

Optimisation des paramètres influençant le rendement de la dénitrification électrochimique de l'eau par l'électrode de Ti/RuO₂ + IrO₂

Galass DIOUF^{1,3}, Abdou Khadre Djily DIME^{1*}, Mar Bassine BOYE¹, Ibrahima BALDE²,
Cheikhou KANE² et Modou FALL³

¹ Département de Chimie, UFR SATIC, Equipe Matériaux, Electrochimie et Photochimie Analytiques (EMEPA) de l'Université Alioune Diop de Bambey, BP 30 Bambey, Sénégal

² Laboratoire d'Electrochimie et de Procédés Membranaires (LEPM), Ecole Supérieure Polytechnique de Dakar, Sénégal, BP 5085 Dakar-Fann, Sénégal

³ Laboratoire de Chimie Physique Organique et d'Analyses Environnementales, Université Cheikh Anta Diop de Dakar, BP 5005 Dakar-Fann, Sénégal

(Reçu le 22 Février 2022 ; Accepté le 04 Avril 2022)

* Correspondance, courriel : abdou.dime@uadb.edu.sn

Résumé

La réduction électrochimique est l'un des procédés les plus appropriés pour le traitement des solutions de nitrates très concentrées. Ce travail porte sur l'optimisation des paramètres influençant le rendement de la dénitrification électrochimique de l'eau par l'électrode de Ti/RuO₂+IrO₂. L'approche méthodologique utilisée consiste à effectuer une série d'électrolyses en scrutant la sélectivité de la réaction en fonction des conditions expérimentales. Pour cette étude, les concentrations en ions NO₃⁻ obtenues avant et après électrolyse ont été déterminées par spectroscopie d'absorption UV-vis. Les résultats montrent que la réduction électrochimique de NO₃⁻ est efficace à pH neutre et à -100 mA après 60 mn d'électrolyse et permet d'obtenir une dénitrification très efficace et économique pour un écart de 0,5 cm entre les deux électrodes. Contrairement à l'électrode de Ti/RuO₂, les résultats montrent que le rendement est très élevé avec l'électrode de Ti/RuO₂+IrO₂. Ces résultats originaux ouvrent des perspectives intéressantes pour le développement de nouvelles méthodes de traitement des eaux polluées.

Mots-clés : *électro-réduction, traitement de l'eau, nitrate, titane, ruthénium, iridium.*

Abstract

Optimization of parameters influencing the electrochemical denitrification yield of water by Ti/RuO₂+IrO₂ electrode

The electrochemical reduction is one of the most adapted for the treatment of highly contaminated nitrate solutions. This work focuses on the optimization of parameters influencing the electrochemical denitrification yield of water by the Ti/RuO₂+IrO₂ electrode. The methodological approach used consists in carrying out a series of electrolysis by scrutinizing the reaction selectivity according to the experimental conditions. For this study, the NO₃⁻ ions concentrations obtained before and after electrolysis are determined

by UV-vis absorption spectroscopy. The results show that the electrochemical reduction of NO_3^- is efficient at neutral pH and -100 mA after 1 hour of electrolysis and allows to obtain a very highly effective and economical denitrification for a gap of 0.5 cm between the two electrodes. On contrast to Ti/RuO₂ electrode, the yield obtained is very high with Ti/RuO₂+IrO₂ electrode. These original results open interesting new perspectives to develop new treatment methods of polluted waters.

Keywords : *electrochemical reduction, water treatment, nitrate, titanium, ruthenium, iridium.*

1. Introduction

L'eau est le constituant vital de tous les êtres vivants [1]. Sa disponibilité ainsi que son abondance jouent un rôle important dans le développement et l'évolution des sociétés. De par ses propriétés nutritionnelles, elle a aussi un caractère socio-économique [2]. Le développement industriel et l'accroissement de la population mondiale ont contribué à une utilisation excessive de l'eau, ce qui contribue à la détérioration de sa qualité [3 - 7]. Ces eaux détériorées contiennent de nombreuses substances organiques et inorganiques susceptibles de nuire à l'environnement et à la santé humaine [8 - 12]. Lorsque l'eau est polluée, un traitement efficace et adéquat est nécessaire avant son rejet dans le milieu naturel. En effet, ces ressources en eau contiennent souvent des excès de nitrates, de phosphates, de matières organiques, d'hydrocarbures, de métaux lourds, etc. Cette pollution est principalement liée à l'activité humaine : pollutions diffuses dues au développement des pratiques agricoles intensives, aux nouveaux modes de culture et d'élevage avec épandage massif de produits phytosanitaires et d'engrais, ainsi qu'aux rejets urbains et industriels. Les nitrates en particulier font partie des nutriments les plus nuisibles pour l'environnement à des teneurs élevées dans l'eau, à cause d'impacts négatifs sur l'environnement (eutrophisation) et la santé de l'Homme et des animaux [13 - 21]. L'élaboration de nouvelles techniques et méthodes pour éliminer ces effluents devient ainsi une priorité pour plusieurs chercheurs. Les méthodes actuelles présentent des avantages et des limites considérables. L'électrochimie est l'une des voies de traitement les plus prometteuses et qui pourraient conduire à des résultats plus intéressants [22]. La réduction des nitrates par voie électrochimique est une nouvelle technique qui présente des avantages tant écologiques que technologiques et économiques. La réaction produit du diazote, gaz non nocif pour l'environnement. À cet effet, plusieurs travaux de recherche ont porté sur l'amélioration du rendement de l'électro-réduction à l'échelle du laboratoire et, avec la perspective de réaliser des travaux à plus grande échelle. Plusieurs travaux mentionnant les potentiels de réductions des nitrates sont relevés dans la littérature [23, 24]. Au-delà de la mention des potentiels, seules quelques publications font mention d'une analyse plus approfondie des paramètres d'optimisation [25 - 28]. En 2019, le groupe de Srivastava a décrit la réaction de dénitrification par réduction électrochimique avec des électrodes de Ti/RuO₂ comme anode et de Fe comme cathode. Les auteurs ont mis en évidence l'importance de la nature de l'électrode sur le rendement final [29]. Compte tenu de l'intérêt suscité par ces travaux, il apparaît important d'étendre l'étude de leur comportement et de leur réactivité. Dans ce contexte, il nous a semblé important d'identifier et d'optimiser certains paramètres pouvant améliorer le rendement de la dénitrification : intensité du courant d'électrolyse, la concentration en NO_3^- , le temps d'électrolyse, la distance entre l'anode et la cathode et le pH de la solution, puis d'étudier l'influence d'un autre type d'électrode, à savoir une électrode mixte de Ti/RuO₂+IrO₂ sur le rendement de dénitrification.

2. Matériel et méthodes

2-1. Equipements d'électrolyse

L'ensemble des expériences ont été réalisées à l'aide du montage suivant : l'électrode de $Ti/RuO_2 + IrO_2$ est utilisée à l'anode comme à la cathode. Un potentiostat-galvanostat PGZ100 modèle Voltalab 40 piloté par le logiciel Voltmaster 4 génère un courant continu qui assure le passage des électrons dans la solution. L'agitateur magnétique permet d'homogénéiser le milieu réactionnel et d'assurer la circulation du liquide entre les électrodes.

2-2. Protocole expérimental

Grâce au logiciel Voltmaster 4, on fixe la valeur du courant d'électrolyse et le temps de traitement. La solution-mère, de concentration 2 g/L a été préparée en dissolvant $NaNO_3$ solide (> 99 %, Sigma-Aldrich) dans l'eau distillée. Les autres solutions ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'aux concentrations désirées. Le spectrophotomètre UV-Vis (Agilent Technologies, Cary 60 UV-Vis) a permis de mesurer l'absorbance de la solution électrolysée à une longueur d'onde donnée. Dans le but de contrôler le pH, des solutions de NaOH ou de HCl ont été ajoutées avant le démarrage de l'électrolyse. Les valeurs du pH ont été mesurées à l'aide d'un pH-mètre de type HI 2211 Ph/ORP Meter.

2-2-1. Établissement de la courbe d'étalonnage

Chaque série d'analyses commence par la préparation des solutions étalons, dont la concentration en nitrates est connue. Une certaine proportionnalité doit être respectée pour le passage d'un étalon à un autre. Ces gammes d'étalonnage sont définies entre leur limite de quantification et leur étalon maximal (10 mg/L de NO_3^-).

2-2-2. Mode opératoire

Après électrolyse, deux tubes contenant la solution électrolysée ainsi qu'un autre contenant de l'eau distillée (tube 0) sont introduits dans le spectrophotomètre. Une mesure sur le tube 0 (ou blanc) doit impérativement être réalisée pour soustraire l'absorbance de la solution analysée dépourvue de nitrates. La longueur d'onde est réglée à 415 nm et il est possible de lire l'absorbance de la solution traitée à différentes concentrations de nitrates en vue d'établir une droite d'étalonnage.

2-2-3. Calcul du rendement de la réduction

A partir de la courbe de calibration, nous avons pu déterminer la concentration des solutions de nitrates après mesure de leur absorbance. Le taux d'abattement a ainsi pu être calculé en utilisant l'équation ci-dessous :

$$R = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \times 100 \quad (1)$$

R étant le rendement ; C_i la concentration des nitrates avant électrolyse et C_f la concentration des nitrates obtenues après électrolyse.

3. Résultats

3-1. Etalonnage

Dans un premier temps, nous avons déterminé la longueur d'onde maximale d'absorption. De l'analyse des données obtenues, il ressort que la longueur d'onde maximale d'absorption des nitrates est située à 415 nm. Ce résultat nous a permis d'établir, dans un second temps, la courbe d'étalonnage dans le but de retrouver la concentration de toutes solutions avant et après électrolyses. Pour cela, nous avons préparé 5 solutions d'azote nitrique avec des gammes de concentrations de 0,5, 1, 2,5 et 5 mg/L. La **Figure 1** représente la variation de l'absorbance des nitrates en fonction de sa concentration.

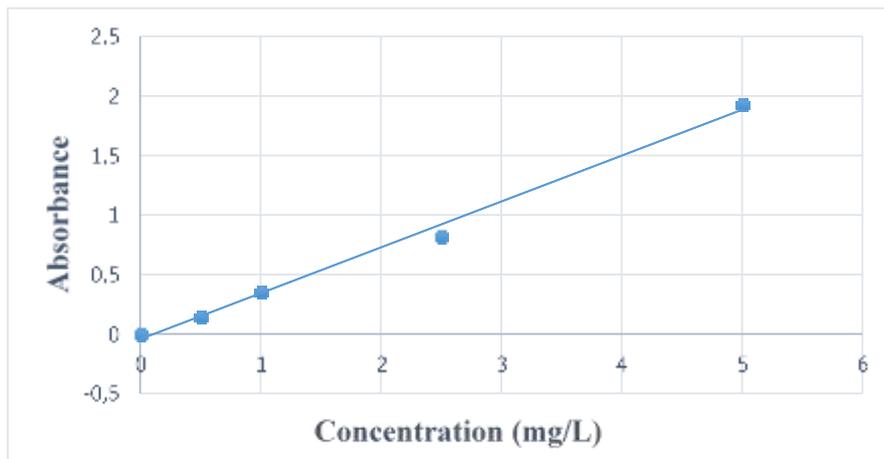


Figure 1 : Courbe d'étalonnage

3-2. Choix de l'électrode de travail

Les polluants peuvent être ainsi traités par action directe du courant électrique au cours de l'électrolyse. Des électrodes insolubles dites à forte surtension d'oxygène (Ti/Sb-SnO_2 , Ti/RuO_2 , Ti/PbO_2 , TiO_2) sont couramment utilisées [30 - 32]. Très récemment, Chauhan et Srivastava ont mis au point un procédé de dénitrification électrochimique sur électrode de Ti/RuO_2 permettant l'obtention d'un taux d'abattement de 46 % [29]. Il faut noter que cette méthode de dénitrification électrochimique n'a jamais été appliquée sur électrode de $\text{Ti/RuO}_2 + \text{IrO}_2$. Pour ces raisons et toujours dans le but de valoriser la méthode électrochimique, nous avons examiné la réduction de nitrates sur ce choix d'électrode à l'anode comme à la cathode.

3-3. Optimisation des paramètres

Il est apparu important de varier quelques facteurs pour optimiser l'efficacité de ce procédé. Les paramètres mesurés au **Tableau 1** nous ont permis de recueillir des informations qualitatives après une série d'électro-réduction. La réduction électrochimique de certains composés peut fortement dépendre du pH de la solution à traiter. Dans ce cadre, la nature acide ou basique de la solution peut être déterminante sur la sélectivité de la réaction. Le pH de différentes solutions avant électrolyse est varié de 2 à 12 en utilisant des solutions de HCl ou de NaOH. Le courant d'électrolyse est l'un des paramètres opératoires les plus importants dans le processus d'électro-réduction. L'intensité du courant, quant à elle, est variée entre -50 et -300 mA pour tester une large gamme de courant en réduction. Dans le but de mieux cerner les facteurs influant cette sélectivité, une étude a été entreprise sur les autres paramètres suivants : le temps, la concentration des nitrates et la distance inter-électrode. Il s'agit dans un premier temps, d'effectuer une

réduction par électrolyse sur électrode de Ti/RuO_2+IrO_2 à l'anode comme à la cathode. Dans un second temps, des analyses UV-visible avant et après électrolyse ont été également réalisées. Les résultats obtenus avant et après électrolyse à des températures comprises entre 22 et 28 °C sont reportés dans le **Tableau 1**.

Tableau 1 : Récapitulatif des effets des différents paramètres étudiés sur le rendement de dénitrification

Temps (min)	[NO ₃] (mg/L)	I (mA)	pH	Distance inter-électrodes (cm)	R (%)
30	1000	-50	[7 - 8]	2	37
60	1000	-50	[7 - 8]	2	52
90	1000	-50	[7 - 8]	2	54
120	1000	-50	[7 - 8]	2	57
60	500	-50	[7 - 8]	2	37
60	1000	-50	[7 - 8]	2	57
60	1500	-50	[7 - 8]	2	53
60	2000	-50	[7 - 8]	2	15
60	1000	-50	[7 - 8]	2	51
60	1000	-100	[7 - 8]	2	65
60	1000	-200	[7 - 8]	2	62
60	1000	-300	[7 - 8]	2	47
60	1000	-100	[2 - 3]	2	27
60	1000	-100	[4 - 5]	2	43
60	1000	-100	[7 - 8]	2	65
60	1000	-100	[11 - 12]	2	52
60	1000	-100	[7 - 8]	4	38
60	1000	-100	[7 - 8]	2	64
60	1000	-100	[7 - 8]	1	75
60	1000	-100	[7 - 8]	0,5	94

4. Discussion

4-1. Effet du temps sur le rendement de réduction des ions nitrates

Dans un premier temps, nous avons procédé à l'optimisation de la durée de la réaction de réduction des ions nitrates, dans l'intervalle 30 - 120 min. Tout au long de la réaction, les autres paramètres tels que la concentration en ions nitrates (1 g/L), l'intensité du courant (-50 mA), le pH (7-8), la surface de l'électrode (20 cm²) et la distance entre les électrodes (2 cm) restent invariants. La courbe de la **Figure 2** montre une augmentation assez rapide du rendement en fonction du temps au cours de l'électrolyse jusqu'à une heure. A partir de ce moment, le rendement devient constant. Ce résultat indique un temps optimal de 60 mn. Dans la suite, nous maintiendrons le temps d'électrolyse à une heure.

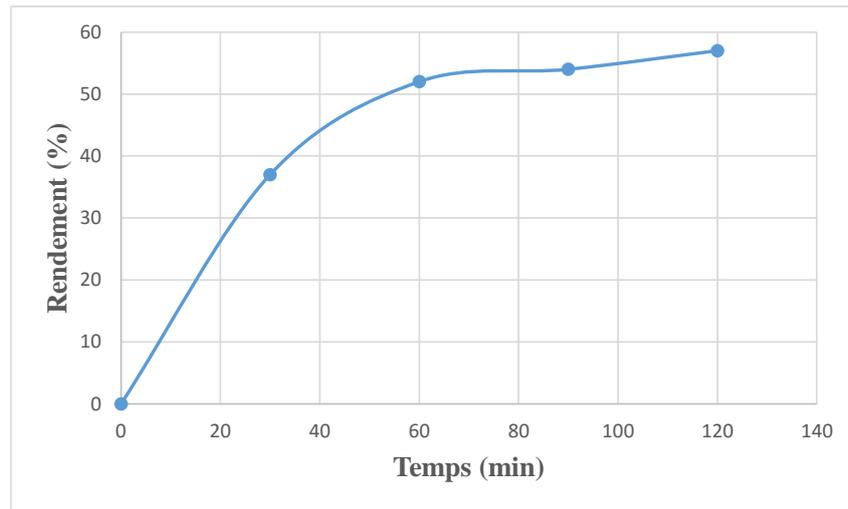


Figure 2 : Evolution du rendement en fonction du temps

4-2. Effet de la concentration sur le rendement de réduction des ions nitrates

L'étude de l'influence de la concentration de NO_3^- sur le taux d'abattement a été effectuée, à la température ambiante (27°C) en fixant le temps d'électrolyse à 60 min, l'intensité du courant à -50 mA et le pH (7-8). Bien que l'augmentation de la concentration de NO_3^- à de fortes teneurs conduise à une baisse du rendement, la **Figure 3** montre que l'addition de quantités croissantes de nitrates entraîne une amélioration du rendement pour des valeurs inférieures à 1 g/L. Au-delà de cette valeur maximale, toute augmentation de concentration devient défavorable au procédé. Après électrolyse à 1 g/L, nous obtenons, après analyse par spectroscopie UV-visible, un rendement de 57 %.

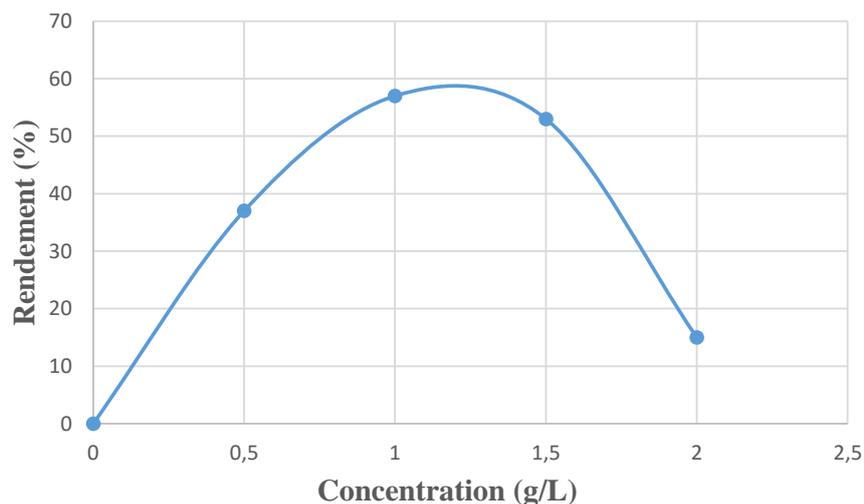


Figure 3 : Evolution du rendement en fonction de la concentration

4-3. Effet du courant sur le rendement de réduction des ions nitrates

Le courant d'électrolyse est l'un des paramètres opératoires les plus importants dans le processus d'électro-réduction. Nous avons étudié l'effet de l'intensité du courant appliqué sur le taux d'abattement lors des électrolyses de solutions aqueuses de NO_3^- à 1 g/L avec agitation 200 tr/mn, à température ambiante (24°C) et pour des courants d'intensité constante $I = -50, -100, -200$ et -300 mA . Comme

attendu, l'augmentation progressive du courant influe positivement sur le taux d'abattement qui atteint un maximum de 65 %. L'élévation en valeur absolue du courant électrique augmente la quantité de charge électrique, ce qui conduit à une réduction plus importante d'ions nitrates à la surface de l'électrode. Il faut souligner toutefois que le procédé n'est plus efficace lorsque le courant de réduction dépasse 100 mA (en valeur absolue).

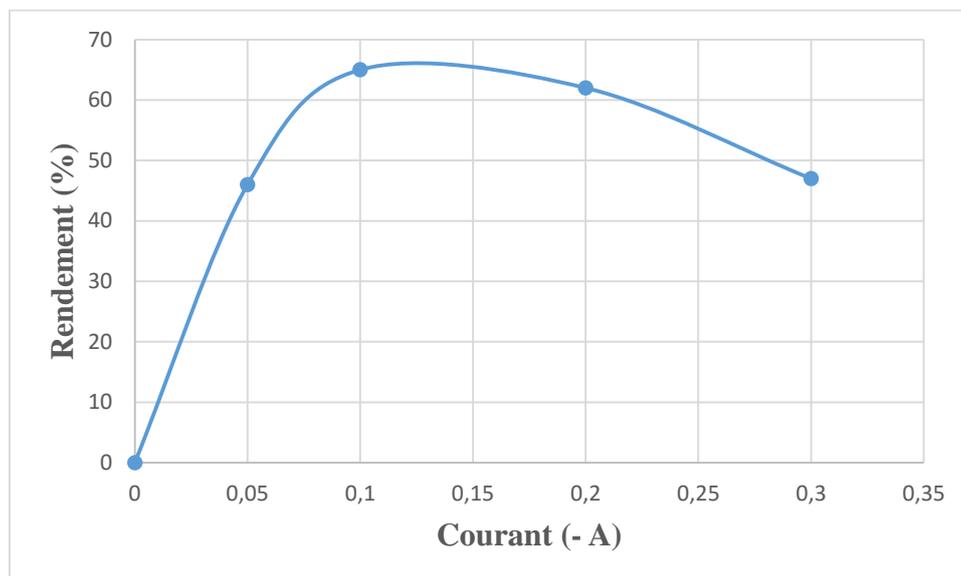


Figure 4 : *Evolution du rendement en fonction du courant*

4-4. Effet du pH sur le rendement de réduction des ions nitrates

La réduction électrochimique en milieu aqueux peut fortement dépendre du pH de la solution à traiter. Pour ce faire, des protons ont été ajoutés (sous forme de HCl) de façon à ce que le pH diminue. Il est intéressant de noter qu'en milieu aqueux et dans les conditions standards, les protons se réduisent vers 0,0 V/ESH. Dans ces conditions, la principale réaction peut correspondre à la réduction des protons. Afin de lever l'ambiguïté, nous avons décidé ensuite de travailler en milieu basique. La **Figure 5** montre clairement l'effet du pH sur le rendement en accord avec la concurrence d'une nouvelle réaction électrochimique en milieu acide. Lorsque l'électrolyse a été réalisée avec un pH situé entre 7 et 8, un rendement de 65 % est obtenu après analyse par spectroscopie d'absorption UV -visible. Ce résultat tend à prouver que le domaine de pH idéal pour la réduction des ions nitrates se situe en zone neutre 7-9.

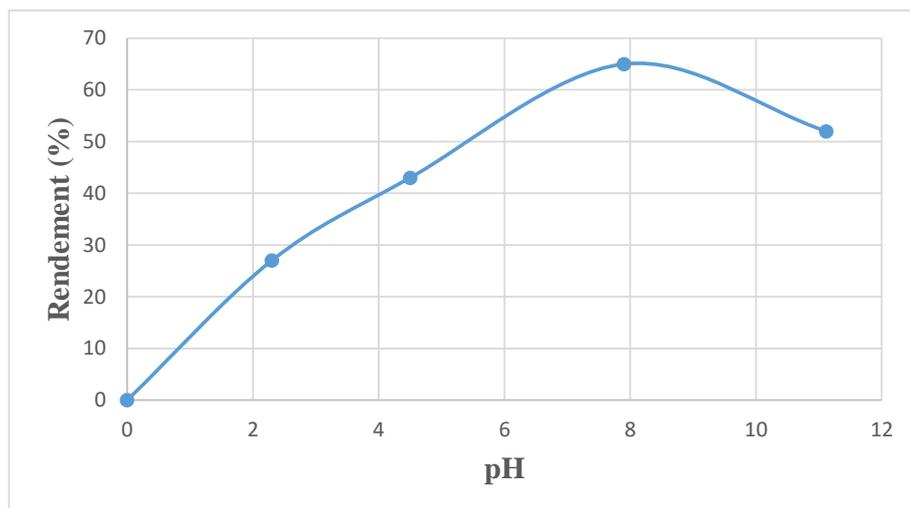


Figure 5 : Evolution du rendement en fonction du pH

4-5. Effet de la distance entre les deux électrodes sur le rendement de réduction des ions nitrates

Après avoir démontré que le pH peut influencer le rendement, un autre objectif est d'explorer l'influence de la distance entre les deux électrodes. Sachant que la distance entre les deux électrodes influence le passage du courant, nous avons entrepris une série d'électrolyses en variant la distance entre les deux électrodes de 4, 2, 1 et 0,5 cm, respectivement. Comme montré en **Figure 6**, le rendement s'améliore dès le rapprochement des deux électrodes. A noter qu'un rapprochement de 0,5 cm entre les deux électrodes permet de favoriser un rendement de dénitrification de 94 %.

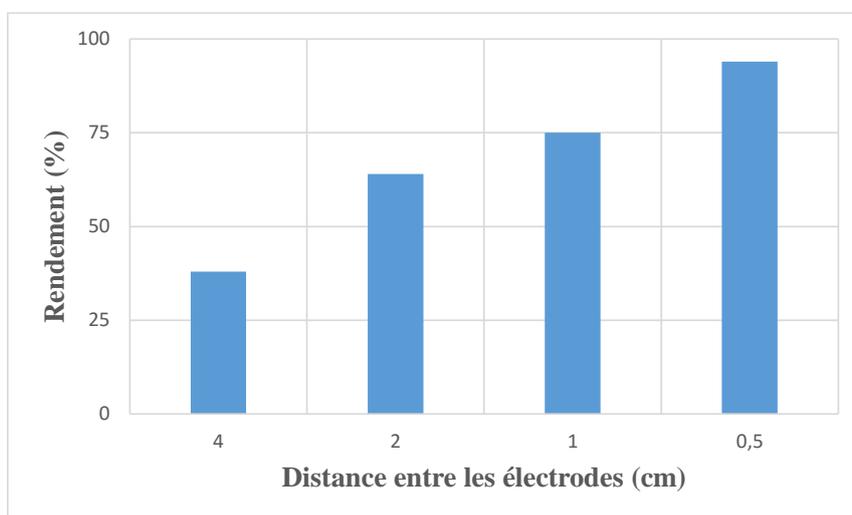


Figure 6 : Evolution du rendement en fonction de la distance entre les deux électrodes

5. Conclusion

Dans ce travail, nous avons étudié la réduction des nitrates sur une électrode de titane et avons utilisé la spectrophotométrie UV-visible comme technique d'analyse. L'étude a été consacrée à l'optimisation des conditions expérimentales d'électro-réduction. L'influence des paramètres comme le temps d'électrolyse, la

concentration initiale en nitrates, l'intensité du courant, etc., a permis d'améliorer le rendement comparativement à l'électrode de Ti/RuO₂, dont le rendement est estimé à 46 %. Ce travail, basé sur l'étude comparative entre l'électrode de Ti/RuO₂ et une électrode mixte de Ti/RuO₂ + IrO₂ dans diverses conditions expérimentales, a permis d'apporter des informations importantes quant à la réduction électrochimique des nitrates. Dans cette étude, nous avons pu démontrer que l'utilisation de l'électrode mixte permet de doubler le rendement obtenu comparativement avec l'électrode de Ti/RuO₂. Finalement, ce travail exploratoire original ouvre des perspectives intéressantes pour le développement de nouvelles méthodes de traitement des eaux polluées.

Références

- [1] - Q. WANG and Z. YANG, Industrial water pollution, water environment treatment, and health risks in China, *Environ. Pollut.*, 218 (2016) 358 - 365
- [2] - T. K. TRAN, K. F. CHIU, C. Y. LIN and H. J. LEU, Electrochemical treatment of wastewater : Selectivity of the heavy metals removal process, *Int. J. Hydrog. Energy.*, 42 (2017) 27741 - 27748
- [3] - I. ZONGO, J-P. LECLERC, H. A. MAIGA, J. WETHE and F. LAPICQUE, Removal of hexavalent chromium from industrial wastewater by electrocoagulation : a comprehensive comparison of aluminium and iron electrodes, *Sep. Purif. Technol.*, 66 (2009) 159 - 166
- [4] - M. FLORKE, E. KYNAST, I. BARLUND, S. EISNER, F. WIMMER and J. ALCAMO, Domestic and industrial water uses of the past 60 years as a mirror of socio-economic development : A global simulation study, *Glob. Environ. Change.*, 23 (2013) 144 - 156
- [5] - A. K. D. DIME, G. DIOUF, E. T. DRAME and M. FALL, Caractérisation physico-chimique de la nappe phréatique située dans une zone à forte pollution industrielle : Cas de la commune de Ngoundiane, *J. Soc. Ouest-Afr. Chim.*, 046 (2018) 23 - 28
- [6] - D. G. AHOULE, M. J. A. OHOU-YAO, O. B. YAPO, A. E. J. E. Y. GNAGNE and V. MAMBO, Caractérisation hydrochimique de la nappe phréatique de la ville d'Abidjan : cas des communes d'Abobo, d'Attécoubé, de Koumassi et de Yopougon, *J. Soc. Ouest-Afr. Chim.*, 044 (2017) 51 - 57
- [7] - S. ISSA, A. ALASSANE, I. NATATOU, M. BOUKARI, D. SOHOUNHOUE and D. MAMA, Caractéristique hydrogéochimique des eaux souterraines des aquifères de l'Izegouandé et du Tarat au voisinage de la Somair à Arlitau Niger, *J. Soc. Ouest-Afr. Chim.*, 039 (2015) 57 - 63
- [8] - M. M. D. SANTANA, E. F. ZANOELO, C. BENINCA and F. B. FREIRE, Electrochemical treatment of wastewater from a bakery industry : Experimental and modeling study, *Process Saf. Environ. Prot.*, 116 (2018) 685 - 692
- [9] - S. A. MOUSAVI, M. MEHRALIAN, M. KHASHIJ and S. IBRAHIM, Effect of air flow rate and C/N ratio on biological nitrogen removal through the CANON process treating reject water, *Environ. Technol.*, 39 (2018) 2891 - 2899
- [10] - I. C. ELEOTERIO, J. C. FORTI and A. R. D. ANDRADE, Electrochemical treatment of wastewater of veterinary industry containing antibiotics, *Electrocatalysis*, 4 (2013) 283 - 289
- [11] - A. SARAVANAN, P. S. KUMA, S. VARJANI, S. KARISHMA, S. JEEVANANTHAM and P. R. YAASHIKA, Effective removal of Cr(VI) ions from synthetic solution using mixed biomasses : Kinetic, equilibrium and thermodynamic study, *J. Water Process. Eng.*, 40 (2021) 101905
- [12] - S. K. KHANAL, S. VARJANI and M. K. AWASTHI, Waste-to-resources : opportunities and challenges, *Bioresour. Technol.*, 317 (2020) 123987
- [13] - A. K. D. DIME, G. DIOUF, M. M. SARR and M. FALL, Caractérisation physico-chimique de la nappe phréatique située dans une zone à forte pollution industrielle : Cas de la commune de Rufisque, *Rev. Ivoir. Sci. Technol.*, 35 (2020) 163 - 174

- [14] - J. SHI, C. LONG and A. LI, Selective reduction of nitrate into nitrogen using Fe-Pd bimetallic nanoparticle supported on chelating resin at near-neutral pH, *Chem. Eng. J.*, 286 (2016) 408 - 415
- [15] - Z. ZHANG, Y. XU, W. SHI, W. WANG, R. ZHANG, X. BAO, B. ZHANG, L. LI and F. CUI, Electrochemical-catalytic reduction of nitrate over Pd-Cu/ γ -Al₂O₃ catalyst in cathode chamber : Enhanced removal efficiency and N₂ selectivity, *Chem. Eng. J.*, 290 (2016) 201 - 208
- [16] - L. SU, K. LI, H. ZHANG, M. FAN, D. YING, T. SUN, Y. WANG and J. JIA, Electrochemical nitrate reduction by using a novel Co₃O₄/Ti cathode, *Water Res.*, 120 (2017) 1 - 11
- [17] - V. GEORGEAUD, A. DIAMAND, D. BORRUT, D. GRANGE and M. COSTE, Electrochemical treatment of wastewater polluted by nitrate : selective reduction to N₂ on boron-doped diamond cathode, *Water Sci. Technol.*, 63 (2011) 206 - 212
- [18] - I. KALARUBAN, P. LOGANATHAN, J. KANDASAMY, R. NAIDU and S. VIGNESWARAN, Enhanced removal of electrochemical-adsorption system, *Sep. Purif. Technol.*, 189 (2017) 260 - 266
- [19] - J. LIANG, Y. ZHENG and Z. LIU, Nanowire-based Cu electrode as electrochemical sensor for detection of nitrate in water, *Sens. Actuators B Chem.*, 232 (2016) 336 - 344
- [20] - J. SIM, H. SEO and J. KIM, Electrochemical denitrification of metal-finishing wastewater : Influence of operational parameters, *Korean J. Chem. Eng.*, 29 (2012) 483 - 488
- [21] - J. F. SU, I. RUZYBAYEZ, I. SHAH and C. P. HUANG, The electrochemical reduction of nitrate over micro-architected metal electrodes with stainless steel scaffold, *Appl. Catal. B*, 180 (2016) 199 - 209
- [22] - M. M. D. SANTANA, E. F. ZANOELO, C. BENINCA and F. B. FREIRE, Electrochemical treatment of wastewater from a bakery industry: Experimental and modeling study, *Process Saf. Environ. Prot.*, 116 (2018) 685 - 692
- [23] - M. LI, C. FENG, Z. ZHANG, S. YANG and N. SUGIURA, Treatment of nitrate contaminated water using an electrochemical method, *Bioresour. Technol.*, 101 (2010) 6553 - 6557
- [24] - I. BRETTAR, J. M. SANCHEZ-PEREZ and M. TREMOLIERES, Nitrate elimination by denitrification in hardwood forest soils of the Upper Rhine floodplain - correlation with redox potential and organic matter, *Hydrobiologia*, 469 (2002) 11 - 21
- [25] - J. C. FANNING, The chemical reduction of nitrate in aqueous solution, *Coord. Chem. Rev.*, 199 (2000) 159 - 179
- [26] - A. KOPARAL and Ü. ÖGUTVEREN, Removal of nitrate from water by electroreduction and electrocoagulation, *J. Hazard. Mater.*, 89 (2002) 83 - 94
- [27] - S. GARCIA-SEGURA and M. LANZARINI-LOPES, Electrocatalytic reduction of nitrate : Fundamentals to full-scale water treatment applications, *Appl. Catal. B.*, 236, (2018) 546 - 568
- [28] - S. K. SHARMA and R. C. SOBTI, Nitrate removal from ground water, *E- J. Chem.*, 9 (2012) 1667 - 1675
- [29] - R. CHAUHAN and V. C. SRIVASTAVA, Electrochemical denitrification of highly contaminated actual nitrate wastewater by Ti/RuO₂ Anode and Iron Cathode, *Chem. Eng. J.*, 386 (2020) 122065
- [30] - I. D. SANTOS, M. DEZOTTI and A. J. B. DUTRA, Electrochemical treatment of effluents from petroleum industry using a Ti/RuO₂ anode, *Chem. Eng. J.*, 226 (2013) 293 - 299
- [31] - D. SHAO, J. LIANG, X. CUI, H. XU and W. YAN, Electrochemical oxidation of lignin by two typical electrodes : Ti/Sb-SnO₂ and Ti/PbO₂, *Chem. Eng. J.*, 244 (2014) 288 - 295
- [32] - W. LI, C. XIAO, Y. ZHAO, Q. ZHAO, R. FAN and J. XUE, Electrochemical reduction of high-concentrated nitrate using Ti/TiO₂ nanotube array anode and Fe cathode in dual-chamber cell, *Catal. Letters.*, 146 (2016) 2585 - 2595