electrochimică a azotaților	pe Cu şi
aliaj CuSn	21
4.1. DETECȚIA SPECIILOR ELECTROACTIVE ÎN SOLUȚII MONO-COMPONENT	21
4.2. STABILITATEA ELECTROCATALITICĂ A MATERIALULUI DE ELECTROD	24
4.3. DETECȚIA SIMULTANĂ A SPECIILOR ELECTROACTIVE	26
4.3.1. DETECȚIA SIMULTANĂ ÎN SOLUȚII MIXTE	26
4.3.2. DETECȚIA SIMULTANĂ A SPECIILOR GENERATE IN SITU PE ELECTROZI DE CU ȘI CUSN	27
5. Reducerea directă a azotatului într-un reactor electrochimic cu recirculare	30
5.1. DESIGN-UL REACTORULUI ELECTROCHIMIC	30
5.2. EFECTUL DENSITĂȚII DE CURENT ȘI A DEBITULUI ASUPRA REA	31
5.3 PERFORMANȚELE REACTORULUI ELECTROCHIMIC	35
6. Concluzii generale	
7. Bibliografie	

Cuvinte cheie

Azotați, electroreducerea azotaților, ape reziduale, electrozi de Cu și CuSn, voltametria de undă pătrată, detecția produșilor electroactivi, reactor electrochimic

STUDIU DE LITERATURĂ 1. AZOTAȚII ȘI PREZENȚA LOR ÎN ECOSISTEM

A lua apă proaspătă și de bună calitate direct de la robinetul din bucătărie este ceva ce mulți dintre noi o socotim normală. O folosim în fiecare zi pentru pregătirea mâncării, pentru spălarea rufelor precum și pentru multe alte lucruri. În unele locuri, creșterea poluării mediului înconjurător, a făcut ca multe sursele naturale să fie improprii pentru alimentarea cu apă potabilă. Utilizarea unor tehnici de tratare a apei este necesară pentru a satisface nevoia societății în vederea obținerii unei ape de calitate ridicată. Reglementările cu privire la calitatea apei cresc în mod continuu pe măsură ce se dezvoltă noi instrumente analitice care fac posibilă detectarea celor mai scăzute nivele de impurificare.

Definiția de apă curată din multe aplicații industriale este complet diferită față de apa potabilă. Spre exemplu, industria farmaceutică și microelectronică au nevoie de o apă extrem de pură în procesele lor.

În centralele electrice, apa ultrapură este utilizată pentru a reduce problemele de coroziune, care ar putea fi o problemă serioasă la temperaturile și presiunile de operare a schimbătoarelor de căldură, de aceea se impune utilizarea unor sisteme foarte sofisticate de tratare a apei.

Din cauza activităților agricole și industriale, nivelurile de concentrații a azotaților în sol, în apele de suprafață și cele subterane au crescut în așa măsură încât valorile admise pentru apa de băut sunt depășite în multe regiuni ale țării.

În vederea înlăturării azotatului din apa potabilă și din apele reziduale au fost propuse diverse metode, cum ar fi, cele biologice, fizico-chimice și electrochimice.

Procesele fizico-chimice precum: schimbul de ioni [1], osmoza inversă [2] și electrodializa [3] produc deșeuri secundare dat fiind faptul că azotații sunt doar separați și nu distruși.

Procesul ideal de înlăturare a azotaților ar fi acela care ar putea să trateze volume mari de apă la un cost redus.

Până acum, metoda biologică de eliminare a azotaților din apele reziduale a fost metoda cea mai folosită. Prin această metodă, bacteriile transformă azotatul la azot, având un randament de aproximativ 99% [4]. Cu toate acestea, există mai multe tipuri de apă reziduală în care metodele biologice nu pot fi aplicate din cauza mediului toxic pentru bacterii. Aceste ape reziduale sunt cele care conțin compuși organici toxici, metale grele, concentrații mari de azotați sau alte săruri cu valori ridicate ale pH ului. Exemple de astfel de ape reziduale sunt

deșeurile nucleare de nivel scăzut. Prin urmare, reprezintă o provocare pentru cercetători dezvoltarea unei metode complementare pentru tratarea deșeurilor, în care aplicarea metodei biologice nu este posibilă. Această metodă trebuie să combine: randamente și selectivitate ridicate de conversie a azotatului în azot, costuri reduse de operare și o gamă largă de aplicații, indiferent de compoziția soluției.

Proceselor electrochimice sunt aplicate în diverse cazuri după cum urmează:

- pentru distrugerea electrochimică a azotatului de sodiu, hidroxidul de sodiu este produsul cel mai important rezultat în urma procesului. În cazul în care hidroxidul de sodiu ar putea fi recuperat și reciclat s–ar putea realiza o reducere semnificativă a cantității de deșeuri eliminate. Utilizarea imediată de hidroxid de sodiu include folosirea lui în reacții de neutralizare a deșeurilor acide [5];

- procesele electrochimice sunt utilizate în distrugerea / reducerea azotaților când pot rezulta diverși produși: amoniacul, azotul, hidroxilamina, hidroxidul de amoniu, hidroxidul de sodiu și oxizi de azot;

- metodele electrochimice sunt de asemenea, utile în tratarea fluxurilor de deșeuri și a apelor reziduale înainte de eliminarea în mediul înconjurător;

- reacțiile electrochimice sunt ușor controlabile, ele pot fi oprite instantaneu prin oprirea alimentării cu curent a reactorului electrochimic;

- mai mult, nu sunt necesare chimicale suplimentare care să fie adăugate procesului, prin urmare nu există produse secundare.

Investigațiile anterioare au arătat că eficiența reducerii ionilor azotat depinde foarte mult de natura materialului de electrod folosit. Au fost investigate o serie de materiale catodice pentru a stabili performanțele lor față de reducerea electrochimică a ionilor NO_3^- în soluții apoase. Mecanismul de reducere a ionilor NO_3^- și NO_2^- pe suprafețe multi- și monometalice este foarte asemănător, cu excepția faptului că activitatea și selectivitatea compozitelor mixte depind foarte mult de metodele de preparare.

2. SCOPUL TEZEI

Reducerea electrochimică a nitratului/azotatului are o mare importanță, în special pentru scopuri analitice și de mediu. În ultimii ani, interesul a fost concentrat pe conversia azotatului din apele reziduale la azotul non-toxic pentru cazurile în care metodele biologice nu pot fi aplicate. Metoda electrochimică utilizată în cadrul acestei teze de doctorat a fost axată pe reducerea azotaților din soluții sintetice alcaline. Metodele electrochimice oferă o gamă mai variată de aplicații în comparație cu metodele biologice.

Contribuțiile aduse temei sunt descrise în această teză de doctorat și sunt împărțite în trei părți. Prima parte a studiului a fost concentrată pe sintetizarea și caracterizarea materialelor de electrod (Cu și aliajul CuSn) care sunt potrivite pentru reducerea electrochimică a azotaților (REA).

A doua parte a studiului oferă o metodă electrochimică simplă și rapidă de monitorizare / determinare a speciilor care rezultă din REA. Voltametria de undă pătrată (VUP) și voltametria ciclică hidrodinamică (VCH) sunt cunoscute ca fiind instrumente puternice de analiză. În același timp, tehnica electrodului disc rotitor este de asemenea un instrument important pentru detectarea intermediarilor de reacție.

Ultima parte a tezei se ocupă cu reducerea directă a azotaților într-un reactor electrochimic (RER) cu recirculare. RER a fost realizat într-o configurație compartimentată pentru a elimina posibilele interfețe cum ar fi oxidarea azotitului la anod.

Au fost efectuate electrolize la curent constant folosind diverse materiale de catod și o soluție sintetică de azotat. Concentrația azotaților și azotiților a fost monitorizată prin analiză ion cromatografică, în timpul procesului de electroreducere.

Au fost evaluate constantele aparente de viteză, influența vitezei de recirculare, eficiența curentului și consumurile de energie. A fost efectuată o comparație a celor două materiale de electrod (Cu și aliajul CuSn).

5

CONTRIBUȚII PERSONALE

3. SINTEZA MATERIALELOR DE ELECTROD

Investigațiile recente au arătat faptul că eficiența reducerii azotaților depinde foarte mult de natura materialului de electrod. Interesul pentru aliajele CuSn a crescut în ultimii ani datorită rezistenței la coroziune și a bunelor proprietăți mecanice în comparație cu cele ale Cu și Sn pur.

Electrozii de Cu au un efect electrocatalitic important în reducerea catodică a ionilor azotat, atât din mediu acid, cât și din mediu alcalin [6]. Staniu prezintă efect electrocatalitic pentru reducerea azotaților după cum descrie Katsouranos și col. [7].

De asemenea, Sn cre te activitatea electrocatalitică atunci când se aliază cu cuprul [8]. Polatides și col. [9] au demonstrat că prin utilizarea electrodului din CuSn la potențiale foarte negative ($E = -2V vs. Ag/AgCl/KCl_{sat}$) se poate elimina 97 % azotat, cu o selectivitate de 32 % față de N₂.

Pe baza studiului de literatură, considerăm că Cu, Sn și aliajul CuSn merită să fie mai mult studiate datorită proprietăților și a aplicațiilor lor în procesele REA.

3.1. Electrodepunerea Cu și Sn

3.1.1. Studiu de voltametrie ciclică

Studiile de voltametrie ciclică au fost realizate pe electrod disc de platină. Voltamogramele ciclice au fost efectuate cu scopul găsirii domeniului în care au loc depunerile de Cu și Sn.

Electrodul din Pt a fost baleiat între + 0.1V și – 0.8V vs. Ag/AgCl/KCl_{sat} studiindu-se diferite viteze de baleiaj (10, 20, 40, 80 și 160 mVs⁻¹). În acest studiu au fost utilizate trei concentrații diferite de ioni de Cu și de Sn în soluțiile de electrolit. Figura 5.3 prezintă voltamograma ciclică a Cu pe suport de Pt și electrolit acid.



Serii similare de experimente au fost realizate și pentru electrolitul de Sn. Influența vitezei de baleiaj privind depunerea Sn este prezentată în Figura 5.4.

Depunerea Cu și Sn pe suprafață de platină este evidențiată prin creșterea accentuată a curentului la un potențial de aproximativ - 0.30 V pentru depunerea de Cu respectiv un potențial de -0.5 V pentru depunerea de Sn.

Densitatea de curent de pic este asociată cu consumarea completă a ionilor de cupru (Fig. 5.3.) și a ionilor stanat (Fig. 5.4.) la suprafața electrodului sub controlul transportului de masă. La polarizarea anodică apare un pic atribuit dizolvării metalului având o alură specifică în condițiile în care nu are loc imediat un alt proces de oxidare.



La potențiale mai negative de -0.5 V, în cazul Cu și -0.7 V vs. Ag/AgCl/KCl_{sat} în cazul Sn, are loc descompunerea apei. La polarizarea catodică reacția de degajare a hidrogenului determină o alcalinizare a electrolitului din vecinătatea electrodului, ceea ce poate duce la formarea de hidroxizii metalici a căror precipitare pe electrod blochează suprafața acestuia.

Au fost trasate de asemenea voltamograme ciclice la diferite concentrații de ioni de Cu și de Sn în soluția de electrolit (Fig. 5.5.).



Figura 5.5 Influența concentrațiilor de Cu (A) și Sn (B) la curenții de pic corespunzători. Condiții experimentale: electrod disc de platină (S= 0.2 cm²), viteza de baleiaj: 50 mV s⁻¹. Electrolitul a fost preparat la 296 K și conține H₂SO₄ 1 M.

Voltamogramele din Fig. 5.5 prin poziția relativă a picurilor de oxidare și datele din Tabelul 5.2. conduc la concluzia că procesele ce au loc sunt cvasi-reversibile.

Electrolit	ectrolit E ⁰		I _{pa} /I _{pc}	
	(mV vs.Ag/AgCl)			
CuSO ₄ 0.12 M	320	126	2.88	
CuSO ₄ 0.24 M	349	130	2.97	
CuSO ₄ 0.48 M	534	156	2.20	
SnSO ₄ 0.10 M	398	238	2.30	
SnSO ₄ 0.20 M	327	422	3.80	
SnSO ₄ 0.40 M	339.5	555	1.96	

 Tabelul 5.2: Parametrii electrochimici corespunzători răspunsului voltametric a electrodului (vezi condițiile experimentale de la Fig. 5.5)

Numărul de electroni implicați în reacția de reducere poate fi determinat cu relația [10]:

$$i_{\rm p} = 0.496 \cdot (\alpha z_{\rm c})^{1.5} \cdot z \cdot F \cdot A \cdot c \cdot [(F \cdot D \cdot v)/RT]^{0.5}$$
(5.5)

unde:

 i_p este curentul de pic, z este numărul de electroni implicați, α este coeficientul de transfer de sarcină, z_c numărul de electroni transferați în etapa determinantă de viteză, A este suprafața ariei electrodului, D este coeficientul de difuzie a ionilor stanați, vis potențialul vitezei de baleiaj și c este concentrația. Din datele de literatură, coeficientul de difuzie al ionilor stanat, a fost estimat ca fiind 6.5×10^{-10} m² s⁻¹ [11] și al ionilor de cupru ca fiind 0.72×10^{-9} m²s⁻¹ [12].

Dependența curentului de pic i_p în funcție de rădăcina pătrată a vitezei de baleiaj v^{1/2} este redată în Figura 5.6. Din liniarizarea grafică s-a calculat numărul de electroni (*z*).



Figura 5.6. Dependența curenților de pic, I_p, de rădăcina pătrată a vitezei de baleiaj, v^{1/2}, pentru cupru (A) și staniu (B) în 0.12 M CuSO₄ + H₂SO₄ 1M (A) și 0.10 M SnSO₄ + H₂SO₄ 1M (B)

Pentru trei concentrații diferite de cupru (0.12, 0.24 și 0.48 M) z a fost găsit ca fiind 2.1 \pm 0.15. În mod similar, pentru trei concentrații diferite de staniu (0.10, 0.20 și 0.40 M), a fost calculat numărul de electroni (z =2.2 \pm 0.06) implicați în reacție. Valorile apropiate de 2 a lui z confirmă transferul direct a celor doi electroni în procesul de electroreducere a ionilor Cu²⁺ și Sn²⁺.

3.1.2. Studii morfologice

3.1.2.1. Studiul depozitelor din cupru

Pentru a studia electrodepunerea cuprului (ca și proces standard de electrodepunere), depozitele au fost obținute galvanostatic din soluții apoase care conțin CuSO₄ 0.1 M în H₂SO₄ 1M. Imaginile de microscopie electronică de baleiaj (MEB) obținute pentru depozitele din cupru sunt prezentate în Fig. 5.10.



Figura 5.10 Imagini de MEB ale filmelor de Cu obținute la i = 10 mA cm⁻² (**A**), 20 mA cm⁻² (**B**), 40 mA cm⁻² (**C**), 80 mA cm⁻² (**D**) cu (2000 rpm) și fără rotire (0 rpm). Mărirea este de x3000 și respectiv de x50 în imaginile inserate.

Din Fig. 5.10 se pot observa diferențe mari între depozitele obținute cu și fără rotirea electrodului disc. În timpul electrodepunerii, sunt vizibile bule pe suprafața electrodului, obținându-se depozite cu caracteristici dendritice. Depozitele din Cu obținute fără rotire prezintă cristale cu o morfologie bine definită, unele dintre ele fiind alungite și cu morfologie dendritică [13].

Pe de altă parte, folosind electrodul disc rotitor, o îmbunătățire a morfologiei este observată fiind obținută în același timp o suprafață mai netedă. De asemenea, sunt observate yone negre pe suprafață, sugerând că aceasta nu a fost acoperită în totalitate. Făcând o comparație cu depozitele obținute în regim staționar, aceste depozite sunt mai uniforme. MEB a depozitelor de Cu au arătat că la densitatea de curent de 40 mA cm⁻² s-au obținut depozite mai uniforme. Aceste rezultate sunt în concordanță cu datele de literatură [14].

3.1.2.2. Studiul depozitelor de staniu

Electrodepunerea staniului a fost investigată doar în regim nestaționar. În acest studiu, depozitele de staniu au fost obținute dintr-o baie de electrodepunere care conține $SnSO_4 0.10$ M și $H_2SO_4 1M$. Imaginile de MEB obținute pentru depozitele de staniu la diferite densități de curent sunt prezentate în Fig. 5.11.



Figura 5.11 MEB ale filmelor de Sn obținute la i = 10 mA cm⁻² (**A**), 20 mA cm⁻² (**B**), 40 mA cm⁻² (**C**), 80 mA cm⁻² (**D**) cu (2000 rpm). Mărirea este de x3000 și respectiv de x50 în imaginile inserate.

Din imaginile SEM (Fig. 5.11) se poate observa că creșterea densității de curent schimbă forma granulelor. Depozitele prezintă cristale cu morfologie bine definită, unele dintre ele fiind alungite, prezentând o morfologie tetragonală [15]. De asemenea, depozitele obținute prezintă cristale mari. Obținute în aceleași condiții, granulele de staniu sunt mult mai mari decât cele de cupru.

3.2. Electrodepunerea aliajului de CuSn

3.2.1. Studiu de voltametrie ciclică

Au fost folosite două tipuri de soluții de electrolit pentru electrodepunerea aliajului CuSn (Tabelul 5.4).

Soluția de electrolit			
Ι	II		
CuSO ₄	CuSO ₄		
SnSO ₄	SnSO ₄		
H_2SO_4	H_2SO_4		
-	HBF ₄		

Tabelul 5.4: Componentele soluții de electrolit pentru electrodepunerea aliajului CuSn

Prezența acidului tetrafluorboric (HBF₄) îmbunătățește solubilitatea ionilor de metale dizolvați în soluție. Pentru a stabili potențialele optime la care are loc electrodepunerea celor două metale, au fost înregistrate baleiaje catodice prezentate în Figura 5.12.



Figura 5.12 Baleiaje de potențial catodic la diferite viteze de baleiaj înregistrate pe electrodul disc din platină. Electrolitul conține: (A) 0.4M SnSO₄ + 0.1 M CuSO₄ + 1M H₂SO₄ și (B) 0.4M SnSO₄ + 0.1M CuSO₄ + 0.2M HBF₄ + 1M H₂SO₄

Depunerea cuprului începe în domeniul de potențial de $-0.2 \text{ V} \div -0.4 \text{V}$ urmată de depunerea staniului la $-0.45 \text{ V} \div -0.7 \text{V}$. Adaosul de HBF₄ nu modifică semnificativ potențialele de depunere ale celor două metale.

3.2.2. Studiul depozitelor de CuSn

3.2.2.1. Depozite obținute galvanostatic

Datele de literatură arată că un conținut ridicat de Sn în aliajele CuSn folosite ca material catodic în REA este de dorit. Compoziția optimă a aliajului cupru – staniu este apropiată de $Cu_{15}Sn_{85}$ (% masă). Pentru a atinge o compoziție cât mai apropiată de aceasta s-au fost efectuate măsurători galvanostatice și potențiostatice.



Figura 5.14 MEB a filmelor de CuSn obținute la i = 80 mA/cm² (**A**) and i = 120 mA/cm²(**B**), cu rotire (2000 rpm). **Electrolit I** (0.1 M CuSO₄ + 0.4 M SnSO₄ + 1 M H₂SO₄) este prezentată în partea stângă respectiv **Electrolit II**(0.1 M CuSO₄ + 0.4 M SnSO₄ + 1 M H₂SO₄ + 0.2 M HBF₄) în partea dreaptă.

Fig. 5.14 prezintă imaginile MEB obținute pentru depozitele de CuSn, în diferite condiții galvanostatice din două tipuri de soluții de electrolit (I și II). Informații referitoare la soluțiile de electrolit utilizate sunt redate în legenda Fig. 5.14.

Așa cum se poate vedea în Fig. 5.14, depozitele de CuSn prezintă o morfologie uniformă iat soluția de electrolit II duce la obținerea de depozite mai fine.

3.2.2.2. Depozite obținute potențiostatic

Bazat pe studiile de voltametrie ciclică, s-au obținut depozite de CuSn în domeniul de potențial $E = -0.5 V \div -0.7 V$. Grosimea depozitelor obținute a fost estimată la 5µm (Figura 5.15.)

Aşa cum se poate observa din Fig. 5.15, din depunerea potențiostatică la E = -0.5 V depozitele prezintă o morfologie ascuțită și dezordonată. Această dezordine poate fi explicată de potențialul de depunere prea mic. Această presupunere este în concordantă cu măsurătorile de voltametrie ciclică. Pe măsură ce potențialul de depunere se negativează (vezi E = -0.6 V and E = -0.7 V) se obțin depozite dense și uniforme. Cristalele depozitelor de CuSn sunt foarte mici, indicând o creștere uniformă.

3.3. Analize EDX

Compoziția soluției de electrolit este hotărâtoare pentru obținerea unui aliaj de o compoziție dorită. Pentru a cunoaște compoziția depozitelor s-a efectuat analiza EDX.

Din analiza depozitelor obținute în regim galvanostatic (Tabelul 5.5) se poate observa că, prin creșterea densității de curent, (electrolitul I), conținutul de Cu descrește iar cel de Sn crește. Rezultatele obținute sunt în concordanță cu cele obținute de Bennett [16]. Pe de altă parte, din analiza depozitelor pentru aliaj, când s-a folosit HBF₄ în baie, se poate observa că odată cu creșterea densității de curent cantitatea de Sn crește în depozit. Astfel, în acest stadiu al cercetărilor se poate afirma că o creștere a densității de curent va duce la o creștere a conținutului de Sn în depozit.

Analize EDX au fost efectuate și în cazul depozitelor obținute în mod potențiostatic. Tabelul 5.6 prezintă compoziția aliajului.



Figura 5.15 MEB ale filmelor de CuSn obținute la E = -0.5 V (A), E = -0.6 V (B) and E = -0.7 V (C) cu rotire (2000 rpm). Soluția de electrolit I (0.1 M CuSO₄ + 0.4 M SnSO₄ + 1 M H₂SO₄) este prezentată în partea stângă respectiv Soluția de electrolit II (0.1 M CuSO₄ + 0.4 M SnSO₄ + 1 M H₂SO₄ + 0.2 M HBF₄) în partea dreaptă.

Tabelul 5.5: Compoziția aliajelor CuSn funcție de densitatea de curent și de soluțiile de electrolit utilizate la electrodepunere.

Grosimea estimată a depozitului a fost 5 µm.

i	Cu	Sn		
(mA/cm^2)	(% masă)			
Soluția de electrolit I				
$0.1 \text{ M CuSO}_4 + 0.4 \text{ M SnSO}_4 + 1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$				
80	65	35		
120	48 52			
Soluția de electrolit II				
$0.1 \text{ M } \text{CuSO}_4 + 0.4 \text{ M } \text{SnSO}_4 + 1 \text{ M } \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.2 \text{ M } \text{HBF}_4$				
80	56	44		
120	43	57		

Tabelul 5.6: Compoziția aliajelor CuSn funcție de potențialul de electrodepunere și de soluțiile de electrolit utilizate la electrodepunere. Grosimea estimată a depozitului a fost 5 μm.

E	Cu	Sn	
(V vs. Ag/AgCl)	(% masă)		
	Soluția de electroli	it I	
0.1 M CuS	$O_4 + 0.4 M SnSO_4$	$+ 1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$	
-0.5	87	13	
-0.6	58	42	
-0.7	61	39	
Soluția de electrolit II			
$0.1 \text{ M CuSO}_4 + 0.4 \text{ M SnSO}_4 + 1 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.2 \text{ M HBF}_4$			
-0.5	85	15	
-0.6	55	45	
-0.7	57	43	

La E = -0.5V, în ambele băi de electrodepunere, conținutul de Sn este foarte mic (Tabel 5.6). Acest rezultat este în concordanță cu măsurătorile de voltametrie ciclică care arată că la acest potențial electrodepunerea Sn doar începe. Pe măsură ce potențialul se negativează crește și conținutul de Sn în depozit.

Pentru a atinge compoziția dorită a aliajului s-au preparat soluțiile de electrolit având următoarea compoziție: $0.1 \text{ M CuSO}_4 + 0.8 \text{ M SnSO}_4 + 1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ (**Soluția de electrolit Ia**) and $0.1 \text{ M CuSO}_4 + 0.8 \text{ M SnSO}_4 + 1 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.2 \text{ M HBF}_4$ (**Soluția de electrolit IIb**). În cazul depunerilor în regim potențiostatic, experimentele au fost efectuate pentru raportul Cu:Sn = 1:8, (tabelul 5.7).

Tabelul 5.7: Compoziția aliajelor CuSn funcție de potențialul de electrodepunere și de soluțiile de electrolit utilizate la electrodepunere și în prezența acidului HBF_4 . Grosimea estimată a depozitului a fost 5 μ m.

Ε	Cu	Sn		
(V vs. Ag/AgCl)	(% masă)			
Sol	uția de electrolit	Ia		
0.1 M CuSO4	+ 0.8 M SnSO ₄ +	1 M H ₂ SO ₄		
-0.5	49	21		
-0.6	33	67		
-0.7	36	64		
Soluția de electrolit IIb				
$0.1 \text{ M CuSO}_4 + 0.8 \text{ M SnSO}_4 + 1 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.2 \text{ M HBF}_4$				
-0.5	42	58		
-0.6	27	73		
-0.7	29	71		

Concentrația de Sn crește pe măsură ce potențialul se negativează. Conținutul cel mai mare de Sn în depozit a fost de 73% la un potențial de E = -0.6V, când s-a folosit soluția de electrolit IIb [17]. Analizele EDX (Tabel 5.7) sunt într-o bună concordanță cu măsurătorile de MEB (vezi Fig. 5.15).

În concluzie s-a obținut un material de electrod cu conținut ridicat de Sn. Acest material de electrod a fost mai departe investigat în procesul de REA (vezi Capitolele 4 și 5).

4. DETECȚIA SPECIILOR ELECTROACTIVE REZULTATE DIN REDUCEREA ELECTROCHIMICĂ A AZOTAȚILOR PE Cu ȘI ALIAJ CuSn

După sinteza și caracterizarea materialelor de electrod (Cu, Sn și aliaj CuSn) s-a decis ca materiale de electrod: Cu și CuSn să fie studiate privind comportamentul lor în procesul de REA dintr-o soluție sintetică de azotați.

Obiectivul acestei părți a tezei a fost detecția speciilor electroactive rezultate din reducerea electrochimică a azotaților (REA). Astfel s-a urmărit elaborarea unei metode analitice simple și rapide, pe baza voltametriei ciclice hidrodinamice (VCH) și a voltametriei de undă pătrată (VUP) [18, 19]. Rezultatele VUP au fost comparate cu cele din VCH.

Măsurătorile electrochimice au fost efectuate la viteze de baleiaj ridicate (500 mV/s) folosind un electrod disc inel rotitor (EDIR) cu disc din Cu sau CuSn și inel din Pt. Măsurătorile de VUP au fost efectuate folosind inelul din Pt ca și electrod de lucru. După polizarea electrozilor disc-inel, aceștia au fost supuși unui pretratament prin baleiajul acestora în domeniul de la-1.5 până la +2.0 V. După pretratament s-au obținut curbe curent *vs* potențial reproductibile. Pentru fiecare specie studiată s-a folosit ca electrolit suport 100 mL Na₂SO₄ 1 M. Apoi,în cadrul experimentelor, s-au adăugat diferite cantități de soluții de NO₂⁻, NH₂-OH și NH₄⁺ pentru a realiza concentrațiile: 0.1, 0.5, 1.0 și respectiv 2.0 g/L, iar pH-ul a fost menținut la valoarea 11 cu o soluție 1 M NaOH.

4.1. Detecția speciilor electroactive în soluții mono-component

Pentru a evalua posibilitatea detecției electrochimice a unor specii electroactive rezultate din REA în mediu alcalin, s-au efectuat studii preliminare în soluții monocomponent folosind metoda adaosului standard.

Figurile 6.1A și 6.1B prezintă voltamogramele de tip VCH și respectiv VUP înregistrate pe inelul de Pt în 1 M Na₂SO₄ în prezența diferitelor concentrații de NO₂⁻. Pentru o mai bună claritate în toate figurile este prezentată doar ramura anodică a baleiajului. Măsurătorile au fost efectuate cu electrodul disc deconectat, detecția speciilor făcându-se pe inelul din Pt. Folosind ambele tehnici (VCH și VUP), în soluții mono-component au fost obținute picuri de oxidare bine definite (vezi Fig.6.1).



Figura 6.1 Curbe voltametrice pentru diferite concentrații de NO_2^- folosind VCH (A) și VUP (B); Condiții experimentale: potențial de start = -1.5 V și potențial de întoarcere = 2.0 V, ω = 1000 rpm, electrodul disc deconectat; pentru VCH: v = 500 mV s⁻¹; pentru VUP: amplitudinea undei = 50 mV; perioada undei = 10 ms; înălțimea undei = 5 mV.

Așa cum se poate observa din Fig. 6.1A, folosind metoda VCH, picurile de oxidare corespunzătoare azotitului au fost detectate la cca. + 1.1 V. În cazul VUP (Fig. 6.1B) picurile de oxidare corespunzătoare azotitului au fost observate la +0.8 V. Totodată măsurătorile de VUP evidențiază picuri de oxidare bine definite iar potențialul de pic nu se modifică cu creșterea concentrației. Inserate în Fig. 6.1A și 6.1B sunt prezentate graficele evoluției curenților de pic *vs* concentrația de azotit precum și parametrii corelării liniare.

Comparând rezultatele experimentale obținute anterior [20] și cele obținute prin VUP se poate observa o deplasare cu cca. 300 mV spre valori mai negative a potențialelor de pic înregistrate. Aceasta poate fi explicat prin reversibilitatea foarte slabă a procesului de oxidare a azotitului pe Pt, precum și de domeniul extrem de larg de control mixt (transport cinetic și de masă rezultat din combinația vitezei mari de baleiaj și a convecției forțate). Ambii factori contribuie la deplasarea spre valori mai pozitive a potențialului de pic înregistrat. Folosind VUP potențialele de pic observate sunt mai apropiate de potențialul de echilibru și astfel influența transportului de masă este redus semnificativ.

Electro-oxidarea azotitului pe un electrod din Pt a fost explicată de grupul lui Piela și col. [21] care arată că oxidarea azotitului depinde puternic de starea suprafeței electrodului, reacția fiind inhibată de oxizii de Pt.



Figura 6.2 Curbe voltametrice pentru diferite concentrații de NH₂OH folosind VCH (A) și VUP (B); Condiții experimentale: potențial de start = -1.5 V și potențial de întoarcere = 2.0 V, $\omega = 1000$ rpm, electrodul disc deconectat; pentru VCH: v = 500 mV s⁻¹; pentru VUP: amplitudinea undei = 50 mV; perioada undei = 10 ms; înălțimea undei = 5 mV.

Fig. 6.2A și 6.2B arată măsurătorile de VCH și VUP pentru diferite concentrații de hidroxilamină iar inserate sunt prezentate graficele evoluției curenților de pic *vs* concentrația de NH₂OH precum și parametrii corelării liniare.

În soluții mono-component, în funcție de concentrație potențialul de oxidare al hidroxilaminei a fost înregistrat între +1.1 și +1.3 V pentru VCH respectiv +1.0 și +1.1 V pentru VUP.

Comparat cu măsurătorile efectuate pentru oxidarea azotitului, s-a observat o diferență relativ mai mică (100 la 200 mV) între valorile de potențial de pic evaluate cu cele două tehnici (VCH și VUP). Luând în considerare că procesul de oxidare al hidroxilaminei este mai rapid pe electrodul de Pt, descreșterea potențialului de pic vine să susțină explicația anterioară.

Măsurătorile prin VCH din această teză [22] și cele prezentate în literatură [23] privind electro-oxidarea azotitului pe electrodul din Pt conduc la aceeași concluzie potrivit căreia oxidarea azotitului este un proces controlat mixt (difuziv-convectiv).

Baleiaje anodice înregistrate în prezența diferitelor concentrații de amoniu sunt prezentate în Fig. 6.3.



Figura 6.3 Curbe voltametrice pentru diferite concentrații de NH_4^+ folosind VCH (A) și VUP (B) pe electrodul inel din Pt; Condiții experimentale: potențial de start = -1.5 V și potențial de întoarcere = 2.0 V, ω = 1000 rpm, electrodul disc deconectat; pentru VCH: v = 500 mV s⁻¹; pentru VUP: amplitudinea undei = 50 mV; perioada undei = 10 ms; înălțimea undei = 5 mV.

La pH = 11, raportul între concentrațiile de NH₃ și NH₄⁺ este 40 [24], astfel amoniu poate fi detectat electrochimic prin oxidarea amoniacului (vezi Fig.6.3.). Măsurătorile de VCH arată un platou slab definit la potențiale ale inelului mai mari de +1.3 V. Pe de altă parte, măsurătorile de VUP arată picuri de oxidare mai bine definite la potențiale ale inelului cuprinse între +1.2 și +1.5 V, demonstrând că metoda VUP este mult mai potrivită pentru detecția amoniacului.

S-a dovedit că tehnica VUP poate fi folosită cu succes pentru detecția individuală a celor trei specii (azotit, hidroxilamină și amoniac).

Au fost atribuite potențialele de pic astfel: + 0.8 V pentru oxidarea NO₂, + 1.0 V pentru oxidare NH₂OH și respectiv + 1.3 V pentru oxidarea amoniacului.

4.2. Stabilitatea electrocatalitică a materialului de electrod

Pentru evaluarea stabilității materialului electrodic au fost efectuate măsurători potențiohidrodinamice pe electrodul inel din platină (între -1,5 și +2,0 V) și s-au înregistrat opt cicluri succesive fără reîmprospătarea suprafeței de Cu sau CuSn.

Pentru o mai bună comparație înaintea fiecărui set de măsurători suprafața electrodului disc din platină a fost acoperită cu un strat subțire (5 µm) de Cu sau CuSn proaspăt. Au fost investigați curenții anodici înregistrați pe electrodul inel din platină corespunzător oxidării speciilor generate pe disc. Figura 6.5 prezintă trei exemple ale curenților înregistrați prin VUP pe inelul de platină pentru diferite potențiale de polarizare ale discului. Doar porțiunile

anodice ale ciclurilor 1, 2, 4 și 8 sunt prezentate în Figura 6.5. În funcție de potențialul aplicat electrodului disc curenții înregistrați pe electrodul inel corespund diferitelor specii electroactive.



Figura 6.5 Răspunsul VUP al electrodului inel pentru diferite potențiale de polarizare ale electrodului disc din Cu: (A) -0.9 V, (B) - 1.3 V şi (C) – 1.7 V; Condiții experimentale: soluție de NO₃⁻ (2 g/L) în Na₂SO₄ 1 M (pH = 11) ca și electrolit suport; .

Figura 6.6 prezintă curenții înregistrați pe electrodul inel din platină în timpul baleiajului anodic pentru două potențiale diferite de polarizare a electrodului disc din CuSn. Măsurătorile au fost efectuate prin înregistrarea a opt cicluri succesive fără reîmprospătarea suprafeței de CuSn.



Figura 6.6 Răspunsul VUP al electrodului inel pentru diferite potențiale de polarizare ale electrodului disc din CuSn: (**A**) -1.0 V și (**B**) - 1.5 V; Condiții experimentale: soluție de NO₃⁻ (2 g/L) în Na₂SO₄ 1 M (pH = 11)

Se poate observa că pentru potențialele de polarizare selectate primul ciclu indică o activitate electrocatalitică maximă care descrește rapid pe ciclurile următoare. Mai mult se poate observa că după primul ciclu, potențialele de pic corespunzătoare curenților înregistrați pe electrodul inel din Pt sunt deplasate spre valori mai pozitive sugerând o blocare a suprafeței platinei. Descreșterea electroactivității electrodului din Cu după primul ciclu poate fi datorată adsorbției hidrogenului și a produșilor de reducere a azotaților [25, 26, 27]. Astfel Reyter și col. [6] studiind activitatea electrocatalitică a electrodului de Cu au ajuns la concluzia că această "dezactivare" poate fi datorată adsorbției speciilor azotat limitând mai departe REA, rezolvarea acestui neajuns fiind reactivarea electrodului prin aplicarea periodică a unui potențial undă pătrat puls de -0,5V pentru desorbția speciilor.

4.3. Detecția simultană a speciilor electroactive

4.3.1. Detecția simultană în soluții mixte

Pornind de la rezultatele prezentate, au fost efectuate experimente folosind tehnica VCH în soluții mixte ce conțin diferite concentrații de NO_2^- , NH_2 -OH și NH_4^+ . S-a fost folosită o concentrație inițială de 0,5g/L NO_2^- , urmată de 0,2g/L NH_2OH și 0,5g/L NH_4^+ . Rezultatele obținute arată că speciile implicate interacționează între ele făcând dificilă detecția lor individuală (Fig. 6.10).



Figura 6.10 VCH în soluție mixtă (NO₂⁻, NH₂OH și NH₄⁺) cu prezentarea doar a ramuri anodice, electrod inel din Pt.

Complicațiile ce apar în cazul soluțiilor mixte au fost sesizate și de Horyani și col. [28] care au ajuns la concluzia că într-un sistem care conține NO_2^- și NH_3 are loc un proces mixt, proces care este atribuit unei adsorbții competitive între speciile generate și speciile prezente în sistem, sau formate în diferite condiții experimentale.

4.3.2. Detecția simultană a speciilor generate in situ pe electrozi de Cu și CuSn

Acest set de măsurători se bazează pe același principiu ca al celor din secțiunea precedentă cu deosebirea că speciile ce se urmărește a fi detectate sunt generate in situ în condițiile în care de această dată electrodul disc este activ și polarizat catodic. În Figura 6.11, când electrodul disc este din cupru, s-a testat efectul potențialului de polarizare în domeniul de la - 0,6V la -1,4V, fiind prezentate doar porțiunile anodice ale curbelor înregistrate pe inel și acestea corespunzătoare primului ciclu.

În funcție de potențialul de polarizare al discului curenții înregistrați pe electrodul inel corespund oxidării diferiților intermediari sau produși finali ai reducerii azotatului.

Așa cum se poate observa din Fig. 6.11A folosind VCH, doar un platou de oxidare slab a fost observat la potențiale ale inelului corespunzătoare +1,0V și +1,4V [29]. Pe de altă parte măsurătorile de VUP (vezi Fig. 6.11B) arată două procese diferite de oxidare. Primul pic înregistrat la un potențial de 0,9V poate fi asociat oxidării azotitului și/sau hidroxilaminei. Bazat pe rezultatele obținute în soluții mono-component, picul de oxidare corespunzător azotitului a fost înregistrat la 0,8V iar cel al hidroxilaminei la +1,0V.



Figura 6.11 Influența potențialului de polarizare a discului din Cu asupra curenților de oxidare de pe inel înregistrați prin VCH (A) și VUP (B). Condiții experimentale: potențial de start = -1.5 V și potențial de sfârșit= 2.0 V, ω = 1000 rpm, pentru VCH: v = 500 mV s⁻¹; pentru VUP: amplitudinea undei = 50 mV; perioada undei = 10 ms; înălțimea undei = 5 mV.

O explicație a deplasării potențialului de pic poate fi datorată procesului de oxidare simultană (NO_2^- și NH_2 -OH) având în vedere faptul că, procesul de oxidare al hidroxilaminei este mai rapid decât cel al azotitului curentul de oxidare corespunzător hidroxilaminei se suprapune parțial peste curentul de oxidare al azotitului, iar ca și rezultat picul este deplasat spre valori mai pozitive.

Pentru potențiale ale discului mai negative decât -0.8V, un semnal clar corespunzător oxidării amoniacului poate fi observat la potențiale ale inelului de +1.3V.

În cazul electrodului de CuSn (Fig. 6.12) activitatea electrocatalitică a acestui material este îmbunătățită. Două picuri distincte sunt observate. Pe baza rezultatelor obținute în soluții monocomponent primul pic este atribuit oxidării azotitului (vezi Fig. 6.1) și al hidroxilaminei (vezi Fig. 6.2). Pentru potențiale de polarizare ale discului mai negative de -0,5V un semnal clar corespunzător oxidării amoniacului poate fi observat la potențiale ale inelului de +1,3V. În comparație cu electrodul de Cu, electrodul de CuSn prezintă o activitate electrocatalitică îmbunătățită [30].

Nici alte studii, premergătoare celor prezentate în cadrul acestei teze, nu exprimă o părere convergentă astfel Bouzek și col. [31] și Gootzen și col. [32] au ajuns la concluzia că dintre toți produșii de reacție formați în timpul REA doar azotitul și hidroxilamina prezintă sensibilitate față de oxidarea pe electrodul inel din Pt. Produși de reacție precum NH_4^+ , N_2 și N_2O nu sunt predispuși la oxidare pe electrodul inel din platină. Contrar Endo și col. [33] au

studiat oxidarea amoniacului pe electrod disc și au ajuns la concluzia că doar NO_x și NH_2OH pot fi detectați in situ pe electrodul din platină.



Figura 6.12 Influența potențialului de polarizare a discului (din Cu (A) respectiv din CuSn (B)) asupra răspunsului VUP înregistrat pe electrodul inel din Pt; Pentru condiții experimentale vezi Fig. 6.11.

În concluzie rezultatele noastre experimentale demonstrată posibilitatea detecției electrochimice a amoniacului pe electrodul inel de platină. Diferențele observate între rezultatele obținute prin VCH și VUP demonstrează superioritatea calitativă a metodei VUP. Comparând cele două metode este important de notat că doar VUP permite o evaluare bună a potențialelor și curenților de pic. Utilizând VUP este posibilă o evaluare rapidă și în timp real a proprietăților electrocatalitice ale materialelor de electrod și eventual o evaluare cantitativă a speciilor electroactive. În comparație cu materialul de electrod din Cu pur, prin alierea acestuia cu Sn, s-a observat o creștere a activității electrocatalitice. Au fost stabilite condițiile optime pentru detecția speciilor electroactive rezultate din REA, care prezintă informații importante pentru procesul de optimizare al REA.

5. Reducerea directă a azotatului într-un reactor electrochimic cu recirculare

5.1. Design-ul reactorului electrochimic

Pentru electroreducerea azotaților a fost folosit un reactor electrochimic (RE) cu recirculare (figura 7.1). Pentru a înlătura posibile interferențe cum ar fi oxidarea azotiților la anod, a fost folosit un RE compartimentat, anodul fiind separat de catod prin intermediul unei membrane schimbătoare de cationi. O soluție alcalină sintetică de azotat (NaNO₃, NaOH) a fost folosită pentru compartimentul catodic. În ambele compartimente a fost recirculat un volum de soluție de 300 mL. În compartimentul anodic s-a folosit o soluție de NaOH 1.0 M. S-au efectuat teste de electroliză la curent constant folosind două materiale catodice (Cu și un aliaj CuSn). Anodul "cu dimensiuni stabile" posedă proprietăți electrocatalitice pentru reacția de degajare a oxigenului. Compartimentul anodic și cel catodic au avut volume egale (10 mL). Etanșeizarea RE s-a realizat prin folosirea garniturilor de cauciuc. Suprafața fiecărui electrod a fost de 10 cm² iar distanța dintre cei doi electrozi 1 cm. Schema RE este prezentată în figura 7.2. Electrolitul a fost recirculat prin compartimentele celulei cu ajutorul unei pompe peristaltice cu două canale, având astfel posibilitatea de a regla debitul. Pentru a analiza concentrația de azotați și azotiți s-au prelevat periodic probe. Concentrația azotaților și a azotiților s-a determinat prin cromatografiei ionică.



5.2. Efectul densității de curent și a debitului asupra REA

Pentru a studia procesul de reducere a azotaților s-au efectuat electrolize la diferite densități de curent. Ecuația cinetică ce poate descrie procesul de îndepărtare a azotaților este [34]:

$$\frac{-d[NO_3^-]}{dt} = k[NO_3^-] \tag{7.6}$$

Viteza aparentă de reacție a fost evaluată, pentru procesul de reducere, prin reprezentarea grafică a log $[C_i/C_t]$ vs timp, unde C_t este concentrația de azotat la timpul t și C_i este concentrația inițială de azotat. Corelarea liniară a datelor evidențiază un proces controlat de o pseudo-cinetică de ordin întâi.

Din relația:

$$\log_{10}[C_t/C_i] = -kt/2.303 \tag{7.7}$$

Se calculează constanta aparentă de viteză.

Folosind parametri inspirați de datele obținute prin testele VHC s-au efectuat experimente de electroliză galvanostatică la 3 densități de curent cu catod din Cu respectiv din CuSn. În plus, a fost studiată influența debitului privind reducerea electrochimică a azotaților. Figura 7.4 prezintă evoluția concentrației de azotit și azotat în timpul procesului de electroliză pentru debite diferite și la densități de curent catodic: (A) 10 mA cm⁻² și (B) 5 mA cm⁻².



Figura 7.4 Evoluția concentrației de NO₃⁻ și NO₂⁻ vs cantitate de curent pentru diferite debite de recirculare; Condiții experimentale: soluție apoasă de electrolit (0.1M NaNO₃ în 1M NaOH) (A) -10 mA cm⁻² pe electrod de Cu și (B) -5 mA cm⁻² pe electrod de CuSn.

Inițial, concentrația de azotit crește, atingând un maxim și apoi scade (Fig. 7.4). Această curbă este caracteristică formării unui produs intermediar generat într-un mecanism de reacții consecutive.

 $NO_3^- \to NO_2^- \to Produşi$ (7.8)

Aceasta sugerează faptul că etapa determinantă de viteză este electrogenerarea azotitului.

În general, catozii de Cu și CuSn prezintă viteze apropiate de îndepărtare a NO₃⁻/NO₂⁻. După o perioadă de 24 ore de electroliză a fost realizată o conversie a azotatului de 40% pe catodul de Cu (Fig. 7.4A) iar pe catodul de CuSn s-a realizat o conversie de 20% (Fig. 7.4B). Având în vedere faptul că densitatea de curent folosită în cazul electrodului de Cu este de două ori mai mare decât în cazul electrodului de CuSn, proporționalitatea observată în experimentele noastre explică rezultatele de mai sus. Pe de altă parte, se poate observa faptul că la densități de curent mici, debitul are o influență minimă asupra procesului de reducere (Fig. 7.4). Constanta de viteză aparentă de reacție a fost calculată pe baza principiului enunțat mai sus iar prelucrările necesare sunt ilustrate în figura 7.5. Valorile medii ale lui k au fost de cca. 3.3 min⁻¹ pentru Cu și respectiv de cca. 1.4 min⁻¹ pentru CuSn.



Figura 7.5 Corelarea dependenței logaritmice a conversiei azotatului vs. timp pentru evaluarea constantei aparente de viteză de reacție. Condiții experimentale: soluție apoasă de electrolit (0.1M NaNO₃ în 1M NaOH); (A) -10 mA cm⁻² pe electrod de Cu şi (B) -5 mA cm⁻² pe electrod de CuSn.

Au fost efectuate măsurători de electroliză și la densități de curent mai mari: (A) -20 mA cm⁻² pe electrod de Cu și (B) -25 mA cm⁻² pe electrod de CuSn. Datele experimentale sunt prezentate în Figura 7.6.



Figura 7.6 Evoluția concentrației de NO₃⁻ și NO₂⁻ vs sarcină. Condiții experimentale: soluție apoasă de electrolit (0.1M NaNO₃ în 1M NaOH); (A) -20 mA cm⁻² pe electrod de Cu și (B) -25 mA cm⁻² pe electrod de CuSn.

După cum se poate vedea după 24 de ore de electroliză folosind catodul de Cu concentrația finală a azotatului ajunge la 1 g/L iar în cazul catodului de CuSn este total eliminat. Având în vedere că densitatea de curent folosită pentru electrodul de CuSn este mai mare doar cu 0,05 mA cm⁻² se poate afirma că electroreducerea azotaților este mai eficientă pe electrodul de CuSn, concentrația maximă admisă (CMA) fiind atinsă.

Concentrația azotitului (pe electrodul de Cu, Fig. 7.6A) crește și de această dată până atinge un maxim pentru ca apoi să scadă sub CMA după 24 de ore de electroliză.

În cazul electrodului de CuSn (Fig. 7.6B) concentrația azotitului are o evoluție asemănătoare. După cum se poate observa din Fig. 7.7 în aceste condiții experimentale (densități de curent mărite) procesul nu mai urmează o pseudo-cinetici de ordin întâi.

REA a fost mai departe investigată la densități de curent și mai mari pentru a stabili cei mai buni parametrii de operare. Astfel s-au efectuat teste la: (A) -40 mA cm⁻² pe electrod de Cu și (B) -50 mA cm⁻² pe electrod de CuSn. Rezultate obținute folosind același electrolit sunt prezentate în figura 7.8.



Figura 7.7 Dependența logaritmică a conversiei azotatului vs. timp. Condiții experimentale: soluție apoasă de electrolit (0.1M NaNO₃ în 1M NaOH); (A) -20 mA cm⁻² pe electrod de Cu și (B) -25 mA cm⁻² pe electrod de CuSn.



Figura 7.8 Evoluția concentrației de NO₃⁻ și NO₂⁻ vs cantitatea de curent. Condiții experimentale: soluție apoasă de electrolit (0.1M NaNO₃ în 1M NaOH); (A) -40 mA cm⁻² pe electrod de Cu și (B) -50 mA cm⁻² pe electrod de CuSn.

Aşa cum se poate observa din figura 7.8 conversia azotatului sub CMA (50 mg/L) folosind electrozi de Cu şi CuSn a fost atinsă. Rezultatele obținute arată că la aceeaşi cantitate de sarcină (~ $2.9 \cdot 10^{-4}$ C) și debit (200 mL·min⁻¹), pentru electrodul de Cu un timp de 18 ore este suficient pentru a reduce azotații sub CMA, în timp ce pentru electrodul de CuSn sunt necesare doar 14 ore. Astfel putem conclude că la aceste valori specifice ale densității de curent REA este mai eficientă pe electrodul de CuSn. Un mecanism de reacție mult mai complicat decât cel prezentat mai sus (vezi ec. 7.7) descrie procesul la aceste densități de

curent mari. La aceste densități de curent mari, reacția de descărcare a hidrogenului este intensă iar hidrogenul degajat participă la reducerea azotaților și/sau azotiților. Mai mult reacția de descărcare a hidrogenului participă la intensificarea transportului de masă prin creșterea turbulenței ce apar în reactorul închis.

În concluzie, măsurătorile experimentale au arătat că la densități de curent mici transferul de sarcină are loc lent și astfel transportul de masă nu are influență evidentă asupra REA iar procesul urmează o pseudo-cinetică de ordinul întâi, în timp ce la densități de curent mari procesul urmează un mecanism complex. Mai mult testele efectuale la densități de curent mari sunt mult mai eficiente la debite mari. Astfel CMA este atinsă într-un timp mai scurt.

Contrar lui Prasad și col. [34] și Koparal și col. [35] care susțin că densitățile de curent mari nu pot fi folosite pentru tratamentul azotaților cu obținerea unei eficiențe mai bune, rezultatele noastre arată un efect opus, o mai bună eficiență obținându-se la densități de curent și debite mari.

5.3 Performanțele reactorului electrochimic

Consumul de energie pentru îndepărtarea azotaților și azotiților reprezintă un parametru esențial în evaluarea performanțelor procesului. Pentru evaluarea costurilor procesului de REA este important identificarea celui mai eficient material de electrod. Figura 7.10 A și B arată evoluția concentrației de azotat pe electrod de Cu respectiv CuSn.



Figura 7.10 Evoluția concentrației de azotat vs. timp pe electrodul de Cu (A) și CuSn (B). Condiții experimentale: debit 200 mL·min⁻¹; electrolit: 0.1M NaNO₃ + 1M NaOH.

Pentru a atinge CMA trebuie să atingă o conversie de 99,5% azotat. Așa cum se poate observa (Fig. 7.10) pe electrodul de Cu CMA este atinsă doar la -40 mA·cm⁻² după 20 de ore. Pe electrodul de CuSn la densitatea de curent de -25mA·cm⁻² CMA este atinsă după 18 ore.

Bazat pe rezultatele experimentale (vezi Fig. 7.10) se poate spune că electrodul CuSn prezintă o performanță mai bună pentru REA ilustrată prin timpul de reacție mai scăzut și un consum de energie mai mic.

Parametrii cheie care descriu procesul de REA, evaluați pe baza rezultatelor experimentale sunt prezentați în Tabelul 7.2. Valorile corespunzătoare timpului reprezintă durata electrolizei până când CMA a fost atinsă. Toate valorile au fost calculate la un debit de 200 mL·min⁻¹.

Tabelul 7.2 Randamentul	de curent (r _F) și c	onsumul de e	energie (W _s)	pentru REA pe
electrod de Cu și CuSn în soluție	sintetică de azotați	i (0.1M NaNC	$D_3 + 1M$ NaOl	H).

Materialul de	i	E _{cell}	Time	r _F	Ws
electrod	(mA/cm ²)	(V)	(h)	(%)	(kWh/kg NaNO ₃)
	10	2.9	24*	48	4
Cu	20	4.8	24*	35	9
	40	6.5	20	21	15
	5	2.4	24*	74	2
CuSn	25	2.9	22	34	4
	50	5.5	18	22	16

*CMA nu a fost atinsă în perioada de timp dată

Pe baza valorilor de consum de energie (Tabelul 7.2) au fost formulate următoarele concluzii:

În intervalele densităților de curent studiate REA consumă mai puțină energie când este folosit electrodul de CuSn datorită activității electrocatalitice superioare a aliajului.

Valorile consumului specific de energie, obținute în cadrul tezei pot fi comparate cu cele ale lui Katsouranos și col. [4], care raportează un consum de energie de 16,5 kWh/kg NaNO₃ pe un electrod de Sn și cu cele ale lui Reyter și col. [36] care a obținut un consum de energie de 25 kWh/kg NaNO₃ utilizând un electrod de Cu.

Valorile consumului de energie indicate in Tabelul 7.2 depind de configurația reactorului, acestea putând fi reduse semnificativ printr-o proiectare mai bună a reactorului electrochimic.

6. Concluzii generale

Metoda electrochimică folosită în această teză a fost orientată spre îndepărtarea azotaților dintr-o soluție apoasă sintetică alcalină.

Prima parte a tezei este dedicată studiului de literatură. S-a explicat că aplicarea metodei de reducere electrochimică a azotaților (REA) este utilă inclusiv la concentrații de azotat mari unde metodele biologice nu pot fi aplicate. Prin electroreducere azotații pot fi convertiți la azotiți, hidroxilamină, amoniac, oxizi de azot și azot molecular; natura și proporția acestora fiind puternic influențată de materialul de electrod.

Capitolul 3 se ocupă cu sinteza materialelor de electrod (Cu și aliaj CuSn) folosite pentru REA. Studiile de voltametrie ciclică au permis stabilirea parametrilor specifici corespunzători electrodepunerii metalelor individuale și a aliajelor acestora (vezi Fig. 5.3 și 5.4). Imaginile SEM pentru Cu, Sn și aliajul CuSn indică modificări importante în morfologia filmelor de electrocatalizor. Mai mult, măsurătorile cu electrodul disc rotitor au arătat că viteza de rotație (transport de masă intensificat) joacă un rol important în procesul de electrodepunere.

Utilizând analizele EDX s-a stabilit compoziția aliajelor astfel încât să se asigure un conținut cât mai mare de staniu în aliaj ($Cu_{27}Sn_{73}$).

Proprietățile electrocatalitice ale materialelor de electrod sintetizate au fost mai departe investigate în capitolul 4 cu privire la detecția speciilor electroactive rezultate din REA.

O metodă analitică simplă și rapidă pentru determinarea speciilor electroactive rezultate din REA în mediu alcalin este propusă pe baza voltametriei ciclice hidrodinamice (VCH) și voltametriei de undă pătrat (VUP). Aceste metode au permis detecția simultană a speciilor rezultate din REA. A fost demonstrat că produșii electroactivi rezultați din REA în mediu alcalin pot fi detectați folosind tehnica VUP. Mai mult, folosind VUP amoniu poate fi detectat electrochimic cu bună acuratețe. Anterior cercetărilor noastre nu au fost găsite în literatură informații privind detecția prin VUP a amoniului.

Măsurătorile efectuate în soluții mono-component au arătat că pe baza VCH și VUP la viteze de baleiaj mari și folosirea unui pH adecvat, cel puțin trei specii electroactive diferite generate din REA (NO_2^- , NH_2 -OH și NH_4^+) pot fi detectate electrochimic. Folosind ambele

tehnici au fost stabilite condițiile optimale pentru detecția voltametrică a speciilor electroactive rezultate din REA. Rezultatele obținute cu tehnicile VCH și VUP ne-au permis o evaluare în timp real a proprietăților electrocatalitice a materialului de electrod folosit.

Voltamogramele înregistrare succesiv fără reîmprospătarea stratului de Cu au demonstrat că activitatea electrocatalitică a materialului de electrod descrește. Această descreștere este explicată de otrăvirea electrodului datorită adsorbția hidrogenului care blochează mai departe reducerea azotatului.

Reducerea electrochimică a azotaților și azotiților a fost realizată într-un reactor electrochimic cu recirculare folosind diferite condiții de operare. Pe cele două materiale catodice investigate (Cu și CuSn) concentrația azotaților a fost redusă electrochimic până la concentrația maximă admisă (50 mg/L, în UE).

O cantitate identică de azotat fost redusă sub CMA (99,5% conversie) în 18 ore folosind un catod de CuSn iar pe Cu durata a fost de 20 de ore. În ambele cazuri, pe măsură ce densitatea de curent crește, eficiența conversiei crește, mai puțin timp fiind necesar pentru îndepărtarea cu succes a azotaților. Comparația între cele două materiale de electrod indică un avantaj clar pentru folosirea aliajului CuSn. Valorile consumului de energie estimate din rezultatele obținute în această teză sunt comparabile și chiar mai mici cu datele din literatură.

7. Bibliografie

[1] Soares, M. I. M., Biological denitrification of groundwater. *Water, Air, and Soil Pollution* **2000,** 123, (1-4), 183-193.

[2] Schoeman, J. J.; Steyn, A., Nitrate removal with reverse osmosis in a rural area in South Africa. *Desalination* **2003**, 155, (1), 15-26.

[3] Hiscock, K. M.; Lloyd, J. W.; Lerner, D. N., Review of natural and artificial denitrification of groundwater. *Water Research* **1991**, **25**, (9), 1099-1111.

[4] Katsounaros, I.; Dortsiou, M.; Kyriacou, G., Electrochemical reduction of nitrate and nitrite in simulated liquid nuclear wastes. *Journal of Hazardous Materials* **2009**, 171, (1-3), 323-327.

[5] Hobbs, D. T. In *Electrochemical treatment of liquid wastes*, Efficient separations and crosscutting program, technical exchange meeting, Gaithersburg, MD, USA, 1997; Gaithersburg, MD, USA, **1997**.

[6] Reyter, D.; Bélanger, D.; Roué, L., Study of the electroreduction of nitrate on copper in alkaline solution. *Electrochimica Acta* **2008**, *53*, (20), 5977-5984.

[7] Katsounaros, I.; Kyriacou, G., Influence of the concentration and the nature of the supporting electrolyte on the electrochemical reduction of nitrate on tin cathode. *Electrochimica Acta* **2007**, 52, (23), 6412-6420.

[8] Mácová, Z.; Bouzek, K.; Šerák, J., Electrocatalytic activity of copper alloys for NO3-Reduction in a weakly alkaline solution: Part 2: Copper-tin. *Journal of Applied Electrochemistry* **2007**, 37, (5), 557-566.

[9] Polatides, C.; Kyriacou, G., Electrochemical reduction of nitrate ion on various cathodes -Reaction kinetics on bronze cathode. *Journal of Applied Electrochemistry* 2005, 35, (5), 421-427.

[10] De, D.; Englehardt, J. D.; Kalu, E. E., Cyclic voltammetric studies of nitrate and nitrite ion reduction at the surface of iridium-modified carbon fiber electrode. *Journal of the Electrochemical Society* **2000**, 147, (11), 4224-4228.

[11] Low, C. T. J.; Walsh, F. C., The stability of an acidic tin methanesulfonate electrolyte in the presence of a hydroquinone antioxidant. *Electrochimica Acta* **2008**, *53*, (16), *5280-5286*.

[12] Oniciu L., Mureșan, L., *Electrochimie aplicată*. Presa Universitară Clujeană: Cluj-Napoca, Romania, **1998.**

[13] Grujicic, D.; Pesic, B., Electrodeposition of copper: The nucleation mechanisms. *Electrochimica Acta* **2002**, 47, (18), 2901-2912.

[14] Quemper, J. M.; Dufour-Gergam, E.; Frantz-Rodriguez, N.; Gilles, J. P.; Grandchamp, J.
P.; Bosseboeuf, A., Effects of direct and pulse current on copper electrodeposition through photoresist molds. *Journal of Micromechanics and Microengineering* 2000, 10, (2), 116-119.

[15] Torrent-Burgués, J.; Guaus, E.; Sanz, F., Initial stages of tin electrodeposition from sulfate baths in the presence of gluconate. *Journal of Applied Electrochemistry* **2002**, 32, (2), 225-230.

[16] Bennett, S., The electrodeposition of tin cadmium alloys. *Journal of the Electrodepositors' Technical Society* **1950**, 26, 107-118.

[17] <u>Bălaj, F. M</u>.; Imre-Lucaci, F.; Dorneanu, S. A.; Ilea, P., Synthesis and characterisation of some metallic materials for nitrate reduction. *The 61st Annual Meeting of ISE – Electrochemistry from Biology to Physics*, Nice, France, **2010**, (Poster).

[18] <u>Bălaj, F. M.</u>; Ispas, A.; Bund, A, Dorneanu, S. A., Imre-Lucaci, F.; Ilea, P., Detection of electroactive products resulted from electrochemical nitrate reduction in alkaline media. *Studia Universitatis Babes-BolyaiChemia***2009**, (SPEC. ISSUE 1), 127-134.

[19] <u>Cuibus, F. M.</u>; Ispas, A.; Bund, A.; Ilea, P., Square wave voltammetric detection of electroactive products resulting from electrochemical nitrate reduction in alkaline media. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2012**, submitted.

[20] <u>Bălaj, F. M.</u>; Imre-Lucaci, F.; Dorneanu, S. A.; Ilea, P., Detection of electroactive products resulted from electrochemical nitrate reduction in alkaline media. International conference *Journees d'Electrochimie*, Sinaia, Romania, **2009**, (Poster).

[21] Piela, B.; Wrona, P. K., Oxidation of nitrites on solid electrodes I. Determination of the reaction mechanism on the pure electrode surface. *Journal of the Electrochemical Society* **2002**, 149, (2), E55-E63.

[22] <u>Bălaj, F. M.</u>; Dorneanu, S. A.; Ilea, P., Depoluarea electrochimică a apelor reziduale cu continut de nitrati. International conference *Corrosion and Anti-Corrosion Protection*, Cluj Napoca, Romania, **2009** (oral Presentation).

[23] Gadde, R. R.; Bruckenstein, S., The electroreduction of nitrite in 0.1 M HClO4 at platinum. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1974**, 50, (2), 163-174.

[24] Kelter, P.; Mosher, M.; Schott, A., *Chemistry: The practical Science, Media Enhanced Edition.* Cengage Learning Inc., USA, **2009.**

[25] <u>Cuibus, F. M</u>.; Ispas, A.; Bund, A.; Ilea, P., Square Wave Voltammetry for the Detection of Electroactive Products Resulting from Nitrate Reduction at a Copper-Tin Alloy Electrode. International conference *Engineering of Functional Interfaces*, Linz, Austria, **2011** (Poster).

[26] Reyter, D.; Odziemkowski, M.; Blanger, D.; Roú, L., Electrochemically activated copper electrodes: Surface characterization, electrochemical behavior, and properties for the electroreduction of nitrate. *Journal of the Electrochemical Society* **2007**, 154, (8), K36-K44.

[27] Cattarin, S., Electrochemical reduction of nitrogen oxyanions in 1 M sodium hydroxide solutions at silver, copper and CuInSe2 electrodes. *Journal of Applied Electrochemistry* **1992**, 22, (11), 1077-1081.

[28] Horanyi, G.; Rizmayer, E. M., Electrocatalytic reduction of NO2- and NO3- ions at a platinized platinum electrode in alkaline medium. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1985**, 188, (1-2), 265-272.

[29] <u>Bălaj, F. M.</u>; Dorneanu, S. A.; Ispas, A.; Bund, A.; Ilea, P., Detection of products resulting from nitrate reduction in alkaline media by square wave voltammetry. International conference *Electrochemistry - From microscopic understanding to global impact*, Bochum, Germany, **2010** (Poster).

[30] <u>Bălaj, F. M.</u>; Dorneanu, S. A.; Ispas, A.; Bund, A.; Ilea, P., Square Wave Voltammetry for the detection of electroactive products resulting from nitrate reduction at a Cu-Sn Alloy electrode. International conference *The 220th ECS Meeting*, Boston, MA, USA, **2011** (oral Presentation).

[31] Bouzek, K.; Paidar, M.; Sadílková, A.; Bergmann, H., Electrochemical reduction of nitrate in weakly alkaline solutions. *Journal of Applied Electrochemistry* **2001**, 31, (11), 1185-1193.

[32] Gootzen, J. F. E.; Peeters, P. G. J. M.; Dukers, J. M. B.; Lefferts, L.; Visscher, W.; Van Veen, J. A. R., The electrocatalytic reduction of NO-3 on Pt, Pd and Pt + Pd electrodes activated with Ge. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1997**, 434, (1-2), 171-183.

[33] Endo, K.; Katayama, Y.; Miura, T., A rotating disk electrode study on the ammonia oxidation. *ElectrochimicaActa*2005, 50, (11), 2181-2185.

[34] Prasad, P. K. R.; Priya, M. N.; Palanivelu, K., Nitrate removal from groundwater using electrolytic reduction method. *Indian Journal of Chemical Technology* 2005, 12, (2), 164-169.
[35] Koparal, A. S.; Öütveren, U. B., Removal of nitrate from water by electroreduction and electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials* 2002, 89, (1), 83-94.

[36] Reyter, D.; Bélanger, D.; Roué, L., Optimization of the cathode material for nitrate removal by a paired electrolysis process. *Journal of Hazardous Materials* **2011**, 192, (2), 507-513.