

## OXIDAREA ANODICĂ A SULFIȚILOR ÎN MEDIU NEUTRU ȘI ALCALIN PE MATERIALE NENOBILE

### Teză de doctorat – Rezumat

pentru obținerea titlului științific de doctor la

Universitatea Politehnică Timișoara

în domeniul de doctorat Inginerie Chimică

**autor ing. Mihaela-Alexandra Lăboșel**

conducător științific Prof.univ.dr.ing. Nicolae Vaszilcsin

luna decembrie, anul 2024

Teza de doctorat a fost elaborată pe parcursul activității de doctorat în cadrul Laboratorului de Electrochimie, Coroziune și Tehnologii Electrochimice, Departamentul de Chimie Aplicată și Ingineria Compușilor Anorganici și a Mediului al Universității Politehnică Timișoara.

Tema de cercetare propusă urmărește tendințele actuale de identificare a unor noi surse de energie, care să limiteze poluarea mediului înconjurător prin utilizarea unor anodi pe bază de materiale nobile pentru pilele de combustie sulfat/oxigen (aer) cu membrane schimbătoare de anioni.

Schimbările climatice înregistrate în ultimele decenii au atras atenția cercetătorilor asupra posibilelor consecințe ireversibile asupra planetei noastre. Părerea larg împărtășită în rândul acestora este faptul că, pe lângă cauzele naturale ale încălzirii globale (erupții vulcanice, variații ale curenților oceanici, deplasarea polilor magnetici ai Pământului, furtunile solare, cutremure etc), o mare contribuție o au și activitățile antropice.

Cele mai recente date arată că ultimul deceniu (2011 – 2020) a fost cel mai calduros de când există înregistrări sistematice. În anul 2019, de exemplu, temperatura medie globală a fost cu 1,1°C mai mare decât în perioada preindustrială. Calculele arată că, în prezent, rata de creștere a încălzirii globale datorată activităților antropice este de 0,2°C/deceniu [1].

Comisia europeană, prin departamentul Climate action, a atras atenția că o creștere a temperaturii medii cu 2°C față de perioada preindustrială va avea un impact grav asupra naturii, precum și asupra sănătății locuitorilor planetei. Totodată, va crește probabilitatea de apariție a unor fenomene climatice catastrofale [1]. Consecințele dramatice ale schimbărilor climatice se referă la topirea ghețarilor și a calotelor polare - urmată de inundarea unor mari suprafețe de teren locuite, secetă și ploi excesive, deșertificarea unor regiuni întinse de pe suprafața globului, inundații și tsunami [2-5].

Principala cauză a schimbării accelerate a climei o reprezintă gazele cu efect de seră pronunțat, printre care se numără dioxidul de carbon, protoxidul de azot, metanul și compușii fluorurați. Se consideră că efectul cel mai pronunțat îl are dioxidul de carbon, a cărui concentrație a crescut în prezent cu 48% față de perioada preindustrială (anul 1750) [6]. Conținutul de dioxid de carbon din atmosferă este urmărit sistematic la Mauna Loa Observatory din Hawaii, care pentru luna noiembrie 2024 indică o valoare de 423,85 ppm CO<sub>2</sub> în atmosferă [7].

Se poate constata că, începând din anul 1960, creșterea conținutului de dioxid de carbon a crescut vertiginos, de la circa 300 ppm la peste 400 ppm, în prezent.

Creșterea conținutului de dioxid de carbon în atmosferă se datorează în special arderii combustibililor fosili: cărbune, derivate din petrol și gaze naturale. De asemenea, o contribuție

importantă la creșterea emisiilor de dioxid de carbon în atmosferă o are industria chimică, în special prin instalațiile de producere a amoniacului și a metanolului. De asemenea, cantități mari de dioxid de carbon sunt eliminate în atmosferă în procesul de obținere a hidrogenului prin piroliza metanului sau gazeificarea cărbunilor. Tăierea copacilor are de asemenea un efect negativ prin reducerea cantităților de dioxid de carbon absorbit în procesul de fotosinteză. În aceste circumstanțe, națiunile planetei s-au mobilizat într-o acțiune concertată pentru limitarea creșterii temperaturii medii, precum și a efectelor acesteia asupra civilizației umane. Semnificativ în acest sens este Acordul de la Paris, inițiat în 2015, care are ca obiectiv principal menținerea actualei tendințe de creștere a temperaturii medii sub 2°C peste nivelurile preindustriale și să continue eforturile de a o limita la 1,5°C. Acordul a intrat în vigoare în luna noiembrie 2016, atunci când a fost îndeplinită condiția de a fi ratificat de cel puțin 55 de țări responsabile pentru cel puțin 55% din emisiile de gaze cu efect de seră. Toate țările Uniunii Europene au ratificat acordul și și-au luat angajamentul de a continua sprijinul financiar pentru reducerea emisiilor în țările în curs de dezvoltare [9].

Unul dintre dezideratele îndeplinirii obiectivului principal al Acordului de la Paris este implementarea, până la mijlocul secolului XXI, a conceptului net zero greenhouse gas emissions, care va solicita un efort financiar extraordinar [10]. Prima activitate în favoarea atingerii acestui obiectiv este înlocuirea combustibililor fosili cu surse regenerabile: energie solară, energia vântului, hidroenergie – inclusiv energia valurilor și a mareelor, energia geotermală, energia biomasei, la care se adaugă energia chimică stocată în elementele galvanice și pilele de combustie alimentate cu combustibili fără conținut de carbon.

Pentru ca la nivelul anului 2050 să se ajungă la zero emisii de dioxid de carbon, sunt necesare o serie de acțiuni care să fie finalizate până în 2030, printre care se numără: creșterea ponderii energiei solare și eoliene de 3,5 ori; renunțarea la energia produsă prin arderea cărbunilor; menținerea pentru siguranța energetică a infrastructurii de exploatare și transport a gazelor naturale; creșterea vânzărilor de autovehicule electrice la 50% din total; eficientizarea energetică a clădirilor; creșterea cu 50% a vânzărilor de pompe de căldură pentru clădiri; finanțarea activităților de cercetare-dezvoltare pentru captarea și sechestrarea dioxidului de carbon; dezvoltarea și optimizarea capacități de transport și distribuție a gazelor și energiei electrice [11].

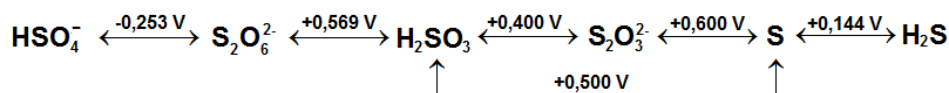
Conform strategiei Comisiei Europene, până în anul 2030, hidrogenul va deveni un combustibil curent. Prioritatea UE este dezvoltarea hidrogenului curat, regenerabil, produs prin electroliza apei, folosind în principal energia eoliană și solară, aceasta fiind cea mai compatibilă opțiune cu obiectivul de neutralitate climatică al UE pe termen lung [12].

Din păcate, în prezent, cea mai mare cantitate de hidrogen este obținută din gaze naturale, hidrocarburi lichide și cărbune, procese industriale în urma cărora rezultă concomitent și mari cantități de dioxid de carbon - 5,5 t CO<sub>2</sub>/ t H<sub>2</sub> în cazul pirolizei metanului, respectiv 11 t CO<sub>2</sub>/ t H<sub>2</sub> - în cazul gazeificării cărbunilor. Doar 4% din hidrogenul produs pe plan mondial este obținut prin electroliza apei, prețul hidrogenului electrolitic fiind de 3 - 4 ori mai mare decât cel obținut prin piroliza metanului. Din această cauză, generarea energiei electrice în pile de combustie folosind hidrogen electrolitic este foarte costisitoare.

În aceste condiții, atenția cercetătorilor a fost orientată spre utilizarea în calitate de combustibil în pilele de combustie a unor compuși cu sulf, cum sunt hidrogenul sulfurat, dioxidul de sulf și sulfiții. Această perspectivă este încurajatoare, dat fiind faptul că aceste combinații sunt disponibile în cantități mari. De altfel, dioxidul de sulf și sulfiții rezultă ca deșeuri într-o serie de procese industriale.

La evaluarea ab initio a forței electromotoare a unei pile de combustie pe bază de compuși ai sulfului, este utilă folosirea diagramei Latimer (figura 1) [13].

Mediu acid:



Mediu bazic:

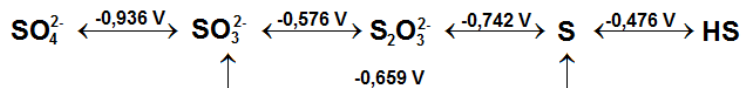


Figura 1. Diagrama Latimer pentru compușii sulfului.

De exemplu, în mediu bazic, la pH = 14, potențialul standard al cuplului redox sulfit/sulfat este -0,936 V, în timp ce potențialul standard al cuplului O<sub>2</sub>/HO<sup>-</sup> este +0,401 V [14]. Prin urmare, forța electromotoare standard a unei pile de combustie sulfite/oxigen este 1,337 V.

Analizând datele disponibile în literatura de specialitate, cercetările noastre au fost orientate spre evaluarea comportării electrochimice ale sulfurilor în mediu neutru și alcalin, în vederea identificării posibilităților de utilizare a acestuia în calitate de combustibil în pile de combustie sulfite/oxigen (aer).

Obiectivul general al tezei de doctorat este cercetarea comportării electrochimice a sulfurilor în mediu neutru și alcalin pe diferite materiale electrodice, în vederea identificării unui electrocatalizator eficient pentru o pilă de combustie sulfite/oxigen (aer).

Pentru îndeplinirea obiectivului general al tezei au fost desfășurate următoarele activități:

- Analiza comportării electrochimice al sulfurilor pe materiale nenobile.
- Determinarea parametrilor cinetici care caracterizează procesul anodic de oxidare a sulfurilor prin metoda polarizării potențiodinamice.
- Determinarea rezistenței de transfer de sarcină pentru procesul de oxidare anodică a sulfurilor prin metoda spectroscopiei de impedanță electrochimică.
- Studiul posibilităților de utilizare a diferitelor materiale cu proprietăți electrocatalitice pentru oxidarea anodică a sulfurilor în soluții cu pH neutru și alcalin.
- Testarea unor anozii ieftini cu activitate catalitică ridicată pentru electrooxidarea SO<sub>2</sub> sau sulfurilor.
- Studiul comportării electrochimice și a stabilității diferitelor materiale utilizate în teză, într-un domeniu larg de potențial, în diferite medii electrolitice neutre și alcaline.

Prezenta teză este structurată în trei părți.

Partea I cuprinde capitolul 1 în care este descris procesul de oxidare a dioxidului de sulf și a sulfurilor în soluții apoase, fiind descrise mecanismele de oxidare chimică și electrochimică. De asemenea, au fost prezentate materialele cu efect catalitic testate până în prezent pentru oxidarea sulfurilor. Acest capitol cuprinde și o scurtă prezentare a diferitelor tipuri de anozii utilizați în pile de combustie existente și a combustibililor utilizați pentru astfel de dispozitive.

Partea II constă din capitolul 2 în care sunt descrise metodologia și echipamentele utilizate în programul experimental. Acest capitol oferă o vedere de ansamblu asupra metodelor de investigare și caracterizare aplicate în acest studiu, pe anozii utilizați pentru oxidarea anodică a sulfurilor.

Partea III este destinată studiilor experimentale efectuate pe 5 materiale anodice, grupate în 4 capitole. Așadar, în capitolul 3 sunt prezentate rezultatele obținute pentru oxidarea sulfurilor pe electrod de grafit în mediu neutru.

Capitolul 4 cuprinde analize electrochimice realizate pe electrod de plumb în mediu neutru.

În Capitolul 5 s-a urmărit efectul catalitic al aliajelor oțel-inox asupra oxidării sulfurilor în mediu neutru și alcalin. Prin urmare, acest capitol include prezentarea rezultatelor

obținute în urma analizelor electrochimice realizate pe două tipuri de electrozi (Incoloy 800 și AISI 420).

În capitolul 6 sunt prezentate rezultatele obținute pentru oxidarea sulfitului pe electrod de nichel lucios în mediu alcalin.

Capitolul 7 încheie acest studiu prin sublinierea concluziilor și evidențierea contribuțiilor originale realizate în programul experimental.

Elementele de originalitate ale tezei de doctorat se referă la:

- utilizarea unor metale nenobile ca anodi pentru oxidarea sulfiților reziduali obținuți în diverse ramuri industriale;
- determinarea parametrilor cinetici ai procesului de oxidare anodică a sulfiților în mediu neutru sau alcalin;
- determinarea potențialelor de oxidare optime a sulfiților și a gradului de transformare prin metode crono-amperometrice și crono-coulometrice.

Dioxidul de sulf este foarte solubil în apă. De exemplu, la temperatura de 0°C, într-un volum de apă se dizolvă 68,6 volume SO<sub>2</sub> [17], ceea ce înseamnă aproape 20 g SO<sub>2</sub>/100 g apă. La creșterea temperaturii, solubilitatea SO<sub>2</sub> scade. O mică parte din dioxidul de sulf dizolvat reacționează cu apa, formând acidul sulfuros (1.1).



Acidul format disociază în două trepte cu formarea ionilor hidrogenosulfid (1.2) și sulfid (1.1).



$$K_1 = 1,5 \cdot 10^{-2} \quad [16]$$



$$K_2 = 1,1 \cdot 10^{-7} \quad [15]$$

Cu cât pH-ul soluției este mai mic, cu atât echilibrele reacțiilor (1.1 – 1.3) sunt deplasate mai spre stânga. Deplasarea pH-ului spre valori mai mari conduce la scăderea concentrației dioxidului de sulf dizolvat. În figura 1.1 este reliefată stabilitatea speciilor chimice ale sistemului dioxid de sulf/hidrogeno sulfid/sulfid funcție de pH-ul soluției [17].

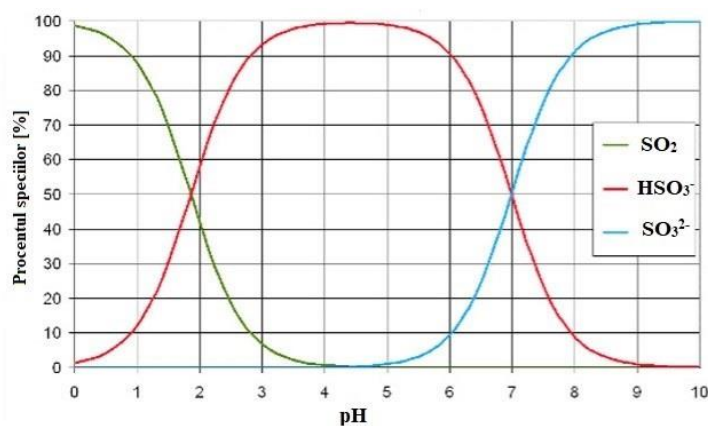


Figura Error! No text of specified style in document..1. Echilibrul dioxid de sulf/hidrogeno sulfid/sulfid în soluție apoasă.

Din figura 1.1 se poate observa că la creșterea pH-ului soluției de la 0 spre valori mai mari, concentrația hidrogeno-sulfidului crește până la atingerea valorii maxime, la un pH de

aproximativ 4,5. La această valoare a pH-ului, în soluție se găsește practic numai hidrogeno-sulfid. La creșterea în continuare a pH-ului, concentrația hidrogeno-sulfidului începe să scadă, în timp ce concentrația sulfidului crește. La pH mai mare decât 10, în soluție există numai ionii sulfid.

Evaluarea comportării electrochimice a soluțiilor de dioxid de sulf/sulfizi trebuie să țină cont de echilibrul care se stabilește între speciile chimice prezente în soluție, precum și de faptul că aceste specii au caracter reducător. Așa cum s-a arătat mai înainte, din diagramele Latimer, se poate constata că potențialele redox în care sunt implicate speciile dioxid de sulf, hidrogeno sulfid și sulfid sunt mai negative decât potențialul redox al oxigenului  $O_2/H_2O$ , la aceeași valoare a pH-ului. Acesta este motivul pentru care dioxidul de sulf și sulfizii pot fi folosiți ca depolarizanți anodici la obținerea hidrogenului prin electroliza apei.

Mecanismele propuse pentru procesele de oxidare anodică se clasifică în două categorii distincte: oxidare directă pe suprafață electrodului prin transfer de electroni de la substratul chimic la conductorul electronic sau oxidare indirectă printr-un intermediar generat la electrod.

Un transfer de electroni anodic de la specia chimică  $SO_2/HSO_3^-/SO_3^{2-}$  direct la metalul pur este puțin probabil întrucât la polarizare anodică, în soluții apoase de electrolit, în general, suprafața metalelor se acoperă cu un strat de oxid sau oxigen adsorbit. Din această cauză, studiile inițiale ale oxidării anodice a speciilor chimice  $SO_2/HSO_3^-/SO_3^{2-}$  au fost efectuate pe platină, pe care stratul de oxid format la polarizare anodică este foarte subțire, asimilat cu un strat monomolecular de oxigen atomic adsorbit [18].

În partea experimentală a tezei este prezentat studiul procesului de oxidare a sulfidului pe cinci anozii diferiți.

Măsurătorile electrochimice s-au efectuat în  $1 \text{ mol L}^{-1} Na_2SO_4$ , respectiv  $NaOH$  în absența și prezența a diferite concentrații de sulfid ( $10^{-3}$ ,  $10^{-2}$ ,  $10^{-1}$ ,  $5 \cdot 10^{-1}$  și  $1 \text{ mol L}^{-1}$ ).

Prin aplicarea unui set de tehnici electrochimice de analiză a fost posibilă evidențierea proceselor care au loc la interfața electrod/ electrolit, identificarea intervalului de potențial caracteristic pentru oxidarea sulfidului, influența concentrației de sulfid adăugată în soluția de electrolit, influența vitezei de polarizare și determinarea gradului de transformare a ionilor sulfid. În acest sens, s-au înregistrat voltamograme ciclice la diferite viteze de scanare, între  $5 - 500 \text{ mV s}^{-1}$ , în timp ce curbele de polarizare liniară au fost înregistrate cu viteză de scanare scăzută ( $1 \text{ mV s}^{-1}$ ) pentru a asigura un regim cvasi-staționar. De asemenea, parametrii cinetici (coeficientul de transfer anodic -  $\alpha$  și densitatea curentului de schimb -  $i_0$ ) au fost determinați pentru procesul de oxidare a sulfidului pe fiecare electrod. Studiile de spectroscopie de impedanță electrochimică (EIS) au fost realizate utilizând modulul de impedanță SP-150, în domeniul de frecvență de la 0,1 Hz la 100 kHz și amplitudine de tensiune alternativă de 10 mV. Pentru fiecare spectru, au fost colectate 60 de puncte, cu o distribuție logaritmică de 10 puncte/decadă. Datele experimentale EIS au fost modelate pe un circuit electric echivalent (CEE) prin metoda CNLS Levenberg – Marquardt, folosind software-ul ZView – Scribner Associates Inc. Cronoamperometria, cronocoulometria și cronopotentiometria au fost aplicate pentru determinarea eficienței oxidării sulfidului la diferite valori ale potențialului.

Materialele electrodice testate atât în mediu neutru cât și alcalin sunt oțelurile-inox, în timp ce anozii plumb și grafit au fost testați doar în mediu neutru, iar cel de nichel lucios doar în alcalin. S-a pornit de la anodul de grafit, având în vedere proprietățile catalitice ridicate ale acestuia, dovedite în repetate rânduri în diverse studii.

Datele experimentale prezentate au confirmat posibilitatea oxidării  $SO_3^{2-}$  la  $SO_4^{2-}$  pe un electrod din grafit. Efectul electrocatalitic al acestui tip de electrod a fost studiat pentru oxidarea sulfidului în soluție neutră aplicând voltametrie ciclică și liniară, DPV, SWV.

Studiile de voltametrie ciclică au relevat că la densități scăzute de curent și la concentrații scăzute de sulfid în soluție neutră, oxidarea sulfidului este mediată de oxigenul

atomic adsorbit pe suprafața electrodului de grafit. La concentrații mari de sulfid ( $>10^{-1}$  mol L<sup>-1</sup>), datorită unui bun acces al ionilor de sulfid la suprafața electrodului, are loc oxidarea directă a sulfidului împreună cu oxidarea mediată.

Efectul electrocatalitic al anodului metalic de plumb pentru procesul de oxidare a sulfidului în electroliți neutri prin diverse metode electrochimice: voltametrie ciclică și liniară, cronoamperometrie și cronopotentiometrie, rezultatele fiind încurajatoare. Electrodele de plumb propun o scădere considerabilă a costurilor de producție ale pililor de combustie cunoscând efectele electrocatalitice ale plumbului pentru procesele de oxidare în medii neutre.

În ceea ce privește electrodele Incoloy 800, analizele voltametriei ciclice au indicat că, la densități reduse de curent și niveluri de sulfid, oxidarea sulfidului este facilitată de oxigenul atomic adsorbit pe suprafața electrodului din oțel inoxidabil. La concentrații ridicate de sulfid ( $>10^{-1}$  mol L<sup>-1</sup>), accesul efectiv al ionilor de sulfid la suprafața electrodului duce la oxidarea directă a sulfidului, care are loc concomitent cu oxidarea mediată. În schimb, la densități de curent mult mai mari, alături de procesele menționate anterior, are loc OER.

Parametrii cinetici determinați prin metoda pantei Tafel indică un proces de transfer cu un singur electron. Este important de menționat că densitatea curentului de schimb deține o valoare relativ mare, caracteristică reacțiilor rapide de transfer de electroni. Curbele cronoamperometrice au confirmat că, la polarizare anodică avansată, oxidarea sulfidului în sulfat este însoțită de OER.

S-au observat modele distincte ale spectrelor de impedanță electrochimică pentru oxidarea concentrațiilor scăzute și mari de sulfid, pe baza celor două mecanisme de oxidare propuse: oxidarea mediată și oxidarea directă a sulfidului.

Voltamogramele ciclice, înregistrate pe AISI 420, în soluție de alcalină 1M NaOH fără și cu concentrații diferite de Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> ( $10^{-3}$ ,  $10^{-2}$ ,  $10^{-1}$ , 0,5 și respectiv 1 mol L<sup>-1</sup>) au arătat că procesul este controlat prin etapa de transfer de sarcină.

Pentru a evidenția procesele care au loc la anod, s-au efectuat studii cronoamperometrice pe un electrod AISI 420, la valori potențiale de 0,40, 0,50, 0,60, 0,70, și 0,80 V în soluții 1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> cu adaos de Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>.

Mecanismul de oxidare a sulfidului este foarte complicat, fiind realizat în mai multe etape. În intervalul de potențial studiat, procesul general este controlat prin etapa de transfer de sarcină, așa cum este confirmat de datele EIS. Se observă că valorile obținute pentru  $\alpha$  și  $i_0$  sunt semnificative, în timp ce oxidarea directă a sulfidului la sulfat poate avea loc concomitent cu formarea oxigenului atomic adsorbit.

Pe baza metodelor electrochimice aplicate în studiul pe electrod de nichel lucios, a fost identificat intervalul caracteristic al potențialului optim pentru fiecare concentrație de sulfid adăugată în soluția de electrolit alcalin. Au fost determinate de asemenea densitățile de curent specifice oxidării sulfidului și gradul de transformare în funcție de timpul de electroliză. Parametrii cinetici ( $\alpha$  și  $i_0$ ) au fost calculați, arătând că procesul general este controlat de etapa de transfer de sarcină.

S-a constatat că eficiența procesului de oxidare este influențată de valoarea potențială la care se efectuează acest proces și de concentrația ionilor sulfid din electrolit. Potențialul optim este de 0,60 V pentru concentrații de sulfid mai mari de  $10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup> adăugate în medii alcaline. Concluzionăm că oxidarea sulfidului anodic are loc într-un ritm mai rapid, deoarece valorile  $R_{ct}$  scad odată cu creșterea conținutului de sulfid. Odată cu creșterea polarizării, valorile capacității dublului strat ( $C_{dl}$ ) cresc.

Comportarea electrochimică a SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> sugerează că această specie chimică poate fi utilizată drept combustibil într-o pilă de combustie SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>/O<sub>2</sub> (aer), iar anozii testați s-au dovedit a fi materiale interesante, cu proprietăți catalitice atât pentru reacțiile chimice, cât și pentru cele electrochimice

## Bibliografie selectivă

- [1] [https://climate.ec.europa.eu/climate-change/causes-climate-change\\_ro](https://climate.ec.europa.eu/climate-change/causes-climate-change_ro) (accesat 22.11.2024).
- [2] Diaz-Abad S., Millan M., Rodrigo M.A. and Lobato J. (2019), Review of Anodic Catalysts for SO<sub>2</sub> Depolarized Electrolysis for “Green Hydrogen” Production, *Catalysts*, 9, 63.
- [3] Lin C, Mengyue L, Xueliang Y, Qingsong W, Qiao M, Peng W, Jinglan H, Hongwei Liu, Environmental and economic impact assessment of three sintering flue gas treatment technologies in the iron and steel industry, *Journal of Cleaner Production* 311 (2021) 127703
- [4] De Angelis Leonardo D, Córdoba de Torresi Susana I.,Dourado André H. B, Mass Transport Influence in the SO<sub>2</sub> Oxidation Reaction on Au Electrodes, *ChemElectroChem*, Volume10, Issue5, 2023.
- [5] Srivastava R., Jozewicz, W. (2002). Flue Gas Desulfurization: The State of the Art [J], *Journal of the Air & Waste Management Association* (1995). 51. 1676-88. 10.1080/10473289.2001.10464387
- [6] <https://www.climate.gov/news-features/understanding-climate/climate-change-atmospheric-carbon-dioxide> (accessed 17.11.2024).
- [7] <https://gml.noaa.gov/ccgg/trends/> (accesat 17.11.2024)
- [8] [https://www.google.com/search?client=firefox-bb-e&sca\\_esv=583292559&q=carbon+dioxide+in+atmosphere&tbm=isch&source=lnms&sa=X&ved=2ahUKEwjH7rHg4sqCAxWZhP0HHYkXD4UQ0pQJegQIDRAB&biw=1920&bih=936&dpr=1#imgrc=ketQfmWUPqKboM](https://www.google.com/search?client=firefox-bb-e&sca_esv=583292559&q=carbon+dioxide+in+atmosphere&tbm=isch&source=lnms&sa=X&ved=2ahUKEwjH7rHg4sqCAxWZhP0HHYkXD4UQ0pQJegQIDRAB&biw=1920&bih=936&dpr=1#imgrc=ketQfmWUPqKboM) (accesat 17.11.2024).
- [9] <https://unfccc.int/process-and-meetings/the-paris-agreement> (accesat 20.11.2024).
- [10] Haas C., Jahns H., Kempa K., Moslener U., Deep uncertainty and the transition to a low-carbon economy, *Energy Research & Social Science*, 100, 2023, 103060.
- [11] [https://www.google.com/search?client=firefox-b-e&sca\\_esv=583778028&q=getting+to+net+zero+carbon+emissions+by+2050&tbm=isch&source=lnms&sa=X&ved=2ahUKEwixy6aPi9CCAxVGX\\_EDHXrpDYUQ0pQJegQIEBAB&biw=1366&bih=643&dpr=1#imgrc=TY1BgZ0HKnK6eM](https://www.google.com/search?client=firefox-b-e&sca_esv=583778028&q=getting+to+net+zero+carbon+emissions+by+2050&tbm=isch&source=lnms&sa=X&ved=2ahUKEwixy6aPi9CCAxVGX_EDHXrpDYUQ0pQJegQIEBAB&biw=1366&bih=643&dpr=1#imgrc=TY1BgZ0HKnK6eM) (accesat 20.11.2024).
- [12] Espegren K, Damman S., Pisciella P., Graabak I., Tomasgard A, The role of hydrogen in the transition from a petroleum economy to a low-carbon society, *International Journal of Hydrogen Energy*, 46, 2021, 23125-23138.
- [13] <https://www.google.com/search?client=firefox-b-e&q=Latimer+diagram+sulphur#vhid=vOg-UG4BojRPjM&vssid=l> (accesat 21.11.2024).
- [14] Nemeş M., Vaszilcsin N., Kellenberger A., *Electrochimie – Principii și experiență*, Editura Politehnica, Timișoara, 2009, 131.
- [15] Negoiu D., *Tratat de chimie Anorganica, vol II*, Bucuresti, 1972.
- [16] Shriver D. F., Atkins P. W., *Inorganic Chemistry*, University Press, Oxford, 1999.
- [17] Cojocaru G., Antoce O., Chemical and biochemical mechanisms of preservatives used in wine: A review. *Sci. Pap. Ser. B: Horti.*, 2015, 56. 457-466.
- [18] Allen J. Bard, Larry R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd Edition, ISBN: 978-0-471-04372-0, December 2000, 864 pages, Cap 1.