



ROMÂNIA  
MINISTERUL EDUCAȚIEI ȘI CERCETĂRII  
UNIVERSITATEA „VASILE ALECSANDRI” DIN BACĂU

Calea Mărășești, Nr. 157, Bacău, 600115  
Tel. +40-234-542411, fax +40-234-545753  
www.ub.ro; e-mail:rector@ub.ro



## Rezumat

### TEZĂ DE DOCTORAT

# STUDII PRIVIND APLICAREA METODELOR AVANSATE DE EPURARE A APELOR UZATE CONTAMINATE CU POLUANȚI ORGANICI PERSISTENȚI

**Conducător științific:**

**Prof. univ. dr. ing. Dr.h.c. Valentin NEDEFF**

**Membru corespondent al ASAS „Gh. Ionescu Sișești” București**

**Doctorand:**

**Ing. Gabriel BUFTIA**

**Bacău  
2021**



RECTORATUL

DECIZIE

Nr. 48 din 16.02.2021	Privind numirea Comisiei pentru analiza și susținerea publică a tezei de doctorat (comisiei de doctorat) elaborată de studentul-doctorand BUFTIA E. Gabriel, domeniul Ingineria mediului.
--------------------------	---

*În temeiul Ordinului M.E.C. nr. 3558/16.03.2020, privind confirmarea Rectorului Universității „Vasile Alecsandri” din Bacău;*

*În conformitate cu dispozițiile Legii Educației Naționale, nr. 1/2011, cu modificările și completările ulterioare;*

*Potrivit prevederilor H.G. nr. 134/02.03.2016, pentru modificarea și completarea Codului studiilor universitare de doctorat, aprobat prin H.G. nr. 681/2011;*

*În baza prevederilor Regulamentului privind organizarea și desfășurarea programelor de studii universitare de doctorat în cadrul Universității „Vasile Alecsandri” din Bacău;*

*Având în vedere propunerea conducătorului științific, prin referatul nr. 2248/16.02.2021, și aprobarea C.S.U.D.*

RECTORUL

UNIVERSITĂȚII „VASILE ALECSANDRI” DIN BACĂU

DECIDE:

Art. 1. Se numește Comisia pentru analiza și susținerea publică a tezei de doctorat (comisia de doctorat) cu titlul „Studii privind aplicarea metodelor avansate de epurare a apelor uzate contaminate cu poluanți organici persistenti”, elaborată de studentul-doctorand Buftia E. Gabriel, domeniul Ingineria mediului, în următoarea componență:

**Președinte:** Prof.univ.dr. Adriana-Luminița FÎNARU –  
Universitatea „Vasile Alecsandri” din Bacău, România;

**Membri:**  
**Conducător științific:** Prof.univ.dr.ing.Dr.h.c. Valentin NEDEFF –  
Universitatea „Vasile Alecsandri” din Bacău, România;

**Referenți oficiali:** Prof.univ.dr. Ion SANDU – Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” din Iași, România;  
Prof.univ.dr. Ioan-Alexandru ENEȘCA – Universitatea „Transilvania” din Brașov, România;  
Conf.univ.dr.ing. Narcis BÂRSAN – Universitatea „Vasile Alecsandri” din Bacău, România.



Art. 2. Prezenta decizie va fi adusă la cunoștința membrilor comisiei de către conducătorul științific de la Universitatea „Vasile Alecsandri” din Bacău, România.

Art. 3. Prezenta decizie se întocmește în 8 (opt) exemplare, pentru: Rectorat, fiecare membru al comisiei, Școala de Studii Doctorale și Serviciul Resurse Umane și Salarizare.

RECTOR,

Prof.univ.dr.ing. Carol SCHNAKOVSKY



## **MULȚUMIRI**

Îmi exprim întreaga recunoștință, față de conducătorul științific de la Universitatea „Vasile Alecsandri” din Bacău, **Prof. univ. dr. ing. dr. h. c. Valentin NEDEFF**, pentru coordonarea, sprijinul acordat și încurajarea permanentă prin profesionalismul său de înaltă ținută academică, răbdarea și înțelegerea manifestată, cât și cunoștințele împărtășite, m-a susținut și a avut o contribuție foarte importantă în finalizarea acestei lucrări.

În cadrul pregătirii doctorale am realizat două stagii de cercetare de trei și patru luni la o universitate de prestigiu din Europa, respectiv Universitatea din Vigo, Spania, unde m-am documentat în domeniul temei tezei de doctorat și am realizat experimentele acestei lucrări.

Vreau să adresez sincere mulțumiri echipei de cercetare **BIOSUV** (Bioengineering and Sustainable Processes Group) din cadrul Universității din Vigo, Departamentul de Inginerie Chimică, în special doamnei **Prof. dr. M<sup>a</sup> ÁNGELES Sanromán Braga**, **Prof. dr. MARTA M<sup>a</sup> Pazos Currás** și domnului **EMILIO Rosales Villanueva** pentru suportul tehnic și sprijinul acordat, pentru șansa de a învăța de la oameni cu o vastă experiență în domeniu, pentru mediul plăcut în care mi-am desfășurat activitatea, pentru motivarea și încrederea acordată, și nu în ultimul rând pentru contribuția la formarea și dezvoltarea mea ca cercetător.

Mulțumesc echipei de îndrumare din cadrul Departamentului de Ingineria Mediului, de la Universitatea „Vasile Alecsandri” din Bacău, pentru sprijinul acordat în timpul stagiului de cercetare.

De asemenea, mulțumesc tuturor prietenilor în special lui Cristi și Mădălinei dar și colegilor doctoranzi alături de care am beneficiat de un cadru ambiant plăcut, care m-au încurajat și am împărțit perioada doctoratului, în special: Andreea, Oana, Marius, Ciprian, Alin.

Îmi exprim recunoștința și adresez mulțumiri distinșilor membrii ai comisiei de evaluare, pentru analizarea și aprecierea acestei teze, sugestiile formulate și acceptarea participării la susținerea publică.

Mulțumesc **familiei mele** și în mod special părinților mei, **Emil** și **Silvica**, pentru eforturile depuse în creșterea și educarea mea, încrederea acordată și pentru susținerea constantă și necondiționată.

Doresc să adresez mulțumiri speciale soției mele, **Andreea**, finalizarea tezei de doctorat fiind imposibilă fără sprijinul, înțelegerea, încrederea, încurajările permanente și căreia îi dedic această reușită.

## CUPRINS

	T / R
<b>MULȚUMIRI</b> .....	1/1
<b>INTRODUCERE</b> .....	5/5
<b>CAPITOLUL 1</b> .....	7/6
<b>STADIUL ACTUAL PRIVIND METODELE AVANSATE DE EPURARE A APELOR UZATE CONTAMINATE CU POLUANȚI ORGANICI PERSISTENȚI</b> .....	7/6
<b>1.1. Tehnologiile electrochimice utilizate în epurarea apelor uzate</b> .....	7/6
<b>1.2. Electrogenerarea H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> în tratarea apelor reziduale ce conțin poluanți organici persistenți</b> .....	10/6
1.2.1. Fundamentele electrogenerării de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> și caracteristicile catodului și sistemelor electrolitice utilizate.....	13/7
1.2.2. Materiale utilizate pentru catod .....	15/7
1.2.3. Tipuri de celule utilizate în literatura de specialitate .....	18/7
1.2.3.1. Celule divizate .....	18/7
1.2.3.2. Celule nedivizate.....	19/8
<b>1.3. Procesul electro-Fenton utilizat în epurarea apelor uzate</b> .....	23/8
1.3.1. Tehnologia electro-Fenton utilizată în degradarea POP.....	23/8
1.3.2. Eficiența energetică și parametrii energetici în procesul electro-Fenton.....	25/9
1.3.3. Influența parametrilor de funcționare în timpul procesului electro-Fenton.....	27/9
<b>1.4. Modelarea și Metodologia de proiectare experimentală</b> .....	32/9
<b>1.5. Aplicații asupra mediului a metodei electro-Fenton</b> .....	32/10
1.5.1. Pesticide.....	33/10
1.5.2. Tratarea pesticidelor prin metoda EF.....	34/10
1.5.3. Coloranți.....	35/10
1.5.4. Produse farmaceutice și produse de îngrijire personală (PPCP) .....	38/11
1.5.5. Poluanți industriali .....	39/11
1.5.6. Fenolul și compușii fenolici .....	40/11
1.5.7. Tratarea apelor uzate reale.....	41/11
<b>1.6. Concluzii privind metodele avansate de epurare a apelor uzate contaminate cu poluanți organici persistenți</b> .....	44/12

<b>CAPITOLUL 2.....</b>	<b>45/13</b>
<b>SCOPUL ȘI OBIECTIVELE TEMEI DE CERCETARE .....</b>	<b>45/13</b>
<b>2.1. Scopul cercetării.....</b>	<b>45/13</b>
<b>2.2. Obiectivele cercetării .....</b>	<b>45/13</b>
<b>2.3. Gradul de noutate al tezei.....</b>	<b>45/13</b>
<b>2.4. Legislația în vigoare .....</b>	<b>46/14</b>
2.4.1. Epurarea și evacuarea apelor uzate urbane.....	46/14
2.4.2. Normele tehnice.....	47/14
<b>CAPITOLUL 3.....</b>	<b>49/15</b>
<b>PROIECTAREA ȘI REALIZAREA BAZEI TEHNICE DE CERCETARE.....</b>	<b>49/15</b>
<b>3.1. Materiale electrodice utilizate în realizarea experimentelor.....</b>	<b>49/15</b>
3.1.1. Electroculul de diamant dopat cu bor (BDD).....	49/15
3.1.2. Imobilizarea fierului în materialul catodic .....	50/15
3.1.3. Imobilizarea fierului utilizând agar-agar (numit și geloză).....	53/16
<b>3.2. Caracterizarea materialelor prin microscopie electronică de scanare și analiza electrozilor .....</b>	<b>53/16</b>
<b>3.3. Metode de analiză a calității apelor uzate .....</b>	<b>54/16</b>
3.3.1. Determinarea pH.....	54/16
3.3.2. Determinarea conductivității.....	55/16
<b>3.4. Analize spectrofotometrice UV-VIS .....</b>	<b>56/16</b>
3.4.1. Determinarea concentrației de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	57/17
3.4.2. Determinarea concentrației de fier din soluție.....	58/17
3.4.3. Determinarea compușilor de fenoli .....	58/17
3.4.4. Determinarea conținutului de lignină .....	59/17
3.4.5. Determinarea CCO și COT în timpul experimentelor .....	60/17
<b>3.5. Metode cromatografice de analiză a apelor uzate .....</b>	<b>61/17</b>
<b>3.6. Proceduri experimentale și aparatură necesară .....</b>	<b>62/18</b>
3.6.1. Metoda de lucru Fenton .....	62/18
3.6.2. Metoda de lucru electro-Fenton .....	63/19
<b>3.7. Materiale și reactivi necesare experimentelor de laborator .....</b>	<b>66/20</b>
<b>3.8. Concluzii cu privire la proiectarea și realizarea bazei tehnice de cercetare ...</b>	<b>67/21</b>

<b>CAPITOLUL 4.....</b>	<b>68/21</b>
<b>REZULTATE EXPERIMENTALE OBȚINUTE .....</b>	<b>68/21</b>
<b>4.1. Implementarea procesului electro-Fenton în tratarea apelor reziduale acide</b>	<b>68/21</b>
4.1.1. Metodica experimentală.....	68/21
4.1.1.1. Caracterizarea soluției reziduală acidă .....	68/22
4.1.1.2. Procedură experimentală .....	69/22
4.1.1.3. Proiectarea experimentală .....	69/22
4.1.2. Tratamentul preliminar electro-Fenton.....	70/22
4.1.3. Efectul concentrației CCO .....	76/23
4.1.4. Optimizarea parametrilor operaționali.....	76/25
4.1.4.1. Matricea analizei factorilor .....	76/25
4.1.4.2. Analiza statistică ANOVA.....	76/24
4.1.5. Produsele obținute în urma degradării .....	80/26
<b>4.2. Degradarea parabenilor prin procese electro-Fenton utilizând catozi pe bază de carbon.....</b>	<b>81/27</b>
4.2.1. Degradarea MePa prin AO și EF.....	82/28
4.2.2 Prepararea catozilor din fibră de carbon.....	85/28
4.2.2.1 Evaluarea performanțelor catozilor modificați .....	86/29
4.2.2.2. Caracterizarea catozilor dezvoltati .....	87/29
4.2.2.3. Voltametria ciclică și curbele de polarizare.....	88/30
4.2.3. Efectul intensității și a pH-ului asupra degradării MePa în tratamentul EF utilizând catodul AGF-1 .....	89/30
4.2.3.1 Efectul intensității curentului electric în procesul EF eterogen .....	90/30
4.2.3.2 Efectul pH-ului în timpul tratamentul EF.....	91/31
4.2.4. Reutilizarea catodului AGF-1 .....	92/31
4.2.5. Mineralizarea poluantului MePa .....	93/31
4.2.5.1. Calea de mineralizare a poluantului MePa .....	93/32
4.2.6. Evoluția acidului carboxilic .....	96/32
4.2.7. Generarea unor modele matematice .....	97/32
<b>4.3. Concluzii privind rezultate obținute asupra degradării poluanților .....</b>	<b>107/36</b>
<b>Concluzii generale.....</b>	<b>109/36</b>
<b>Bibliografie selectivă.....</b>	<b>117/42</b>

## INTRODUCERE

Există o paralelă între creșterea gradului de poluare a apelor și dezvoltarea zonelor urbane, a industriei și a activităților agricole, în unele zone gradul de poluare ajungând la cote alarmante.

Noile produse apărute pe piață, cum ar fi: produsele chimice industriale, pesticidele, coloranții, produsele farmaceutice și de îngrijire personală, au dus la creșterea cantităților de poluanți organici persistenti (POP) eliberați zilnic în apele reziduale; în aceste situații epurarea fiind imposibilă în instalațiile convenționale deoarece marea majoritate a poluațiilor organici persistenti au o stabilitate ridicată la iradierea luminii solare și a temperaturii. Fiind rezistenți la epurarea biologică, aceștia ajung să se acumuleze în mediul acvatic, aceștia fiind detectați în cantități mici, de obicei micrograme pe litru, în râuri, lacuri, oceane, și chiar în apa potabilă (Brillas, Sirés et al.).

În prezent, tratarea sau mai bine spus descompunerea contaminanților greu degradabili în produse inofensive sau biodegradabile, se realizează prin oxidarea chimică, utilizând clor, ozon sau peroxid de hidrogen, cu toate acestea, în unele reacții produsele intermediare rămân în soluție și pot implica o toxicitate similară sau chiar mai mare față de compușii inițiali. Cele mai populare metode chimice folosite pentru dezinfectarea apei sunt cele de ozonizare și clorurare. Tratamentele de bioremediere se bazează în principal pe nămol activ, filtre, sau culturi mixte și pure în condiții aerobe sau anaerobe și aplicate pe scară largă ca tratament final sau o ultimă treaptă de tratare înainte de eliberarea efluentului din stația de tratare (Brillas, Sirés et al.).

În ultimii ani au fost extinse cercetările științifice asupra tehnologiilor utilizate pentru epurarea apelor reziduale, interesul concentrându-se pe dezvoltarea unor tehnologii simple, sigure, economice și eficiente pentru degradarea parțială sau totală a poluanților organici persistenti.

Ineficiența tratamentelor convenționale a promovat căutarea unor metode mai puternice pentru tratarea apei. Din acest motiv tehnologia electrochimică a primit o mare atenție pentru prevenirea problemelor de poluare, așa cum au fost raportate în mai multe cărți și articole (Brillas, Sirés et al.). Principalul avantaj al tehnologiei electrochimice este compatibilitatea cu mediu înconjurător, electronul, reactivul principal, este un reactiv curat. Electrochimia oferă și alte avantaje, cum ar fi eficiență energetică ridicată și docilitate de



automatizare și siguranță pentru că funcționează în condiții prietenoase pentru mediul înconjurător (Brillas, Sirés et al.).

## **CAPITOLUL 1**

### **STADIUL ACTUAL PRIVIND METODELE AVANSATE DE EPURARE A APELOR UZATE CONTAMINATE CU POLUANȚI ORGANICI PERSISTENȚI**

#### **1.1. Tehnologiile electrochimice utilizate în epurarea apelor uzate**

Eliminarea ineficientă a poluanților utilizând tratamente convenționale a promovat căutarea unor noi metode pentru tratarea apelor uzate.

Procesele de oxidare avansată (AOP) au fost descrise ca fiind metode puternice și promițătoare pentru eliminarea eficientă a poluanților organici persistenți din apă (Moreira, Boaventura et al. 2016).

Cea mai simplă și populară metodă ecologică pentru degradarea componentelor organice complexe aflate în apele reziduale este oxidarea anionică (AO). Compușii sunt oxidați direct prin suprafața anodică (atunci când se face un transfer de electroni), prin producția radicalilor hidroxil ( $\bullet\text{OH}$ ) sau oxidați indirect prin adăugare de cloruri, persulfati sau peroxid de hidrogen (Moreira, Boaventura et al. 2016, Gonawala 2017).

Cea mai populară metodă folosită este procesul electro-Fenton (EF), în care  $\text{H}_2\text{O}_2$  este generat la catod cu adăugare de  $\text{O}_2$  sau alimentat cu aer, în timp ce un catalizator de fier ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , sau oxizi de fier), se adaugă la efluent (Brillas, Sirés et al.).

#### **1.2. Electrogenerea $\text{H}_2\text{O}_2$ în tratarea apelor reziduale ce conțin poluanți organici persistenți**

Radicalul hidroxil ( $\bullet\text{OH}$ ) este un oxidant puternic capabil să distrugă neselectiv majoritatea contaminanților organici și organometalici până la mineralizarea lor completă în  $\text{CO}_2$ , apă și ioni anorganici.

Există trei moduri posibile de acțiune ale radicalului  $\bullet\text{OH}$  asupra moleculelor organice și implică următoarele (Brillas, Sirés et al.):

- dehidrogenarea sau extragerea unui atom de hidrogen pentru a forma apă;
- hidroxilarea sau adiția electrofilă la o legătură nesaturată;
- transferul de electroni sau reacții redox.

### 1.2.1. Fundamentele electrogenerării de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> și caracteristicile catodului și sistemelor electrolitice utilizate

Oxigenul gazos este mai întâi dizolvat în faza apoasă și apoi este transferat la suprafața catodului, unde este redus la peroxid de hidrogen. Agladze și colaboratorii au sugerat că reducerea O<sub>2</sub> are loc întotdeauna prin reacția (1.1), dând HO<sub>2</sub><sup>-</sup> și OH<sup>-</sup> grupări considerate a fi responsabile pentru mediul alcalin detectat în porii electrozilor de difuzie a gazelor (GDE). Aceasta înseamnă că reacția (1.2) în soluții acide uzuale se realizează prin formarea de HO<sub>2</sub><sup>-</sup> urmată de protonarea acesteia la H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> când se traversează interfața cu soluție acidă (Brillas, Sirés et al.).



### 1.2.2. Materiale utilizate pentru catod

Electrogenerarea de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aplicată pentru tratarea apei se realizează prin dizolvarea O<sub>2</sub> sau a aerului în soluție sau prin injectarea directă a gazului în electrozii de difuziune a gazului (GDE).

Electrodul din fibră de carbon are o suprafață specifică ridicată ce favorizează generarea rapidă a ambelor componente ale reactivului Fenton (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> și Fe<sup>2+</sup>), radicalul •OH fiind produs în reacția Fenton 1, dar fără o acumulare semnificativă de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Brillas, Sirés et al.).

Electrodul ACF (fibră de carbon activă) este un material din carbon tridimensional cu o mare capacitate de adsorbție și o bună conductivitate. Integritatea sa mecanică excelentă îl face ușor de configurat ca un electrod stabil, dând o acumulare relativ mare de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Friedrich, Ponce-de-León et al.).

### 1.2.3. Tipuri de celule utilizate în literatura de specialitate

#### 1.2.3.1. Celule divizate

O mare varietate de celule divizate cu doi sau trei electrozi au fost utilizate pentru electrogenerarea H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pentru remedierea apei. Performanța acestor sisteme cu două soluții separate, catolit și anolit, se determină în condiții potențiostatice sau galvanostatice.

### 1.2.3.2. Celule nedivizate

Un avantaj al utilizării celulelor nedivizate este tensiunea celulară mai mică necesară pentru electroliză, deoarece se evită tensiunea necesară separatorului celulelor divizate. Cu toate acestea, speciile de oxigen reactive (ROS) și alți oxidanți mai slabi pot fi de asemenea produși la anod, complicând procesul de degradare a poluanților organici persistenți în procesele electrochimice de oxidare avansate bazate pe reacția chimică Fenton (Brillas, Sirés et al.).

## 1.3. Procesul electro-Fenton utilizat în epurarea apelor uzate

Procesele electrochimice de oxidare avansată bazate pe reacția Fenton sunt tehnologii în curs de dezvoltare pentru depoluarea apei. În ultimul deceniu, au cunoscut o dezvoltare semnificativă care prezintă o mare eficiență pentru decontaminarea apelor uzate poluate cu pesticide toxice și persistente, coloranți sintetici organici, produse farmaceutice și produse de îngrijire personală, precum și o mare cantitate de poluanți industriali. Procesul electro-Fenton a fost prima metodă propusă în cadrul acestui tip de procese electrochimice de oxidare avansată și a pus bazele pentru o mare varietate de procese înrudite (Brillas, Sirés et al.).

### 1.3.1. Tehnologia electro-Fenton utilizată în degradarea POP

Tehnologia electro-Fenton se bazează pe electrogenerarea continuă a  $H_2O_2$  la un catod alimentat cu  $O_2$  sau aer și adăugarea unui catalizator de fier la soluția tratată pentru a produce oxidantul  $\bullet OH$ . Avantajele majore ale acestei metode de electro-oxidare indirectă în comparație cu procesul chimic Fenton sunt următoarele (Brillas, Sirés et al.):

- producția la fața locului a  $H_2O_2$ , astfel evitând riscurile legate de transportul, depozitarea și manipularea oxidantului;
- posibilitatea de a controla cinetica degradării;
- rata de degradare a poluanților organici mai mare datorită regenerării continue a  $Fe^{2+}$  la catod, ceea ce minimizează de asemenea, producția de nămol;
- obținerea mineralizării totale la un cost relativ scăzut, în cazul în care parametrii de funcționare sunt optimizați.

### Configurarea unei celule

Metodele electro-Fenton utilizează între doi și trei electrozi divizați și celule electrochimice nedivizate în care  $H_2O_2$  este electrogenerat continuu, catodul este alimentat cu  $O_2$  sau cu aer din reacție (Oturán, Guivarch et al.).

Utilizând o astfel de celulă experimentală pot fi analizate (Brillas, Sirés et al.):

- caracteristicile experimentale ale procesului electro-Fenton pentru eliminarea poluanților organici persistenti din apele uzate;
- eficiența energetică și parametrii energetici definiți;
- influența parametri de funcționare principali și puterea de oxidare a metodei electro-Fenton;
- modelarea reacției poluanților organici persistenti cu un format omogen  $\bullet\text{OH}$ ;
- metodologia de proiectare dezvoltată pentru optimizarea metodei electro-Fenton.

### 1.3.2. Eficiența energetică și parametrii energetici în procesul electro-Fenton

Procesul de degradare a poluanților organici prin metoda electro-Fenton și tehnologiile aferente sunt monitorizate prin scăderea consumului chimic de oxigen (CCO) și/sau valorile carbonului organic total (COT) din soluțiile tratate. (Brillas, Sirés et al.).

De asemenea, datele privind CCO permit calcularea parametrilor de eficiență pentru evaluarea eficienței proceselor electrochimice în ceea ce privește sarcina electrică consumată.

### 1.3.3. Influența parametrilor de funcționare în timpul procesului electro-Fenton

Rata de degradare a apelor uzate organice în timpul procesului electro-Fenton depinde de parametrii de funcționare, cum ar fi (Brillas, Sirés et al.):

- alimentarea cu  $\text{O}_2$  sau aer;
- viteza de agitare sau debitul de lichid;
- temperatura soluției;
- pH-ul soluției;
- compoziția de electrolit;
- catalizatorul de fier utilizat;
- concentrația inițială de poluant.

Un parametru de control important pentru a crește eficiența procesului electro-Fenton este pH soluției. Mai mulți autori au raportat eficiența maximă în celulele nedivizate cu catozi din fibră de carbon și GDE atunci când se lucrează la un pH de 3 și o producția maximă de  $\bullet\text{OH}$  din reacția Fenton obținută la pH 2,8 (Boye, Dieng et al.).

## 1.4. Modelarea și Metodologia de proiectare experimentală

Un număr mare de articole consacrate pentru degradarea soluțiilor sintetice cu poluanți organici persistenti puri prin metoda electro-Fenton și tehnologiile aferente au urmărit cinetica degradării poluanților și evoluția intermediarilor de oxidare și ionii

anorganici eliberați prin diverse tehnici de măsurare, dar în principal s-a utilizat HPLC și cromatografie ionică, iar în unele cazuri, au fost identificați produși secundari de oxidare prin tehnici de spectrometrie în masă, cum ar fi cromatograf de gaz cuplat cu spectrometru de masă (GC-MS). Aceste date au permis studierea comportamentului cinetic al poluanților tratați și propunerea de metode pentru degradarea lor (Brillas, Sirés et al.).

### **1.5. Aplicații asupra mediului a metodei electro-Fenton**

Metoda electro-Fenton și tehnologiile electrochimice sunt în curs de dezvoltare pentru eliminarea din apele uzate a poluanții organici persistenti (POP) cu scopul de a proteja mediul acvatic. În această secțiune voi analiza comportamentul de degradare al pesticidelor, coloranților, produse farmaceutice și produse de îngrijire personală (PPCP) și poluanți industriali cu un accent deosebit pe intermediarii de oxidare indentificați, căile de reacție propuse și tendințele pentru descompunerea poluanților inițiali sau a conținutului organic total. Ultima secțiune este dedicată detalierii principalelor rezultate obținute din tratarea apelor reziduale reale (Brillas, Sirés et al.).

#### **1.5.1. Pesticide**

Pesticidele sunt substanțe sau amestecuri de substanțe destinate să prevină, să distrugă, să combată sau să diminueze dăunătorii, cum ar: fi buruienile (erbicide), insectele (insecticide), ciuperci (fungicide) sau rozătoare (rodencide). Pesticidele sunt utilizate pe scară largă în activități agricole pentru protecția culturilor și animalelor, de obicei, acționând ca agenți de reglare pentru plante, defolianți sau desicanți. De asemenea, ele sunt folosite pentru întreținerea drumurilor și a rețelelor de căi ferate, precum și de către persoane fizice pentru întreținerea grădinilor sau a împrejurimilor orașului în care locuiesc (Brillas, Sirés et al.).

#### **1.5.2. Tratarea pesticidelor prin metoda EF**

Oturan și colaboratorii au studiat procesul de mineralizare și intermediarii de oxidare a unui număr mare de pesticide aromatice sub aplicarea procesului electro-Fenton, folosind celule divizate și nedivizate cu o suprafață catodică din fibră de carbon ce înconjoară anodul. Un catod din fibră de carbon generează  $H_2O_2$  din reacția 1.2 și în același timp menține o concentrație eficientă de  $Fe^{2+}$ , oferind o degradare rapidă și aproape completă a poluanților organici utilizând  $\bullet OH$  produs din reacția chimică Fenton 1 (Brillas, Sirés et al.).

#### **1.5.3. Coloranți**

În jur de 10.000 de coloranți organici sintetici diferiți sunt utilizate anuale la nivel mondial în multe domeniile ale tehnologiei de astăzi, inclusiv în diferite ramuri ale industriei

textile, industria de tăbăcire a pielii, producția de hârtie, tehnologie alimentară, cercetare agricolă, matrice filtre de culoare, precum și în coloranți pentru păr (Kaichouh, Oturan et al.). Coloranții sintetici posedă proprietăți cum ar fi (Kaichouh, Oturan et al.), (Forgacs, Cserháti et al.):

- rezistența la abraziune;
- stabilitate fotolitică;
- rezistență la atac chimic și bacterian, care îi fac să rămână neschimbați pentru perioade lungi de timp.

#### 1.5.4. Produse farmaceutice și produse de îngrijire personală (PPCP)

În ultimul deceniu, produsele farmaceutice și produsele de îngrijire personală pentru uz uman și veterinar au primit o atenție sporită cu privire la poluanții organici persistenți din ape. Acești poluanți în curs de dezvoltare sunt introduși continuu în mediul acvatic la niveluri ng –  $\mu\text{g L}^{-1}$  prin mai multe căi, incluzând rutele de emisie din unitățile de producție, eliminarea directă a surplusului de medicamente din gospodării și spitale, excreția după administrarea medicamentelor la om și animale și tratamentele asupra apei din ferme piscicole (Zhang, Yang et al.).

#### 1.5.5. Poluanți industriali

Diferite procese electrochimice de oxidare avansată bazate pe reacția chimică Fenton au fost aplicate pentru remedierea apelor reziduale cu un conținut ridicat de substanțe chimice industriale, inclusiv fenol și compuși fenolici, aniline, derivați de benzen, compuși alifatici. Scopul principal al acestor studii a fost de a demonstra viabilitatea acestor tehnologii, acordându-se mai puțină atenție la detectarea intermediarilor implicați în procesul de degradare (Brillas, Sirés et al.).

#### 1.5.6. Fenolul și compușii fenolici

Fenolul și compușii fenolici sunt utilizați pe scară largă în fabricarea de antioxidanți, biocide, dezinfectante, pesticide, rășini polimerice, vopsele, celuloză, hârtie, produse farmaceutice și alte materiale sintetice. Prin urmare, astfel de contaminanți sunt frecvent întâlniți în fluxurile de ape uzate industriale din rafinării, uzine petrochimice și uzine de conversie a cărbunelui, și în general, în industria chimică (A. Oturan, Pinson et al.), (Sirés, Garrido et al.).

#### 1.5.7. Tratarea apelor uzate reale

În unele studii s-a demonstrat viabilitatea proceselor electrochimice de oxidare avansată, bazate pe reacția chimică Fenton, pentru tratamentul apelor reziduale reale din

diferite locații. O particularitate a acestor ape reziduale este sarcina ridicată asociată cu un amestec complex format dintr-o mare varietate de contaminanți, cum ar fi polifenoli, acizi organici, compuși ai sulfului, lignine, acizi grași, și așa mai departe (Pimentel, Oturan et al.).

## **1.6. Concluzii privind metodele avansate de epurare a apelor uzate contaminate cu poluanți organici persistenti**

Apa reprezintă resursa principală pentru supraviețuire. Este bine cunoscut faptul că o cantitate mare de poluanți organici persistenti sunt eliberați zilnic din apele uzate municipale în apele de suprafață fără o preepurare adecvată ajungând în mediul acvatic.

Procesele EF și EAOP au fost dezvoltate pentru a oferi tehnologii alternative clare și eficiente care să se aplice acolo unde procesele convenționale sunt ineficiente. Multe dintre tehnologiile electrochimice sunt suficient de puternice pentru a decontamina apele reziduale ce conțin o mare varietate de poluanți organici.

Un proces aplicat în cercetare, având și cele mai bune rezultate, este procesul bazat pe reacția chimică Fenton, respectiv electro-Fenton. Combinația sinergică a procesului EF în care se utilizează ca anod electrodul BDD, trebuie să fie subliniată pentru că se promovează o acțiune combinată a radicalilor de hidroxil formați pe suprafața anodică, fotodecarboxilarea complexelor de  $\text{Fe}^{3+}$  și acizii carboxilici finali, cum ar fi oxalic. Studiile extinse din literatură urmăresc formarea reactivului Fenton în urma reducerii catodice a  $\text{O}_2$  și a ionilor de  $\text{Fe}^{3+}$ , gradul de conversie și randamentul ridicat, atunci când în timpul electrolizei se degradează fenolul, eficienței procesului de degradare a poluanților organici persistenti și influența pH-ului soluției. Au fost raportate eficiențe ridicate atunci când au fost utilizate celule nedivizate și catodi din fibră de carbon și GDE (electrozi de difuziune a gazului) la un pH 3.

Intensitatea curentului aplicat în procese exercită o mare influență asupra eficienței de degradare a poluanților organici persistenti. Studii experimentale asupra unor soluții de 0,15 L de 0,125 mM picloram, 0,1 mM  $\text{Fe}^{3+}$ , 50 mM  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , pH 3, au arătat că cele mai bune rezultate au fost obținute la intensități ridicate (300, 500 mA). Concentrația de  $\text{Fe}^{3+}$  și  $\text{Fe}^{2+}$  este un factor cheie în procesul electro-Fenton, din rezultatele experimentale se poate observa că avem nevoie de o concentrație redusă, deoarece o concentrație ridicată a catalizatorului duce la inhibarea procesului EF.

## CAPITOLUL 2

### SCOPUL ȘI OBIECTIVELE TEMEI DE CERCETARE

#### 2.1. Scopul cercetării

Teza de doctorat are drept scop analiza și determinarea conținutului de poluanți organici persistenti din apa reziduală, scăderea consumului chimic de oxigen (CCO) și înlăturarea poluanților prin metode de oxidare avansată (electro-Fenton).

#### 2.2. Obiectivele cercetării

**Obiectivul principal** al acestei teze este de a identifica condițiile optime de degradare a poluanților organici persistenti din apele uzate, utilizând metode electrochimice.

##### **Obiectivele secundare al temei de cercetare se referă la:**

- Caracterizarea apelor reziduale;
- Stabilirea parametrilor experimentali pentru degradarea poluanților organici persistenti din apele reziduale;
- Identificarea și stabilirea procedurilor experimentale;
- Analiza și modelarea datelor utilizând spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier (FT-IR) și Cromatografie lichidă de înaltă performanță (HPLC);

#### 2.3. Gradul de noutate al tezei

Elementele de noutate care sunt introduse în cadrul tezei se referă la:

- Aplicarea procesului electro-Fenton utilizând diferite configurații electrodice, diferite tipuri de curent aplicat, pH-ul soluției și diferite celule (divizate, nedivizate) în scopul epurării unor soluții apoase sintetice cu un conținut ridicat de poluanți organici persistenti;
- Creșterea gradului de degradare și scăderea timpului de degradare totală a poluanților organici persistenti aflați în apele uzate orășenești și din industrie, prin optimizarea proceselor electro-Fenton;
- Caracterizarea materialelor de electrod pe bază de carbon, electrozi comerciali (BDD) și compoziți (electrozi din nanofibră de carbon și nanotuburi de carbon).

Pentru îndeplinirea scopului propus temei de cercetare este necesară utilizarea materialelor specifice fiecărei activități în parte, astfel:

##### 1. Etapa de documentare:

- Teze de doctorat elaborate pe teme asemănătoare;
- Articole din reviste științifice din domeniul de studiu propus.



## 2. Etapa de laborator:

- Soluții și substanțe necesare pregătirii probelor și consumabile;
- Ustensile de laborator;
- Aparatură necesară realizării experimentelor.

### **2.4. Legislația în vigoare**

Având în vedere așezarea geografică a României în cadrul bazinului Dunării și al Mării Negre și luând în considerare necesitatea protejării mediului în aceste zone, întregul teritoriu al României este declarat zonă sensibilă. Această decizie înseamnă că pentru toate aglomerările umane cu un număr mai mare de 10.000 locuitori echivalenți trebuie să se asigure infrastructura necesară în domeniul epurării apelor uzate, care să permită epurarea avansată a apelor uzate urbane (Martins, Wilde et al.).

#### 2.4.1. Epurarea și evacuarea apelor uzate urbane

Înainte de a fi evacuate în receptorii naturali, apele uzate colectate în rețelele de canalizare sunt supuse unei epurări secundare corespunzătoare, în vederea conformării cu prevederile art. 5 din HG 188/2002 (Martins, Wilde et al.).

Frecvența de monitorizare și numărul minim de probe de prelevat la intervale regulate de timp se stabilesc prin autorizația de gospodărire a apelor, în funcție de mărimea stației de epurare și de impactul calitativ al descărcării asupra receptorului natural (Martins, Wilde et al.).

#### 2.4.2. Normele tehnice

Sectoarele industriale și normele tehnice care fac referire la colectarea, epurarea și într-un final evacuarea apelor uzate urbane, dar și la epurarea și evacuarea apelor industriale (Martins, Wilde et al.).

În scopul protejării resurselor de apă împotriva poluării se recomandă folosirea apelor uzate și a nămolurilor care conțin nutrienți pentru a fertiliza sau iriga soluri agricole sau silvice, cu acceptul deținătorilor terenurilor respective și cu avizul autorităților competente în domeniul îmbunătățirilor funciare. În funcție de natura culturii, se va cere și avizul inspectoratului teritorial de sănătate publică (Martins, Wilde et al.).

## CAPITOLUL 3

### PROIECTAREA ȘI REALIZAREA BAZEI TEHNICE DE CERCETARE

#### 3.1. Materiale electrodice utilizate în realizarea experimentelor

Procesele electrochimice depind de caracteristicile materialelor electrodice, cum ar fi: proprietățile fizice și chimice a suprafeței electrozilor, adsorția, efectul potențialului aplicat și stratul aplicat la suprafața electrodului. Materialele din carbon au un potențial mai mare față de electrozii din metal solid, aceștia având o chimie bogată la suprafața lor. Electrozii ce au la bază carbonul sunt materiale ieftine și accesibile, ce sunt disponibile într-o mare varietate de forme.

##### 3.1.1. Electroductul de diamant dopat cu bor (BDD)

Electrodul de diamant dopat cu bor reprezintă o alternativă la electrozii tradiționali de carbon și oferă o stabilitate chimică și dimensională mare, curenți de fond mai scăzuți și un mare potențial de stabilitate a apei. Electroductul de diamant dopat cu bor este un bun material pentru degradarea completă a compușilor organici în epurarea și dezinfectia apelor uzate. Potențialul materialului este foarte extins, acesta permițând electro-generarea oxidanților, cum ar fi radicalii hidroxil utilizați în procese de oxidare pentru apele uzate (Zaleschi 2013).

##### 3.1.2. Imobilizarea fierului în materialul catodic

Din literatură observăm o necesitate de a se îmbunătăți procesul electro-Fenton prin pretratamente și încercări de imobilizare a fierului în electrozii utilizați, pentru creștere a nivelului de degradare a poluanților din apele uzate și o scădere a costurilor (Zaleschi 2013).

Materialul catodic va fi supus unui pretratament cu  $H_2SO_4$ , de puritate 70 sau 95% timp de 10 minute la temperatura camerei, se clătește cu apă distilată până ajunge la un pH neutru, ulterior fiind uscat timp de 20 de ore la o temperatură de 50 °C. Un al doilea tip de pretratament va fi prin încălzirea materialului utilizând un cuptor calcinare, la o temperatură de 450 °C timp de 2 ore (Zaleschi 2013).

După aplicarea pretratamentelor se va trece la faza de imobilizarea a fierului în materialul catodic, utilizând metode din literatura de specialitate.

### 3.1.3. Imobilizarea fierului utilizând agar-agar (numit și geloză)

Agar-agar este un produs organic obținut dintr-o serie de alge marine roșii (agarofite), din care este extras prin fiere și solidificare la 32 – 40 °C. Conține 70 – 80% polizaharide, 10 – 20% apă și 1,5 – 4% substanțe minerale. (Diaz-Bleis, Vales-Pinzón et al. 2014, Velimirovic, Schmid et al. 2016, Xiao, Xiao et al. 2017).

## **3.2. Caracterizarea materialelor prin microscopie electronică de scanare și analiza electrozilor**

Electrozii preparați vor fi caracterizați prin microscopie electronică de scanare (SEM). Vor fi luate imagini diferite pentru a furniza o caracterizare vizuală a electrozilor.

Analizele SEM vor fi efectuate utilizând JEOL JSM-6700 F echipat cu un EDS Oxford Inca Energy 300 SEM ce utilizează o tensiune de accelerare de 15 kV (Electron Microscopy Service, C.A.C.T.I., Universitatea din Vigo).

## **3.3. Metode de analiză a calității apelor uzate**

### 3.3.1. Determinarea pH

La începutul fiecărei serii de măsurători se verifică dacă electrodul are zgârieturi sau depuneri de cristale de KCl pe corpul acestuia sau pe membrană. Electrocul se clătește de eventualele depuneri de sare cu apă distilată înainte și după fiecare măsurare. După terminarea măsurătorilor electrocul se păstrează în soluția specială de păstrare (Zaleschi 2013).

### 3.3.2. Determinarea conductivității

Determinarea conductivității se bazează pe determinarea curentului condus de ionii prezenți în apă, aceasta depinde de concentrația și natura ionilor, temperatura și vâscozitatea soluției. La începutului utilizării electrocului se face o inspecție vizuală a acestuia și se spală cu apă distilată pentru a nu contamina soluția, iar între măsurători electrocul se poate păstra imersat în apă distilată (Zaleschi 2013).

## **3.4. Analize spectrofotometrice UV-VIS**

Utilizând spectrofotometrul UV-VIS putem măsura absorbanta, transmitanța și concentrația, cu ajutorul introducerii factorului pentru concentrație sau a concentrației standardului. Metodele spectrofotometrice se bazează pe măsurarea intensității absorbției a luminii în domeniul UV apropiat (200 – 400 nm) și cel vizibil (400 – 800 nm) a probei supusă spre analiză (Zaleschi 2013).

#### 3.4.1. Determinarea concentrației de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

În vederea determinării concentrațiilor de peroxid de hidrogen din timpul procesului electro-Fenton, se va utiliza un spectrofotometru ce va fi setat la lungimea de undă de 400 nm și se calculează concentrația cu ajutorul curbei de calibrare (Inc. 2004).

#### 3.4.2. Determinarea concentrației de fier din soluție

Determinarea colorimetrică a concentrației de fier dintr-o soluție se realizează urmând procedura standard (Spectrophotometric). Măsurătorile se realizează spectrofotometric la o absorbantă de 510 nm și se calculează cu ajutorul curbei de calibrare (Spectrophotometric).

#### 3.4.3. Determinarea compușilor de fenoli

Deoarece în soluția reziduală acidă am detectat fenoli, s-a urmărit concentrația totală de fenoli din soluție și comportamentul lor în timpul tratamentului electro-Fenton prin metoda de detectare spectrofotometrică Folin-Ciocalteu (Anwar, Kalsoom et al. 2013, Fredes, Montenegro et al. 2014). Absorbanța pentru fenoli este la 750 nm, iar rezultatul se calculează utilizând curba de calibrare (Anwar, Kalsoom et al. 2013, Fredes, Montenegro et al. 2014).

#### 3.4.4. Determinarea conținutului de lignină

Conținutul de lignină va fi determinat cu ajutorul unui spectrofotometru, scanând pe toată lungimea de bandă de la 220-460 nm și considerând că maximum de absorbantă de la 270 nm este picul pentru lignină. (Uğurlu, Hamdi et al. 2006, Hrdlička, Andrea et al. 2014, Seesuriyachan, Kuntiya et al. 2015).

#### 3.4.5. Determinarea CCO și COT în timpul experimentelor

Pentru determinarea CCO s-a utilizat analizorul DR 2800 Hach Lange, după ce în prealabil probele au fost încălzite la o temperatură de 148 °C timp de 2 ore pentru determinarea CCO și 100 °C timp de 2 ore pentru determinarea COT în termostatul LT200. Probele pentru analizarea conținutului de CCO și COT au fost preparate conform procedurii de lucru pentru kiturile de analiză a CCO – LCI 400 și COT – LCK 387 - Hach Lange

### 3.5. Metode cromatografice de analiză a apelor uzate

HPLC este prescurtarea de la Cromatografie lichidă de înaltă performanță (High Performance Liquid Chromatography), este o formă instrumentală de cromatografie lichidă ce utilizează faze staționare compuse din particule mici, astfel obținându-se separări mai

eficiente față de cromatografia lichidă convențională. HPLC a apărut la sfârșitul anilor 1960 și a fost cunoscută sub forma mai multor denumiri, inclusiv cromatografia lichidă de înaltă presiune (datorită presiunilor ridicate necesare pentru fază mobilă) sau cromatografia lichidă de înaltă rezoluție (datorită rezoluției bune ce se realizează folosind această tehnică (Moreno-Arribas and Polo 2003).

### **3.6. Proceduri experimentale și aparatură necesară**

#### 3.6.1. Metoda de lucru Fenton

##### **Scop**

Obiectivul acestei proceduri este de a studia degradarea componentelor organice folosind procedeul Fenton .

##### **Introducere**

Diferiți poluanți pot fi eliberați în apele uzate și este necesară tratarea acestora. Dintre acestea, compușii organici sunt poluanții care prezintă o preocupare majoră și care pot fi oxidați prin acțiunea a unor oxindați puternici, cum ar fi radicalul hidroxil ( $E_0=+2.8$  V). Acest radical poate fi generat prin reacția Fenton, conform următoarei reacții:



##### **Proceduri experimentale**

În timpul procesului va fi evaluată cinetica degradării poluanților bazată pe procesele Fenton. Testul va fi realizat adăugând 1 mL apă oxigenată (30%), iar catalizatorul va fi o soluție de fier cu pH 2 (figura 3.5), unde în condiții acide combinația dintre Fe(II) și peroxid de hidrogen, produce radicalul hidroxil și inițiază o oxidare foarte puternică (Babuponnusami and Muthukumar 2014), (Wang, Zheng et al. 2016).

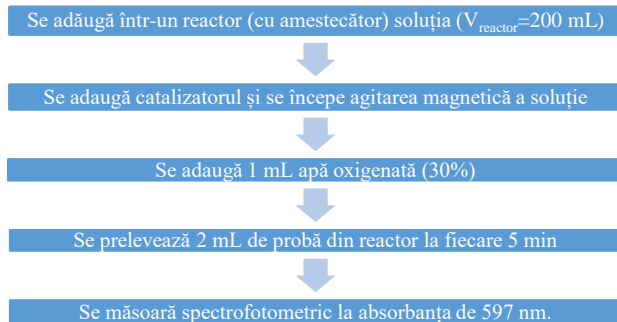


Figura 3.5. Etapele procesului Fenton în laborator.

### 3.6.2. Metoda de lucru electro-Fenton

#### Scop

Obiectivul acestei lucrări este studierea degradării prin metode electro-Fenton, folosind diferiți catalizatori heterogeni.

#### Introducere

Diferiți poluanți pot fi eliberați în apele uzate și este necesară tratarea acestora. Dintre acestea, compușii organici sunt poluanții care prezintă o preocupare majoră și care pot fi oxidați prin acțiunea de oxidați puternici, cum ar fi radicalul hidroxil ( $E_0=+2.8$  V). Acest radical poate fi generat prin reacția Fenton, conform următoarei reacții:



Unde, în condiții acide combinația dintre Fe(II) și peroxid de hidrogen produce radicalul hidroxil și inițiază o oxidare foarte puternică (Iglesias, Rosales et al. 2012, Maria Ángeles Fernández de Dios 2014).

#### Proceduri experimentale

În timpul procesului va fi evaluată cinetica degradării bazată pe procesele Fenton. Electrolițul selectat este  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0.01 M), iar pH-ul soluție trebuie să fie apropiată de 2, pentru favorizarea condițiilor optime din reacție (Rosales, Pazos et al. 2009).

Etapele procesului electro-Fenton sunt prezentate în figura 3.6.

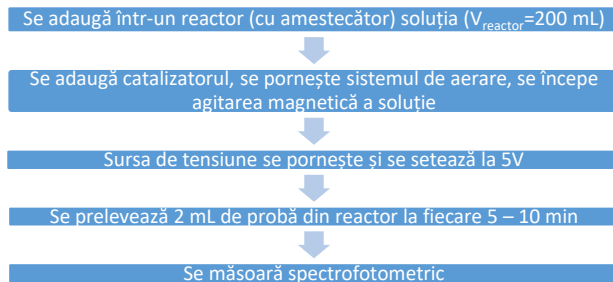


Figura 3.6. Etapele procesului electro-Fenton în laborator.

Standul experimental pentru aplicarea procesului electro-Fenton este prezentat în figura 3.7, cuprinzând o sursă de curent, electrozi pentru anod și catod, pompă de aer, agitator magnetic cu încălzire. Se vor folosi diferiți catalizatori heterogeni pentru determinarea eficienței.

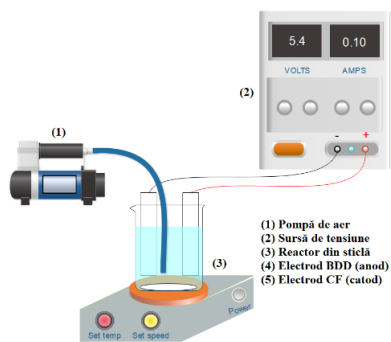


Figura 3.7. Schema standului experimental în sistem electro-Fenton.

### 3.7. Materiale și reactivi necesare experimentelor de laborator

În cadrul experimentelor au fost utilizați reactivii prezentați în tabelul 3.2.

Tabelul 3.1. Reactivi necesari pentru efectuarea experimentelor de laborator.

Nr. Crt.	Reactivi	Formulă chimică	Achiziționat
1.	Leșie neagră		ENCE (Pontevedra, Spania)
2.	Metilparaben	$C_8H_8O_3$	Sigma-Aldrich
3.	Fluoxetină	$C_{17}H_{14}Fe_2NO$	Sigma-Aldrich
4.	Pirimicarb	$C_{11}H_{14}N_4O_2$	Sigma-Aldrich
5.	Colorant Derma Carbon AF	$C_{34}H_{22}K_{21}O_{11}S_3$	Sigma-Aldrich
6.	Agar		AppliChem Pan Reac
7.	Fibră de carbon		Mersen
8.	Peroxid de hidrogen	$H_2O_2$	Sigma-Aldrich
9.	Clorură de fier	$FeCl_3$	Sigma-Aldrich
10.	Clorură de fier (III) hexahidrat	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	Sigma-Aldrich

11.	Sulfat de fier	FeSO <sub>4</sub>	Sigma-Aldrich
12.	Sulfat feros (II) heptahidrat	FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	Sigma-Aldrich
13.	Sulfat de sodiu	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sigma-Aldrich
14.	Hidroxid de sodiu	NaOH	Sigma-Aldrich
15.	Reactiv Folin-Ciocalteu		Sigma-Aldrich
16.	Oxalat de titan-potasiu dihidrat	C <sub>4</sub> K <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Ti·2H <sub>2</sub> O	Sigma-Aldrich
17.	Acetat de amoniu	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	Sigma-Aldrich
18.	1,10-fenantrolină monohidrat	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	Sigma-Aldrich
19.	Fosfat monopotasice	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	AppliChem Pan Reac
20.	Etanol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	VWR Chemicals
21.	Acetonitril	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N	Fisher Scientific
22.	Metanol	CH <sub>3</sub> O	Fisher Scientific
23.	Acid sulfuric	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Fisher Scientific
24.	Acid clorhidric	HCl	Sigma-Aldrich
25.	Acid acetic glacial	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	Sigma-Aldrich

### 3.8. Concluzii cu privire la proiectarea și realizarea bazei tehnice de cercetare

Este bine cunoscut faptul că o cantitate mare de poluanți organici persistenți sunt eliberați zilnic din apele uzate industriale și municipale în apele de suprafață fără o preepurare adecvată ajugând în mediul acvatic.

Procesele EF și EAOP au fost dezvoltate pentru a oferi tehnologii alternative clare și eficiente care să se aplice acolo unde procesele convenționale sunt ineficiente. Multe dintre tehnologiile electrochimice sunt suficiente de puternice pentru a decontamina apele reziduale ce conțin o mare varietate de poluanți organici într-o gamă largă de condiții experimentale. Cel mai aplicat proces, având și cele mai bune rezultate, este procesul bazat pe reacția chimică Fenton, respectiv electro-Fenton. Combinația sinergică a procesului EF cu anod din BDD trebuie să fie subliniată deoarece promovează acțiunea combinată a radicalilor de hidroxil ce sunt formați pe suprafața anodică și fotodecarboxilarea complexelor de Fe<sup>3+</sup> și acizii carboxilici finali, cum ar fi oxalic.

## CAPITOLUL 4

### REZULTATE EXPERIMENTALE OBTINUTE

#### 4.1. Implementarea procesului electro-Fenton în tratarea apelor reziduale acide

A fost propusă o soluție ecologică pentru remedierea apelor reziduale rezultate în urma procesului de recuperare a ligninei. Procedeeului electro-Fenton a fost aplicat pentru degradarea compușilor de lignină nerecuperată, precum și a altor compuși organici care formează o soluție reziduală acidă.

##### 4.1.1. Metodica experimentală



#### 4.1.1.1. Caracterizarea soluției reziduală acidă

Leșia neagră a fost diluată cu apă distilată și adusă la un pH de 2 cu ajutorul acidului sulfuric ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 4 M, la o temperatură de 50 °C, sub agitare. Precipitatul (Kraft Lignin), a fost separat printr-un proces de centrifugare, iar soluția reziduală acidă a fost recuperată pentru tratarea prin procedeul electro-Fenton.

#### 4.1.1.2. Procedură experimentală

S-au efectuat experimente prin procedeul electro-Fenton, într-un sistem cu doi electrozi, utilizând un reactor nedivizat cilindric din sticlă, de 250 mL. Pentru catod s-a utilizat fibră de carbon (19,0x6,0x0,6 cm, Carbon-Lorraine, RVG 2000), amplasată pe peretele interior al reactorului din sticlă, iar pentru anod s-a utilizat un electrod din diamantul dopat cu bor (2500 ppm B, 2,5x5,0x0,1 cm, Nocoat SA), cu o suprafață activă de 17,5 cm<sup>2</sup>, acesta fiind amplasat în centrul reactorului. Electrozii au fost conectați la o sursă (HP model 3662) de curent continuu (DC), cu un interval de lucru între 100 – 500 mA. Electrozii au fost imersați în 150 mL de soluție reziduală acidă (la diferite concentrații), a fost adăugat 10 mM  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ca electrolit, pH-ul a fost acid (aproximativ 2-3), iar pentru evitarea concentrării soluției s-a utilizat agitarea magnetică. Temperatura a variat între 20 și 40 °C. Cantitatea de  $\text{Fe}^{2+}$  adăugată a variat în intervalul de 0,1 până la 0,5 mM în funcție de proiectarea experimentală.  $\text{H}_2\text{O}_2$  a fost electrogenerată prin reducerea electrochimică a  $\text{O}_2$  la catod. În acest scop s-a adăugat în mod continuu aer la catod, la un debit de 1 L/min<sup>-1</sup>. Probele au fost prelevate la momentele predeterminate și reacția Fenton a fost stopată prin precipitarea fierului cu NaOH 2 M. Cu ajutorul unui multimetru (Fluke 175, Fluke Corporation) au fost înregistrați parametrii electrici.

#### 4.1.1.3. Proiectarea experimentală

Proiectarea experimentală este un șir ordonat de încercări experimentale repetate, prin controlarea factorilor de intrare, cu scopul de a obține concluzii valide și consistente cu un consum minim de resurse. Pentru creșterea eficienței procesului electro-Fenton s-a utilizat experimentul compus central (CCD), proiectat cu trei factori studiați, iar 19 repetări experimentale au fost efectuate pentru a optimiza nivelul variabilelor, însemnând intensitatea curentului ( $X_1$ ), concentrația de fier ( $X_2$ ) și temperatura de lucru ( $X_3$ ).

#### 4.1.2. Tratamentul preliminar electro-Fenton

Experimente preliminare au fost efectuate pentru a confirma funcționarea procesului electro-Fenton asupra soluției reziduale acide diluate (CCO 5 g/L), la o intensitate de 300 mA și adăugând un catalizator de  $\text{FeSO}_4$  (0.1 mM). Decolorarea soluției a fost evaluată urmărind spectrele la perioade diferite de tratament (figura 4.1).

Soluția a fost scanată pe lungimea de undă 220 – 460 nm. Scanarea a indicat o descreștere în timp, ceea ce demonstrează că decolorarea se datorează tratamentului. Un maxim de absorbție se observă în zona lungimii de undă 280 nm. Acest maxim corespunde cu inelele aromatice ale ligninei și a alor compuși organici. În timpul a 5 ore de tratament se observă că maximum de absorbție scade continuu până la dispariție. Așa cum a fost raportat de Kent și colaboratorii în 2015, acest fapt indică reducerea aromaticității.

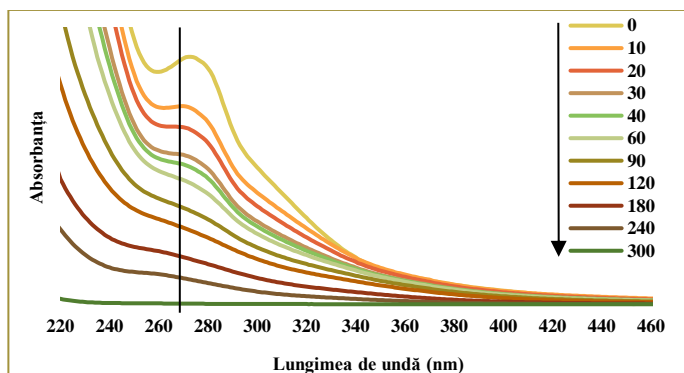


Figura 4.1. Decolorarea soluției reziduale acide: spectrul vizibil UV.

Nivelurile de aproape 100% au fost atinse după 5 ore de tratament (figura 4.2). Aceste rezultate indică o relație între degradarea conținutului organic și reducerea aromatizării soluției reziduale acide, ceea ce sugerează o rupere a compușilor și mineralizarea produselor degradabile.

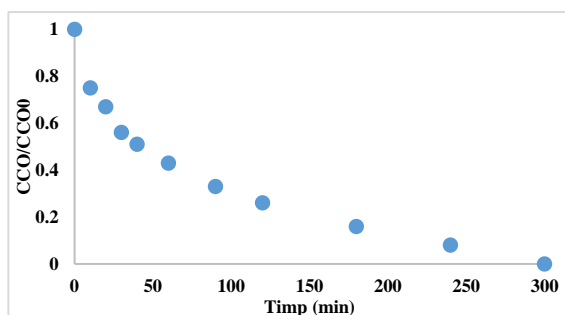


Figura 4.2. Reducerea conținutului de CCO în timpul tratamentului electro-Fenton.

#### 4.1.3. Efectul concentrației CCO

În figura 4.3. sunt prezentate valorile obținute pentru reducerea CCO (portocaliu) și decolorarea (albastru). Rezultatele au fost obținute după 5 ore de tratament electro-Fenton

pentru fiecare soluție din intervalul selectat de CCO. S-a obținut reducerea totală a celor doi parametri, iar concentrația finală înregistrată a fost mai mică de 9 g/L. S-a determinat o relație între degradarea ligninei și reducerea CCO, ambii parametri fiind direct proporționali cu timpul de tratament și concentrația inițială a soluției.

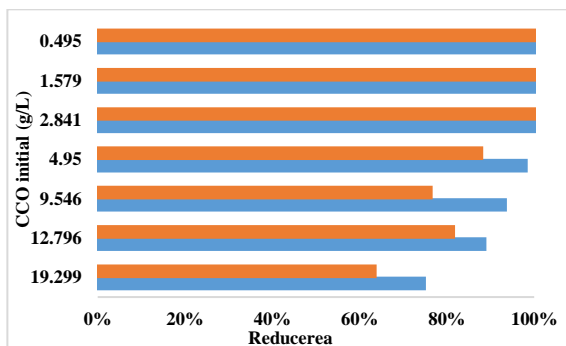


Figura 4.3. Rezultate obținute după 5 ore de tratament electro-Fenton la concentrații inițiale de CCO diferite: reducerea CCO (portocaliu) și decolorarea (albastru) soluției reziduală acidă.

S-a evaluat comportamentul fenolilor totali la diferite concentrații de CCO (1:1-1:4, 1:1,5, 1:2, 1:4, 1:7, 1:25, 1:50). Conținutul fenolic total a fost calculat cu ajutorul curbei de calibrare, iar rezultatele au fost exprimate în mg de acid galic per litru (mg AG/L). În figura 4.4. se observă o scădere a concentrației totale de fenoli de-a lungul timpului pentru toate eșantioanele studiate, fapt ce confirmă că procesul de degradare a fenolilor.

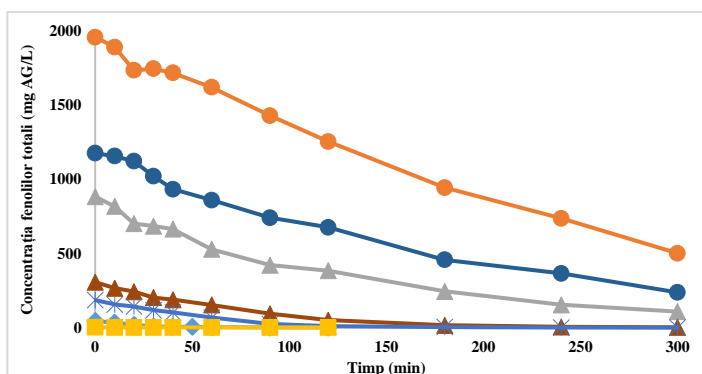


Figura 4.4. Tratamentului electro-Fenton – profilurile de degradare a fenolilor. Rezultate obținute utilizând concentrații inițiale diferite: (●) 1955,36 mg AG/L diluție 1:1-1:4, (○) 1174,01 mg AG/L diluție 1:1,5, (▲) 881,26 mg AG/L diluție 1:2, (Δ) 554,03 mg AG/L

diluție 1:4, (■) 305,74 mg AG/L diluție 1:7, (◆) 107,76 mg AG/L diluție 1:25, (□) 43,96 mg AG/L diluție 1:50.

#### 4.1.4. Optimizarea parametrilor operaționali

Metodologia suprafeței de răspuns (RSM) aplicată pe experimentul compus central (CCD) poate fi utilizată ca instrument în procesele de inginerie prin optimizarea și diminuarea numărului de teste necesare și studierea unei game semnificative de parametrii de lucru. Variabile precum: temperatura, intensitatea curentului și concentrația catalizatorului, au fost considerate factori ce pot afecta funcția de răspuns evaluată (în acest caz reducerea CCO și eficiența curentului electric (CE)), având în vedere caracteristicile soluției.

##### 4.1.4.1. Matricea analizei factorilor

Cea mai scăzută reducere CCO a fost obținută în cazul experimentului 3, când s-au utilizat minimul intensității curentului electric (100 mA), o temperatură de 20 °C și o concentrație ridicată de fier (0,50 mM). Cu toate acestea, eficiența curentului electric a fost de aproape 60%, cu un consum electric în jur de 28 kWh/kg CCO și un cost de tratament de 2,86 €/kg CCO.

##### 4.1.4.2. Analiza statistică ANOVA

Utilizând proiectarea experimentală, s-a obținut un model matematic care urmează ecuațiile pătratice 4.1 și 4.2. Acestea fac referire la factorul de răspuns (CCO și CE), care se află sub influența variabilelor ( $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$ ) și evaluează variabilele ce au contribuit mai mult la procesul de oxidare.

$$\text{Reducerea CCO (\%)} = 73.13 + 12.69 \cdot X_1 - 4.68 \cdot X_2 + 3.14 \cdot X_3 - 8.21 \cdot X_1^2 + 3.88 \cdot X_2^2 \quad (4.1)$$

$$\text{CE (\%)} = 29.62 - 24.55 \cdot X_1 - 4.00 \cdot X_2 + 2.97 \cdot X_3 + 3.83 \cdot X_1^2 - 3.11 \cdot X_1^3 + 12.71 \cdot X_1^2 \quad (4.2)$$

Confirmarea relevanței modelului de regresie s-a reflectat și prin compararea răspunsurilor anticipate cu răspunsurile reale (figura 4.5.a și 4.5.b), rezultând un bun acord între valorile experimentale și cele prognozate pentru reducerea CCO ( $R^2$  0,975) și pentru CE ( $R^2$  0,989).

Figura 4.5.c și 4.5.d prezintă suprafața răspunsurilor pentru doi dintre parametrii de lucru (intensitatea curentului și concentrația catalizatorului). Intensitatea curentului electric aplicat este un parametru important. Din rezultate observăm că la o intensitate ridicată a curentului nivelurile de degradare sunt mai mari față de rata obținută atunci când s-a aplicat

o intensitate redusă, deoarece în cazul tratamentului electro-Fenton intensitatea curentului reglează cantitatea de radicali oxidativi aflați la suprafața anodului (Guelfi și colab., 2017).

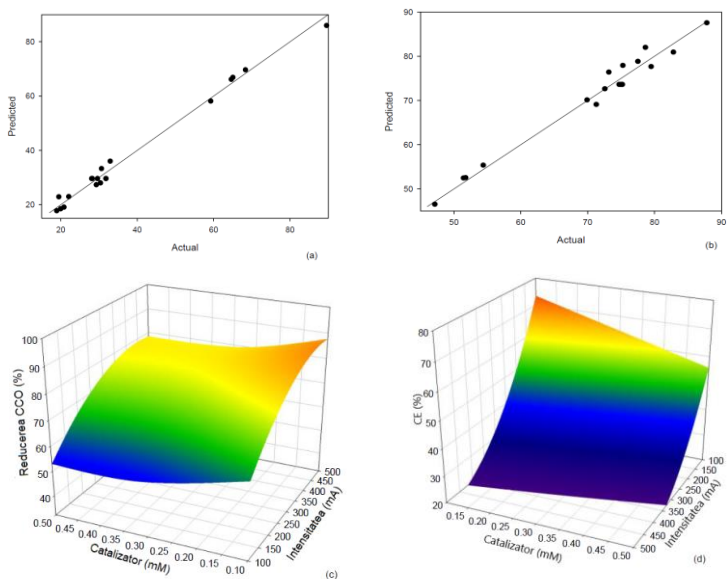


Figura 4.5. Răspunsul predictiv și actual pentru reducerea CCO (a) și eficiența energetică (b). Reprezentarea grafică a suprafeței de răspuns: efectul concentrației în reducerea CCO (c) eficiența curentului electric (d).

#### 4.1.5. Produsele obținute în urma degradării

Descompunerea compușilor hidroxilici implică generarea de acizi carboxilici cu catenă scurtă, iar reacțiile lor ulterioare de hidroliză și oxidare conduc la formarea de acizi carboxilici cu greutate moleculară mică și la conversia acestor compuși organici în  $\text{CO}_2$  și  $\text{H}_2\text{O}$  pentru o mineralizare completă (Garcia-Segura și Brillas, 2011).

Concentrația acizilor carboxilici este prezentată în figura 4.6 rezultatele analizate au fost obținute pentru experimentele 3 și 6, după 2 ore de tratament. Rezultatele experimentale obținute au fost 87,81% cea mai mare valoare și 47,14% cea mai mică valoare de reducere a CCO.

Trei acizi carboxilici diferiți cu catenă scurtă (acizi oxalici, acetici și formici) au fost detectați în ambele teste.

În cadrul experimentului 3 (cea mai scăzută reducere a CCO), a fost cuantificată o contribuție redusă (mai puțin de 5%), a acizilor carboxilici detectați din totalul de CCO. Cu toate acestea, în cadrul experimentului 6 rezultatul a fost de aproximativ 59,86% din CCO-

ul rămas, ceea ce demonstrează prezența ridicată a acizilor în raport cu alți compuși, fiind produsele finale (Primo și colab., 2008).

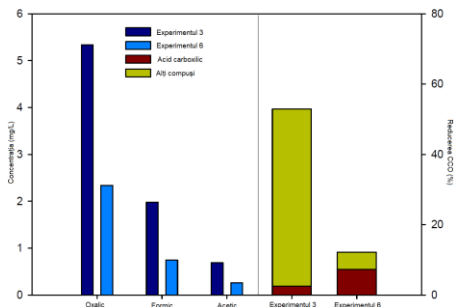


Figura 4.6. Efectul tratamentului asupra concentrației acizilor carboxilici și a reducerii CCO, pentru experimentele 3 și 6, după 2 ore de tratament.

#### 4.2. Degradarea parabenilor prin procese electro-Fenton utilizând catodi pe bază de carbon

Parabenii sunt utilizați pe scară largă ca și conservanți în produsele cosmetice (creme pentru piele, deodoranți sau compuși farmaceutici) (Wang și Wang, 2016). Chiar dacă sunt cunoscuți pentru proprietățile lor antimicrobiene, ei mai sunt cunoscuți și sub denumirea de compuși cu acțiune estrogenă ce afectează sistemul endocrin. Cercetările actuale au arătat că produsele farmaceutice și de îngrijire personală (PCP) pot modifica sistemul endocrin la pești și produc efecte toxice asupra algelor și nevertebratelor. Din acest motiv, aceste produse au fost considerate poluanți în curs de dezvoltare de către Agenția de Protecție a Mediului din SUA (Dhaka și colab., 2017).

Acești poluanți sunt introduși în mod continuu în mediul acvatic prin mai multe căi, inclusiv emisiile din unitățile de producție, gospodării, spitale și din instalațiile convenționale de tratare a apelor reziduale.

Instalațiile convenționale de tratare a apelor uzate asigură o degradare inefficientă a produselor farmaceutice și a PCP, deoarece acestea sunt rezistente la biodegradare (Wang și Wang, 2016, Gomes și colab., 2017).

S-a realizat degradarea poluantului metilparaben (MePa). Acest compus organic a fost ales deoarece este clasificat ca fiind o potențială substanță chimică ce afectează sistemul endocrin, fiind utilizat în fabricarea diferitelor PCP (Barrios-Estrada și colab., 2018).

#### 4.2.1. Degradarea MePa prin AO și EF

Degradarea MePa a fost evaluată prin două procese electrochimice de oxidare avansată (EAOP): (i) oxidarea anodică (AO) și (ii) electro-Fenton omogen (EF). Determinarea efectului materialului catodic asupra eficienței de degradare a fost posibilă prin compararea a două materiale diferite: fibra de carbon (GF) și ruteniu (Ru). În figura 4.7 se observă procesul AO ce are în configurație un anod din BDD, ca sursă unică de  $\bullet\text{OH}$ , rezultatul prezentând o performanță inferioară în degradarea compusului. Pentru acest tratament au fost necesare mai mult de 120 de minute pentru a se obține degradarea totală a poluantului. În funcție de materialul catodic utilizat, la începutul profilului de degradare a MePa a prezentat o mică diferență, cu o reducere mai accentuată pentru GF până la 30 de minute. Apoi, nivelurile de degradare au fost destul de similare până la finalul experimentelor.

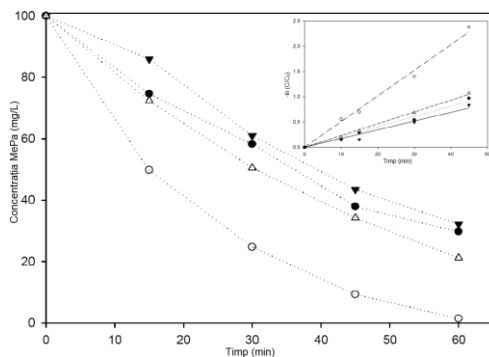


Figura 4.7. Degradarea MePa prin procesele AO și EF omogen utilizând diferite tipuri de materiale pentru catod: AO-Ru (●), AO-GF (▼), EF-Ru (Δ), EF-GF (○). Condiții experimentale: 100 mg/L MePa, 0.01 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , intensitatea 100 mA și pH 3. Procesul EF include și un debit de aer 1 L/min și  $\text{FeSO}_4$  0.29 mM.

Pentru îmbunătățirea rezultatelor s-a efectuat degradarea MePa prin EF omogen, utilizând un catalizator de  $\text{Fe}^{2+}$  0,29 mM. Concentrația de poluant a scăzut cu 50% utilizând materialul catodic GF și aproximativ 25% pentru Ru, după 15 minute de tratament, iar degradarea totală s-a obținut după 75 de minute în cazul GF și 120 de minute pentru Ru. Utilizarea catodului din GF a determinat o îmbunătățire semnificativă a rezultatelor.

#### 4.2.2 Prepararea catozilor din fibră de carbon

Producerea  $\text{H}_2\text{O}_2$  este în strânsă legătură de electrozii utilizați. Din acest motiv câțiva autori au îmbunătățit proprietățile catozilor prin folosirea de materiale polimerice, oxizi metalici sau nanoparticule pentru a crește conductivitatea electrică (Poza-Nogueiras și colab., 2018). Pentru îmbunătățirea rezultatelor preliminare au fost preparați catozi prin

includerea fierului în materialul carbonic (GF), folosind diferite proceduri din literatură. Utilizând diferite metode s-au modificat patru materiale din fibră de carbon, plecând de la materialul GF s-au modificat trei electrozi (GF-1, GF-2 și GF-3), iar ultimului electrod s-a bazat pe un electrod GF activ (AGF-1).

#### 4.2.2.1 Evaluarea performanțelor catozilor modificați

Eficiența catozilor din fibră de carbon a fost evaluată prin performanța lor în procesul EF eterogen pentru poluantul MePa. În figura 4.8 este prezentat profilul de degradare obținut în urma utilizării catozi preparați.

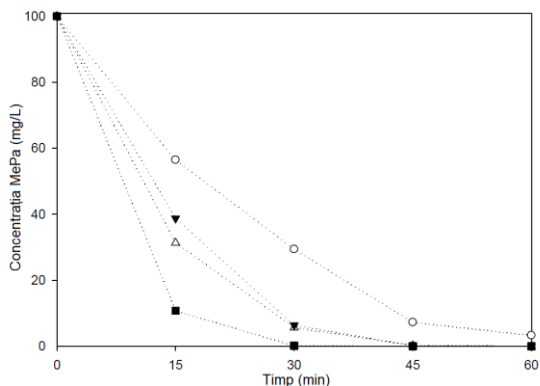


Figura 4.8. Compararea degradării MePa în tratamentul EF eterogen utilizând diferiți catozi: GF-1 (Δ), GF-2 (▼), GF-3 (○), AGF-1 (■). Condiții: 100 mg/L MePa, 0.01 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, debit de aer 1 L/min, intensitatea curentului 100 mA și pH 3.

#### 4.2.2.2. Caracterizarea catozilor dezvoltăți

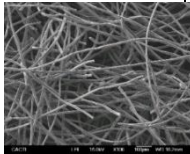
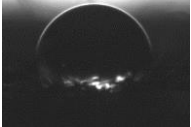
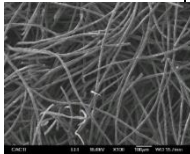
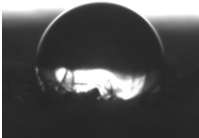
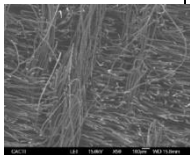
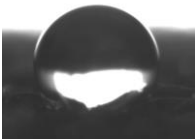
Analizând electrozii s-a detectat o distribuție relativ uniformă a fierului. Includerea cu succes a fierului în electrodul de carbon este confirmată de prezența a FeCl<sub>3</sub> în GF-1 și AGF-1 și a oxizilor de fier în GF-2.

Cantitatea de fier fixată în materialul carbonic a fost destul de similară și corespunde cu 26-32% din greutatea lor. Unghiul de contact al catozilor dezvoltăți s-a determinat pentru a se testa performanța hidrofobă a electrodului (tabelul 4.1).

Tabelul 4.1. Caracterizarea catozilor prin SEM cu detector EDS. Unghiurile de contact ale catozilor preparați.

Catod	Imagine SEM	Compoziție	Analiza picăturii	Unghiul de contact



GF-1		C: 68.57% Cl: 1.83 % Fe: 29.19 %		102.12°
GF-2		C: 38.97% O: 28.19% Fe: 32.85%		101.43°
AGF-1		C: 73.84% Fe: 26.16%		98.21°

#### 4.2.2.3. Voltametria ciclică și curbele de polarizare

Voltametria ciclică permite caracterizarea sistemului electrochimic și este folosită pentru a confirma electrogenerarea  $H_2O_2$  și pentru evaluarea proceselor de oxidare/reducere a fierului.

#### 4.2.3. Efectul intensității și a pH-ului asupra degradării MePa în tratamentul EF utilizând catodul AGF-1

În urma rezultatelor obținute s-a ales catodul AGF-1 pentru optimizarea tratamentului electro-Fenton eterogen. S-a determinat efectul intensității curentului electric și efectul pH-ului în proces. Înainte de a optimiza procesul, s-a evaluat posibilitatea adsorbției concentrației de poluant MePa în catodul din fibră de carbon. Rezultatele au confirmat valori nesemnificative de adsorbție, concentrația fiind mai mică de 1%, după testarea catodului timp de 60 de minute.

##### 4.2.3.1 Efectul intensității curentului electric în procesul EF eterogen

În literatură se specifică faptul că electrogenerarea a  $H_2O_2$  depinde de intensitatea curentului aplicat și reprezintă un parametru important privind costul operațional și eficiența oxidării în procesul EF (Panizza and Oturan, 2011). Efectul curentului aplicat asupra cineticii degradării a fost investigat prin variația intensității curenților de la 50 la 300 mA.

pH-ului utilizat a fost în jur de 3, iar soluția a fost la temperatura camerei. Viteza de degradare s-a îmbunătățit atunci când s-a crescut intensitatea curentului aplicat până la 100 mA, iar intensitățile mai mari ale curentului nu au efecte semnificative asupra eficienței de degradare a MePa.

Profilurile MePa prezintă o dezintegrare exponențială în timp, fiind descris în mod satisfăcător prin cinetică de reacție de ordin pseudo-prim. Valori de 0,013, 0,143, 0,1962 mg/L s-au obținut pentru 50, 100 și, respectiv 300 mA. După cum se poate observa, constanta de viteză a crescut treptat atunci când s-a aplicat un curent de 100 mA, ajungând la starea de echilibru și rămânând practic constante sugerând că electrogenerarea de  $H_2O_2$  este limitată de transferul de masă la intensități ridicate (Özcan și colab., 2008).

A fost evaluată pierderea de fier la diferite intensități de curent aplicate. Rezultatele au arătat o cantitate foarte scăzută de fier dizolvat în soluție pentru toate condițiile evaluate, atingând o valoare maximă după 60 de minute de tratament (~2,2% din fierul fixat). Rezultate permit să se concluzioneze că pierderile de fier sunt foarte scăzute.

#### 4.2.3.2 Efectul pH-ului în timpul tratamentul EF

Procesele bazate pe reacția Fenton necesită în mod obișnuit un pH acid, pH-ul optim fiind între 2-3 (Brillas și colab., 2009). S-a evaluat funcționalitatea catodului AGF-1 la pH-uri diferite (3, 5, 7). Degradarea poluantului MePa a fost realizată cu succes la pH neutru (un rezultat de 98% eficiență de degradare, obținut în 60 de minute de tratament). Rezultatele confirmă posibila utilitate a procesului EF eterogen pentru mediile în care pH nu poate fi ajustat iar recuperarea catalizatorului pentru o reutilizare nu este ușoară (cum ar fi apa subterană contaminată).

#### 4.2.4. Reutilizarea catodului AGF-1

Tratarea soluției poluante cu MePa prin procesul EF eterogen oferă simplitate, recuperare ușoară a catalizatorului și costuri reduse. Totuși, este necesară demonstrarea stabilității structurale și activitatea catalitică a catodului AGF-1 în mai multe cicluri de reacție de 60 min.

#### 4.2.5. Mineralizarea poluantului MePa

În timpul tratării poluanților organici din soluția apoasă au loc formări și combinații de subproduse din urma reacțiilor. Aceste subproduse trebuie tratate până la obținerea unui grad ridicat de mineralizare (Panizza și colab., 2014). Mineralizarea MePa a fost monitorizată prin reducerea COT. Reducerea COT a fost obținută după o perioadă de 2 ore

de tratament, timp atribuit degradării totale a produselor secundare în  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  și ioni anorganici (Fenoll și colab., 2015).

#### 4.2.5.1. Calea de mineralizare a poluantului MePa

Pe baza analizelor de identificare a subproduselor degradate au fost sugerați câțiva pași cheie ce sunt implicați în calea de degradare. Astfel, s-a detectat formarea a trei produse diferite ca urmare a acțiunii grupării  $\bullet\text{OH}$  asupra poluantului MePa.

În cele din urmă s-au produs acid oxalic și acid formic, ceea ce a dus la mineralizarea completă a poluantului în  $\text{CO}_2$  și  $\text{H}_2\text{O}$ .

#### 4.2.6. Evoluția acidului carboxilic

Concentrația mai multor acizi carboxilici identificați de-a lungul tratamentului EF (acizii succinici, malonici, oxalici, glicoli, acetici și formici) au fost determinați prin cromatografie HPLC de excludere ionică.

Generarea lor s-a detectat după 15 minute de tratament cu mari rate de formare pentru acizii glicolic, malonic și succinic. Valorile acizilor au atins un nivel maxim după 30 de minute. Decarboxilarea acizilor succinic și malic a generat acidul acetic și formic, mărindu-și concentrațiile și ajungând la valori maxime după 45 de minute de tratament.

După 60 de minute de tratament EF s-a detectat un procentaj de 53,16 % acizii carboxilici, demonstrând prezența ridicată a acizilor cu catenă scurtă în raport cu alți compuși.

#### 4.2.7. Generarea unor modele matematice

Generarea modelelor matematice, care să corespundă rezultatelor, s-a realizat utilizând soft-ul TableCurve 3D, program care poate genera diferite tipuri de suprafețe de răspuns, suprafețe care corespund celor 450 de milioane de ecuații existente în baza de date a programului (SYSTAT Software 1993-2002).

Pentru generarea modelului matematic trebuie respectate o serie de etape de lucru, acestea fiind descrise în cadrul figurii 4.9.

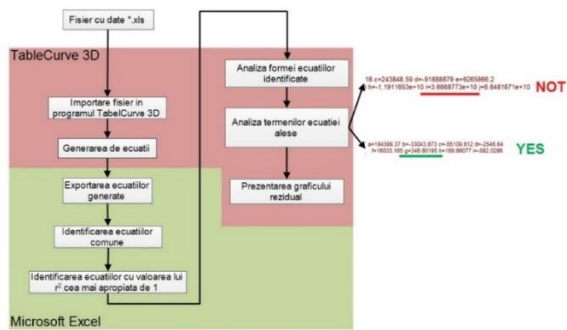


Figura 4.9. Etapele de generare a modelelor matematice.

În continuare sunt descrise pe larg etapele de lucru pentru identificarea modelului matematic corespunzător studiului efectuat:

- valorile obținute experimental sunt introduse în cadrul unui fișier de tip excel corespunzătorului Excel 97-2003;
- programul Table Curve 3D permite inserarea fișierului excel cu date (SYSTAT Software 1993-2002);
- sunt selectați parametrii corespunzători celor trei axe unde pe axele OX și OY sunt introduși parametrii de intrare iar pe axa OZ parametrul urmărit (figura 4.10);
- programul Table Curve 3D (SYSTAT Software 1993-2002) generează ecuații corespunzătoare valorilor introduse, iar în cadrul figurilor 4.11 și 4.12 sunt prezentate numărul acestora în funcție de valoarea coeficientului de corelație  $r^2$  pentru toate seturile de experimente.

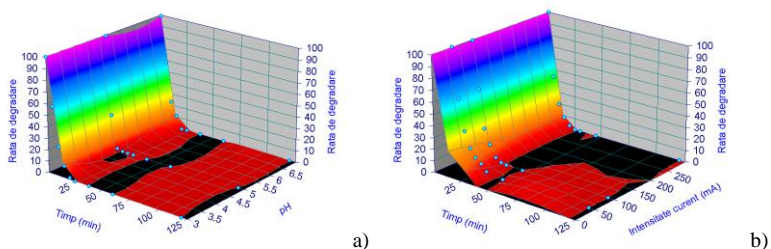


Figura 4.10. Reprezentarea grafică generate prin programul TableCurve 3D: a) eficiența de degradare în funcție de timp și pH; b) eficiența de degradare în funcție de timp și intensitatea curentului.

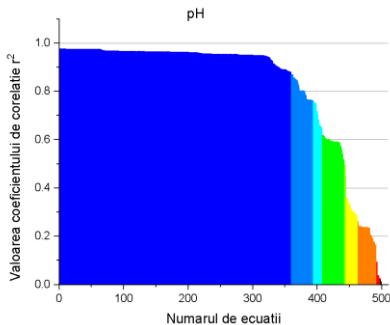


Figura 4.11. Prezentarea numărului de ecuații generate de programul TableCurve 3D în funcție de valoarea coeficientului  $r^2$  pentru variația eficienței de degradare în funcție de variația pH-ului și a timpului de degradare.

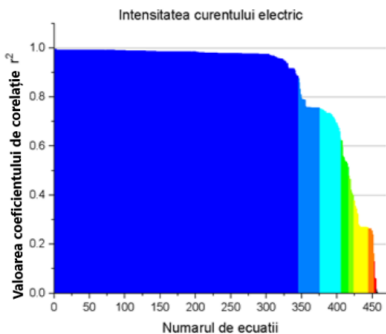


Figura 4.12. Prezentarea numărului de ecuații generate de programul TableCurve 3D în funcție de valoarea coeficientului  $r^2$  pentru variația eficienței de degradare în funcție de variația intensității curentului electric și a timpului de degradare a poluanților.

Numărul de ecuații generate de către programul Table Curve 3D au fost:

- pentru variația eficienței de degradare în funcție de variația pH-ului și a timpului de degradare de 500;
- același tip de analiză s-a realizat și în cazul variația eficienței de degradare în funcție de variația intensității curentului electric și a timpului de degradare, obținându-se un număr de 458 de ecuații.

Fiecărei ecuație îi corespunde un număr, element care ajută la identificarea ecuațiilor comune. De aceea în continuare se realizează o analiză în raport cu setul de ecuații ales ca referință. Rezultatele analizei obținute sunt prezentate în cadrul figurii 4.13. În cadrul acestei reprezentări trebuie specificat faptul că:

- nr. 1 reprezintă faptul că ecuația din setul de referință se regăsește în ambele seturi de ecuații;

- nr. 0 reprezintă faptul că ecuația din setul de referință nu se regăsește în al doilea set de ecuații.

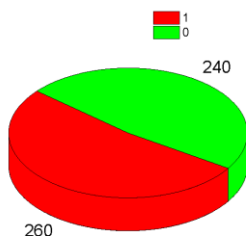


Figura 4.13. Identificarea ecuațiilor comune.

Din ecuațiile comune se realizează o analiză a acestora, cu scopul de a alege ecuațiile ale căror coeficient de corelație  $r^2$  să fie cât mai apropiat de valoarea 0,99 (figura 4.14).

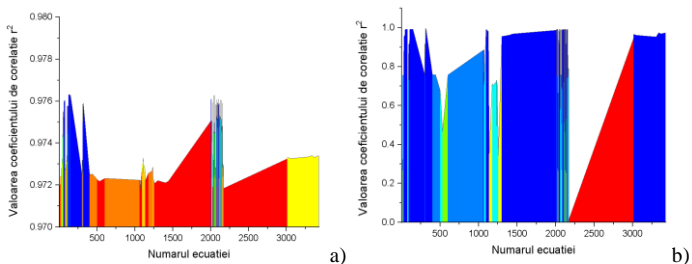


Figura 4.14. Analiza ecuațiilor comune în funcție de valoarea coeficientului de corelație  $r^2$ : a) variația pH-ului; b) variația intensității curentului.

### Alegerea celei mai bune ecuații

Pentru acest set de date experimentele s-a ales o ecuație comună, care să răspundă la cele două cerințe principale:

- Valoarea coeficientului de corelație  $r^2$  cât mai aproape de valoare 1;
- Valorile constantelor care alcătuiesc ecuația aleasă să nu conțină termen  $e^{-6}$ ,  $e^{-7}$ ,  $e^{-8}$ ,  $e^{-9}$ ,  $e^{-10}$ ,  $e^{-11}$ ,  $e^{-12}$ , a cărei reprezentări grafice generate de către programul Table Curve 3d (SYSTAT Software 1993-2002) sunt prezentate în cadrul figurii 4.15.

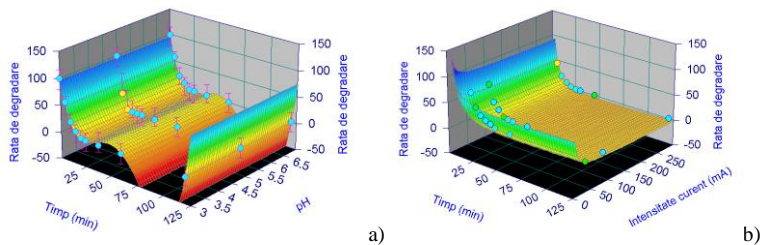


Figura 4.15. Prezentarea suprafețelor de răspuns corespunzătoare ecuației alese: a) pentru variația eficienței de degradare în funcție de variația pH-ului și a timpului de degradare; b) pentru variația eficienței de degradare în funcție de variația intensității curentului electric și a timpului de degradare.

### 4.3. Concluzii privind rezultate obținute asupra degradării poluanților

Fezabilitatea procesului electro-Fenton asupra degradării compușilor nerecuperăți de lignină și a altor compuși organici prezenți în soluția reziduală acidă, precum și a metilparabenului a fost demonstrată. Tratarea soluției reziduale acide cu încărcături organice diferite (CCO) prin procesul electro-Fenton a dus la obținerea unor niveluri ridicate de degradare.

Optimizarea condițiilor de funcționare a tratamentului electro-Fenton în relația cu reducerea CCO, eficiența energetică, costurile energetice și economice a fost dezvoltată cu ajutorul suprafeței de răspuns (RSM) pe baza experimentului compus central (CCD), rezultatul fiind o reducere ridicată pentru CCO și o eficiență electrică cu un cost al energiei redus. Din rezultatele obținute reiese existența unei concordanțe între valorile estimate și cele experimentale, ceea ce confirmă validitatea modelului. Din rezultate reiese clar o îmbunătățire a tratamentului asupra soluției reziduale acide atunci când este aplicată tehnologia electro-Fenton. Rezultatele au arătat faptul că procesul EF eterogen oferă un avantaj suplimentar deoarece extinde intervalul de pH, evitând neutralizarea efluentului final, deși în condiții neutre viteza de reacție este mai mică față de utilizarea pH-ului specificat de literatură (pH 3).

Catodul AGF-1 a prezentat o structură ridicată de stabilitate și activitate catalitică. În plus, s-a propus calea de degradare a poluantului, iar evoluția acizilor carboxilici și evoluția COT au confirmat mineralizarea parabenului MePa.

### CONCLUZII GENERALE

Cercetările teoretice și experimentale expuse în cadrul acestei lucrări au avut drept scop extinderea pe scară mai largă a unor procese moderne de epurare a apelor uzate urbane

și industriale, respectiv prin identificarea celor mai bune materiale utilizate pentru electrozi și metoda de lucru ieftină, ecologică și performantă.

Analiza, în ansamblu, a tezei de doctorat și a concluziilor prezentate la fiecare capitol, au dus la elaborarea următoarelor concluzii generale, organizate astfel:

#### **A. Cu privire la oportunitatea temei**

1. Apa uzată provenită din zonele urbane și industriale ce ajunge în stațiile de epurare și este evacuată nu mai poate fi epurată prin procedee convenționale, trebuie supusă unor tratamente terțe, pentru aplicarea procedee și tehnici de epurare moderne;

2. Pentru epurarea apelor se utilizează mai multe procese și tehnici care pot fi mecanice, chimice și biologice;

3. Cele mai moderne tehnici de epurare a apelor uzate sunt cele ce utilizează tehnici electrochimice, cum ar fi procesului electro-Fenton asupra degradării compușilor din apele reziduale;

4. Prin compararea proceselor convenționale de epurare cu procesul electro-Fenton, în laborator, s-a constatat o eficiență crescută a degradării poluanților din apele reziduale;

5. Tratarea apelor reziduale prin procesului electro-Fenton are un avantaj major asupra degradării compușilor nerecuperati de lignină și a altor compuși organici prezenți în soluția reziduală acidă, precum și în degradarea poluanților organici persistenti.

#### **B. Cu privire la utilizarea unor electrozi din fibră de carbon simpli sau modificați în laborator**

1. În urma studiului efectuat asupra bibliografiei de specialitate, s-a observat o îmbunătățire a procesului de degradare utilizând anumiți electrozi;

2. Prepararea și pregătirea electrozilor, de exemplu prin includerea fierului în materialul carbonic, folosind anumite tehnici din literatură, a îmbunătățit vizibil rezultatele preliminare;

3. Pentru studiul electrozilor s-a analizat distribuția fierului pe suprafața lor, includerea fierului și a oxizilor de fier în electrodul de carbon și procentajul fixat față de greutatea lor inițială;

4. Unghiul de contact al catozilor dezvoltati s-a determinat pentru a se testa performanța hidrofobă a electrodului. Rezultatele obținute pentru electrozii dezvoltati au arătat un unghi de contact semnificativ mai mic față de cel obținut pentru electrozii nemodificați, acest lucru îmbunătățind procesul de degradare a poluanților din timpul experimentelor.

#### **C. Cu privire la verificarea experimentală a teoriilor abordate**



1. Pentru studierea procesului electro-Fenton, utilizând anumiți electrozi, s-a urmărit realizarea unor condiții experimentale în care să se poate utiliza diferiți electrozi pentru catod și anod, în diferite condiții de funcționare;

2. Atât pentru documentarea, cât și pentru realizarea experiențelor, au fost efectuate mai multe stagii de mobilitate, pe o perioadă totală de 7 luni, în laboratorul BIOSUV (Bioengineering and Sustainable Processes Group), Departamentul de Inginerie Chimică, din cadrul Universității din Vigo, Spania;

3. O altă parte din documentare s-a realizat din cadrul Departamentului de Ingineria Mediului, de la Universitatea „Vasile Alecsandri” din Bacău, România;

4. În realizarea experiențelor expuse în cadrul tezei de doctorat, acestea au fost grupate în două loturi experimentale diferite (unul pentru degradarea compușilor din apele contaminate cu soluții reziduale acide, al doilea fiind concentrat pe degradarea parabenilor, utilizând poluantul metilParaben);

5. Parametrii urmăriți au fost aleși astfel încât rezultatul să evidențieze funcționarea procesului și a electrozilor, prin utilizarea de instalații și aparate de măsurare moderne (Conductivitatea, Carbonul organic total - COT; Consum chimic de oxigen – CCO, intensitatea, timpul, debitul de aer, conținutul de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, conținutul de fier din soluție, pH);

6. Valorile înregistrate pe standurile de laborator și parametri calculați au fost analizate și reprezentate grafic, rezultând concluzii cu privire influența exercitată de către: parametrii constructivi, parametrii funcționali, dar și de către compoziția soluției utilizate, asupra procesului de degradare.

#### **D. Cu privire la caracterul original al lucrării**

1. Degradarea compușilor nerecuperăți de lignină și a altor compuși prezenți în soluția reziduală acidă, precum a metilparabenului a fost demonstrată în această lucrare;

2. Tratarea soluției reziduale acide cu încărcături organice diferite prin procesul electro-Fenton, utilizând anumiți parametri ai procedurii, a dus la obținerea unor rezultate cu nivel ridicat de degradare;

3. Utilizând diferite metode s-au modificat patru materiale din fibră de carbon, plecând de la materialul de fibră de carbon, fiind modificați trei electrozi (GF-1, GF-2 și GF-3), iar ultimului electrod s-a bazat pe un electrod GF activ (AGF-1);

4. Eficiența catozilor din fibră de carbon a fost evaluată prin performanța lor în procesul EF eterogen pentru poluantul MePa.

#### **E. Cu privire la căile de dezvoltare ulterioară a cercetării**

1. Având în vedere tendințele actuale privind procesele de epurare a apelor uzate, este necesar să se continue dezvoltarea de noi electrozi prietenoși cu mediului înconjurător;

2. Ținând cont că teoretic și experimental s-au stabilit o serie de corelații între diferiți parametri de funcționare a procesului și tipuri de electrozi utilizați;

3. Atât datele teoretice cât și cele experimentale utilizate și obținute în cadrul tezei de doctorat, pot reprezenta o sursă de informare în abordarea altor teme similare din domeniu, cu scopul de a optimiza procedeul și tehnicile utilizate.

## **F. Valorificarea cercetărilor realizate**

### **I. Articole publicate în reviste cotate ISI:**

1. Gabriel Buftia, Emilio Rosales, Marta Pazos, Gabriel Lazar, María Angeles Sanromán, 2018, ELECTRO-FENTON PROCESS FOR IMPLEMENTATION OF ACID BLACK LIQUOR WASTE TREATMENT, Science of The Total Environment, volum 635, pp. 397-404, ISSN 0048-9697, F.I. = 6.551
2. Emilio Rosales, Gabriel Buftia, Marta Pazos, Gabriel Lazar, M. Angeles Sanromán, 2018, HIGHLY ACTIVE BASED IRON-CARBONACEOUS CATHODES FOR HETEROGENEOUS ELECTRO-FENTON PROCESS: APPLICATION TO DEGRADATION OF PARABENS, Process Safety and Environmental Protection, ISSN 0957-5820, F.I. = 4.966
3. Oana Acatrinei-Însurățelu1, Gabriel Buftia, Iuliana-Mihaela Lazăr, Lăcrămioara Rusu. AEROBIC COMPOSTING OF MIXING SEWAGE SLUDGE WITH GREEN WASTE FROM LAWN GRASS. Environmental Engineering and Management Journal, [S.l.], v. 18, n. 8, p. 1789-1798, aug. 2019. ISSN 1843-3707. Available at: <http://www.emj.eu/index.php/EEMJ/article/view/3936/3874>, F.I. = 1.186
4. Emilio Rosales, António Soares, Gabriel Buftia, Marta Pazos, G. Lazar, Cristina Delerue-Matos, M. Ángeles Sanromán, 2020, Fluoxetine and Pirimicarb Abatement by Ecofriendly Electro-Fenton Process. In: Naddeo V., Balakrishnan M., Choo KH. (eds) Frontiers in Water-Energy-Nexus—Nature-Based Solutions, Advanced Technologies and Best Practices for Environmental Sustainability. Advances in Science, Technology & Innovation (IEREK Interdisciplinary Series for Sustainable Development). Springer, Cham. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-13068-8\\_28](https://doi.org/10.1007/978-3-030-13068-8_28), ISBN - 978-3-030-13068-8.

### **II. Articole susținute la conferințe și publicate în volumele conferințelor: Conferințe internaționale în străinătate:**

1. Gabriel Buftia, Andreea Cocarcea (Rusei), Mioara Sandulache, Oana Patriciu, 2015, COMPOSITIONAL ANALYSIS OF LIGNOCELLULOSIC BIOMASS BY SPECTRAL INDICES, The 11th International Conference – OPROTEH 2015 Including The 9th Edition Of International Conference of Applied Sciences CISA – 2015, 4-6 June, Bacau, Romania, Conference Proceedings Abstracts , p. 95, 2015, [www.oproteh.ub.ro](http://www.oproteh.ub.ro) - Susținere prezetare.
2. Andreea Cocarcea (Rusei), Gabriel Buftia, Iulia Terryn, Marius Stamate, 2015, DESIGN OF LAB BIOGAS INSTALLATIONS FROM RECYCLED MATERIALS, The 11th International Conference– OPROTEH 2015 Including The 9th Edition Of International Conference of Applied Sciences CISA – 2015, Bacau, Romania, Conference Proceedings Abstracts , p. 96, [www.oproteh.ub.ro](http://www.oproteh.ub.ro) - Susținere prezetare.
3. Andreea Cocarcea (Rusei), Gabriel Buftia, Gabriel Lazar, 2016, THE EFFECTS OF CHEMICAL AND PHYSICAL PRETREATMENTS OF VEGETABLE RESIDUES IN METHANE PRODUCTION 11th International Conference ELSEDDIMA “Environmental Legislation, Safety Engineering and Disaster Management” Building Disaster Resilience in a Changing World, 26–28 May, Cluj-Napoca, Romania, <http://elsedima.conference.ubbcluj.ro>
4. Gabriel Buftia, Emilio Rosales, Marta Pazos, Gabriel Lazar, María A. Sanromán, INCORPORATING ELECTRO-FENTON SUSTAINABLE ENVIRONMENTAL PROCESS INTO LIGNIN WASTEWATER TREATMENT, Proceedings of the Energy and Environment Knowledge Week, Book of Abstracts p.370, 28–29 October, Paris, France, 2016 <http://congresse2kw.uclm.es/> - Poster.
5. Oana Acatrinei, Gabriel Buftia, Iulia-Mihaela Lazăr, Lăcrămioara Rusu, 2017, AEROBIC COMPOSTING OF MIXING SEWAGE SLUDGE WITH GREEN WASTE FROM LAWN GRASS, 9th International Conference on Environmental Engineering and Management – ICEEM09, 6-9 September, Bologna, Italy, Book of Abstracts p. 465-466, <http://iceem.ro/> - Poster.
6. Gabriel Buftia, Emilio Rosales, Marta Pazos, M. Angeles Sanromán, Gabriel Lazar, 2018, ADVANCED OXIDATION PROCESS DEGRADATION OF DYE USING CARBON NANOTUBES, 12th International Conference

ELSEDIMIA “Environmental Legislation, Safety Engineering and Disaster Management” Disaster Risk Reduction For Sustainable Societies, 17–19 May, Cluj-Napoca, Romania, Book of Abstracts p. 28, <http://www.elsedima.ro/> - Poster.

7. Simona Andrei, Gabriel Buftia, Razvan Deju, Sebastian Catanoiu, Gabriel-Octavian Lazăr, 2018, A COMPARISON OF HEAVY METALS CONCENTRATION IN SOIL AND VEGETATION BETWEEN TWO PROTECTED AREAS, 12th International Conference ELSEDIMIA “Environmental Legislation, Safety Engineering and Disaster Management” Disaster Risk Reduction For Sustainable Societies, 17–19 May, Cluj-Napoca, Romania, Book of Abstracts p. 7, <http://www.elsedima.ro/> - Poster.

### III. Burse de studii doctorale și stagii de pregătire:

1. Mai - August 2016, Stagiul Erasmus+ de pregătire, Universitatea din Vigo, Spania, Titlul stagiului: „Influence of Fenton`s reagent ( $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) on lignocellulose degradation”. Activitățile din cadrul stagiului de pregătire au fost de planificare și efectuare de noi experimente de laborator folosind noi materiale și metode experimentale (metoda Fenton), analiza datelor experimentale, pregătirea documentației în vederea publicării a unei lucrări științifice, participarea la seminariile tematice ale grupului de cercetare, realizarea rezumatului și posterului pentru prezentarea rezultatelor în cadrul conferinței: „Conference Energy and Environment Knowledge Week” (E2KW 2016). Rezultatele obținute au fost publicate în articolul: ELECTRO-FENTON PROCESS FOR IMPLEMENTATION OF ACID BLACK LIQUOR WASTE TREATMENT.
2. Martie - Iulie 2017, Stagiul Erasmus+ de pregătire, Universitatea din Vigo, Spania, Titlul stagiului: „Influence of Fenton`s reagent ( $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) on emerging contaminants degradation”. Activitățile de cercetare au inclus planificarea și efectuarea de noi experimente de laborator, îmbunătățirea competențelor legate de utilizarea echipamentelor de laborator și a tehnologiilor avansate (spectrofotometru UV-VIS, Cromatografie lichidă de înaltă performanță - HPLC). Rezultatele obținute au fost publicate în articolul: HIGHLY ACTIVE BASED IRON-CARBONACEOUS CATHODES FOR HETEROGENEOUS ELECTRO-FENTON PROCESS: APPLICATION TO DEGRADATION OF PARABENS.

### IV. Referate prezentate

1. Stadiul actual al cercetărilor privind metodele avansate de epurare pentru apele uzate contaminate cu poluanți organici persistenți;
2. Metodica experimentală utilizată pentru aplicarea metodelor avansate de epurare a apelor uzate contaminate cu poluanți organici persistenți;
3. Rezultate experimentale privind aplicarea metodelor avansate de epurare a apelor uzate contaminate cu poluanți organici persistenți.

#### **V. Examenе susținute**

1. Modelare fizică și principii privind achiziția și prelucrarea datelor experimentale;
2. Noțiuni și norme de legislație a drepturilor de proprietate intelectuală și de etică în cercetare;
3. Modelare matematică și principii privind simularea numerică;
4. Managementul proiectelor de cercetare științifică.

#### **Proiect de cercetare științifică:**

1. Studiul unor proceduri inovative pentru epurarea avansată a apelor uzate din industria celulozei și hârtiei utilizând metode electrochimice (prezentare Bacău).

#### **BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ**

1. A. Oturan, M., J. Pinson, N. Oturan and D. Depez (1999). "Hydroxylation of aromatic drugs by the electro-Fenton method. Formation and identification of the metabolites of Riluzole." *New Journal of Chemistry* **23**(8): 793-794.
2. A. Oturan, M., J. Pinson, M. Traikia and D. Depez (1999). "The electrochemical oxidation of Riluzole, a neuroprotective drug: comparison with the reaction with oxygen derived radicals." *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*(3): 619-622.
3. Abdessalem, A. K., N. Oturan, N. Bellakhal, M. Dachraoui and M. A. Oturan (2008). "Experimental design methodology applied to electro-Fenton treatment for degradation of herbicide chlortoluron." *Applied Catalysis B: Environmental* **78**(3-4): 334-341.
4. Akme Mehmet Balcıoğlu, I. and M. Ötker (2003). "Treatment of pharmaceutical wastewater containing antibiotics by O<sub>3</sub> and O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes." *Chemosphere* **50**(1): 85-95.
5. Alvarez-Gallegos, A. and D. Pletcher (1999). "The removal of low level organics via hydrogen peroxide formed in a reticulated vitreous carbon cathode cell. Part 2: The removal

- of phenols and related compounds from aqueous effluents." *Electrochimica Acta* **44**(14): 2483-2492.
6. Ángeles Fernández de Dios, M., E. Rosales, M. Fernández- Fernández, M. Pazos and M. Sanromán (2014). Degradation of organic pollutants by heterogeneous electro-Fenton process using Mn-alginate-composite.
  7. Anwar, F., U. Kalsoom, B. Sultana, M. Mushtaq, T. Mehmood and H. A. Arshad (2013). "Effect of drying method and extraction solvent on the total phenolics and antioxidant activity of cauliflower (*Brassica oleracea* L.) extracts." *International Food Research Journal* **20**(2): 653-659.
  8. Babuponnusami, A. and K. Muthukumar (2014). "A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment." *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2**(1): 557-572.
  9. Badellino, C., C. A. Rodrigues and R. Bertazzoli (2006). "Oxidation of pesticides by in situ electrogenerated hydrogen peroxide: Study for the degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid." *Journal of Hazardous Materials* **137**(2): 856-864.
  10. Brillas, E. and I. Sirés (2015). Electrochemical removal of pharmaceuticals from water streams: Reactivity elucidation by mass spectrometry.
  11. Brillas, E., I. Sirés and M. A. Oturan (2009). "Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton's Reaction Chemistry." *Chemical Reviews* **109**(12): 6570-6631.
  12. Chang, Y.-C., Y.-C. Shih, J.-Y. Chen, G.-Y. Lin, N.-Y. Hsu, Y.-S. Chou and C.-H. Wang (2016). "High efficiency of bamboo-like carbon nanotubes on functionalized graphite felt as electrode in vanadium redox flow battery." *RSC Advances* **6**(104): 102068-102075.
  13. Corporation, O. (1991-2019 ). "OriginPro 2019b, version 9.6.5.169 " Retrieved 13.03.2020, from <https://www.originlab.com/>.
  14. Da Pozzo, A., E. Petrucci and C. Merli (2008). Electrogeneration of hydrogen peroxide in seawater and application to disinfection.
  15. Daneshvar, N., S. Aber, V. Vatanpour and M. H. Rasoulifard (2008). "Electro-Fenton treatment of dye solution containing Orange II: Influence of operational parameters." *Journal of Electroanalytical Chemistry* **615**(2): 165-174.
  16. Diagne, M., N. Oturan and M. A. Oturan (2007). "Removal of methyl parathion from water by electrochemically generated Fenton's reagent." *Chemosphere* **66**(5): 841-848.

17. Diaz-Bleis, D., C. Vales-Pinzón, Y. Freile-Pelegrín and J. J. Alvarado-Gil (2014). "Thermal characterization of magnetically aligned carbonyl iron/agar composites." *Carbohydrate Polymers* **99**: 84-90.
18. Fredes, C., G. Montenegro, J. Zoffoli, F. Santander and P. Robert (2014). Comparison of the total phenolic content, total anthocyanin content and antioxidant activity of polyphenol-rich fruits grown in Chile.
19. Hrdlička, L., S. Andrea and A. Haz (2014). Degradation of lignin via Fenton reaction.
20. Iglesias, O., E. Rosales, M. Pazos and M. Sanromán (2012). Electro-Fenton decolourisation of dyes in an airlift continuous reactor using iron alginate beads.
21. Inc., S. C. (2004). Methods for the detection of residual concentrations of hydrogen peroxide in advanced oxidation process. Determination of hydrogen peroxide concentration. Brussel, Belgium, Solvay Chemical Inc.
22. Kesraoui-Abdessalem, A., N. Oturan, N. Bellakhal, M. Dachraoui and M. A. Oturan (2008). "Remediation of water contaminated with pesticides by indirect electrochemical oxidation process electro-Fenton." *J. Adv. Oxid. Technol.* **11**(2): 276-282.
23. Maria Ángeles Fernández de Dios, O. I., Marta Pazos, and Maria Ángeles Sanromán (2014). "Application of Electro-Fenton Technology to Remediation of Polluted Effluents by Self-Sustaining Process." *The Scientific World Journal* **2014**: 8.
24. Martins, A. F., M. L. Wilde, T. G. Vasconcelos and D. M. Henriques (2006). "Nonylphenol polyethoxylate degradation by means of electrocoagulation and electrochemical Fenton." *Separation and Purification Technology* **50**(2): 249-255.
25. Moreira, F., R. Boaventura, E. Brillas and V. Vilar (2016). Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters.
26. Oturan, M. A., E. Guivarch, N. Oturan and I. Sirés (2008). "Oxidation pathways of malachite green by Fe<sup>3+</sup>-catalyzed electro-Fenton process." *Applied Catalysis B: Environmental* **82**(3-4): 244-254.
27. Özcan, A., Y. Şahin, A. S. Koparal and M. A. Oturan (2008). "Degradation of picloram by the electro-Fenton process." *Journal of Hazardous Materials* **153**(1-2): 718-727.
28. Özcan, A., Y. Şahin and M. A. Oturan (2008). "Removal of protham from water by using electro-Fenton technology: Kinetics and mechanism." *Chemosphere* **73**(5): 737-744.

29. Qiu, B., Q. Li, B. Shen, M. Xing and J. Zhang (2016). "Stöber-like method to synthesize ultradispersed Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles on graphene with excellent Photo-Fenton reaction and high-performance lithium storage." *Applied Catalysis B: Environmental* **183**: 216-223.
30. Rosales, E., M. Pazos, M. A. Longo and M. Sanromán (2009). Electro-Fenton decoloration of dyes in a continuous reactor: A promising technology in colored wastewater treatment.
31. Sharma, V. K. (2008). "Oxidative transformations of environmental pharmaceuticals by Cl<sub>2</sub>, ClO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, and Fe(VI): Kinetics assessment." *Chemosphere* **73**(9): 1379-1386.
32. SYSTAT Software, I. (1993-2002). "TableCurve 3D, Version 4.0. ." Retrieved 13.03.2020, from <https://systatsoftware.com/downloads/download-tablecurve-3d/>.
33. Velimirovic, M., D. Schmid, S. Wagner, V. Micić, F. von der Kammer and T. Hofmann (2016). "Agar agar-stabilized milled zerovalent iron particles for in situ groundwater remediation." *Science of The Total Environment* **563-564**: 713-723.
34. Wang, N., T. Zheng, G. Zhang and P. Wang (2016). "A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment." *Journal of Environmental Chemical Engineering* **4**(1): 762-787.
35. Wu, Y., D. N. Lerner, S. A. Banwart, S. F. Thornton and R. W. Pickup (2006). "Persistence of Fermentative Process to Phenolic Toxicity in Groundwater." *Journal of Environmental Quality* **35**(6): 2021-2025.
36. Xiao, A., Q. Xiao, Y. Lin, H. Ni, Y. Zhu and H. Cai (2017). "Efficient immobilization of agarase using carboxyl-functionalized magnetic nanoparticles as support." *Electronic Journal of Biotechnology* **25**: 13-20.
37. Zhang, G., F. Yang, M. Gao, X. Fang and L. Liu (2008). "Electro-Fenton degradation of azo dye using polypyrrole/anthraquinonedisulphonate composite film modified graphite cathode in acidic aqueous solutions." *Electrochimica Acta* **53**(16): 5155-5161.