

**Larisa MOCANU, Maria GONȚA, Gheorghe DUCA,  
Vera MATVEEVICI**

**APLICAREA METODELOR FIZICO-CHIMICE  
COMBinate LA ÎNLĂTURAREA POLUANȚILOR  
TEXTILI DIN SOLUȚII APOASE**

***MONOGRAFIE***

*Aprobat de Consiliul Științific al USM*

**CHIȘINĂU, 2023**

**CEP USM**

**APLICAREA METODELOR FIZICO-CHIMICE COMBinate LA ÎNLĂTURAREA  
POLUANȚILOR TEXTILI DIN SOLUȚII APOASE**

C.Z.U: 628.16.08.06:547.625(043)

*Aprobat spre publicare la ședința Consiliul Științific al USM.  
Extras din procesul-verbal nr.4 de la ședința din 27 februarie 2023 a Consiliul  
Științific al Universității de Stat din Moldova.*

**Recenzenți:** *Olga COVALIOVA*, doctor habilitat, conferențiar cercetător,  
Institutul de Chimie  
*Mihail CIOBANU*, doctor habilitat, conferențiar cercetător,  
Institutul de Chimie

**DESCRIEREA CIP A CAMEREI NAȚIONALE A CĂRȚII DIN  
REPUBLICA MOLDOVA**

**Larisa MOCANU**

Aplicarea metodelor fizico-chimice combinate la înlăturarea poluanților textili din soluții apoase : Monografie / Larisa Mocanu, Maria Gonța, Gheorghe Duca, Vera Matveevici. – Chișinău : CEP USM, 2023. – 194 p. : fig., fot., scheme, tab.

Bibliogr.: p. 131-162 (299 tit.). – 50 ex.

ISBN 978-9975-62-511-1.

628.16.08:547.625

A 65

ISBN 978-9975-62-511-1.

© CEP USM, 2023  
© L. MOCANU, M. GONȚA, Gh. DUCA, V. MATVEEVICI

## CUPRINS

<b>INTRODUCERE .....</b>	<b>6</b>
<b>1. METODE FIZICO-CHIMIE DE EPURARE A APELOR REZIDUALE TEXTILE .....</b>	<b>12</b>
1.1. Epurarea apelor reziduale textile prin utilizarea metodelor de concentrare .....	15
1.2. Epurarea apelor reziduale textile prin aplicarea AOPs .....	30
<b>2. MATERIALE ȘI METODE DE CERCETARE.....</b>	<b>39</b>
<b>3. ÎNLĂTURAREA POLUANȚILOR TEXTILI DIN EFLUENȚII SINTETICI/APE UZATE INDUSTRIALE TEXTILE PRIN APLICAREA PROCESELOR DE OXIDARE AVANSATĂ .....</b>	<b>50</b>
3.1. Oxidarea avansată a poluanților textili prezenți în efluenții sintetici textili și în apele uzate industriale .....	50
<b>4. ELECTROFLOTAREA POLUANȚILOR TEXTILI DIN EFLUENȚII SINTETICI ÎN CELULĂ ELECTROCHIMICĂ CU ANOZI ÎNSOLUBILI .....</b>	<b>63</b>
4.1. Electroflotarea efluenților sintetici ce conțin poluanți textili .....	63
4.2. Epurarea efluenților sintetici și a apelor uzate industriale prin aplicarea metodelor fizico-chimice combinate .....	74
<b>5. COAGULAREA/FLOCULAREA POLUANȚILOR TEXTILI DIN EFLUENȚII SINTETICI CU UTILIZAREA SULFATULUI DE ALUMINIU HIDRAT ÎN CALITATE DE COAGULANT .....</b>	<b>89</b>
5.1. Coagularea efluenților sintetici textili cu conținut de poluanți textili	89
5.2. Influența floclantului PDAMDAC asupra procesului de coagulare. Epurarea efluenților sintetici textili prin aplicarea metodelor fizico-chimice combinate .....	98
<b>6. APLICAREA METODELOR FIZICO-CHIMICE COMBinate LA ÎNLĂTURAREA POLUANȚILOR TEXTILI DIN SOLUȚII APOASE .....</b>	<b>109</b>
6.1. Epurarea efluenților sintetici textili și a apelor uzate industriale textile prin aplicarea metodelor fizico-chimice combinate .....	110
<b>BIBLIOGRAFIE .....</b>	<b>131</b>
<b>ANEXA 1 .....</b>	<b>164</b>
<b>ANEXA 2 .....</b>	<b>170</b>
<b>ANEXA 3 .....</b>	<b>171</b>
<b>ANEXA 4 .....</b>	<b>174</b>
<b>ANEXA 5 .....</b>	<b>178</b>
<b>ANEXA 6 .....</b>	<b>184</b>

# APLICAREA METODELOR FIZICO-CHIMICE COMBinate LA ÎNLĂTURAREA POLUANȚILOR TEXTILI DIN SOLUȚII APOASE

## PREFAȚĂ

Apa este o componentă esențială a vieții umane care are un impact înalt asupra economiei, societății și geopoliticii. Compoziția chimică a apei reflectă calitatea ei și valoarea biologică de habitare.

Un rol negativ în calitatea apelor naturale le revine apelor uzate industriale de la băile de vopsire a țesăturilor textile, având în vedere cantitățile mari de ape reziduale evacuate, gradul înalt de poluare precum și faptul că agenții de colorare și cei auxiliari sunt cunoscuți ca poluanți organici toxici și greu biodegradabili.

Actualitatea și importanța temei de cercetare este legată de faptul că efluenții textili neepurați, rezultați din activitatea fabricilor de vopsire a fibrelor naturale și sintetice din Republica Moldova se deversează, în proporție de 90,0%, în sistemele de canalizare urbană sau sunt evacuate în bazinele acvatice naturale. Concentrația remanentă a agenților de colorare fiind de 200,0÷300,0 mg/L, iar a agenților auxiliari de 10,0÷60,0 mg/L. Acești poluanți textili sunt substanțe chimice sintetice greu biodegradabile, stabile din punct de vedere biochimic, destul de toxice pentru microorganismele din bazinele acvatice, iar limita lor admisibilă de deversare în bazinele acvatice variază de la 0,05 până la 0,5 mg/L. Unul dintre efectele negative care rezultă din deversarea apelor uzate industriale textile este colorația intensă, care este asociată cu reducerea penetrării razelor solare în bazinele acvatice naturale, ceea ce, la rândul său, afectează procesul de fotosinteză și de autopurificare a apelor naturale.

În lucrare s-au studiat procesele de epurare a efluenților sintetici și a apelor uzate industriale cu conținut sporit de poluanți textili greu biodegradabili, care fiind evacuați fără o epurare preventivă produc un impact negativ asupra mediului acvatic.

Rezultatele științifice obținute la scară de laborator, garantează o performanță înaltă de epurare: pentru apele uzate industriale textile – 90,0% și pentru efluenții sintetici până la 99,0%. Rezultatele științifice teoretice și practice pot fi folosite la elaborarea prelegerilor și lucrărilor de laborator la disciplinele *Chimia ecologică*, *Tehnologii de epurare a apelor reziduale* și *Economia produselor industriale durabile*, USM. Rezultatele cercetărilor, la fel, pot servi la fundamentarea proiectelor științifice naționale și internaționale din cadrul direcției strategice Materiale, tehnologii și produse inovative în domeniul *Chimiei ecologice a apelor*.

Valoarea aplicativă a lucrării constă în extrapolarea condițiilor optime stabilite privind tratarea efluenților sintetici asupra epurării apelor uzate industriale textile. Apele epurate conform schemelor elaborate, în condiții optime prestabilite, pot fi reutilizate în procesele tehnologice de vopsire.

Monografia este destinată studenților, masteranzilor, doctoranzilor ce se specializează în domeniul tehnologiei chimice, chimiei ecologice și a protecției mediului.

## LISTA ABREVIERILOR

AF – aldehydă formică	RA – agent de colorare roșu reactiv 120
AOPs – procese de oxidare avansată	RD – agent de colorare roșu direct 81
AT – alcalinitate totală	rpm – rotații pe minut
AUX – auxiliar	SDT – solide totale dizolvate
CBO <sub>5</sub> – consumul biochimic de oxigen 5 zile	ST – solide totale
CCO – consumul chimic de oxigen	STS – solide totale în suspensie
CMA – concentrație maximă admisibilă în apele uzate a substanțelor poluante	SVT – solide volatile totale
COL – agent de colorare	TOC – carbon organic total
DEgl – dietilenglicol	UE – Uniunea Europeană
DMPA – acid dihidroximetilpropionic	UNICEF – Fondul Internațional pentru Urgențe ale Copiilor al Națiunilor Unite
Egl – etilenglicol	UV – ultraviolet
Fig. – figură	UV-Vis – ultraviolet-vizibil
NaLS – sare de natriu a acidului lignosulfonic	
NNT – azotat de azot total	
NT – azot total	
OMS – Organizația Mondială a Sănătății	
P – performanța de epurare prin aplicarea metodelor fizico-chimice combinat	
PA – agent de colorare portocaliu reactiv 18	
PDAMDAC – poli (dialildimetil-clorura de amoniu)	

# APLICAREA METODELOR FIZICO-CHIMICE COMBinate LA ÎNLĂTURAREA POLUANȚILOR TEXTILI DIN SOLUȚII APOASE

## INTRODUCERE

Apa este o componentă esențială a vieții umane care are un impact înalt asupra economiei, societății și geopoliticii, iar compoziția ei chimică reflectă calitatea și valoarea biologică de habitare. Conform datelor ONU până în 2035, 40,0% din populație va trăi în condiții de deficit de apă potabilă, deși 71,0% din suprafața pământului este acoperită cu apă. Criza deficitului de apă este declanșată pe de-o parte de schimbările climatice, iar pe de altă parte de creșterea industrializării. Potrivit UNICEF și OMS, anual, la nivel mondial, din cauza poluării cu substanțe chimice periculoase, peste 20 de milioane de oameni suferă de boli transmise prin apă. Un rol semnificativ în calitatea apelor naturale le revine apelor uzate industriale de la băile de vopsire a țesăturilor textile, având în vedere cantitățile mari de ape reziduale evacuate (pentru un tricou de bumbac se consumă 2700 L de apă, iar pentru 25 m de pânză pentru canapele – 2300 L de apă), gradul înalt de poluare al efluenților și faptul că agenții de colorare și cei auxiliari sunt cunoscuți ca poluanți organici toxici (cancerigeni, teratogeni, mutageni) și greu biodegradabili. Astfel că responsabilii de mediu trag semnale de alarmă în ceea ce privește calitatea epurării apelor uzate care sunt evacuate în receptorii naturali, deoarece efluenții textili neepurați, rezultați din activitatea fabricilor de vopsire a fibrelor naturale și sintetice din Republica Moldova se deversează, în proporție de 90,0%, în sistemele de canalizare urbană sau sunt evacuate în bazinele acvatice naturale. Concentrația remanentă a agenților de colorare fiind de 200,0÷300,0 mg/L, iar a agenților auxiliari de 10,0÷60,0 mg/L. Acești poluanți textili sunt substanțe chimice sintetice greu biodegradabile, stabile din punct de vedere biochimic, destul de toxice pentru microorganismele din bazinele acvatice, iar limita lor admisibilă de deversare în bazinele acvatice variază de la 0,05 până la 0,5 mg/L.

Epurarea acestor fluxuri de apă este obligatorie odată cu adoptarea *Legii apelor* privind încărcările limită ale poluanților din apele reziduale, care prevede necesitatea de a controla contaminarea în scopul reducerii poluanților evacuați (*Directiva 2000/60/ CE*) și impunerea valorilor limită ale emisiilor (*Decretul-lege nr. 236/98 din 1 august 1998*) și a valorilor maxime admisibile pentru evacuarea efluenților textili (*Hotărâre Nr. 950 din 25.11.2013*). Micșorarea resurselor de apă și creșterea necesității de apă potabilă obligă cercetătorii din întreaga lume să elaboreze metode și procedee de epurare care exclud pătrunderea agenților textili în mediul ambiant și, mai ales, în apele naturale. Unul dintre efectele negative care rezultă la deversarea apelor uzate textile este colorația intensă, chiar și la concentrații mici ale agenților de colorare (1,0 mg/L) și care, ulterior, împiedică reutilizarea apei. Un alt impact negativ al prezenței agenților de colorare este

asociat cu o scădere a penetrării razelor solare în bazinele acvatice, ceea ce afectează procesul de fotosinteză și de autopurificare a apelor naturale, creează perturbări ale solubilității gazelor, ceea ce dăunează faunei și florei acvatice. Apele reziduale evacuate în mediului ambiant pot aduce la schimbarea compoziției chimice a apelor naturale, din acest motiv sunt necesare noi metode combinate pentru tratarea mai eficientă a apelor reziduale textile, ceea ce ar putea rezolva problema principală a chimiei ecologice. În vederea evitării unor asemenea probleme ecologice, precum și, pentru posibilitatea reutilizării efluentului epurat în procesele industriale, se impune elaborarea metodelor și procedeele pentru înlăturarea și mineralizarea poluanților organici textili cu conținut de agenți auxiliari și agenți de colorare.

În urma studiului bibliografic, privind metodele fizico-chimice de epurare și decontaminare a apelor reziduale de poluanți textili, s-a constatat că atât pe plan național, cât și internațional, s-au realizat cercetări cu privire la epurarea efluenților sintetici textili ce conțin doar agenți de colorare separat (albastru reactiv, roșu reactiv, portocaliu reactiv, galben reactiv, negru reactiv, albastru direct, roșu direct, cafeniu direct, albastru acid, roșu acid, galben azoic, congo direct etc.), diferiți agenți tensio-activi de suprafață (lauril sulfat de sodiu, bromură de cetiltrimetilamoniu, bromură de hexadecil)tri-metilamoniu, cocamidopropil betaină, cocomid DEA, dietanolamida a acizilor grași a uleiurilor de cocos) precum și agenți auxiliari (lignosulfonat de sodiu și dietilen glicol). La fel, au fost studiate efluenți sintetici ce conțin atât agenți de colorare, cât și surfactanți. Însă, lipsesc studiile referitoare la epurarea efluenților sintetici textili care au în compoziția lor atât agenți de colorare (roșu direct 81 *RD*, roșu reactiv 120 *RA* și portocaliu reactiv 16 *PA*), cât și agenți auxiliari (dispersat *NaLS*, emolient *DMPA*, fixatori *Degl* și *Egl* etc.). Astfel, în lucrarea dată, cercetările științifice se axează pe aplicarea metodelor fizico-chimice combinate în vederea epurării efluenților sintetici textili care au în compoziția lor mai multe clase de agenți auxiliari (ce rezultă din procesul de vopsire a acrilicului, bumbacului și fibrelor de poliester etc.) precum și agenți de colorare (directi și reactivi), iar în baza rezultatelor obținute au fost elaborate scheme de decontaminare a apelor uzate industriale textile. Ca rezultat al epurării apelor reziduale este necesar atingerea valorilor limită admisibile ale principalilor indicatori de calitate pentru deversarea lor în receptorii naturali fără a provoca schimbarea compoziției chimice a apelor naturale.

Lucrarea este dedicată epurării efluenților sintetici textili, apelor uzate industriale textile cu conținut sporit de poluanți textili greu biodegradabili, care fiind evacuați fără o epurare preventivă produc un impact negativ asupra mediului acvatic.

## APLICAREA METODELOR FIZICO-CHIMICE COMBinate LA ÎNLĂTURAREA POLUANȚILOR TEXTILI DIN SOLUȚII APOASE

**Scopul principal al acestei lucrări** constă în stabilirea condițiilor optime de epurare a efluenților sintetici și a apelor uzate industriale textile cu conținut de agenți auxiliari și agenți de colorare prin aplicarea metodelor fizico-chimice combinate, elaborarea schemelor de tratare și integrarea acestora în procesul de epurare, pentru a menține un conținut chimic admisibil a apelor naturale, conform standardelor în vigoare

Pentru realizarea scopului au fost înaintate următoarele obiective:

- selectarea metodelor de cercetare și analiză, precum și adaptarea acestora la realizarea proceselor de oxidare/mineralizare și concentrare a poluanților textili prezenți în efluenții sintetici și apele uzate industriale;
- stabilirea condițiilor optime de realizare a proceselor de decontaminare și evaluarea performanței de înlăturare a poluanților textili din efluenții sintetici și apele uzate industriale;
- aplicarea metodelor de concentrare și a proceselor de oxidare avansată cu utilizarea reacțiilor catalitice și foto-catalitice;
- elaborarea schemelor de epurare a efluenților sintetici/reali ce conțin poluanți textili;
- extrapolarea rezultatelor obținute privind tratarea sistemelor model asupra procesului de epurare a apelor uzate industriale textile.

Suportul metodologic al lucrării se bazează pe principiile fundamentale ale chimiei ecologice, chimiei fizice, fotochimiei, chimiei analitice, organice, anorganice etc. Pentru atingerea scopului propus s-a folosit o diversitate de metode: analitice, fizico-chimice, cinetice. Selectarea metodelor de lucru s-a realizat în funcție de obiectivele propuse.

Efluenții textili sunt formați în urma procesării tehnologice a fibrelor și țesăturilor în diferite etape tehnologice. Ei au în compoziția lor agenți de colorare care sunt principalii componenți, agenți auxiliari textili și chimicale textile. Astfel, pentru modelarea sistemelor de lucru, în cercetarea de față au fost utilizate substanțe organice de bază (agenți de colorare textili), precum și auxiliare (agenți auxiliari textili) conform specificațiilor de calitate prevăzute de ISO 9001:2015. Determinările spectrofotometrice au fost realizate cu ajutorul spectrofotometrelor UV/Vis T60 și T80+ dotate cu softuri de înregistrare a spectrelor și de prelucrare a datelor. Metodele spectrofotometrice s-au aplicat pentru determinările calitative și cantitative ale poluanților prezenți în efluenții sintetici textili: concentrația remanentă a agenților de colorare după maximul de absorbție ( $C_t$ ) și concentrația compușilor organici remanenți ( $CCO_t$ ).

Pentru realizarea procesului de epurare a efluenților sintetici textili au fost aplicate separat atât metode distructive cum ar fi: oxidarea catalitică, foto-



catalitică, electroflotarea, electroflotarea/coagularea cât și nedestructive: coagularea, adsorbția pe cărbune activ, sedimentarea și filtrarea. Selectarea metodelor de lucru s-a realizat în funcție de scopul și obiectivele propuse.

Metodele electrochimice au fost folosite pentru electroflotarea și electroflotarea/coagularea poluanților din efluenții textili, utilizându-se în aceste scop celula electrochimică. Metoda de flotare/electroflotare are avantaje față de alte metode de concentrare prin faptul că reduce cantitatea deșeurilor post operaționale, având un efect ridicat de înlăturare a compușilor organici, deoarece o mare parte dintre agenții auxiliar au rol de colector în procesul de electroflotare. Astfel, are loc procesul de concentrare a compușilor organici textili în stratul de spumă, care, ulterior, se înlătură de pe suprafața lichidului. Procesele de oxidare avansată, cum ar fi oxidarea catalitică și foto-catalitică, au fost realizate într-un reactor și foto-reactor discontinuu de tip deschis. Aceste metode au fost aplicate cu scopul de a diminua prin oxidare/mineralizare concentrația poluanților organici în etapă secundară, precum și ca metodă primară, în cazul efluenților sintetici cu un grad de poluare mai scăzut, determinat de valorile CCO inițial sub 300,0 mgO/L.

Tematica și conținutul prezentei lucrări se încadrează perfect în direcțiile prioritare declarate în Programele de Stat – prioritatea Suportul științific în asigurarea securității ecologice a țării, direcția strategică Materiale, tehnologii și produse inovative (anii 2015-2019) și prioritatea Competitivitate economică și tehnologii inovative, direcția strategică Materiale, tehnologii și produse inovative (anii 2020-2023). Respectiv, rezultatele expuse și analizate în prezenta lucrare au fost obținute în cadrul laboratorului de cercetări științifice Chimie ecologică și tehnologii chimice moderne, Facultatea de Chimie și Tehnologie chimică din cadrul Universității de Stat din Moldova. Datele experimentale obținute au fost argumentate din punct de vedere teoretic și aplicativ.

În *capitolul 1* se prezintă în mod succint caracteristica generală a apelor uzate industriale textile și impactul lor asupra mediului ambiant ca rezultat al deversării efluenților textili neepurați. Astfel, din investigațiile bibliografice s-a constatat că compoziția efluenților textili este foarte diversă și foarte complexă și necesită înlăturarea poluanților toxici prin utilizarea diferitor procedee. În acest scop, au fost analizate principiile metodelor fizico-chimice de epurare a efluenților textili. S-au studiat procesele de electroflotare, coagulare, electroflotocoagulare, care reprezintă metodele de înlăturare prin concentrare a poluanților textili. La fel, au fost studiate metodele de epurare a apelor uzate industriale textile prin aplicarea proceselor de oxidare avansată cu reagentul Fenton, foto-Fenton și dioxid de titan, care relevă că radicalii hidroxil sunt acele particule radicalice care au un potențial înalt de oxidare ( $E^0 = 2,8 \text{ V}$ ) și care participă la reacțiile de oxidare/mineralizare a

## APLICAREA METODELOR FIZICO-CHIMICE COMBinate LA ÎNLĂTURAREA POLUANȚILOR TEXTILI DIN SOLUȚII APOASE

poluanților. S-a constatat că un număr limitat de lucrări relevă mecanismele de înlăturare a agenților auxiliari prezenți în apele reziduale textile.

În *capitolul 2* este descrisă metodologia de cercetare în vederea realizării scopului și a obiectivelor propuse. La fel, sunt descriși reactivii folosiți, aparatul utilizat și metodele de analiză, cercetare și calcul, precum și procedeele experimentale. Sub formă tabelară este prezentată caracteristica efluenților sintetici textili și a efluentului real provenit din băile de vopsire a bumbacului.

Cercetările de laborator s-au realizat pe efluenți sintetici cu compoziție chimică cât mai apropiată de compoziția apelor din efluenții reziduali evacuați de fabricile textile. A fost studiată epurarea efluentului real prin extrapolarea legităților obținute în baza studiului epurării efluenților sintetici.

În *capitolul 3* sunt descrise rezultatele cercetărilor referitoare la oxidarea catalitică în fază omogenă cu reagentul Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ), foto-Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ) și la oxidarea catalitică eterogenă ( $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ) în vederea generării unor cantități mai mari de radicali OH cu scopul de a obține un grad înalt de oxidare/mineralizare a poluanților textili. Procesele de oxidare avansată (AOPs) au fost studiate în funcție de concentrația inițială a agenților auxiliari și a celor de colorare prezenți în efluenții sintetici textili. S-au determinat condițiile optime de oxidare/mineralizare a poluanților în AOPs și s-a stabilit raportul molar optim  $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{Fe}^{2+}$  în procesul de oxidare Fenton, care este determinat de natura și compoziția efluenților supuși degradării. S-au stabilit parametrii fizico-chimici care influențează aceste procese și a fost evaluată eficiența de îndepărtare a poluanților textili după gradul de decolorare și gradul de oxidare/mineralizare. Este prezentată influența agenților auxiliari asupra eficienței procesului la oxidarea agenților de colorare prezenți în efluenții sintetici.

În *capitolul 4* sunt descrise condițiile optime de operare a procesului de electroflotare a efluenților sintetici cu conținut de poluanți textili, în celula electrochimică cu electrozi monopolari în scopul obținerii unor performanțe înalte (>80,0%) după procesul de epurare aplicat în etapa primară. S-au stabilit parametrii fizico-chimici de electroflotare care influențează direct procesul de epurare a efluenților sintetici ce conțin agenți auxiliari textili și de colorare. S-au evaluat performanțele de înlăturare a poluanților din efluenții sintetici textili prin metode electrochimice, care diferă prin valorile CCO inițiale și compoziție chimică. Sunt prezentate rezultatele cu privire la influența agenților auxiliari asupra eficienței procesului de epurare prin electroflotare în funcție de structura și proprietățile lor. Schema de epurare elaborată pentru efluenții sintetici a fost aplicată la epurarea efluentului textil real provenit din baia de vopsire a bumbacului.

În *capitolul 5* a fost studiat procesul de coagulare a efluenților sintetici ce conțin agenți auxiliari textili (NaLS, DMPA, DEgl) și agenți de colorare (RD, RA

și PA). S-a constatat că eficiența procesului de îndepărtare a poluanților textili prin coagulare depinde de diferiți parametri fizico-chimici. În calitate de coagulant au fost utilizate sărurile de Al(III) și s-a evaluat influența vitezei de agitare, valoarea pH-ului, dozele de coagulant, floculant și influența aldehidei formice. Sunt prezentate rezultatele cercetării cu privire la evaluarea condițiilor optime pentru valorile CCO și gradul de decolorare (R, %) al efluenților sintetici textili ce conțin agenți auxiliari textili (NaLS, DMPA, DEgl) și agenți de colorare (RD, RA și PA). Pentru sporirea eficienței de înlăturare prin coagulare a fost utilizat floculantul de tip cationic PDAMDAC. Rezultatele obținute cu privire la epurarea efluenților sintetici ce conțin poluanți textili au fost utilizate pentru epurarea apelor reziduale din efluentul textil real provenit de la vopsirea bumbacului.

În *capitolul 6* sunt prezentate rezultatele cercetărilor cu privire la înlăturarea poluanților textili din efluenții sintetici prin combinarea metodelor fizico-chimice studiate: procesul de electroflotare și procesul de coagulare. S-au stabilit parametrii fizico-chimici care influențează procesul de electroflotare/coagulare și s-a determinat că eficiența procesului de îndepărtare a poluanților textili, depinde, în mare măsură, de concentrația agentului de colorare, concentrația agenților auxiliari și a aldehidei formice, precum și de prezența floculantului PDAMDAC. Sunt sistematizate rezultatele procesului de electroflotare/coagulare a efluenților sintetici ce conțin agenți de colorare (RD, RA și PA) și agenți auxiliari textili (NaLS, DMPA, DEgl) în funcție de natura agenților de colorare și a agenților auxiliari. În baza rezultatelor obținute, s-a constatat că epurarea efluenților sintetici în sistemele complexe *NaLS–DMPA–DEgl–RA–Egl* și *NaLS–DMPA–DEgl–RD–Egl* până la CMA se realizează prin combinarea metodelor de electroflotare/coagulare – oxidare și adsorbție pe cărbune activ. Rezultatele sistematizate, analizate și prezentate sub formă de tabele și grafice au permis stabilirea legităților de epurare a efluenților sintetici cu diferită compoziție chimică. Legitățile obținute la epurarea efluenților sintetici prin electroflotare/coagulare au fost extrapolate asupra apelor uzate industriale textile pentru care s-au evaluat performanțele de înlăturare.

Rezultatele practice au fost obținute în cadrul proiectelor naționale și internaționale: studiul proceselor ecochimice și elaborarea tehnologiilor de tratare a mediului cu cifrul 11.817.08.046 A (2011-2014); elaborarea procedeeleor de epurare a apelor reziduale de poluanți greu biodegradabili și compoziția, autopurificarea chimică, posibilități de valorificare a apelor din bazinul Nistrului de jos cu cifrul 15.817.02.35 A (2015-2019); the study of the process of removing the nonbiodegradable textile compounds by coagulation and oxidation (bursă cu proiect de cercetare oferit de către Federația Mondială a Savanților din Elveția, 2016-2017).

## **1. METODE FIZICO-CHIMICE DE EPURARE A APELOR REZIDUALE TEXTILE**

În Republica Moldova industria textilă deține un rol important în ceea ce privește ocuparea forței de muncă și ponderea în economia națională prin faptul că activează în jur de 450-467 de întreprinderi cu specific textil și tăbăcărie [1]. În Tabelul A1.1 sunt prezentate datele statistice cu privire la industria textilă din Republica Moldova. Pe lângă avantajele economice, una dintre problemele asociate fabricilor de textile este calitatea efluentului textil deversat în gurile de canalizare, râuri sau bazine acvatice, deoarece aceste ape nu corespund normelor sanitare și dezechilibrează procesele de autopurificare în corpurile acvatice [2-6].

Pe plan mondial, anual, ca rezultat al epurării necorespunzătoare a apelor uzate textile, sunt evacuate cantități deosebit de mari de poluanți, 200,0÷250,0 de tone de săruri; 50,0÷100,0 de tone impurități din fibre naturale (inclusiv biocide) și materiale asociate (lignină, sericină etc.); 80,0÷100,0 de tone de emolienți (în special amidon și derivații săi, dar și policrilați, alcool polivinilic, carboximetilceluloză); 25,0÷30,0 de tone de agenți de preparare (în principal, uleiuri minerale); 25,0÷30,0 mii de tone de tenside (dispersați, emolienți, detergenți și agenți de umectare, surfactanți etc); 15,0÷20,0 de tone de acizi carboxilici (în special, acid acetic); 10,0÷15,0 de tone de lianți; 5,0÷10,0 de tone de uree și <5,0 mii de tone de agenți auxiliari și chimicale textile. Astfel că, autoritățile de mediu trag semnale de alarmă în ceea ce privește calitatea epurării apelor uzate care sunt evacuate în receptorii naturali [7-12].

Principalii indicatori de calitate a apelor deversate, utilizați de către autoritățile de reglementare pentru determinarea în diferite etape de prelucrare textilă [8,9,13,14] sunt: efectul de toxicitate, conținutul ridicat de săruri, solide totale (ST), conținutul total de solide dizolvate (SDT), conținut ridicat de solide totale în suspensie (STS), consumul biochimic de oxigen (CBO) și consumul chimic de oxigen (CCO), metale grele, colorația efluentului și alți compuși organici potențial periculoși sau organici periculoși (Figura A1.1).

### ***Caracteristica generală a apelor reziduale textile***

Diversitatea de materii prime și a schemelor de producție utilizate în industria textilă prezintă probleme în evaluarea efluenților, caracteristicile și definirea ulterioară a tehnologiilor de control asupra poluării. Din cauza naturii lor sintetice și a structurii aromatice, majoritatea agenților de colorare nu sunt biodegradabili, au acțiune cancerigenă, creează alergii, dermatite, iritații ale pielii, diferite mutații genetice etc. [4-6,14].

Efluenții textili, în general, sunt caracterizați prin volume mari de apă și compoziție variată (Tabelele A1.2-A1.4) [4,8,9,11,13,15-21]: apele reziduale conțin agenți de colorare de bază non-biodegradabili și agenți auxiliari, cum ar fi surfactanții (de natură anionică, cationică, amfoteră etc.), dispersații, emolienții, fixatorii etc. (Tabelul A1.5 și A1.6), care în procesul de vopsire pe bază de apă au rolul de solubilizare a agenților de colorare [15,22]. Pentru astfel de procese, agentul auxiliar activ de suprafață este o componentă necesară a formulării și eficientizării procesului de vopsire a țesăturilor [23-30].

Deversarea necontrolată, fără epurarea prealabilă a efluenților contaminanți generează efecte negative asupra mediului: crește pH-ul apei receptoare cauzând daune faunei și florei acvatice; se mărește salinitatea și turbiditatea, ceea ce duce la proliferarea microorganismelor sau eutrofizarea prin prezența unor niveluri ridicate de substanțe solide dizolvate; se micșorează concentrația de oxigen dizolvat în apă datorită consumului de către microorganismele aerobe care oxidează materia organică biodegradabilă prezentă în efluent, astfel provocând moartea organismelor acvatice; degradează în condiții anaerobe materia organică, iar ca rezultat se obțin compuși mirositori și toxici (cum ar fi hidrogenul sulfurat).

Principalele probleme sunt legate de valorile ridicate ale CCO, CBO, prezența colorației intense, a ionilor metalici ( $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ), precum și a electroliților. Se estimează că peste 50,0% dintre întreprinderile de finisare chimică textilă evacuează efluenți care sunt caracterizați de un grad de toxicitate peste normele existente [5,6,18,19,33,34]. Parametrii apelor reziduale care variază cel mai mult sunt valorile pH-ului (de la 4,3 până la 11,9), valorile CCO (de la 195,0 până la 4400,0 mg/L), valorile CBO (de la 9,8 până la 1200,0 mg/L), valorile TOC (de la 84,0 până la 700,0 mg/L), sulfatii (de la 4,5 până la 2250,0 mg/L) etc. [15,35]. În timpul proceselor de epurare este important să se monitorizeze și alți parametri, cum ar fi: azotul amoniacal ( $NH_4^+$ ), nitrat ionul ( $NO_3^-$ ) și ortofosfat ionul ( $PO_4^{3-}$ ). Valorile pH-ului, CCO, CBO și ale gradului de decolorare, în mod obișnuit, nu corespund cu valorile stabilite de lege, astfel încât este necesar ca efluenții textili să fie epurați înainte de deversare. Astfel, cercetătorii din întreaga lume se ocupă intens de rezolvarea acestor probleme ecologice, precum și de propunerea unor scheme potrivite compoziției efluenților textili.

În prezentul capitol au fost selectate și studiate atât metode fizico-chimice nedistructive (coagulare/floculare), cât și metode distructive (procesul de oxidare catalitică cu reagentul Fenton și Fenton/UV, procesele de electroflotare și electroflotare/coagulare) pentru epurarea efluenților, în vederea obținerii unor concluzii pertinente, care ulterior au permis formularea scopului și obiectivelor principale ce fac obiectul de studiu al acestei cercetări.

## APLICAREA METODELOR FIZICO-CHIMICE COMBinate LA ÎNLĂTURAREA POLUANȚILOR TEXTILI DIN SOLUȚII APOASE

Tehnicile de epurare a apelor reziduale implică cel mai frecvent două sau trei tipuri de procedee, iar în funcție de mecanismul de interacțiune dintre poluant și reactant sunt clasificate ca procedee fizice, chimice și biologice [29]. Astfel, în etapa primară de epurare, conform Figurii 1.1, se aplică degradarea catalitică și fotocatalitică [5,11,17,36-73], oxidarea electrochimică [74-86], ozonarea catalitică [87-92], procese biochimice combinate [93-100], adsorbția și schimbul ionic [101-116], procese de electroflotare [117-131] și coagulare/floculare [133-152], procese de electrocoagulare [153-176], filtrarea prin membrane și nanofiltrarea [16,176-178]. Performanța tehnologiilor de epurare depinde esențial de natura metodelor însă, este influențată și de compoziția efluenților textili, stabilitatea agenților textili față de absorbția radiațiilor UV/solare și față de agenții oxidanți.

Procesul de epurare biologică, utilizat pe scară largă este, în mare măsură, eficient la îndepărtarea SS, micșorarea valorilor CBO și a gradului de decolorare (agenții de colorare se adsorb pe nămolul activat). Cu toate acestea, procesul este limitat în utilizare din cauza duratei mari de tratament, a echipamentului operațional, a toxicității și a naturii recalcitrante a agenților de colorare etc. [13,14,29,93-100]. Metodele biologice pot fi aplicate numai după un tratament prealabil chimic sau fizico-chimic, deoarece în soluții se conțin agenți de colorare neutilizați (remanenți) și o serie de agenți auxiliari textili (surfactanți, dispersați, emolienți, fixatori, polialcoolii etc.). Acești poluanți textili sunt substanțe chimice sintetice greu biodegradabile, stabile din punct de vedere biochimic, destul de toxice pentru microorganismele din bazinele acvatice, iar limita lor admisibilă variază de la 0,05 până la 0,5 mg/L [32-34,78,160].

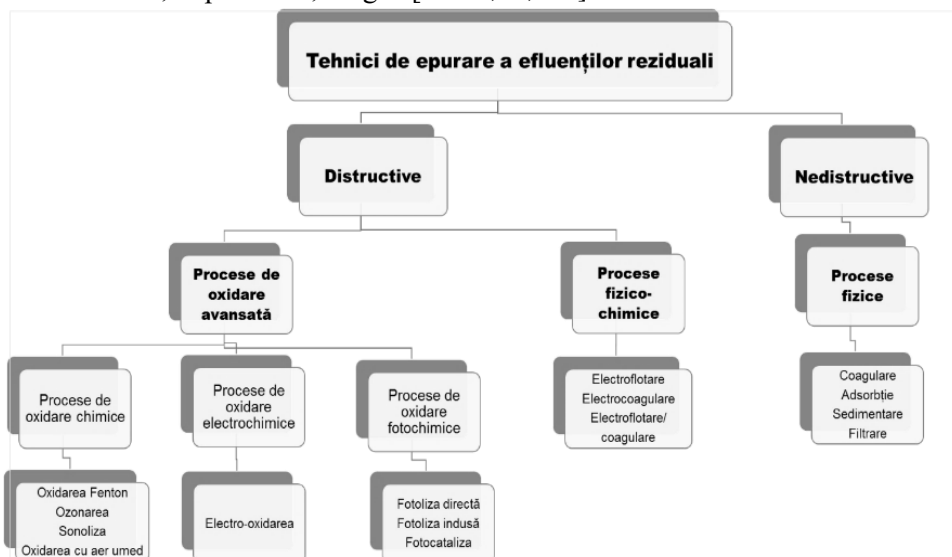


Figura 1.1. Tehnici de epurare a apelor uzate industriale textile [29]

Procesul de adsorbție prezintă o eficiență ridicată a îndepărtării culorii, însă aplicarea acestei metode este restricționată de generarea de deșeuri și de costurile ridicate de regenerare a adsorbantului [69,102-104,112,113,116]. La fel, prezența agenților auxiliari textili care se adaugă în procesul tehnologic de vopsire a diferitor fibre/țesături face procesul de epurare destul de dificil. Pentru aceste ape reziduale aplicarea metodelor de adsorbție cu ajutorul cărbunelui activ este limitată, fiindcă se înlătură doar 2,0÷4,0% dintre auxiliarii textili, din cauza faptului că o parte mare din microporii și mezoporii cărbunelui activ nu sunt accesibili pentru particulele asociate ale acestor poluanți organici [42,69,128,130]. De aceea, în prima etapă de epurare a apelor reziduale textile de poluanții organici menționați se aplică metodele de concentrare cum ar fi coagularea/flocularea, flotarea/electroflotarea sau filtrarea care duc la decolorarea apelor reziduale cu 60,0÷70,0%, iar concentrația remanentă a compușilor organici, după valoarea CCO, se micșorează cu 50,0÷60,0% [62,69,124,125,128,130-132].

Performanța tratamentului prin oxidarea electrochimică este influențată de intensitatea și densitatea curentului electric, natura electrolitului, valoarea pH-ului, concentrația radicalilor OH, valoarea CCO inițială și grosimea stratului de apă. Radicalii OH generați prin metoda chimică și electrochimică sunt eficienți atât la oxidarea compușilor nesaturați, cât și a celor saturați. Însă în timpul acestui proces distructiv se formează produși instabili care necesită costuri de operare suplimentare. Cu toate acestea, prin procesele de oxidare avansată (POA), s-au epurat efluenți cu conținut de agenți de colorare, precum și surfactanți. Rezultatele obținute [75-86] au indicat o eficiență sporită în ceea ce privește degradarea grupelor cromofore ale agentului de colorare (89,0%) și un nivel moderat de mineralizare ce atinge, în medie, 70,0÷85,0%.

La utilizarea tehnicilor de ultra și nanofiltrare cu scopul de a reutiliza apele epurate în etapa de clătire a produselor textile, s-a constatat că aceste metode de tratament au îmbunătățit calitatea efluenților textili prin reducerea valorii CCO și a gradului de decolorare. Astfel, apele provenite din etapa de vopsire au fost filtrate prin membrane de nanofiltrare: ca rezultat, valorile CCO s-au micșorat, în medie, cu 50,0÷60,0%, iar gradul de decolorare a crescut de la 20,0 până la 87,0%, în funcție de compoziția efluentului. Combinarea metodelor de omogenizare–decantare și epurarea prin membrane a efluenților textili a redus colorația cu 70,0% și valorile CCO cu 70,0÷75,0% [16,40,105,177,178].

## APLICAREA METODELOR FIZICO-CHIMICE COMBinate LA ÎNLĂTURAREA POLUANȚILOR TEXTILI DIN SOLUȚII APOASE

### 1.1. Epurarea apelor reziduale textile prin utilizarea metodelor de concentrare

#### *Epurarea apelor reziduale textile prin aplicarea procesului de electroflotare*

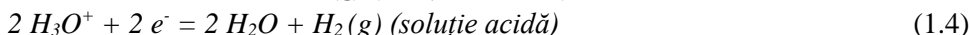
Scopul principal al epurării, în general, este determinat de reducerea valorii CCO, CBO, colorației și toxicității [19,33,34,59]. Astfel, procesul de electroflotare, datorită naturii sale neselective, contribuie pozitiv la creșterea eficienței înlăturării poluanților textili permițând, ulterior, un tratament biologic sau chiar conducând la mineralizarea completă a contaminanților.

Electroflotarea este o metodă fizico-chimică de epurare a apei reziduale care se bazează pe formarea bulelor de gaze la electroliza apei. Reacțiile electrochimice care au loc la electrozi în timpul procesului de electroflotare sunt următoarele (Ec. 1.1-1.5) [121,162].

#### **Anod**



#### **Catod**



Principiile procesului de electroflotare sunt simple: bule mici de oxigen și hidrogen aderă la particulele de poluanți, iar scăderea densității grupului de particule-bule, până la valori mai mici ca densitatea apei, face ca poluanții să se ridice la suprafața lichidului [80,122]. Astfel, la prima etapă are loc generarea de bule, iar în etapa secundă-coliziunea acestor bule cu particulele de poluanți din interiorul mediului reactiv. Ca rezultat al studiilor de specialitate, s-a constatat că performanța tratamentului depinde de mai muți factori cheie, cum ar fi: densitatea curentului electric, pH-ul apei, timpul de retenție hidraulică, natura electrozilor care reduc conductivitatea, îndepărtează solidele totale suspendate, micșorează valorile CCO și cresc gradul de decolorare (R) [80,117-130].

Densitatea curentului electric ( $A/m^2$ ) este un parametru operațional care poate fi controlat în mod continuu prin reglarea tensiunii aplicate între anod și catod și suprafața electrozilor [117,121,123,125,129-132]. Acest parametru determină în mod direct rata de generare a bulelor de gaze, de omogenizare a soluției și transferul de masă la electrozi [120,126,179]. Astfel, la densitatea curentului electric mare, la anod se produce o cantitate mai mare de bule de oxigen, iar la catod crește cantitatea ionilor de hidroxil, ceea ce reprezintă un avantaj suplimentar pentru menținerea valorii pH-ului electroliților. S-a constatat că



densitatea curentului electric are o influență majoră asupra procesului de epurare deoarece grăbește formarea bulelor de gaze și reduce concentrația poluantului până la 100% la 200 A/m<sup>2</sup> timp de 15 min [122,179,180]. Iar la o densitate a curentului electric de 112 A/m<sup>2</sup>, s-a obținut o reducere a agentului de colorare galben reactiv 23 cu aproximativ 98,0% și o scădere a valorii CCO de 69,0% în timp de 5 min. Cu toate acestea, valorile ridicate ale densității curentului electric nu sunt potrivite pentru electroflotare deoarece determină formarea unor bule de gaze mai mari, care dau naștere la un fenomen de turbulență. În intervalele mai mici ale densității curentului electric (de la 0 până la 0,03 A/m<sup>2</sup>), s-a obținut o eficiență la fel de ridicată a epurării efluenților textili reali: valoarea CCO este de 74,0÷99,0%, turbiditatea s-a redus, în medie, cu 80,0÷91,0%, iar decolorarea s-a realizat, în jur de 85,0÷95,0% [123,179]. Creșterea bulelor de gaze este inițiată de două mecanisme [117,181]: supra-saturație și coalescența gazului în electrolit, unde expansiunea este provocată de o presiune internă ridicată și de transportul gazului dizolvat la interfața gaz/lichid. În principal, diametrul bulelor de hidrogen și oxigen generat în timpul procesului de electroflotare este cuprins între 17 și 50 μm. În tehnologiile de electroflotare chimică, diametrul mediu tipic variază de la 48 până la 60 μm. De obicei, diametrul bulelor generate la electroflotare se supune unei distribuții log-normale cu peste 90,0% din dimensiunile bulelor care variază de la 15 până la 45 μm, dacă se folosește anodul confecționat din titan [182].

În urma cercetărilor, s-a constatat că valoarea pH-ului influențează puternic dimensiunile și cantitatea bulelor de gaz formate. S-a determinat că valoarea diametrului mediu al bulei variază în intervalul cuprins între 20 și 70 μm. În timpul procesului de electroflotare producția bulelor de hidrogen cu dimensiuni mici joacă rolul principal. Cele mai mici bule de hidrogen sunt produse în condiții neutre sau ușor acide [180]. Astfel, la pH 7,0, timpul de reacție de 20 min și 0,022 A/m<sup>2</sup>, performanța de înlăturare a poluanților textili din efluenții sintetici și apele uzate industriale a fost de 82,0 și 93,0% pentru turbiditate, iar pentru valorile CCO de 85,0 și respectiv, 76,0%. La pH acid, numărul de bule crește și, respectiv, cresc dimensiunile particulelor. De aceea, capacitatea de electroflotare a particulelor mici scade. La pH-ul bazic, numărul de bule, dimpotrivă scade și dimensiunile particulelor se micșorează [183,184], iar în mediul acid (pH 2,5), bulele de hidrogen sunt de aproximativ 23 μm, în timp ce la un pH 6,0 își măresc dimensiunile până la aproximativ 27 μm. Cercetătorii [117,122,180,183,185] descriu în detaliu efectul materialului electrodului și pH-ul mediului în funcție de dimensiunile bulelor. S-a determinat că dimensiunile minime ale bulelor de gaz apar într-un mediu neutru (indiferent de materialul catodic folosit) și într-un mediu alcalin, iar în mediul acid, efectul materialului catodic asupra mărimii bulelor de

## APLICAREA METODELOR FIZICO-CHIMICE COMBinate LA ÎNLĂTURAREA POLUANȚILOR TEXTILI DIN SOLUȚII APOASE

gaz este extrem de pronunțat.

Timpul de retenție hidraulică este un parametru la fel de important în procesul de electroflotare și poate varia de la 0 până la 40 min, astfel că performanța de înlăturare a poluanților crește odată cu mărirea timpului de contact. S-a constatat că procesul poate atinge cele mai bune performanțe la 20 min, unde turbiditatea s-a redus cu 99,0%, valorile CCO cu 99,8%, iar gradul de decolorare a fost, în jur, de 99,5%. După atingerea timpului optim, procesul de separare a fazelor solid-lichid este încetinit și procesul se stabilizează, deoarece particulele suspendate de poluant de diferite dimensiuni care se atașează la bulele de gaz se îndepărtează mai ușor, au o aderență slabă, în timp ce particulele de dimensiuni mai mici rămân în suspensie și facilitează procesul de electroflotare [124,127,129-131,180,183]. La fel, eficiența epurării este influențată de natura electrozilor și materialul din care sunt confecționați. Se cunoaște că electrozii sunt construiți din materiale inerte, insolubile, stabile, care nu participă la reacțiile electrochimice [122,181,182,184,186-189].

Electrozii din celula electrochimică care produc cele mai mici bule de gaze sunt, de obicei fabricați din grafit, aluminiu, fier și oțel inoxidabil [117,122,184]. Astfel, într-un reactor confecționat din celuloză și dotat cu anod din grafit și catod din oțel inoxidabil s-a epurat un efluent sintetic care conținea agenți auxiliari și de colorare roșu reactiv 120, ale cărui concentrații variau de la 100,0 până la 500,0 mg/L, timpul de electroliză a fost în intervalele de 7,5÷37,5 min, iar intensitatea curentului s-a variat în intervalul de la 0,06 până la 0,30 A. După optimizarea condițiilor de operare, a rezultat o îndepărtare a colorației de 99,4%, iar concentrația agentului de colorare a scăzut de la 400,0 mg/L până la 200,0 mg/L cu un consum de energie electrică de numai 1,21 kW h/m<sup>3</sup> la o intensitate a curentului electric de 0,12 A și timpul de electroliză de 30 min [180]. Pentru epurarea aceluiași tip de efluent textil a fost studiată influența electrozilor de aluminiu și fier și s-a obținut o performanță asemănătoare. La epurarea unui efluent real ce conținea 90,0% agent de colorare dispers și 10,0% agent de colorare reactiv, poluanții au fost eliminați complet prin electroflotare, folosindu-se doar recircularea totală a lichidului indusă de microbulele de H<sub>2</sub> la valoarea pH-ului 10,0, pentru ambele tipuri de electrozi. La fel, s-a constatat că prin utilizarea electrozilor de fier timp de 90 min, eficiența maximă de reducere a valorii CCO a fost de 65,0%, iar decolorarea de 96,0%. În mod similar, folosindu-se electrozi de aluminiu, gradul maxim de decolorare a atins 90,0%, iar valoarea CCO s-a redus cu 51,0% după 120 min de tratament [184,186]. Prin utilizarea a două plăci de oțel inoxidabil la densitatea curentului de 0,0084 A/m<sup>2</sup> și mediul de electroliză neutru, a rezultat o performanță de îndepărtare a surfactantului de tip neionic de 75,0% după 30 min de reacție, care avea concentrațiile inițiale cuprinse între 20,0÷60,0 mg/L

[124,131].

Suplimentar cercetărilor, în Tabelul 1.1 sunt prezentate rezultatele epurării prin electroflotare a unor efluenți sintetici cu diferite grupuri de electrozi stabili [122,124,154,181,186-188]. Se observă că efluenții sintetici textili au, în general, o eficiență de epurare ridicată, însă cea mai mare performanță se atestă la utilizarea electrozilor din grafit și oțel inoxidabil – 99,4% la 0,12 A/m<sup>2</sup>. Această eficacitate ridicată se datorează faptului că densitatea curentului electric are o influență majoră asupra procesului de epurare deoarece grăbește formarea bulelor de gaze și reduce concentrația poluantului textil într-un interval scurt de timp [121,123,124,179].

Electroflotarea poate fi utilizată ca metodă separată, dar este frecvent combinată cu oxidarea catalitică și fotocatalitică (electrooxidarea) sau cu procesul de coagulare și floculare (electrocoagulare). Combinarea metodelor se realizează cu scopul de a facilita înlăturarea agenților auxiliari, a agenților de colorare și restul poluanților din apele reziduale textile, precum și de a diminua valorile CCO, CBO, TOC etc. [74,76,117,124,190,191]. De exemplu, prin combinarea procesului de electroflotare în prima etapă cu procesul de oxidare catalitică în etapa a doua, s-a realizat o epurare a efluentului textil cu 20,0% mai ridicată față de epurarea doar prin oxidare catalitică, aplicată la prima etapă, într-un timp foarte scurt (10 min) aplicându-se un curent electric de 5,0 A, într-o celulă electrochimică cu electrozi de Ti/IrO<sub>x</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SnO<sub>2</sub> [182]. Această eficiență se datorează procesului de concentrare a poluanților la suprafața lichidului în timpul electroflotării.

**Tabelul 1.1. Influența naturii electrozilor asupra eficienței de epurare a șase tipuri de efluenți sintetici textili prin aplicarea metodei de electroflotare [122,124,154,181,186-188]**

Natura anozilor	Valoarea pH-ului	Densitatea curentului	Efluent textil	Eficiența de epurare, %
Al	7,0	8,42 A/m <sup>2</sup>	Efluent sintetic ce conține tensioactiv anionic	75,0
Al-Fe	7,5	400,0 A/m <sup>2</sup>	Efluent sintetic cu amestec de agenți de colorare	98,0
Ti/IrO <sub>2</sub>	7,5	100,0 A/m <sup>2</sup>	Efluent sintetic cu conținut de agent de colorare reactiv și substanțe textile	94,0
Carbon-otel inoxidabil	6,5	54,1 A/m <sup>2</sup>	Efluent sintetic cu conținut de agent de colorare direcți și substanțe textile	98,0

**APLICAREA METODELOR FIZICO-CHIMICE COMBinate LA ÎNLĂTURAREA  
POLUANȚILOR TEXTILI DIN SOLUȚII APOASE**

<b>Grafit-otel inoxidabil</b>	8,0	0,12 A/m <sup>2</sup>	Efluent real cu conținut de agent de colorare reactiv și substanțe textile	99,4
<b>Ti-otel inoxidabil</b>	6,0-6,5	0,5 A/m <sup>2</sup>	Efluent sintetic cu conținut de agenți de colorare reactivi și substanțe textile	80,0

La combinarea procesului de electroflotare precedat de oxidarea fotocatalitică, eficiența epurării este de 97,5% comparativ cu oxidarea catalitică – 96,0%, utilizată în aceeași etapă. Astfel, se constată că eficiența este aceeași, însă, se reduce timpul de reacție de la 60 până la 30 min, deoarece razele UV accelerează regenerarea ionilor Fe<sup>2+</sup> și se mărește cantitatea de radicali OH. Interacțiunea dintre ionii Fe<sup>2+</sup> și H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> este rapidă (constanta de viteză de 63÷76 M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>) comparativ cu constanta de viteză ce caracterizează reagentul Fenton 53÷76 M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>. La fel, procesul de epurare poate fi optimizat prin combinarea electroflotării cu procesul de oxidare fotocatalitică, realizat în etapa secundară, cu utilizarea dioxidului de titan sau a procesului de electrocoagulare. Rezultatele cercetărilor au arătat că eficiența sistemelor epurate în reactorul UV/TiO<sub>2</sub>/electroflotare este cu aproximativ 25,0% mai mare comparativ cu epurarea în reactorul UV/TiO<sub>2</sub> și cu peste 81,0% mai mare față de iradierea doar cu raze UV. Utilizarea procesului combinat UV/TiO<sub>2</sub>/electroflotare ar putea fi utilă la epurarea apelor uzate cu conținut ridicat de poluanți organici și ar contribui la dezvoltarea tehnologiilor avansate de epurare a apelor uzate [184]. S-au realizat studii luându-se în considerare natura ionică a diferitor tipuri de poluanți, în special a claselor de agenți de colorare. A fost combinat procesul de electroflotare cu cel de electrocoagulare la epurarea sistemelor cu conținut de agenți auxiliari și agenți de colorare reactivi cu concentrația de 890,0 mg/L, agenți de colorare dispersi cu concentrația de 3570,0 mg/L și un sistem cu amestec de agenți de colorare reactivi și dispersi cu concentrația totală de 920,0 mg/L. În urma combinării proceselor, s-a obținut un grad de decolorare de 80,0% pentru toate cele trei sisteme și s-a constatat că valorile gradului de decolorare depind direct de conductivitatea soluțiilor. Astfel, pentru sistemele ce conțin agenți de colorare reactivi conductivitatea optimă a soluțiilor este de 170,0 kW h/kg, pentru sistemul ce conține agenți de colorare dispersi este de 120,0 kWh/kg, iar pentru sistemul ce conține amestec de agenți de colorare reactivi și dispersi este suficient 50,0 kWh/kg [121,125,185,190]. Conductivitatea scade pe măsură ce predomină prezența grupelor COO<sup>-</sup> și NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, deoarece aceste grupe responsabile pentru conductivitate sunt încărcate pozitiv în mediul acid, iar în mediul bazic sunt

încărcate negativ.

În baza studiului literaturii referitoare la epurarea efluenților textili reali și sintetici prin aplicarea procesului de electroflotare în etapa primară, se poate concluziona că: metoda de flotare/electroflotare are avantaje față de alte metode de concentrare prin faptul că duce la minimalizarea deșeurilor formate, intensifică efectul de înlăturare datorită faptului că unii dintre agenții auxiliari au rol de colector în procesul de electroflotare și concentrare a compușilor organici în stratul de spumă care se înlătură ulterior de pe suprafața lichidului [76,79,80,120,124]; se realizează eficient la valori de pH neutru în prezența electrolitului  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; timpul de retenție hidraulică depinde de compoziția efluentului textil și variază de la 0 la 60 min; la valori joase ale densității curentului electric are loc o epurare cu un grad sporit de îndepărtare a turbidității și a colorației, iar valorile ridicate nu sunt potrivite pentru electroflotare, deoarece determină formarea unor bule de gaze mai mari, care dau naștere fenomenului de turbulență; materialul din care este confecționat electrodul influențează, la fel, epurarea; pentru sistemele ce conțin poluanți textili cu densitate mică cum ar fi agenții de colorare, emulsiile etc., procesul de electroflotare are o performanță de 80,0÷90,0%, deoarece aceste tipuri de poluanți pot fi ușor ridicați la suprafața reactorului de bulele de gaze electrolitice produse în timpul procesului de electroflotare.

#### ***Epurarea apelor reziduale textile prin aplicarea procesului de coagulare în etapa primară***

Procesul de coagulare este unul dintre cele mai răspândite procese fizico-chimice de epurare în ceea ce privește selectarea procesului pentru îndepărtarea culorii din efluenții textili. Această metodă este utilizată fie ca metodă de pre-epurare, fie ca metodă de concentrare a poluanților textili, datorită costului său redus, simplității de funcționare și eficienței ridicate 90,0÷97,0% după indicele de culoare și 75,0÷90,0% după reducerea valorilor CCO. Aceste valori, la fel, depind de compoziția efluentului textil supus procesului de epurare [124,135,139,144-152,44,97,192-194].

Agenții de colorare au proprietatea de a forma particule asociate din mai multe molecule de agent de colorare care atrag pe suprafața lor agenții auxiliari, ceea ce conduce la apariția sarcinii electrice negative și la dispersarea lor în soluție [124,133-137,191,195, ]. Apele uzate textile conțin particule insolubile suspendate sau coloidale cu diametrul coloizilor cuprins între 0,1 și 1 nm care au, de obicei, încărcătură negativă. În timpul procesului de coagulare, ionii încărcăți cu sarcină pozitivă sunt atrași pe suprafața coloizilor, formând astfel un strat Stern fix [134,191,192,196]. La rândul lor, ionii rămași în soluție formează un strat difuz în jurul stratului Stern. Combinația celor două straturi se numește strat dublu electric.

## APLICAREA METODELOR FIZICO-CHIMICE COMBinate LA ÎNLĂTURAREA POLUANȚILOR TEXTILI DIN SOLUȚII APOASE

Procesele de coagulare și floculare sunt metode de epurare a apelor care facilitează eliminarea particulelor coloidale din apele reziduale, prin adăugarea de agenți chimici, coagulanți și floculanți, care duc inițial la destabilizarea suspensiilor solide, iar ulterior la aglomerarea particulelor coloidale și, respectiv, la separarea lor prin sedimentare, flotare și filtrare. Odată cu eliminarea coloizilor din apele reziduale textile, în procesul de coagulare/floculare se reduce parțial o mare parte din concentrația agenților de colorare, mirosul și concentrația de microorganisme. Cei mai utilizați agenți de coagulare sunt cei minerali, explicația utilizării lor este legată de necesitatea neutralizării sarcinilor electrice ale coloidului, care se poate realiza prin creșterea concentrației de cationi. În calitate de agenți de coagulare se folosesc, cel mai des, unele substanțe chimice: sărurile de fier, aluminiu, magneziu și calciu, clorură ferică, apa de var, clorura și sulfatul de polialuminiu, polimeri organici etc.

Performanța procesului de coagulare al efluenților textili depinde în egală măsură de tipul și cantitatea de coagulant, valoarea pH-ului, temperatura, timpul și viteza de agitare. Optimizarea proceselor se bazează pe studiile de laborator sau instalații pilot care generează date privind intensitatea culorii, concentrația compușilor organici, (CCO, CBO, TOC), turbiditatea, cantitatea de flocculat, pH-ul și temperatura efluentului.

Temperatura influențează în mod direct vitezele de reacție, viscozitatea și caracteristicile structurale ale flocoanelor formate (Figura 1.2). S-a constatat că temperaturile mai scăzute determină reducerea eficienței de îndepărtare a turbidității. Viteza de sedimentare a flocoanelor este de asemenea scăzută la temperaturi mai reduse, datorită creșterii vâscozității apei. La fel, temperatura influențează procesul de coagulare prin acțiunea pe care o exercită asupra hidrolizei coagulanților. Viteza de hidroliză crește odată cu mărirea temperaturii. În special, este influențată viteza de hidroliză a coagulanților de aluminiu conform Figurii 1.2 și mai puțin a coagulanților de fier(III). În cazul coagulanților de aluminiu, la temperaturi de 10 °C, eficiența procesului de hidroliza se reduce, iar procesul de coagulare este inefficient, deoarece rămân coloizi de aluminiu. Literatura de specialitate [14,113,133-135,191,192,195] furnizează valori general valabile pentru viteza de agitare ( $v$ ), care este în jur de 100 rpm și timpul de agitare ( $t$ ) care este în intervalul 1-3 min. Timpul de staționare are o importanță foarte mare, atât în etapa de coagulare, cât și în etapa de floculare, deoarece influențează în mod direct probabilitatea ciocnirii particulelor coloidale, destabilizarea sarcinilor electrice și formarea flocoanelor.

Coagularea este un proces ireversibil și necesită un timp de reacție destul de mic, dacă agitarea este realizată corespunzător. Pentru etapa de coagulare se recomandă timpul de staționare în camerele de amestec de 1÷5 min. În timpul

procesului de floclurare se utilizează o agitare mai lentă pentru a evita distrugerea flocoanelor, timp mai îndelungat pentru a permite creșterea numărului și dimensiunilor flocoanelor, precum și omogenizarea sistemelor cercetate.

Natura și doza de coagulant este un factor decisiv în găsirea modului de interacțiune a ionilor de metal cu materia organică din apele uzate, în vederea sporirii eficienței tratamentului. Astfel, se iau în considerare o serie de specificații la alegerea coagulantului, cum ar fi: natura coloizilor prezenți în apă, viteza și capacitatea de hidroliză înaltă pentru a forma flocoane mari, consistente, grele, ușor sedimentabile, care asigură un efect de limpezire cât mai eficient și o eliminare cât mai completă a colorației [14].

Pentru fiecare tip de coagulant există o doză optimă determinată de natura specifică a apei epurate și de compoziția suspensiilor la care coagularea particulelor este optimă. O doză prea mică poate produce o destabilizare insuficientă pentru a determina agregarea particulelor. La o doză prea mare de coagulant, sistemul coloidal poate fi restabilit prin creșterea concentrației de contraioni [124,134,136,139,194,195,]. La fel, pentru fiecare tip de coagulant este specific mediul de reacție. Pentru efluenții textili epurați prin coagulare cu sulfat de fier, concentrația coagulantului este cuprinsă în intervalul de la 250,0 până la 1000,0 mg/L la valori de pH destul de acide de 1,0÷3,0, iar pentru a epura efluenții textili cu sulfat de aluminiu este necesară o cantitate mai mică de coagulant: intervalul optim este de la 250,0 până la 750,0 mg/L și un interval mai larg de valori pH: de la slab acid până la bazic (5,0÷11,0) [124,134-138,140-142,197].

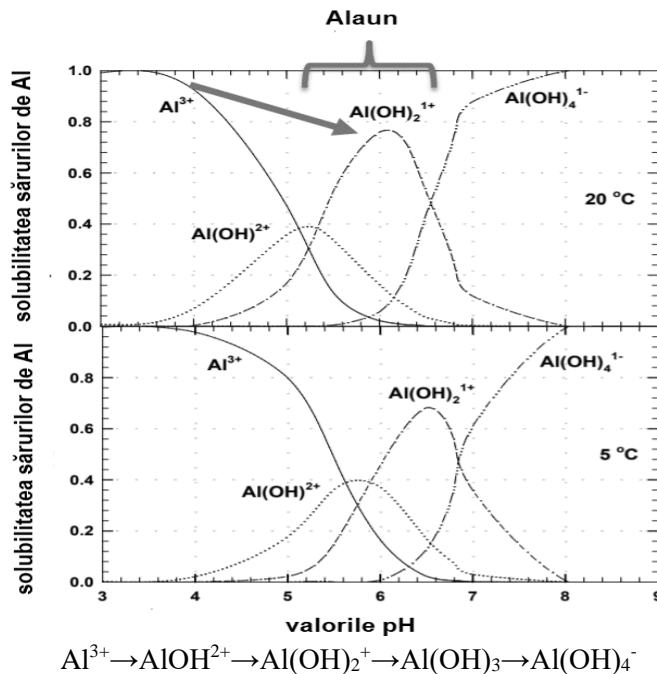
Mediul de reacție (pH-ul) este important pentru stabilitatea speciilor ionice și a precipitatelor formate, respectiv, pentru mecanismele de coagulare–floclurare care au loc în acest proces. Valoarea pH-ului soluției înainte și după adăugarea coagulanților determină eficiența destabilizării coloidale [140,197,198]. Speciile polimerice metal-hidroxizi formate instantaneu la adăugarea coagulantului sunt afectate de valoarea pH-ului inițial care influențează sarcina electrică și dimensiunile particulelor coloidale. De asemenea, solubilitatea speciilor de hidroxizi metalici este influențată de pH-ul soluției (speciile solubile suferă schimbări prin variația pH-ului de la 4,0 până la 8,0). Mecanismul de coagulare a particulelor coloidale în prezența sărurilor de fier(III) cu formarea de hidroxizi insolubili este similar cu cel al sărurilor de aluminiu(III) (*Ec. 1.6-1.17*). Speciile ionice care sunt prezente în soluție prin hidroliza sărurilor de fier(III), sunt reprezentate de următoarele reacții (*Ec. 1.8-1.13*) [199].



**APLICAREA METODELOR FIZICO-CHIMICE COMBinate LA ÎNLĂTURAREA  
POLUANȚILOR TEXTILI DIN SOLUȚII APOASE**



Solubilitatea sulfatului de aluminiu(III) poate fi descrisă în mod adecvat prin prezența a trei tipuri de specii monomerice ale compușilor de aluminiu:  $Al^{3+}$ ,  $Al(OH)_2^+$  și  $Al(OH)_4^-$  în echilibru cu o fază solidă de  $Al(OH)_3$  în stare amorfă conform Figurii 1.2 [136,200]. Existența ionilor hidratați complecși de aluminiu depinde atât de pH-ul apei epurate, cât și de compoziția chimică a efluentului rezidual. Speciile ionice prezente în concentrație mai mare, în echilibru cu hidroxidul de aluminiu ( $Al(OH)_3$ ) solid format, sunt:  $Al^{3+}$ ,  $2 Al(OH)_2^+ \leftrightarrow Al_2(OH)_2^{4+}$ ,  $Al(OH)_4^-$ . Aceste specii adsorbindu-se pe suprafața hidroxidului de aluminiu duc la formarea particulelor coloidale de hidroxid de aluminiu cu sarcina pozitivă diferită în regiunea pH-ului slab acid și neutralizează particulele coloidale și particulele asociate de agent de colorare și auxiliari încărcăți negativ pe care le sedimentează ulterior. Zona optimă pentru formarea flocoanelor cu proprietăți de sedimentare este la valori de pH cuprinse între 7,0-8,0, iar cantitatea de coagulant variază în intervalul de la 20,0 până la 60,0 mg/L [201].





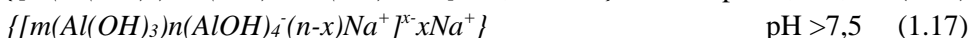
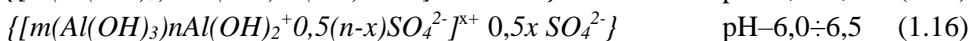
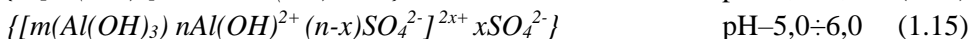
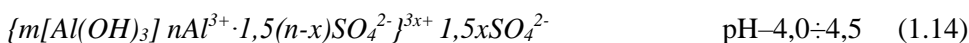
**Figura 1.2. Solubilitatea sulfatului de aluminiu 18 hidrat în funcție de valoarea pH-ului la diferite temperaturi 5 și 20 °C [136,200]**

Reacțiile de formare și caracteristicile termodinamice pentru aceste specii sunt rezumate în Tabelul 1.2 Conform datelor prezentate, se consideră că reacțiile sunt rapide (au loc în primul minut de agitare) și reversibile [202].

**Tabelul 1.2. Datele termodinamice pentru reacțiile de hidroliză a sării hidroxidului de aluminiu(III), 25 °C [202]**

Ecuatiile chimice	Echilibrul reacțiilor	pK
$Al(OH)_{3(am)} \leftrightarrow Al^{3+} + 3 OH$	$k = [Al^{3+}] \cdot [OH]^{-3}$	31,5
$Al^{3+} + H_2O \leftrightarrow Al(OH)^{2+} + H^+$	$k = [Al(OH)^{2+}] \cdot [H^+] / [Al^{3+}]$	5,0
$Al^{3+} + 2 H_2O \leftrightarrow Al(OH)_2^+ + 2 H^+$	$k = [Al(OH)_2^+] \cdot [H^+]^2 / [Al^{3+}]$	10,1
$Al^{3+} + 4 H_2O \leftrightarrow Al(OH)_4^{1-} + 4 H^+$	$k = [Al(OH)_4^{1-}] \cdot [H^+]^4 / [Al^{3+}]$	23,0
$13 Al^{3+} + 28 H_2O \leftrightarrow Al_{13}(OH)_{24}^{7+} + 32 H^+$	$k = [Al_{13}^{7+}] \cdot [H^+]^{32} / [Al^{3+}]^{13}$	98,7

În mediul slab acid de pH (4,0-4,5) are loc formarea particulelor coloidale de hidroxid de aluminiu și predomină ionii de aluminiu trivalenti, conform miclei (*Ec. 1.14*). Pe măsură ce valorile pH-ului cresc de la 4,0 până la 7,0, în soluție predomină hidroxocompușii de aluminiu  $Al(OH)^{2+}$  și  $Al(OH)_2^+$ , care se atrag pe suprafața agregatelor și se încarcă, la fel, cu sarcină pozitivă, dar mai mică, conform miclelor (*Ec. 1.15 și 1.16*). La valorii ale pH-ului mai mari de 7,5, concentrația grupelor hidroxil se mărește semnificativ și, respectiv, în soluție, deja, se formează  $Al(OH)_4^-$ , care are sarcină negativă și particula coloidală de hidroxid de aluminiu se încarcă cu sarcină negativă, conform miclei (*Ec. 1.17*) [201-202].



Avantajul utilizării sărurilor de fier(III) comparativ cu sărurile de aluminiu(III) este determinat de viteza de hidroliză mai mare, datorită formării hidroxidului de fier(II) cu proprietăți auto-catalitice. La fel, ionii Fe(III) neconsumați pot fi utilizați drept catalizator în etapa de oxidare catalitică sau foto-catalitică. Dezavantajul este determinat de faptul că ionii Fe(III) induc colorație suplimentară apei epurate după procesul de neutralizare, deoarece la pH acid are loc hidroliza lor.

Se cunoaște [203-206] că pentru procesele de coagulare a apelor uzate

## APLICAREA METODELOR FIZICO-CHIMICE COMBinate LA ÎNLĂTURAREA POLUANȚILOR TEXTILI DIN SOLUȚII APOASE

textile, atât pentru efluenții sintetici, cât și pentru efluenții reali se utilizează diverse substanțe chimice anorganice (de exemplu,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgCl}_2$ ), precum și componente de origine organică-chitosan. S-a constatat că  $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  și  $\text{MgCl}_2$  au un potențialul de îndepărtare a culorii de 85,0÷100% din apele uzate la un pH puternic alcalin: pH-ul optim pentru procesul de coagulare cu  $\text{MgCl}_2$  este de 11,0-12,0, iar pentru  $\text{FeSO}_4$  epurarea eficientă are loc la un pH în jur de 9,5, cu toate că valorile pH-ului practice de 12,5 și 5,7÷6,5 au fost raportate ca fiind favorabile pentru îndepărtarea culorii din apele reziduale [3,14,198]. La fel, s-a constatat că utilizarea unui coagulant anorganic cum ar fi  $\text{FeCl}_3$  la epurarea apelor reziduale elimină turbiditatea până la 93,8%, gradul de decolorare este de 50,0÷90,0%, iar valorile CCO se reduc cu 50,0% [203]. Valori mai mici ale CCO se obțin atunci când, pe lângă  $\text{FeCl}_3$  se adaugă și flocculant, iar mediul de reacție este bazic [200]. Atunci când mediul de reacție este puternic acid (pH 4,0), o doză de 4,0 g/L de  $\text{FeCl}_3$  face posibilă reducerea a 54,0% din poluanții organici, iar la pH-ul inițial de 5,6 și o doză de 0,82 g/L de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  a rezultat o performanță maximă de 60,0% după valoarea CCO [124,199].

Pentru a determina influența naturii coagulanților anorganici asupra decolorării și reducerii valorii CCO dintr-un efluent textil, s-a adăugat  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  și  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$  cu următoarele concentrațiile: 350, 500, 650, 500 mg/L. Rezultatele procesului de coagulare-floculare a 4 tipuri de efluenți textili reali sunt prezentate în Tabelul 1.3 de unde se observă că efluentul rezidual coagulat cu  $\text{FeCl}_3$  are cea mai înaltă rată de decolorare (67,0%), iar valorile CCO s-au micșorat cu 75,0% [205]. Acești efluenți sunt biodegradabili după procesul de coagulare, fapt confirmat de analiza UV-VIS și rezonanța magnetică nucleară (RMN).

**Tabelul 1.3. Influența naturii coagulantului asupra eficienței de coagulare a patru tipuri de efluenți sintetici textili [205]**

Parametrii analizați	$\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	$\text{FeCl}_3$	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$	$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$
pH	10,2	9,7	8,3	9,8
Doza optimă de coagulant, mg/L	650,0	500,0	500,0	350,0
Concentrația poli electrolitului, mg/L	250,0	200,0	200,0	250,0
CCO, %	72,3	75,0	74,0	71,0
Decolorarea, %	58,0	67,0	60,0	57,0

Potrivit studiilor realizate în ultimii ani [199-210] pentru micșorarea dozei

de coagulant se aplică metoda de combinare a coagulanților cu floclanți de origine naturală sau sintetică. Avantajul polimerilor naturali este determinat de faptul că se găsesc din abundență, nu sunt toxici și ajută la formarea punții chimice cu solidele suspendate în timpul procesului de coagulare atunci când se utilizează în calitate de coagulant auxiliar. Ca dezavantaje pentru utilizarea polimerilor naturali pot fi menționate creșterea conținutului de materie organică și apariția unor împiedicări sterice între molecula de poluant și concentrațiile mari de polimeri. Polimerii sintetici de tip anionici, cationici și neionogeni, elimină agenții de colorare și agenții auxiliari din efluenții textili prin atracția electrostatică dintre moleculele agentului de colorare și polimerii solubili. Principalele dezavantaje ale acestui tratament sunt dificultatea controlului procesului de coagulare prin determinarea ratei de precipitare, dimensiunile floclurilor, cantitatea mare de impurități remanente, cum ar fi detergenții anionici rămași în efluent și nămolurile care urmează să fie deshidratate, presate și, ulterior, depozitate. În urma procesului de coagulare/floculare cu polimeri anorganici/organici se obțin eficiențe mai mari de 50,0%.

Combinarea policlorurii de aluminiu (PCA) cu un polimer organic sau clorură feroasă/ferică, în intervalul de pH de la 6,7 până la 8,3 a îndepărtat colorația în proporție de 80,0%, iar în prezența alaunului la pH 8,2, colorația s-a redus cu 54,0% și a crescut până la 81,0% la adăugarea suplimentară a 3,0 g/L de polimer alaunic [206]. La adăugarea unei doze de 5,0÷10,0 mg/L de polimer organic

(Magnafloc 368) în sistemul ce conține agenți de colorare reactivi și dispersi, după 10 min de contact, valorile CCO s-au micșorat până la 93,6%, iar colorația și turbiditatea s-au redus cu 100,0%, suspensiile solide au rămas, în medie, cu concentrația de 100,0 mg/L la pH 6,0 [204]. Un alt sistem ce conține 140,0 mg/L de agent de colorare roșu acid a fost tratat atât cu PCA, cât și cu  $PCA_n$  în mediul slab acid. Procesul de coagulare/floculare a durat 2 min, timp în care agitarea a fost rapidă (100 rpm), urmată de o agitare lentă (40 rpm) timp de 30 min și 30 min de sedimentare. Rezultatele au arătat o performanță de 94,1% a gradului de decolorare la pH de 3,4 și o doză de coagulant PCA de 4,6 g/L. Atunci când coagulantul este sub formă de nămol al policlorurii de aluminiu,  $PAC_n$ , gradul de decolorare este de 95,3% la aceeași concentrație a agentului de colorare, însă doza de coagulant este practic de 80 de ori mai mică și alcătuiește 57,0 mg/L, la aproximativ aceeași valoare a pH-ului de 3,8 [200]. Același studiu raportează o reducere maximă a suspensiilor solide de 83,7%, iar valorile CBO s-au redus cu 83,5%. De asemenea, coagulantul polimeric PCA a redus în mod eficient concentrația metalelor grele, în proporție de 72,7% pentru ionii Fe(III) și 98,5% pentru ionii Pb(II).

## APLICAREA METODELOR FIZICO-CHIMICE COMBinate LA ÎNLĂTURAREA POLUANȚILOR TEXTILI DIN SOLUȚII APOASE

Performanțe de epurare au rezultat și la combinarea altor tipuri de coagulant și flocculant. De exemplu, la epurarea diferitor ape uzate sintetice textile rezultate de la vopsirea bumbacului, poliesterului și acrilului s-a utilizat sulfat de fier în calitate de coagulant (de la 15,0 până la 4000,0 mg/L) și flocculanți pe bază de poliacrilamină Magnafloc 155 și poliamină Superfloc C-573 (de la 0,25 până la 5,0 mg/L). Rezultatele obținute arată că pH-ul optim și dozele optime de coagulant și flocculant depind de caracteristicile inițiale ale efluenților textili. Operând cu condițiile optime, valorile CCO s-au redus cu 43,0, 40,2 și, respectiv, 16,5%, iar gradul de decolorare a fost de 33,2% pentru bumbac față de 45,0% pentru acril. Pentru efluentul sintetic de poliester gradul de decolorare a fost practic 100% [208,209]. Referitor la aceeași combinație dintre coagulant și flocculant, a fost optimizat procesul de coagulare/floculare bazat pe metodologia suprafețelor de răspuns, unde au fost luate în considerare ca variabile independente valoarea pH-ului, doza de coagulant și de flocculant. Astfel, reprezentările grafice ale modelelor în spațiul variabilelor arată că la pH 8,1, doze mici de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  – 0,8 g/L și 2,6 mg/L de flocculant, colorația s-a redus cu 92,0%, iar turbiditatea cu 96,0%, iar valorile CCO și CBO se reduc cu 95,0% și, respectiv, 60,0% [199]. Mucegaiul Okra, care are un potențial mare de coagulare, elimină turbiditatea, micșorează CCO și mărește eficiența de decolorare, este o polizaharidă anionică naturală utilizată eficient în epurarea apelor reziduale textile. La un pH optim de 6,0, o doză foarte scăzută de coagulant anorganic (88,0 mg/L de ioni  $\text{Fe}^{2+}$ ) și coagulant de natură biologică (3,2 mg/L) se elimină 97,2% din turbiditate și se oxidează 85,7% din compușii organici (CCO), iar gradul de decolorare ajunge până la 94,0%. Adăugarea mucegaiului *Okra* a făcut posibilă reducerea cantității de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  cu 72,5%, adică de la 320,0 mg/L până la 88,0 mg/L [204]. De asemenea, a fost posibilă o reducere a valorilor CCO cu 35,7% fără modificarea turbidității și a gradului de decolorare [205-207].

S-a evaluat eficiența procesului de coagulare a efluentului textil și s-a analizat efectele sinergice dintre coagulant și concentrațiile de mucilagiu prin utilizarea  $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  și a polimerului natural provenit din mucilagiu extract din fructul *Dillenia*. Ca rezultat al aplicării procesului de coagulare/floculare, valorile CCO s-au redus cu 68,0%, iar turbiditatea – cu 97,0%. Aceste rezultate au fost posibile la adăugarea a 8,0 mg/L de coagulant și 15,0 mg/L de polimer natural. Caracterizarea polimerului s-a realizat folosindu-se spectroscopia IR, iar semnalele obținute indicau prezența polizaharidei care este responsabilă de îmbunătățirea procesului de epurare [206,209,210].

Un alt tip de polimer natural (mucilagiu extras *Vicia faba*) a fost combinat cu sulfatul de aluminiu și a fost evaluată performanța procesului de coagulare. Ca rezultat al optimizării parametrilor: pH-ul efluentului (aproximativ 7,0), doza de

floculant (6,8 mg/L), timpul de agitare (3 min) și viteza de rotație (30 rpm), gradul de decolorare a fost, în medie, de 92,3%, valoarea CCO s-a redus cu 98,0%, iar concentrația de solide suspendate a fost de 15,3 mg/L [210,211]. Un studiu de comparație între performanța de floclare a reactivilor comerciali și bio-agenți, a arătat că prin utilizarea produsul natural a rezultat o performanță bună de floclare chiar și la concentrații mici. În Tabelul 1.4 sunt prezentate eficiențele de epurare rezultate la combinarea coagulanților cu polimeri naturali [206,209,210-213].

Din analiza surselor bibliografice prezentate în subcapitolul 1.3, se deduce că epurarea și înlăturarea substanțelor organice solubile cu ajutorul ionilor Al(III) este mai eficientă (valorile CCO variază de la 40,0 până la 76,0%) față de procesul de epurare care folosește în calitate de coagulant sărurile de fier, valorile CCO fiind de 27,6÷45,4%. Sărurile de fier(III) folosite deși, prezintă eficiențe scăzute, au anumite avantaje: fierul dizolvat rămas în sistem poate fi utilizat, ulterior, în procesul de oxidare Fenton, ceea ce reduce cheltuielile. Procesul de coagulare-floclare este eficient pentru înlăturarea turbidității 91,0÷98,0% și a colorației apelor textile 91,0÷99,0%, dar poate fi considerat și o metodă eficientă de concentrare a poluanților organici din apele reziduale textile reale sau sintetice. Efluenții sintetici cu conținut de agenți de colorare direcți se înlătură eficient (81,3%) la o doză de 15,0÷20,0 mg/L de ioni Al(III), iar agenții de colorare reactivi se înlătură, în proporție, de 76,0% după valoare CCO, în mediul neutru (pH-ul 7,0) la aceeași doză de coagulant.

**Tabelul 1.4. Influența naturii polimerilor naturali asupra performanțelor procesului de coagulare a 5 tipuri de efluenți textili [206,209,210-213]**

Tipul de polimer	Performanță de înlăturare, %
<i>Semințe de Moringa oleifera</i>	Turbiditate=98,6; CBO=11,7, Metale grele: Cd, Cr, Mn=100
<i>Chitosan cu clorură de polialuminiu</i>	CCO=54,0; Turbiditate=94,0
<i>Opuntia ficus</i>	CCO=64,7; Turbiditate=91,2
<i>Semințe de Hibiscus sabdariffa Roselle</i>	Turbiditate=93,2; CCO=87,1
<i>Extract din frunze de Hibiscus rosa-sinensis cu PAC</i>	CCO=78,0; SS=99,0; R=78,0

Prin urmare, această metodă este eficientă ca metodă de pre-tratare a apelor uzate textile, înainte de a fi aplicate metodele de oxidare avansată, cum ar fi oxidarea catalitică și foto-catalitică. Alte tratamente eficiente menționate de diferiți operatori care epurează efluenții textili constau în coagulare-floclare, urmată de tehnologia membranelor (în special, pentru reciclarea componentilor din efluenții textili). dezavantajele procesului de coagulare/floclare sunt următoarele: nu poate

## APLICAREA METODELOR FIZICO-CHIMICE COMBinate LA ÎNLĂTURAREA POLUANȚILOR TEXTILI DIN SOLUȚII APOASE

fi folosit pentru apele reziduale care au în compoziția lor agenți de colorare foarte solubili în apă. Un alt dezavantaj este că prin utilizarea acestei metode se formează cantități mari de nămol, iar regenerarea lui necesită investiții suplimentare.

### 1.2. Epurarea apelor reziduale textile prin aplicarea proceselor de oxidare avansată

Procesele de oxidare avansată (AOPs) oferă o alternativă pentru epurarea poluanților organici textili nebiodegradabili. Aceste metode implică, de obicei, utilizarea unor agenți oxidanți puternici precum peroxidul de hidrogen ( $H_2O_2$ ) sau ozonul ( $O_3$ ), catalizatori precum ionii  $Fe^{2+}$  și  $Fe^{3+}$ , electrozi insolubili, oxizi metalici și iradiere cu raze UV (lumină UV, lumină solară, ultrasunete). Prin urmare, clasificarea POA se bazează pe trei categorii: procese de oxidare chimică ( $O_3$ ,  $O_3/H_2O_2$ ,  $H_2O_2/Fe^{2+}$  etc.), procese de oxidare foto-catalitice omogene și eterogene ( $H_2O_2/Fe^{2+}/UV$  și  $TiO_2/UV$ ,  $TiO_2/H_2O_2/UV$ , pirită/ $UV$  etc) și procese de oxidare fotochimică ( $UV/O_3$ ,  $UV/H_2O_2$  etc.).

Performanța AOPs-urilor depinde de natura oxidantului, a catalizatorului, de mecanismul procesului precum și de compoziția efluentului textil (Figura A1.1). În funcție de acești parametri, se generează diferite specii oxidante implicate în transformarea poluanților organici textili [214]. De exemplu, la interacțiunea peroxidului de hidrogen în prezența bicarbonatului de sodiu sunt generate mai multe specii reactive de oxigen decât în sistemele tradiționale și se formează ioni specifici, cum ar fi  $HCO_4^-$ ,  $CO_3^{2-}$  și  $HCO_3^-$  [215,216]. Însă, radicalul hidroxil ( $OH$ ) este cea mai reactivă specie oxidantă utilizată la epurarea apelor reziduale având un potențial de oxidare între 1,95 și 2,8 V (timpul de înjumătățire  $\sim 1$  ns) pe tot intervalul de pH (0÷14,0), valoare care este mai mare în comparație cu potențialul diferitor oxidanți [3,41,50]. Aceste particule reacționează cu poluanții organici textili prezenți în sistemele de analiză (cum ar fi compușii aromatici, clorurați și fenolici) prin substituție de natură radicalică și inițiază o serie de reacții de oxidare în lanț până când sunt parțial mineralizați (se formează subproduse cum ar fi ioni organici și anorganici (*Ec. 1.18 și 1.19*)) sau complet mineralizați până la  $CO_2$  și  $H_2O$  [49,78,215]. Mai mult, mineralizarea poate fi realizată și fără transferul de fază al poluanților.

#### *Oxidarea catalitică a poluanților textili cu reagentul Fenton*

Încă la sfârșitul secolului al XIX-lea, H. J. H. Fenton a descris oxidarea acidului tartric cu peroxid de hidrogen în prezența compușilor de fier solubili. Mai târziu, s-a constatat că ionii  $Fe^{2+}$  și  $Fe^{3+}$  sunt catalizatorii implicați în descompunerea peroxidului de hidrogen, producând radicalii hidroxil, responsabili pentru oxidarea unei mari varietăți de substraturi organice. Astfel, mecanismul de oxidare a substratului cu reagentul Fenton se bazează pe formarea radicalilor

hidroxil care rezultă din descompunerea catalitică a peroxidului de hidrogen în prezența ionilor  $Fe^{2+}$  (Ec. 1.18). Interacțiunea dintre ionii  $Fe^{2+}$  și peroxidul de hidrogen este caracterizată de viteza de reacție mare cu o constantă de viteză de  $53,0 \div 76,0 M^{-1}s^{-1}$ , iar compușii organici sunt oxidați conform ecuației 1.19 [38,40,49,50]. Oxidarea intermediarilor poate continua până la mineralizarea completă (adică, suferă o oxidare ulterioară până la  $CO_2$  și  $H_2O$ ). Cu toate acestea, în timpul procesului Fenton au loc simultan multe alte reacții, fiind relevante cele asociate cu îndepărtarea radicalilor în prezența excesului de oxidant (Ec. 1.20) sau de ion feros (Ec. 1.21) și cele responsabile de regenerarea catalizatorului (Ec. 1.22).



Eficiența procesului Fenton este influențată de mai multe variabile, cum ar fi pH-ul, temperatura, concentrația ionilor  $Fe^{2+}$  și a peroxidului de hidrogen. Mediul de reacție (valoarea pH-ului) este un parametru important în procesul Fenton. Scăderea eficienței performanței de epurare la valori ale pH-ului mai mari de 4,0 este asociată cu formarea de hidroxocomplecși ai ionilor  $Fe^{2+}$ , precipitarea  $Fe(OH)_3$ , care inhibă regenerarea ionilor  $Fe^{2+}$  (Ec. 1.22) și, de asemenea, descompunerea peroxidului de hidrogen în apă și oxigen. La valoarea pH-ului mai mică de 2,0, generarea radicalilor hidroxil scade și este aproape complet suprimată la pH 1,0 [44,45,49,51,53,58,216]. Pentru valori atât de scăzute ale pH-ului, peroxidul de hidrogen formează  $H_3O_2^+$ , reducând activitatea ionilor  $Fe^{2+}$ . Pe de altă parte, concentrația ionilor  $Fe^{2+}$ , responsabilă pentru oxidarea continuă (Ec. 1.22) este mică deoarece ionul  $Fe^{2+}$  este sub formă de  $[Fe(OH)]^{2+}$  și  $[Fe(OH)_2]^+$  [217,218]. Diferiți autori au indicat valori optime pentru acest parametru în intervalul de la 2,0 până la 5,0 și s-a stabilit ca optim în jurul valorii de 3,0, indiferent de caracteristicile efluentului textil supus procesului de oxidare [37-40,49-51,215-217,219].

Conform studiilor referitoare la oxidarea catalitică a apelor reziduale textile [48-51,215-217,219] s-au prezentat diferite rezultate ce caracterizează gradul de decolorare, gradul de oxidare/mineralizare precum și transformarea poluanților organici greu degradabili în compuși mai simpli. Astfel, la oxidarea sistemelor ce conțin agenți de colorare reactivi cu concentrația de 150,0 mg/L, rezultă un grad de

## APLICAREA METODELOR FIZICO-CHIMICE COMBinate LA ÎNLĂTURAREA POLUANȚILOR TEXTILI DIN SOLUȚII APOASE

oxidare/mineralizare de 76,0÷78,0% și respectiv, un grad de decolorare de 52,0÷54,0% la concentrația ionilor  $Fe^{2+}$  de 0,7 mM și  $[H_2O_2]$  de 3,0 mM, pentru pH 2,5 [40]. La oxidarea efluenților sintetici textili ce conțin agenți de colorare direcți (roșu direct 81, albastru 71) și etilenglicol, rezultă un grad de oxidare/mineralizare de peste 90,0% și valori CCO sub 10,0 mg/L, iar gradul de decolorare este de 95,0% [41,43,53,54,128,146]. Un alt studiu realizat pe efluenți sintetici ce conțin agent de colorare cafeniu direct și surfactant anionic (lauril sulfat de sodiu) arată că după 10 min de reacție, gradul de oxidare/mineralizare este de 67,7%. Performanța procesului se mărește până la 98,1% după procesul de adsorbție pe cărbune activ a compușilor remanenți care precedă procesul de oxidare [44,50,147,148].

Viteza de reacție crește odată cu creșterea temperaturii, deoarece cresc constantele cinetice conform legii lui Arrhenius, în special între 5 °C și 30÷40 °C. Cu toate acestea, gradul de reacție scade la temperaturi de peste 40÷50 °C, deoarece se produce descompunerea termică a peroxidului de hidrogen în apă și oxigen. În literatură există mai multe lucrări care indică temperaturi optime de operare între 20 și 50 °C [37,38,40,43,47,220].

Viteza procesului Fenton depinde, de asemenea, și de concentrația ionilor  $Fe^{2+}$ . Minimul necesar de ioni  $Fe^{2+}$  și  $Fe^{3+}$  variază de la aproximativ 3,0 până la 15,0 mg/L. În acest interval de concentrații, procesul de oxidare/mineralizare are o eficiență de epurare rezonabilă, iar concentrația remanentă a ionilor  $Fe^{2+}$  nu depășește concentrația limită de deversare a apelor epurate (12,0 mg/L) în receptorii naturali. Cu toate acestea, odată cu creșterea concentrației catalizatorului până la un anumit nivel dincolo de care apare reacția dintre excesul de ioni  $Fe^{2+}$  cu radicalul hidroxil, crește și viteza de oxidare a substratului [221]. Reacția Fenton începe prin producerea OH la interacțiunea cu ionul  $Fe^{2+}$  și peroxidul de hidrogen (*Ec. 1.18*). În absența substanțelor organice, reacția este inițiată atunci când raportul de consum al ionului  $Fe^{2+}$  la peroxid de hidrogen devine aproximativ egală cu doi ( $[Fe^{2+}]_0/[H_2O_2]_0 \geq 2$ ), iar reacțiile radicalice în lanț se termină rapid. Acest lucru se datorează faptului că radicalii hidroxil produși ca urmare a reacției (*Ec. 1.18*) interacționează, în principal, cu ionul  $Fe^{2+}$  și nu cu peroxidul de hidrogen. Această explicație este susținută de faptul că constanta vitezei de reacție dintre radicalii hidroxil și ionul Fe(II) este de zece ori mai mare ( $k = 3,2 \cdot 10^8 M^{-1}s^{-1}$ ) decât constanta vitezei dintre radicalii hidroxil și peroxidul de hidrogen ( $k = 3,3 \cdot 10^7 M^{-1}s^{-1}$ ) [38,40,49]. Prin urmare, concentrația optimă de ioni  $Fe^{2+}$  depinde de compoziția efluentului textili și trebuie stabilită experimental, însă studiile de specialitate indică valori de la 1 : 10 până la 1 : 50 pentru raportul ionilor  $Fe^{2+}$  : oxidant ( $Fe^{2+} : H_2O_2$ ) [222]. Astfel, a fost investigată [223] reducerea valorii CCO și gradul de decolorare din efluentul textil ce conține trei tipuri de agenți de colorare reactivi cu concentrația inițială de 1,0 mM pentru fiecare. S-a



observat că raportul dintre catalizator și oxidant joacă un rol important în procesul de oxidare, astfel s-a obținut un grad de decolorare de peste 95,0% și doar cu 30,0% s-a redus valoarea CCO timp de 100 min. La adăugarea suplimentară a oxidului de siliciu ( $\text{SiO}_2$ ) care are o cinetică rapidă și are rolul de cristalizare a nămolului de fier pe suprafața lui, a rezulta un grad de decolorare de 97,0%, iar gradul de oxidare/mineralizare a atins valori de 87,0% față de 30,0% în lipsa oxidului de siliciu. Aceste rezultate au fost posibile prin optimizarea raportului de  $[\text{CCO}_i] : [\text{Fe}^{2+}] : [\text{H}_2\text{O}_2] = 1 : 0,95 : 7,94$  la valoarea pH-ului de 3,0. Tot la pH-ul 3,0, a avut loc eliminarea maximă a colorației (97,0%) pentru două tipuri de agenți de colorare direcți după 30 min de oxidare. Raportul molar (mM) dintre acești reactanți  $[\text{Fe}^{2+}] : [\text{H}_2\text{O}_2] : [\text{agent de colorare}]$  este de  $1 : 32,9 : 2,4$  pentru un agent de colorare și respectiv  $1 : 16,5 : 2,4$  pentru celălalt la temperatura de 30 °C, iar după 60 min de reacție, gradul de oxidare/mineralizare a fost, în medie, de 70,0% [222]. O performanță de 80,0% a rezultat în doar 20 min la oxidarea unui efluent sintetic ce conține agent de colorare direct [43], iar la un pH egal cu 5,0 s-a îndepărtat 90,0% de agent de colorare reactiv timp de 5 min [36].

Rezultatele unui alt studiu [224] arată că o soluție apoasă, care simulează compoziția apelor reziduale și conține agent de colorare negru reactiv 5 cu concentrația de 200,0 mg/L, 80,0 g/L de NaCl și 0,5 g/L de Perigen LDR (agent auxiliar), a fost supusă procesului de oxidare cu reagentul Fenton. Au fost utilizate diferite concentrații de  $\text{FeSO}_4$ : 250,0, 350,0 și, respectiv, 500,0 mg/L cu raportul  $[\text{Fe}^{2+}] : [\text{H}_2\text{O}_2] = 1 : 10$ . Drept rezultat, s-a obținut un grad înalt de decolorare de peste 97,0%, atât pentru concentrația  $\text{FeSO}_4$  de 350,0 mg/L, cât și pentru 500,0 mg/L. Aceleași concentrații de  $\text{FeSO}_4$  s-au aplicat și pentru un efluent textil real la valoarea pH-ului 3,0. În cazul utilizării a 350,0 mg/L de  $\text{FeSO}_4$ , aproape, nu s-a observat o reducere a culorii, iar pentru 500,0 mg/L de  $\text{FeSO}_4$ , a rezulta un grad de decolorare de 70,0% după 45 min de reacție. Aceste rezultate pot fi explicate prin faptul că efluentul real are o compoziție mult mai complexă și mai instabilă (Tabelul A1.4) comparativ cu efluenții sintetici textili și necesită cantități considerabil mai mari de reactanți precum și eliminarea interferențelor chimice și fizice dintre componentii prezenți în efluentul real.

În timpul AOPs, radicalii liberi sunt reactivi și au o durată de viață scurtă, astfel încât fenomenul de turbulență este un factor limitativ pentru reacțiile ce implică radicali OH. Pentru evitarea interferențelor, în calitate de catalizator se folosește pirita naturală ( $\text{FeS}_2$ ) într-un interval de concentrații destul de variat 0,05÷5000,0 mg/L și o gamă largă a valorilor de pH inițial 1,8÷7,0 față de sistemul ce conține ioni  $\text{Fe}^{2+}$  [225]. Astfel, un sistem ce conține 30,0 mg/L de agent de colorare Congo care a fost oxidat cu 1,0 g/L de pirită naturală și 2,0 mM de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a

## APLICAREA METODELOR FIZICO-CHIMICE COMBinate LA ÎNLĂTURAREA POLUANȚILOR TEXTILI DIN SOLUȚII APOASE

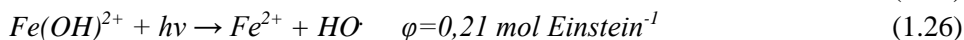
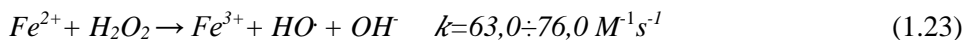
prezentat o eficiență de eliminare de 93,7% față de 10,0% la oxidarea cu 30 mg/L de ioni  $Fe^{2+}$  [226], iar la o concentrație de pirită de 0,4 mg/L, 1,7 mM de peroxid de hidrogen și 5,0 mg/L de agent de colorare galben azoic, degradarea s-a realizat la 100,0% la pH de 3,7 timp de 100 min [227,228]. Oxidarea cu reagentul Fenton catalizat cu pirită, crește în mod eficient biodegradabilitatea produselor formate și reduce toxicitatea lor. Comparativ cu procesul Fenton clasic, gradul de oxidare/mineralizare nu este influențat de excesul de pirită și de cel al oxidantului [225].

Potrivit literaturii studiate în acest subcapitol, se constată că performanța de epurare, după aplicarea proceselor de oxidare catalitică cu reagentul Fenton, depinde semnificativ de raportul dintre oxidant și catalizator [ $Fe^{2+}$ ] : [ $H_2O_2$ ] – 1 : 10, 1 : 5, 1 : 20 și 1 : 200, care este un parametru critic. Astfel, este necesară optimizarea acestor raporturi în vederea obținerii de rezultate cu eficiență de epurare ridicată. Mai multe studii [39,50,70-73,220,222,223] confirmă faptul că raporturile concentrațiilor inițiale de reactivi inadecvate favorizează eliminarea radicalilor OH, produși în primele etape ale procesului. La concentrații mari, radicalii OH pot fi dimerizați până la  $H_2O_2$ , iar un exces de  $H_2O_2$  poate determina producerea de radicali hidroperoxilici, care sunt mai puțin reactivi la interacțiunea cu materia organică. Concentrația necesară de  $H_2O_2$  care trebuie utilizată depinde de concentrația inițială a compușilor organici prezenți în sistemele de analiză, dar este necesar să se adauge un exces peste cantitatea stoechiometrică pentru a compensa cantitatea de peroxid de hidrogen care se descompune în apă și oxigen și, de asemenea, cantitatea consumată în paralel. Pe de altă parte, prezența unui exces de ioni  $Fe^{2+}$  este, de asemenea, capabilă să elimine radicalii OH. La fel, s-a observat că o creștere excesivă a concentrației catalizatorului duce la o creștere a cantității neutilizate de săruri de fier, ceea ce favorizează creșterea conținutului total de solide dizolvate din fluxul de efluenți și acest lucru nu este permis (concentrația limită a ionilor  $Fe^{2+}$  este de 10,0 mg/L). Cu toate acestea, raporturile dintre reactanți se stabilesc experimental în funcție de tipurile de poluanți prezenți în sistemele de analiză și de încărcăturile acestora cu scopul obținerii unui grad înalt de oxidare/mineralizare pentru fiecare tip de efluent în parte.

### ***Oxidarea foto-catalitică cu reagentul Fenton***

Procesul foto-Fenton se bazează pe aceleași principii ca și procesul de oxidare cu reagentul Fenton clasic. Însă, concomitent are loc iradierea cu raze UV de diferită intensitate a moleculelor de peroxid de hidrogen. Aceasta duce la generarea suplimentară a radicalilor hidroxil extrem de reactivi. Reacția foto-Fenton (*Ec. 1.26*) este descrisă printr-un randament cuantic  $\phi = 0,21 \text{ mol Einstein}^{-1}$  (raportul dintre numărul de fotoni emiși și numărul de fotoni absorbit) care atacă neselectiv compușii organici și anorganici prezenți în soluție [52]. În consecință,

procesul foto-Fenton permite reducerea consumului de peroxid de hidrogen, deoarece generarea radicalilor hidroxil este mai intensă. Acest proces are loc prin trei mecanisme diferite: a) descompune peroxidul de hidrogen în prezența catalizatorului  $Fe^{2+}$  (*Ec. 1.23*); b) descompune peroxidul de hidrogen cu formarea radicalilor hidroxil sub incidența radiației ultraviolete, cu  $\lambda < 360\div 365$  nm (*Ec. 1.24*) [224]; și c) descompune peroxidul de hidrogen prin utilizarea radiației cu lungimi de undă în domeniul  $290$  nm  $< \lambda < 410$  nm [229]. Prin urmare, la regenerarea ionilor  $Fe(II)$  fie prin *ecuația 1.25*, fie prin fotoliza dihidroxicomplexului de fier (*Ec. 1.26*) se produc suplimentar radicali OH. În cele din urmă, *ecuația 1.27* se referă la regenerarea ionilor  $Fe^{2+}$  prin fotoliza complexșilor formați între compușii organici sau intermediarii lor cu ionii  $Fe^{3+}$ . Regenerarea speciilor de  $Fe^{2+}$  prin mai multe reacții reprezintă un alt motiv pentru o constantă de viteză mai înaltă a procesului foto-Fenton [37,38,220,224,229].



Complexul  $Fe(OH)^{2+}$  este predominant în condiții acide (în intervalul de pH de la 2,0 până la 3,0) și joacă un rol important în procesul foto-Fenton, deoarece acest complex posedă o capacitate înaltă de generare a radicalilor hidroxil prin absorbția radiațiilor UV/Vis. Fotoliza peroxidului de hidrogen (*Ec. 1.24*) are o absorbție scăzută ( $19,6 M^{-1} cm^{-1}$  la  $\lambda = 254$  nm) comparativ cu complexii ferici prezenți în soluția ce urmează a fi oxidată, ceea ce contribuie la limitarea formării radicalilor OH [40,229]. Procesul foto-Fenton este influențat, pe lângă variabilele cunoscute în procesul Fenton și de intensitatea radiației (și natura lor). Intensitatea radiației sau fluxul fonic sunt legate de puterea lămpii, adică de capacitatea de a emite fotoni. În general, o creștere a intensității radiațiilor conduce la o creștere a vitezei de reacție, deci la o degradare crescută a compușilor organici. În cazul valorilor pH-ului puternic acid (mai mici de 2,0), complexul  $[Fe(OH)]^{2+}$  este prezent într-o cantitate redusă, iar cei doi compuși foto-reactivi ( $[Fe(OH)(H_2O)_5]^{2+}$  și  $[Fe(OH)_2(H_2O)_4]^+$ ) prezenți în sistem au o capacitate scăzută în vederea generării radicalilor hidroxil. Cu toate că speciile  $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$  sunt prezente în cantități mai mari, au o absorbție a radiațiilor mai scăzută din cauza turbidității care limitează formarea radicalilor OH. Mai mult, la valoarea pH-ului  $< 2,5$  se realizează interacțiunea dintre radicalul hidroxil și ionul  $H^+$  (*Ec. 1.28*) [229,230].

## APLICAREA METODELOR FIZICO-CHIMICE COMBinate LA ÎNLĂTURAREA POLUANȚILOR TEXTILI DIN SOLUȚII APOASE



Din aceste considerente, au fost evidențiate valori optime ale pH-ului în intervalul de la 2,0 până la 3,0, similar procesului Fenton. În acest interval sunt prezente cantități crescute de specii fotoreactive  $Fe^{3+}$  și  $Fe(OH)^{2+}$ . La valori de  $pH > 3,0$ , activitatea reagentului Fenton/UV este redusă de ionii  $Fe^{2+}$  care sunt instabili și formează complecși insolubili cu radicalii OH la iradierea cu raze UV și de auto-descompunerea peroxidului de hidrogen [231]. În conformitate cu parametrii optimi stabiliți, un efluent sintetic ce conține agent de colorare direct cu valoarea CCO inițial de 480,0 mg/L și TOC de 168,0 mg/L a fost oxidat cu 50,0 mg/L  $H_2O_2$  în prezența ionilor  $Fe^{2+}$  (10,0 mg/L). După 120 min de oxidare, s-a obținut un grad de decolorare de 94,0%, iar valorile CCO și TOC s-au redus cu 80,0% și, respectiv, 86,0% la valoarea pH-ului de 3,0 [232]. Prin oxidarea foto-catalitică, efluenții sintetici ce conțin agenți de colorare acizi au o rată de oxidare/mineralizare mai mare comparativ cu efluenții sintetici ce conțin agenți de colorare reactivi sau direcți [43,44], deoarece cei reactivi și direcți au mai multe grupe funcționale stabile din punct de vedere chimic. Astfel, după 60 min de reacție, agenții de colorare acizi sunt înlăturați în proporție de 100% după gradul de decolorare, la concentrația ionilor  $Fe^{2+}$  de 0,02 mM și 10,0 mM de  $H_2O_2$ . Efluenții sintetici care au în compoziția lor agenți de colorare reactivi au un grad de decolorare, în medie, de 95,0÷98,0% după 120 min de reacție și valoarea pH-ului cuprinsă între 2,0 și 3,0 [36].

Un grup de cercetători [233] a folosit o abordare de proiectare experimentală pentru a mări gradul de decolorare și pentru a reduce valorile CCO și TOC dintr-un sistem model ce conține agent de colorare albastru acid și agenți auxiliari. Valorile CCO inițiale variază între 100,0 și 300,0 mg/L. Ca rezultat al aplicării procesului foto-catalitic, s-a stabilit că toate variabilele studiate au fost semnificative din punct de vedere statistic pentru toate cele trei răspunsuri obținute. Parametrii optimizați au permis absorbția culorii de la 60,0 până la 99,0% în funcție de concentrațiile substratului, iar valorile CCO s-au micșorat până 200,0 mg/L după 45 min de reacție, la următoarele concentrații de reactanți:  $[Fe^{3+}]_0 = 1,5$  mM,  $[H_2O_2]_0 = 35,0$  mM. Condițiile optime de oxidare/mineralizare determinate pentru agentul de colorare albastru acid 193, s-au aplicat la soluția ce conține agent de colorare negru activ 39, cu concentrația inițială de 195,0 mg/L și pe un efluent real, care conține același agent de colorare, cu concentrația de 165,0 mg/L. Gradul de decolorare (100%), eficiența după CCO (84,0%) și diminuarea concentrației TOC (53,0%) din efluenții sintetici se apropiau de cele realizate pe sistemele modelate matematic (100% pentru decolorare, 82,0% pentru CCO și 61,0% pentru TOC).

Îndepărtarea colorației din efluentul real a fost egală cu cea prognozată de modelul matematic (100%), dar concentrațiile după valorile CCO (69,0%) și TOC (37,0%) au fost mult mai mici comparativ cu efluenții sintetici (84,0% pentru valorile CCO și 70,0% pentru valorile TOC).

La iradierea cu raze solare a efluentului sintetic ce conține agent de colorare acid și reagent Fenton, a rezultat un grad de decolorare mai mare de 85,0% folosind o energie de 50 kJ/L și o reducere a toxicității de 40,0%. În același experiment, valorile CCO s-au redus până la 88,0%, iar valorile TOC s-au micșorat până la 85,0%. Reducerea valorilor de toxicitate obținute prin această metodologie a fost cea mai relevantă și a prezentat o alternativă pentru cuplarea cu procesele biologice [234]. Un alt studiu [231] referitor la epurarea efluenților textili prin procesul foto-Fenton a avut ca scop iradierea sistemului cu trei tipuri de raze: lumina provenită de la lampa luminiscentă neagră de 6 W, lumina soarelui și lampa cu xenon de 250 W la temperatura de 40 °C. Degradarea maximă a valorii TOC a fost de 70,0% după 120 min de oxidare la concentrația ionilor  $\text{Fe}^{2+}$  de 100,0 mg/L și 5,0 g/L de peroxid de hidrogen. Pentru primele 60 min de reacție, micșorarea concentrației TOC a fost ridicată în cazul folosirii radiațiilor xenonice și solare, dar pentru  $t > 60$  min lampa luminiscentă neagră a prezentat o eficiență mai bună de oxidare (85,0%). Autorii declară că o iradiere intensă favorizează consumul de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , în cazul lămpii cu xenon. În plus, la iradierea cu raze solare a fost dificil să se mențină temperatura constantă. La temperaturi mai ridicate de 40 °C, micșorarea maximă a valorii CCO dintr-un sistem textil real a fost de 65,0% utilizându-se 1,43 mM ioni  $\text{Fe}^{3+}$  și 441,2 mM  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Valorile CBO după 28 de zile au fost diminuate doar cu 50,0%, ceea ce indică faptul că efluentul epurat prin oxidare cu reagentul Fenton și iradiere cu raze UV conține compuși nebiodegradabili [221].

Bazându-se pe procesele biologice, s-a elaborat o strategie integrată de epurarea a apelor provenite de la vopsirea bumbacului și a poliesterului. S-a dovedit că mai mult de 80,0% din constituenții prezenți în efluent sunt ușor biodegradabili, fiind posibilă o îndepărtare completă a acestora prin oxidare biologică. În consecință, apele reziduale sintetice au fost supuse în primul rând unei oxidări biologice, realizând o eliminare a carbonului organic (TOC) până la 76,0%, și un grad de decolorare foarte scăzut ( $< 10,0\%$ ). Astfel, decolorarea apei uzate textile nu a fost realizată în timpul oxidării biologice, culoarea fiind încă vizibilă după o diluție de 1:40. Aplicarea procesului  $\text{UV}/\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  a demonstrat o eficiență limitată în decolorarea apei reziduale, deoarece concentrația ionilor  $\text{Fe}^{2+}$  a fost destul de mică (2,0 mg/L). În aceste condiții, la concentrația scăzută a ionilor  $\text{Fe}^{2+}$  nu este posibilă suprimarea efectelor filtrului interior legate de alte specii prezente în soluții care pot absorbi lumina. În plus, complexul de ioni  $\text{Fe}^{2+}$  interacționează

## APLICAREA METODELOR FIZICO-CHIMICE COMBinate LA ÎNLĂTURAREA POLUANȚILOR TEXTILI DIN SOLUȚII APOASE

cu speciile organice și anorganice (de exemplu, produse de agenții auxiliari) prezente în apele uzate textile, care au o caracteristică redusă de foto-activitate și caracter recalcitrant în ceea ce privește continuarea mineralizării prin atacul radicalilor OH. Adăugarea acidului oxalic, în calitate de ligand pentru ionii  $Fe^{2+}$ , nu a dus la o creștere a gradului de decolorare a apelor reziduale textile [235,236].

Avantajele procesului Fenton/UV, comparativ cu alte tehnici foto-catalitice sunt: operarea la lungimi de undă UV solare sau apropiate de UV ( $\lambda = 300\div 400$  nm), sensibilitatea la lumină până la lungimi de undă  $\lambda \leq 600$  nm, ceea ce face posibilă utilizarea radiației solare, penetrarea luminii este mai profundă și contactul dintre poluant și agentul de oxidare este mai mare datorită fazei omogene. Cu toate acestea, principalul dezavantaj este generarea nămolurilor cu conținut de ioni  $Fe^{2+}$  care necesită separare, eliminare și/sau reutilizare. Mai mult, o creștere a concentrației ionilor  $Fe^{2+}$  contribuie la creșterea concentrației solidelor total dizolvate, care sunt problematice pentru etapele ulterioare de epurare sau deversare [38]. La fel, doza necesară de  $H_2O_2$ , raportată la doza de ioni  $Fe^{2+}$ , depinde de cantitatea compușilor organici, dar este necesar să se adauge în exces peste cantitatea stoechiometrică pentru a compensa cantitatea de peroxid de hidrogen care se descompune în apă și oxigen sau se consumă în paralel [222]. În general, se recomandă să fie adăugată o doză optimă de reactivi pentru a satisface îndepărtarea eficientă a poluanților textili, folosind studii experimentale și optimizare matematică [228]. Conform literaturii de specialitate, se constată că rezultatele depoluării atât a efluenților sintetici, cât și a efluenților reali au un comportament de oxidare similar, în special, în prima etapă în care are loc ruperea grupelor cromofore care permit îndepărtarea rapidă a culorii. Cu toate acestea, s-a constatat necesitatea utilizării raporturilor mai mari dintre reactanți, în cazul apelor uzate reale. Rezultatele au arătat, de asemenea, că oxidarea catalitică a produs o depoluare rapidă și completă la  $[H_2O_2] : [Fe^{2+}] = 7 : 10$ , în mediul acid (2,5÷3,0). La fel, au rezultat eficiențe ridicate de decolorare (90,0÷95,0%) și de eliminare a CCO (80,0÷85,0%) în cazul apelor reziduale reale ce conțin agenți de colorare direcți. Apele reziduale reale ce conțin agenți de colorare reactivi au arătat o evoluție de oxidare instabilă datorită hidrolizei agentului de colorare și acest lucru a condus la un grad de decolorare de 83,0% și 45,0% pentru valorile CCO. Pentru efluenții sintetici textili, s-au observat rezultate mai bune. Această constatare este legată de compoziția instabilă a apelor uzate industriale textile și de interferențele chimice și fizice dintre componentii săi.

## 2. MATERIALE ȘI METODE DE CERCETARE

În acest capitol se descriu reactivii și substanțele organice necesare în realizarea lucrării, metodele de analiză și cercetare, precum și metodologia experimentului pentru realizarea scopului și a obiectivelor. La fel, sunt caracterizați efluenții textili sintetici și efluentul real colectat din baia de vopsire. Cercetările au fost realizate în cadrul Laboratorului de cercetări științifice *Chimie ecologică și tehnologii chimice moderne*, Facultatea de Chimie și Tehnologie chimică de la Universitatea de Stat din Moldova.

În lucrare au fost utilizați reactivi și substanțe de natură organică de calitate „puriss” (97,0÷99,0%): agent de colorare roșu direct 81, agent de colorare roșu reactiv 120, agent de colorare portocaliu reactiv 18, sare de natriu a acidului lignosulfonic, acid dihidroximetilpropionic, dietilenglicol, etilenglicol, aldehydă formică, poli (dialildimetil-clorură de amoniu), dicromat de potasiu ( $K_2Cr_2O_7$ ) etc., precum și reactivi anorganici, la fel de calitate „puriss”: acid sulfuric ( $H_2SO_4$ ), sulfat de argint ( $Ag_2SO_4$ ), sulfat de aluminiu hidrat ( $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18 H_2O$ ), sulfatul de fier(II) și amoniu hidrat ( $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6 H_2O$ ), sulfat de natriu ( $Na_2SO_4$ ), hidroxid de natriu (NaOH), peroxid de hidrogen ( $H_2O_2$ ) etc. Toți reactivii au fost procurați de la companiile „Sigma-Aldrich”, „Acros Organics”, „Alfa Aesar”.

În Tabelul 2.1 este prezentată structura poluanților organici textili prezenți în efluenții sintetici, precum și alte caracteristici cum ar fi: denumirea comercială, formula empirică, lungimea de undă maximă la care absoarbe și masa moleculară [237].

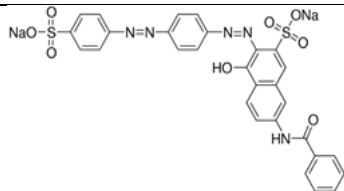
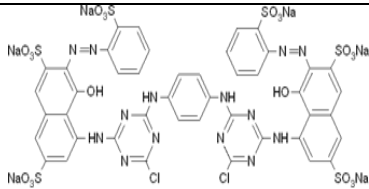
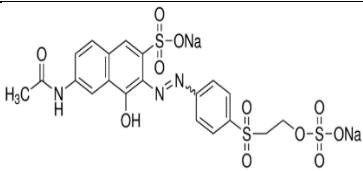
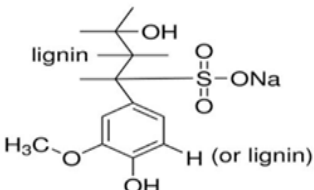
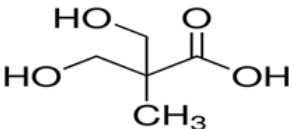
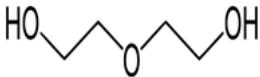
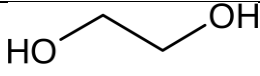
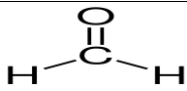
Efluenții textili sunt rezultatul procesării tehnologice a fibrelor și a țesăturilor provenite din diferite etape tehnologice. Ei au în compoziția lor agenți de colorare, agenți auxiliari textili și chimicale textile de bază numite, în continuare, poluanți organici textili. Concentrația remanentă a acestora în efluenții textili este determinată de procesele aplicate asupra fibrelor și țesăturilor. Performanța sau eficiența de epurare a apelor reziduale textile depinde de natura poluanților organici prezenți în efluentul textil precum și de concentrația lor inițială (valori CCO<sub>0</sub>, mgO/L).

Acest studiu a început prin stabilirea colaborărilor cu o companie de vopsire a textilelor din Republica Moldova în scopul colectării informațiilor privind concentrațiile agenților de colorare și a agenților auxiliari utilizați la vopsirea fibrelor sintetice (poliester și acrilic) și naturale (bumbac) și gradul de fixare al fiecărui produs chimic pe fibre. Determinarea concentrației remanente a poluanților din efluentul epurat s-a realizat prin modelarea efluenților sintetici textili corespunzători. Prin determinări experimentale, s-a confirmat că agenții de

**APLICAREA METODELOR FIZICO-CHIMICE COMBinate LA ÎNLĂTURAREA  
POLUANȚILOR TEXTILI DIN SOLUȚII APOASE**

colorare, care sunt principalii componenți în băile de vopsire, au concentrația remanentă de 10 ori mare (după valorile CCO) în comparație cu concentrația agenților auxiliarii [2,3,6,8,9]. În conformitate cu aceste determinări, s-a realizat modelarea efluenților sintetici textili.

**Tabelul 2.1. Caracteristica poluanților textili studiați [237]**

Denumirea comercială/ Formula empirică	$\lambda_{\text{max}}$ , nm	Mr, g/mol	Structura chimică
Agent de colorare- <b>Roșu direct 81</b> $C_{29}H_{19}N_5Na_2O_8S_2$	<b>505</b> <b>375</b>	<b>696,0</b>	
Agent de colorare- <b>Roșu reactiv 120</b> $C_{44}H_{24}Cl_2N_{14}O_{20}S_6Na_6$	<b>510</b>	<b>1470,0</b>	
Agent de colorare- <b>Portocaliu reactiv 16</b> $C_{20}H_{17}N_3Na_2O_{11}S_3$	<b>493</b>	<b>617,0</b>	
Agent de dispersie- <b>Sare de natriu a acidului lignosulfonic</b> ( $C_{20}H_{24}Na_2O_{10}S_2$ ) <sub>n</sub>	<b>285</b>	<b>52000,0</b>	
Agent de emoliere- <b>Acidul 3,3-dihidroxi-2-2-metilpropionic</b> $C_4H_8O_4$	-	<b>134,1</b>	
Agent de fixare- <b>Dietilenglicol</b> $C_4H_{10}O_3$	-	<b>106,1</b>	
Agent de fixare- <b>Etilenglicol</b> $C_2H_6O_2$	-	<b>62,1</b>	
Agent de dezinfectare- <b>Aldehidă formică</b> $CH_2O$	-	<b>30,0</b>	



Agenții de colorare au fost selectați după două criterii: aplicabilitate (tipul țesăturii, gradul de fixare etc) și consum (grame de agent de colorare per kg de țesătură). Agenții de colorare direcți și cei reactivi sunt utilizați în mod obișnuit pentru vopsirea fibrelor de poliester, acril, bumbac, lână și mătase naturală, având o rezistența a culorii ridicată, deoarece formează legături chimice covalente cu fibra care este prelucrată. Însă agenții de colorare reactivi, utilizați în cantități mari pentru vopsirea fibrelor, merită o atenție deosebită din cauza gradului lor scăzut de fixare pe fibre (70,0%), astfel încât cantități considerabile sunt respinse și ajung în apele reziduale; în plus, unii agenți de colorare reactivi nu pot fi îndepărtați cu ușurință prin metode convenționale, cum ar fi epurarea prin metode biologice astfel, se aplică metodele de concentrare (coagulare/floculare) folosindu-se coagulanții anorganici; consumul agenților de colorare direcți/dispersați a crescut în urma creșterii cererii de procesare a fibrelor de bumbac, lână, mătase, poliester etc.

#### ***Modelarea efluenților sintetici textili***

Studiile experimentale au fost efectuate pe sisteme model (efluenți sintetici textili) cu diferită compoziție, dar care sunt apropiate de compoziția efluenților textili reali, având concentrația inițială a agenților de colorare cuprinsă în limitele 100,0÷400,0 mg/L și 20,0÷80,0 mg/L pentru agenții auxiliari. Efluenții sintetici cu concentrațiile de mai sus au fost preparați prin diluție cu apă distilată, din concentrația de 2000,0 mg/L pentru agenții de colorare și 5000,0 mg/L pentru agenții auxiliari. În Tabelul 2.2, prin comparație, este redată caracteristica unui efluent sintetic și a unui efluent real rezultat din vopsirea fibrelor de bumbac.

**Tabelul 2.2. Caracteristica efluenților sintetici și reali textili ce conțin agent de colorare roșu direct**

<b>Parametri</b>	<b>Efluent sintetic</b>	<b>Efluent real</b>
<b>CCO<sub>0</sub>, mgO/L</b>	100,0÷700,0	9500÷10000
<b>Conductivitate, mS/cm</b>	18,0	23,2
<b>Temperatura °C</b>	25,0	36,0
<b>pH</b>	4,5÷6,0	10,5÷11,0
<b>Concentrația agenților de colorare, mg/L</b>	100,0÷400,0	200,0÷250,0
<b>Concentrația agenților auxiliari, mg/L</b>	10,0÷80,0	20,0÷80,0
<b>Chimicale textile</b>	-	Concentrația lor variază în funcție de natura fibrelor și a țesăturii
<b>Maximul de absorbție UV-VIS</b>	$\lambda = 505 \text{ nm}$	$\lambda = 528 \text{ nm}$

## APLICAREA METODELOR FIZICO-CHIMICE COMBinate LA ÎNLĂTURAREA POLUANȚILOR TEXTILI DIN SOLUȚII APOASE

Conform obiectivelor de bază a lucrării, efluenții sintetici au fost epurați prin aplicarea metodelor de electroflotare, coagulare, electroflotare/coagulare, oxidare catalitică și adsorbție pe cărbune activ.

### *Metodologia procesului de electroflotare*

Metoda se bazează pe reacțiile redox care au loc la catod și anod la trecerea curentului electric continuu și pe stabilirea unui câmp electric. Ca urmare a reacțiilor de electroliză se produc bule de gaz care facilitează conglomerarea particulelor de poluant din sistemele de analiză: hidrogen la catod și oxigen la anod. Se observă că cantitatea de hidrogen generată la hidroliza apei este dublă față de cantitatea de oxigen [121,162], iar reacția sumară a electrolizei apei este exprimată prin ecuația 2.1. Parametrii ce caracterizează metodele electrochimice, bazate pe astfel de reacții, sunt determinați de legea lui Ohm, dar și de parametrii de realizare a electrolizei.

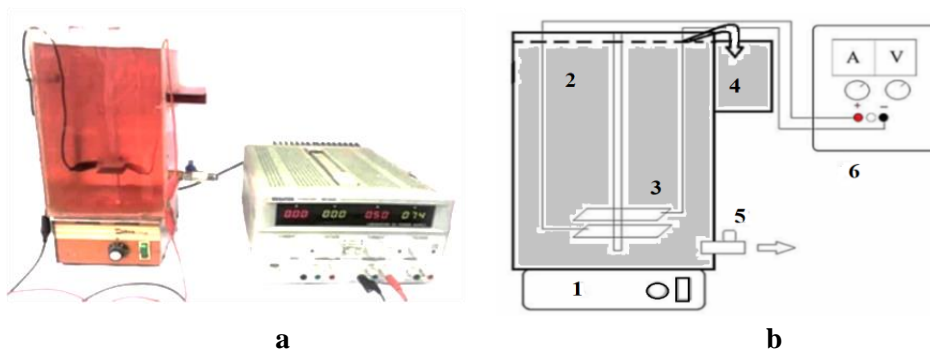


Epurarea efluentului sintetic constă din două etape: la prima etapă se modelează sistemele ce urmează a fi epurate, iar în etapa a doua are loc epurarea propriu-zisă. Într-un reactor de sticlă de tip deschis, cu volumul de 0,5 L și un volum de soluție de lucru de 0,25 L, s-au transferat probe alicote de agent textil din soluția stoc în funcție de concentrația de poluant organic în sistemul de analiză. Modelarea sistemelor s-a realizat în soluții apoase (pe bază de apă distilată). Soluțiile au fost agitate continuu cu ajutorul agitatorului magnetic MSH-20D cu viteza de 500 rpm [238]. În toate cazurile s-a adăugat în timpul agitării soluție de  $Na_2SO_4$  de 1M pentru creșterea și menținerea conductibilității. Pentru sistemele care au pH-ul inițial mai mic de 6,0, valoarea pH-ului s-a ajustat la pH-metrul de tip Consort C3030, folosindu-se soluție de NaOH (1N) [238]. În etapa a doua, soluția stabilizată s-a transferat în celula electrochimică (Figura 2.1), care reprezintă un recipient dreptunghiular cu lungimea de  $8,5 \cdot 10^{-2}$  m, lățimea sa fiind de  $8,7 \cdot 10^{-2}$  m și înălțimea de  $17,57 \cdot 10^{-2}$  m.

Celula este prevăzută cu doi electrozi monopolari: anodul este confecționat din oțel inoxidabil sub formă de plasă și catodul din titan. Acești doi electrozi plasați orizontal, sunt conectați la o sursă de alimentare cu curent electric care permite menținerea în circuit a unei intensități de curent constant pe toată durata experimentului, având un regim de funcționare galvanico-static și discontinuu. Electrozii așezați paralel în partea de jos a celulei permit ca distanța dintre electrozi să fie cât mai mică,  $5 \cdot 10^{-2}$  m<sup>2</sup>, iar eficiența de înlăturare a poluanților cât mai mare [239].

Procesul de electroflotare a poluanților are o eficiență ridicată dacă toți

parametrii care influențează procesul electrochimic au fost optimizați. Astfel, pe durata procesului s-a ținut cont de intensitatea curentului electric (I, A), timpul (t, min), volumul soluției (V, L). În timpul procesului de electroflotare cu ajutorul gazelor electrolitice are loc concentrarea particulelor de poluant sub formă de spumă la suprafața lichidului. După înlăturarea spumei, soluțiile s-au filtrat mecanic prin filtre de hârtie cu diametrul porilor de  $7\div 9\ \mu\text{m}$  [218], iar filtratul s-a supus ulterior altor procese fizico-chimice, în funcție de indicatorii de analiză obținuți ( $\text{CCO}_t$  și  $C_t$ ).



**Fig. 2.1. Celula electrochimică utilizată la realizarea proceselor de electroflotare și electroflotare/coagulare;**

- 1-agitator magnetic, 2-recipient cu efluent sintetic textil, 3-electrozi,  
4-rezervor de nămol, 5-robinet de evacuare,  
6-alimentare la curentul electric

*a*–poză din timpul procesului de lucru și *b*–prezentare schematică a celulei electrochimice

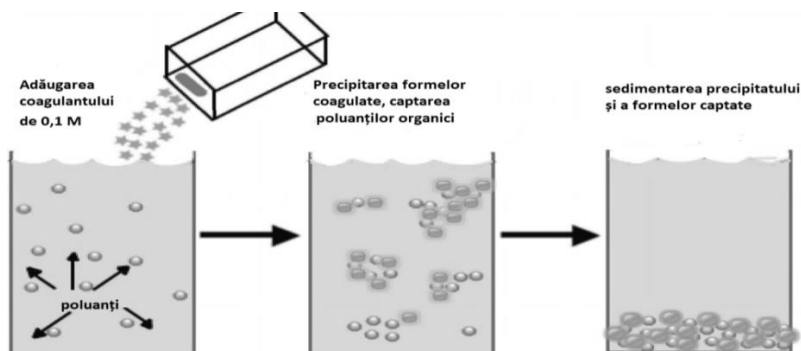
### ***Metodologia procesului de coagulare/floculare***

Principiul metodei se bazează pe interacțiunea dintre particulele coloidale și produșii de hidroliză a coagulantului adăugat pentru destabilizarea și neutralizarea sarcinilor electrice ale particulelor de poluant organic, în timp ce flocularea facilitează aglomerarea floculilor din suspensia coloidală [192]. Adăugarea coagulantului determină formarea particulelor mici disperse care se reunesc în floculi mai mari și mai stabili, astfel devenind mai grei decât apa, ceea ce duce la sedimentarea lor [218,238]. Aceasta determinând eliminarea a 90,0% din materia suspendată [240]. Etapa de coagulare depinde de timpul de retenție (t, min), de viteza de agitare (v, rpm), pH-ul și temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ). Astfel, în timpul procesului de coagulare s-a ținut cont de stabilirea acestor parametri fizico-chimici, iar procesul de coagulare/floculare s-a realizat în trei etape: pregătirea soluțiilor,

## APLICAREA METODELOR FIZICO-CHIMICE COMBinate LA ÎNLĂTURAREA POLUANȚILOR TEXTILI DIN SOLUȚII APOASE

flocularea și sedimentarea lor, iar în a treia etapă – filtrarea.

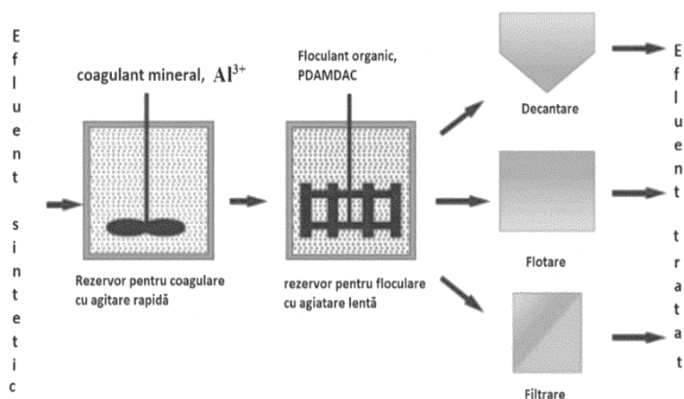
Coagularea poluanților organici textili s-a realizat într-un reactor de tip deschis reprezentat schematic în Figura 2.2, cu volumul de 0,5 L și un volum de lucru de 0,25 L [193]. S-au transferat probe alicote de agent textil din soluția stoc pentru a obține concentrația convenită de poluant organic în sistemul de analiză. Modelarea sistemelor s-a realizat în soluții apoase (pe bază de apă distilată). Soluțiile au fost agitate continuu cu ajutorul agitatorului magnetic MSH-20D cu viteza de 500 rpm. S-a adăugat soluție de sulfat de aluminiu de 0,1 M ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ ) cu concentrația corespunzătoare. Imediat după aceasta, s-a ajustat pH-ul folosindu-se soluție de NaOH (1N) sau  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1N), în funcție de pH-ul necesar pentru stadiul de coagulare și agitația a fost prelungită pentru încă 5 min. După 60 min de sedimentare soluțiile s-au filtrat mecanic prin filtre de hârtie cu diametrul porilor de  $7\div 9 \mu\text{m}$ , iar filtratul s-a supus ulterior altor procese fizico-chimice, în funcție de indicatorii de analiză obținuți (consumul chimic de oxigen –  $\text{CCO}_t$  și concentrația remanentă –  $C_t$ ).



**Fig. 2.2. Schema procesului de coagulare a poluanților organici textili prezenți în efluenții sintetici cu  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$  [193]**

Coagularea poluanților organici textili în prezența flocculantului s-a realizat asemănător procesului de coagulare, într-un reactor de tip deschis reprezentat schematic în Figura 2.3. Procesul de coagulare/floculare se bazează pe destabilizarea coloizilor și formarea ulterioară a flocoanelor (care are loc după adăugarea unui polielectrolit sau a unui coagulant anorganic – săruri de aluminiu sau săruri de fier hidrat) și se utilizează un polimer pentru a promova agregarea flocculilor, care sunt ulterior separați prin sedimentare. Destabilizarea coloizilor în procesele de epurare a apelor uzate se realizează prin mecanisme de neutralizare a sarcinii electrice și transferarea lor în precipitat. Aceste mecanisme depind de diferiți parametri fizico-chimici cum ar fi: tipul de coagulant, concentrația de coagulant, valoarea pH-ului, viteza de agitare și timpul de contact. Se recomandă

utilizarea soluțiilor de sulfat de aluminiu cu concentrație de  $5,0 \div 100,0$  g/m<sup>3</sup>, concentrația optimă fiind în funcție de compoziția efluentului, adaosul de agenți de floclulare etc.



**Fig. 2.3. Schema de coagulare/floculare a efluenților sintetici textili cu coagulant anorganic în prezența floclulantului de tip cationic [80]**

Conform Figurii 2.3, floclulantul organic de tip cationic (Poli (dialil-dimetil-clorura de amoniu) s-a adăugat în etapa de pregătire, înainte de începutul etapei de agitare lentă ( $50 \div 70$  rpm). Această etapă a continuat timp de  $15 \div 45$  min (acest interval este suficient pentru agregarea flocoanelor) în vederea facilitării etapei de sedimentare. Polielectrolitul cationic facilitează agregarea și sedimentarea particulelor coloidale solide.

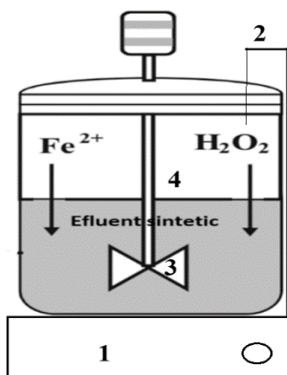
***Metodologia procesului de electroflotare în prezența coagulantului anorganic (electroflotare/coagulare)***

Spre deosebire de electrocoagulare, care implică generarea de coagulant *in situ* rezultat la dizolvarea ionilor metalici din anodul consumabil cu formarea simultană a ionilor de hidroxid de aluminiu la catod, în timpul procesului de electroflotare/coagulare, sulfatul de aluminiu 18 hidrat s-a introdus manual, iar poluanții organici sunt ridicați spre suprafața celulei pentru electroflotocoagulare de bule mici de gaze de hidrogen și oxigen care provin de la hidroliza apei. Figura 2.3 reprezintă schematic procedeul de electroflotare/coagulare [80]. Modelarea efluenților sintetici pentru procesul de electroflotare/coagulare se realizează în două etape. În prima etapă, sistemul se modelează conform punctului *Metodologia procesului de coagulare/floculare* și se transferă în electroflotocoagulator, iar, în continuare, experimentul decurge în condițiile descrise în punctul *Metodologia procesului de electroflotare*.

***Metodologia procesului de oxidare a poluanților organici textili cu reagentul Fenton***

## APLICAREA METODELOR FIZICO-CHIMICE COMBinate LA ÎNLĂTURAREA POLUANȚILOR TEXTILI DIN SOLUȚII APOASE

Procesele oxidative care implică reacțiile Fenton sunt destul de eficiente în eliminarea poluanților organici. Metoda se bazează pe interacțiunea dintre oxidant ( $H_2O_2$ ) și catalizator (ionii  $Fe^{2+}$ ), generând-se ioni  $Fe^{3+}$  și radicalii OH extrem de activi și non-selectivi ( $E^0 = 2,8 V$ ), capabili să oxideze/mineralizeze agenții textili și să-i transforme în produse intermediare mai puțin toxice, cu masă moleculară mai mică sau chiar până la  $CO_2$  și  $H_2O$ . Eficiența procesului de oxidare depinde, în mare parte, de raportul molar dintre reactanți  $H_2O_2 : Fe^{2+}$ , raportul optim fiind de 1 : 10, 1 : 50 și chiar 1 : 100, în funcție de valorile CCO<sub>0</sub>. În lucrarea de față, metoda de oxidare s-a aplicat atât în etapa primară, cât și, mai pe larg, în etapa intermediară după ce s-au aplicat procesele de concentrare (electroflotare, coagulare, electroflotare/coagulare). În timpul procesului de oxidare catalitică, moleculele mari de poluanți organici textili își micșorează dimensiunile prin ruperea legăturilor covalente, astfel compușii organici remanenti pot fi adsorbiți pe suprafața cărbunelui activ. Procesul de oxidare catalitică s-a realizat într-un reactor de sticlă de tip deschis (reprezentat în Figura 2.4), cu o capacitate de 0,5 L și un volum de soluție de lucru de 0,25 L.



**Fig. 2.4. Schema reactorului deschis folosit pentru procesul de oxidare Fenton**

*1-agitator magnetic, 2-electrod de temperatură,  
3-bară magnetică pentru agitare, 4-reactor de tip deschis*

S-au transferat probe alicote de agent textil din soluția stoc pentru a obține diferite concentrații de poluant organic în sistemul de analiză. Modelarea sistemelor s-a realizat pe soluții apoase (apă distilată). Soluțiile au fost agitate continuu cu ajutorul agitatorului magnetic MSH-20D cu viteza de 500 rpm. Ulterior, s-a adăugat o probă alicotă de ioni metalici (concentrația soluției stoc de soluție de ioni  $Fe^{2+} = 0,1 M$ ) și s-a ajustat valoarea pH-ului la pH-metrul de tip Consort C3030, folosindu-se  $H_2SO_4$  (1,0 N), după ce agitația a fost prelungită. După 5 min de agitare s-a adăugat proba alicotă de oxidant (concentrația soluției

stoc de  $H_2O_2 = 1,0 M$ ), folosind micropipeta cu volum variabil și s-a fixat timpul de reacție zero. La intervale stabilite de timp s-a determinat  $CCO_t$  și  $C_t$ , conform metodelor de analiză prestabilite. Adăugarea oxidantului s-a realizat doar după stabilizarea temperaturii de  $25\text{ }^\circ C$  cu ajutorul electrodului de temperatură.

### ***Metodologia procesului de adsorbție pe cărbune activ***

Procesul de adsorbție pe cărbune activ finalizează ciclul tehnologic de metode fizico-chimice ale lucrării de față. Adsorbția este un proces de suprafață care se bazează pe principiul de aderență și adsorbție a poluanților textili pe suprafața particulelor de carbon prin intermediul forțelor intermoleculare. Ca rezultat al adsorbției pe suprafața cărbunelui activ (marca BAU-1), concentrația poluantului în soluție scade, dar adsorbția este un proces de echilibru, deci cantități de poluant vor rămâne întotdeauna rezidente în soluție. În funcție de calitatea adsorbantului (dimensiunea particulelor și a porilor, suprafața de contact etc.) și de eficiența procesului, cantitatea remanentă de poluant poate fi foarte joasă, astfel permițându-se deversarea efluenților epurați în emisar.

Procesul de filtrare s-a realizat într-un reactor de tip deschis cu un volum de 0,5 L după cum urmează: un volum de 0,1 L de soluție de analiză s-a amestecat cu 5 g de cărbune activ de tip BAU-1, cântărit în prealabil la balanța analitică de tip KERN. S-a agitat continuu 60 min cu ajutorul agitatorului orbital cu 12 locuri. După o oră, soluțiile s-au filtrat prin hârtie de filtru cu diametrul porilor de 7-9  $\mu m$  și s-au determinat indicatorii de analiză  $CCO_t$  și  $C_t$ .

### **Metode de analiză a poluanților organici textili**

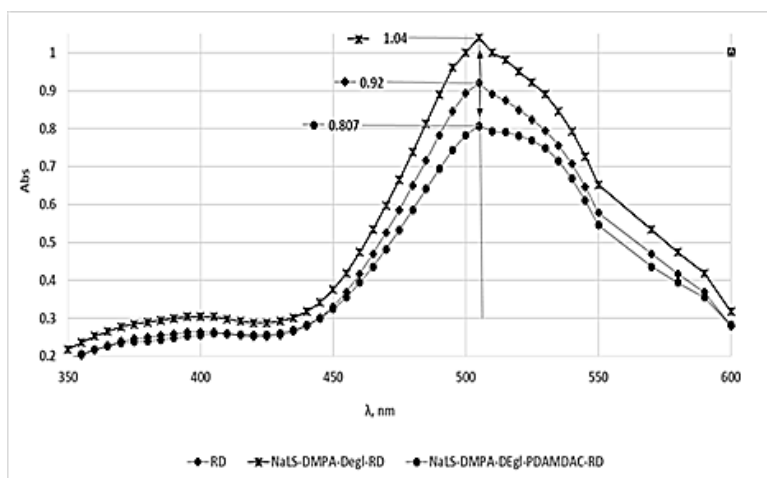
*Determinările spectrofotometrice* au fost realizate cu ajutorul spectrofotometrelor UV/Vis T60 și T80+ dotate cu softuri de înregistrare a spectrelor și de prelucrare a datelor. Spectrofotometria s-a aplicat pentru determinările calitative și cantitative ale poluanților prezenți în efluenții sintetici textili: concentrația agentului de colorare ( $C_t$ ) și concentrația compușilor organici ( $CCO_t$ ). Domeniul de măsurare a fost de la  $\lambda = 200$  până la  $\lambda = 700$  nm, folosindu-se cuve de cuarț 10 x 10 x 20 mm. Colorația efluenților este un indicator important la deversarea apelor uzate. Acest indicator are doua aspecte: estetic și, cel mai important, colorația densă nu permite razelor solare să oxideze substanțele organice din apele de suprafață.

Fiecare substanță are un spectru de absorbție caracteristic, ca formă generală, ca domeniu spectral, ca număr de maxime, precum și ca raporturi între intensitățile diverselor picuri. În Figura 2.5 sunt redate spectrele de absorbție în UV-Vis a trei tipuri de efluenți sintetici textili: *RD* – efluent sintetic textil ce conține agent de

## APLICAREA METODELOR FIZICO-CHIMICE COMBINATE LA ÎNLĂTURAREA POLUANȚILOR TEXTILI DIN SOLUȚII APOASE

colorare roșu direct (RD), *NaLS-DMPA-DEgl-RD* – efluent sintetic textil ce conține dispersat (NaLS), emolient (DMPA), fixator (DEgl) și agent de colorare roșu direct (RD) și *NaLS-DMPA-DEgl-PDAMDAC-RD* – efluent sintetic textil ce conține dispersat (NaLS), emolient (DMPA), fixator (DEgl), floculant (PDAMDAC) și agent de colorare roșu direct (RD).

Spectrele UV-Vis ale sistemelor analizate în regiunea 350÷600 nm, au prezentat un maxim de absorbție specific agentului de colorare roșu direct 81 la  $\lambda = 505$  nm. Colorația este determinată de prezența celor două grupe cromofore (-N=N-). Agenții auxiliari, conform prezentării din Tabelul 2.1 nu au maxim de adsorbție, dar prezența lor intensifică colorația.



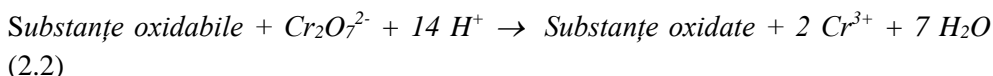
**Fig. 2.5. Spectrele de adsorbție  $A = f(\lambda)$  a trei tipuri de efluenții sintetice textili cu conținut de agent de colorare direct RD,  $[RD]_0=200,0$  mg/L,  $[NaLS-DMPA-DEgl]_0=60,0$  mg/L,  $[PDAMDAC]_0=60,0$  mg/L,  $l=1$  cm,  $25$  °C**

Pentru curba de calibrare au fost utilizate părți alicote din soluțiile stoc, în baloane calibrate de 0,025 L pentru a obține diferite concentrații inițiale ale agentului de colorare, de la 1,0 până la 150,0 mg/L. S-a măsurat  $A_{505nm} = f(C)$ , iar în conformitate cu legea Lambert-Beer, toate concentrațiile se înscriu pe o dreaptă. Concentrația remanentă a agentului de colorare direct RD ( $C_1$ ) a fost determinată din curba de etalonare (Figura A2.1), unde ecuația dreptei este:  $y = 0,152 \times \text{concentrația (mg/L)} + 0,0215$ , iar coeficientul de regresie este  $r^2 = 0,9996$ .

Valorile  $CCO_t$  s-au determinat prin măsurarea absorbantei la  $\lambda = 600$  nm după două ore de încălzire la  $150$  °C, prin realizarea reacției de oxido-reducere în mediul acid, utilizându-se metoda spectrofotometrică UV-Vis [241].



*Principiul metodei* – 5,0 mL de soluție de analiză se oxidează cu dicromat de potasiu ( $K_2Cr_2O_7$ ) în prezența sulfatului de argint ( $Ag_2SO_4$ ), în mediul de acid sulfuric concentrat ( $H_2SO_4$ ), timp de două ore la temperatura de  $150\text{ }^{\circ}C$ , conform reacției 2.2:



Consumul chimic de oxigen al poluantului inițial ( $CCO_0$ ) se calculează din curba de calibrare  $A_{600nm} = f(CCO_0)$  (Figura A2.2 b), folosind ca substanță etalon pentru realizarea curbei de calibrare ftalatul acid de potasiu (soluții diluate de etalonare cu concentrații diferite, reprezentative pentru seriile de CCO de  $0\div 50,0$  mg/L și/sau  $20,0\div 120,0$  mg/L. Valoarea consumului chimic de oxigen remanent ( $CCO_t$ ) a agenților textili a fost determinată din curba de etalonare (Figura A2.2 a), conform ecuației drepte:  $y = 0,0016 x$  concentrația (mg/L) + 0,003, unde coeficientul de regresie este  $r^2 = 0,9998$ . Datorită modului arbitrar de determinare, CCO este un „indicator de oxidabilitate” și se folosește ca metodă practică pentru determinarea conținutului de substanță organică. Pentru determinarea valorii CCO inițiale a fiecărui sistem modelat, în calitate de oxidant, s-a folosit dicromatul de potasiu de 0,25 N (Figura A2.2 b), iar pentru soluțiile epurate–dicromat de potasiu de 0,025 N (Figura A2.2 a).

În baza rezultatelor obținute, s-a calculat gradul de decolorare ( $R$ , %), gradul de oxidare/mineralizare ( $Oxid/min$ , %) și performanța de înlăturare ( $E$ , %) (Ec. 2.3-2.5) a poluanților textili prezenți în efluenții sintetici și în apele uzate industriale. Prin *Oxid/min* se exprimă cu cât s-au redus valorile CCO după aplicarea metodelor AOPs (proces de oxidare avansată),  $R$  exprimă cu cât s-a redus colorația ca rezultat al aplicării metodelor AOPs și de concentrare, iar  $E$  exprimă cu cât s-au redus valorile CCO după aplicarea metodelor de concentrare.

$$R (\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_t} \cdot 100\% \quad (2.3)$$

$$E (\%) = \frac{CCO_0 - CCO_t}{CCO_0} \cdot 100\% \quad (2.4)$$

$$Oxid/min (\%) = \frac{CCO_0 - CCO_t}{CCO_0} \cdot 100\% \quad (2.5)$$

Concentrația poluanților textili a fost exprimată prin concentrația masică, iar concentrația reactanților a fost exprimată prin concentrația molară. Gradul de precizie s-a determinat prin repetabilitatea experimentelor în aceeași zi, pentru trei sisteme, respectându-se aceleași condiții și analizându-se aceiași indicatori. Precizia intermediară a fost cercetată în două zile diferite, în aceleași condiții, efectuându-se câte trei determinări pentru fiecare sistem analizat.

### 3. ÎNLĂTURAREA POLUANȚILOR TEXTILI DIN EFLUENȚII SINTETICI ȘI APE UZATE INDUSTRIALE TEXTILE PRIN APLICAREA PROCESELOR DE OXIDARE AVANSATĂ

În acest capitol sunt prezentate rezultatele cercetărilor referitoare la oxidarea catalitică în fază omogenă cu reagentul Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) și foto-Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ) și oxidarea foto-catalitică eterogenă sub acțiunea razelor UV prin activarea catalizatorului: dioxidul de titan ( $\text{TiO}_2$ ). Procesele de oxidare avansată sunt recomandate pentru epurarea apelor reziduale cu o încărcare de până la aproximativ 300,0 mg/L după valorile CCO în mediul acid de reacție [219,242]. Aceste procese asigură un grad avansat de oxidare prin generarea radicalilor OH și interacțiunea acestora cu compușii organici prezenți în efluenții sintetici studiați. Ca rezultat, se formează un număr mare de intermediari de reacție: acidul acetic, acidul nitric, acidul sulfonic, acid oxalic, acidul-2-butendiodic, acidul benzoic, acidul formic, aldehida formică, benzamida și cantități mici de acid sulfuric, acid clorhidric și acid nitric. Toți acești intermediari sunt adsorbiți pe suprafața cărbunelui activ [46,49,56,57,128,243,246].

#### 3.1. Oxidarea avansată a poluanților textili prezenți în efluenții sintetici și în apele uzate industriale textile

Procesele de oxidare/mineralizare s-au studiat în funcție de concentrația inițială a agenților auxiliari și celor de colorare prezenți în efluenții sintetici textili la temperatura camerei (25 °C). Obiectivul principal al procesului de oxidare catalitică este transformarea poluanților organici textili în produși biodegradabili ori produși intermediari cu masă moleculară mai mică decât produsul inițial [50]. Conform Tabelului 2.1, agenții auxiliari textili nu posedă maximum de absorbție, astfel, pentru efluenții sintetici textili simpli: *NaLS*, *DMPA* și *DEgl* a fost determinat doar gradul de oxidare/mineralizare (Figura A3.1 și A3.2). Rezultatele experimentale referitoare la oxidarea dispersatului (*NaLS*) și al emolientului (*DMPA*) aproape lipsesc în literatura de specialitate, cu excepția publicațiilor [56,243,247-250]. Conform rezultatelor cercetărilor științifice s-a constatat că *DEgl* la oxidare cu reagentul Fenton se transformă în aldehidă formică, acid formic, acid acetic și acid oxalic, iar dispersatul se fragmentează în compuși monofenolici [56,243].

##### *Influența timpului de reacție asupra procesului de oxidare/mineralizare*

Gradul de conversie și eficiența procesului de oxidare a efluenților sintetici depinde de timpul de reacție, care este un parametru important pentru reacțiile chimice și natura catalizatorilor utilizați [39,44]. Din rezultatele cercetărilor s-a

constatat că eficiența de oxidare/mineralizare a poluanților organici textili este direct proporțională cu timpul de reacție la oxidarea efluentului sintetic ce conține *NaLS-RD* și cu concentrația dispersatului (Figura A3.2).

**Tabelul 3.1. Oxid/min (%) a efluenților sintetici *AUX-RD* în funcție de timpul de oxidare și natura catalizatorilor;  $[AUX]_0=60,0$  mg/L,  $[RD]_0=200,0$  mg/L,  $[Fe^{2+}]_0=0,3$  mM, pH=2,5 (Fenton),  $[TiO_2]_0=0,5$  g/L, pH=3,8 (dioxid de titan),  $[H_2O_2]_0=3,0$  mM, 25 °C**

t, min	Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV		TiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	
		λ = 254 nm	λ = 365 nm	λ = 254 nm	λ = 365 nm
<b><i>NaLS-RD</i>, CCO<sub>0</sub>=210,0 mgO/L</b>					
<b>1</b>	76,2	70,2	73,2	71,7	74,7
<b>5</b>	77,7	74,4	76,8	73,2	78,3
<b>10</b>	80,3	76,2	78,0	74,1	77,7
<b>20</b>	83,9	79,1	80,7	75,3	77,7
<b>40</b>	85,1	82,1	81,9	76,2	79,1
<b>60</b>	86,0	83,0	82,4	76,5	82,1
<b><i>DMPA-RD</i>, CCO<sub>0</sub>=280,0 mgO/L</b>					
<b>1</b>	90,6	91,3	90,6	91,5	91,3
<b>5</b>	90,6	91,4	90,9	91,5	91,3
<b>10</b>	90,9	91,5	91,1	91,8	91,5
<b>20</b>	92,6	91,8	91,3	92,0	91,5
<b>40</b>	92,7	91,6	91,2	91,8	91,8
<b>60</b>	93,0	91,6	91,5	91,5	92,0
<b><i>DEgl-RD</i>, CCO<sub>0</sub>=275,0 mgO/L</b>					
<b>1</b>	90,4	91,1	90,9	91,1	91,8
<b>5</b>	90,5	91,2	91,0	91,3	91,8
<b>10</b>	90,6	91,3	91,1	91,3	92,0
<b>20</b>	89,5	91,3	91,1	91,3	92,0
<b>40</b>	89,8	91,3	91,1	91,3	92,0
<b>60</b>	90,4	91,3	91,1	91,3	92,0

Conform rezultatelor din Tabelul 3.1, se observă că după 60 min de oxidare cu reagentul Fenton, gradul de oxidare/mineralizare este de 86,0%, iar pentru efluenții sintetici *DMPA-RD* și *DEgl-RD*, procesul de oxidare se realizează cu o viteză mai mare: în primul minut de reacție, gradul de oxidare/mineralizare este de 90,0%, iar după 60 min a crescut doar cu 2,0%. La început, gradul de oxidare a poluanților a crescut foarte repede odată cu creșterea timpului de reacție. Creșterea vitezei inițiale de oxidare se explică prin faptul că constanta vitezei de

## APLICAREA METODELOR FIZICO-CHIMICE COMBinate LA ÎNLĂTURAREA POLUANȚILOR TEXTILI DIN SOLUȚII APOASE

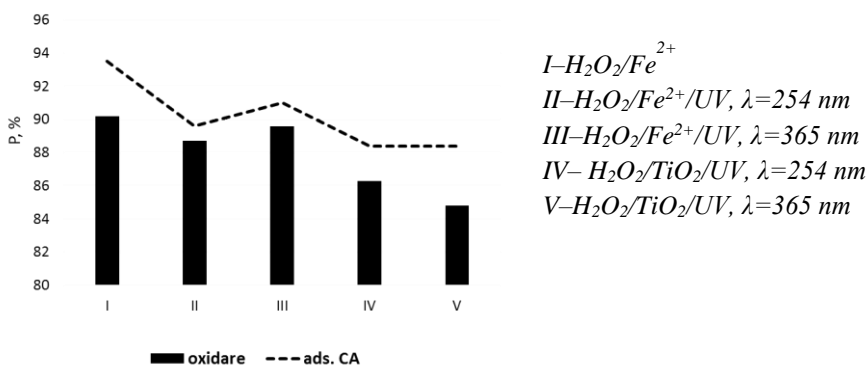
descompunere a peroxidului de hidrogen este mare ( $k = 10^7 \div 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ), astfel concentrația radicalilor OH formată la descompunerea  $\text{H}_2\text{O}_2$  a crescut gradul de oxidare a poluanților organici prezenți în efluenții sintetici textili studiați [252]. Rezultatele demonstrează că timpul de reacție are un rol important atunci când concentrația poluanților este mai mică decât concentrația peroxidului de hidrogen. Însă, după un anumit timp, are loc instaurarea echilibrului [39,244,252,], fapt constatat și în alte studii anterioare pentru alte sisteme [68-73,247,253]. Instaurarea echilibrului depinde de compoziția efluentului sintetic supus procesului de oxidare: pentru efluentul sintetic *NaLS-RD* echilibrul se atinge după 40 min, iar pentru restul efluenților sintetici descriși în Tabelul 3.1, se stabilește în intervalul 1÷10 min de reacție.

Prin urmare, din punct de vedere economic, timpul de reacție poate fi micșorat prin aplicarea ulterioară a unor metode care reduc concentrația compușilor remanenți până la valori admisibile, cum ar fi adsorbția pe CA [39,124,248,253]. Astfel, ca rezultat al combinării metodelor de oxidare cu adsorbție pe CA, s-a mărit performanța de înlăturare a poluanților textili până la 85,0÷95,0% în funcție de compoziția efluentului sintetic (Tabelul A3.1 și Figura A3.3). S-a constatat, de asemenea, că îndepărtarea poluanților organici textili prezenți în apele uzate industriale a fost optimă după 30 min folosindu-se, ulterior, etapa de adsorbție pe cărbune și nămol activ, simultan [253]. Pentru un efluent sintetic ce conține agent de colorare galben alcalin 2, s-a obținut un grad de oxidare/mineralizare maxim (86,0%) la timpul optim de reacție mai mic (11 min) [254]. În mod similar, eficiența de îndepărtare a agentului de colorare azoic reactiv a fost de 89,5%, folosindu-se fermentarea anaerobă [255], iar, ca rezultat al adsorbției pe CA valorile  $\text{CCO}_t$  s-au redus cu 50,0% din valoarea  $\text{CCO}$  obținută după procesul de oxidare foto-catalitică.

### ***Influența naturii catalizatorului asupra procesului de oxidare/mineralizare***

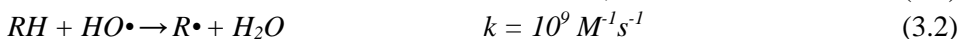
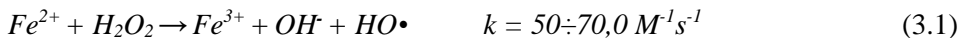
Gradul de oxidare/mineralizare variază în funcție de natura catalizatorului și este cuprins în limitele de 85,0÷90,0% (Figura 3.1). La oxidarea cu reagentul Fenton a poluanților din efluentul sintetic *NaLS-RD* timp de 10 min, valorile  $\text{CCO}$  s-au redus cu 90,0% efluentul sintetic *NaLS-RD* are un grad de oxidare/mineralizare maxim de 90,0% (sistemul I). Oxidarea poluanților cu reagentul Fenton la iradiere cu raze UV ( $\lambda = 254 \text{ nm}$ ), are un grad de oxidare/mineralizare mai mic (88,7%), deoarece complexii acua ferici  $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$  formați la  $\text{pH} = 2,5$  (*Ec. 1.18*) absorb lumina în intervalul de lungimi de undă de la  $\lambda = 290$  până la  $\lambda = 410 \text{ nm}$ , iar la oxidarea omogenă cu reagentul Fenton și iradiere cu raze UV ( $\lambda = 365 \text{ nm}$ ) speciile  $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$  absorb radiațiile cu  $\lambda = 365 \text{ nm}$ , dar din cauza colorației intense, penetrarea luminii este redusă și gradul de

oxidare/mineralizare este de 89,7%. Oxidarea eterogenă cu dioxid de titan în prezența peroxidului de hidrogen și iradiere cu raze UV ( $\lambda = 254$  nm și  $\lambda = 365$  nm) a acelorași poluanți (sistemele IV și V), reduce valorile CCO, în medie, cu 85,0%, deoarece  $\text{TiO}_2$  este în stare suspendată ceea ce reduce intensitatea și mărește dispersia luminii [59,61]. În urma acestor rezultate, în continuare, a fost studiată oxidarea poluanților cu reagentul Fenton.



**Fig. 3.1. Performanța de epurare a efluenților sintetici NaLS-RD;**  
**[NaLS]<sub>0</sub>=60,0 mg/L, [RD]<sub>0</sub>=200,0 mg/L, [Fe<sup>2+</sup>]<sub>0</sub>=0,3 mM, pH=2,5 (Fenton),**  
**[TiO<sub>2</sub>]<sub>0</sub>=0,5 g/L, pH=3,8 (dioxid de titan), [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub>=3,0 mM, t=10 min, 25 °C**

Astfel, se poate afirma că un grad mai mare de oxidare/mineralizare se obține la tratarea efluenților sintetici textili cu reagentul Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ), deoarece la interacțiunea ionilor Fe(II) cu peroxid de hidrogen are loc producerea radicalilor OH (*Ec. 3.1*) care se caracterizează printr-o constantă de viteză înaltă,  $k = 53 \div 76 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Oxidarea poluanților organici are loc după următorul mecanism, conform ecuațiilor 3.1-3.7.



Conform rezultatelor experimentale obținute, s-a constatat că procesele de oxidare avansată omogene și eterogene nu sunt eficiente pentru oxidarea/

## APLICAREA METODELOR FIZICO-CHIMICE COMBinate LA ÎNLĂTURAREA POLUANȚILOR TEXTILI DIN SOLUȚII APOASE

mineralizarea poluanților cu concentrație mare prezenți în apele uzate, din cauza pătrunderii insuficiente a radiațiilor UV ca urmare a colorației intense. O creștere a concentrației de poluant textil are ca rezultat reducerea lungimii traseului fotonilor care intră în soluție și aceasta reduce, în cele din urmă, numărul de fotoni absorbiți de catalizatori și, respectiv, scade gradul de oxidare/mineralizare [230].

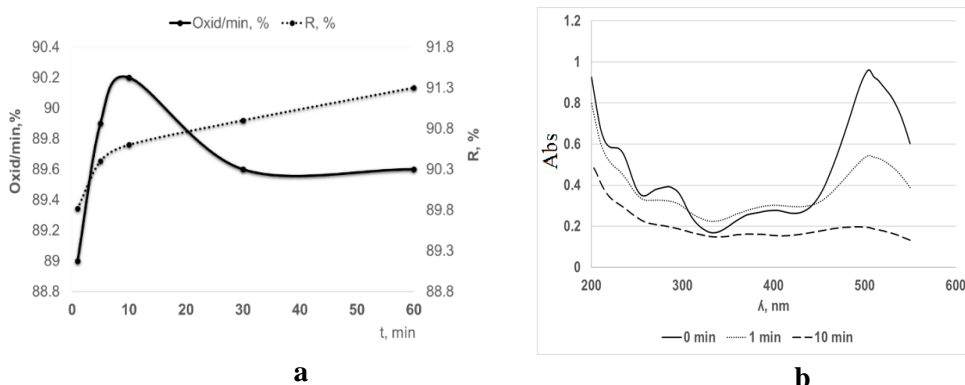
Procesul de adsorbție pe cărbune activ care precedă procesul de oxidare catalitică cu reagentul Fenton, mărește, în medie, cu 4,0% eficacitatea epurării după gradul de oxidare/mineralizare. Prin urmare, în continuare, oxidarea se va realiza cu reagentul Fenton, care pe lângă avantaje, are și unele dezavantaje: este ineficient față de oxidarea inelelor benzenice și rămân în apă ioni  $\text{Fe}^{3+}$ , dar acest ultim dezavantaj se înlătură în etapa de corectare a valorii pH-ului cu ajutorul soluției  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . La interacțiunea  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  cu ionii  $\text{Fe}^{3+}$  se formează hidroxizi insolubili, care se înlătură prin decantare sau prin filtrare.

### ***Influența peroxidului de hidrogen și a ionilor $\text{Fe}^{2+}$ asupra gradului de oxidare/mineralizare a efluenților sintetici luați în studiu***

Deoarece un grad ridicat de decolorare este mult mai ușor de obținut decât un grad de oxidare, s-a investigat influența unor parametri fizico-chimici asupra procesului de oxidare/mineralizare care vizează stabilirea condițiilor optime de oxidare cu reagentul Fenton. Se cunoaște [58] că pentru a spori gradul de oxidare/mineralizare al poluanților textili, este necesară optimizarea atât a concentrației oxidantului ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), cât și a catalizatorului (ionii  $\text{Fe}^{2+}$ ). Un studiu recent arată că pentru oxidarea a 100,0 mg/L de agent de colorare direct RD este nevoie de 120,0 mg/L  $\text{H}_2\text{O}_2$  și 20,0 mg/L ioni  $\text{Fe}^{2+}$ , iar gradul de decolorare este de 90,0% [39]. În acest context, a fost studiată oxidarea a trei tipuri de efluenți sintetici: efluent sintetic ce conține dispersatul *NaLS*, efluent sintetic ce conține agent de colorare *RD* și efluent sintetic ce conține *NaLS* și *RD* (*NaLS-RD*) (Figurile A3.1-A3.3). S-a determinat gradul de oxidare/mineralizare (Oxid/min,%) și gradul de decolorare (R, %).

Din datele ilustrate în Figura 3.2, rezultă că la o concentrație mai mare de același agent de colorare roșu direct RD – 200,0 mg/L și 60,0 mg/L de agent de dispersie, au fost oxidați până la 90,0% din produșii organici cu 1,0 mM de  $\text{H}_2\text{O}_2$  și 0,3 mM de ioni  $\text{Fe}^{2+}$ , iar decolorarea s-a realizat în proporție de 91,0%. Astfel, s-a constatat că eficiența procesului în prezența dispersatului este mai înaltă la concentrația peroxidului de hidrogen de aproximativ 3,5 ori mai mică și la o concentrație mai înaltă a agentului de colorare (Figura 3.2 a). După cum se poate observa din spectrele de absorbție UV-Vis din Figura 3.2 b, înainte de inițierea reacțiilor de oxidare în soluție, maximum de absorbție a efluentului sintetic *NaLS-RD* este în regiunea vizibilă la  $\lambda = 505$  nm. Această bandă de absorbție se observă datorită tranziției electronice  $n \rightarrow \pi^*$  ce corespunde cromoforului care conține

legătura azo ( $-N=N-$ ) în structura agenților de colorare azoici. Inelele de benzen și naftalen prezente în structura agentului de colorare RD posedă două benzi de absorbție în regiunea ultravioletă situate la  $\lambda = 210$  și  $\lambda = 290$  nm datorită tranziției electronice  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Diminuarea densității optice în procesul de oxidare pentru picul de absorbție situat la  $\lambda = 505$  nm este mult mai mare comparativ cu absorbția la  $\lambda = 210$  și  $290$  nm. Aceste rezultate indică faptul că radicalul OH, atacă mai întâi grupările azo ale moleculelor agentului de colorare, deoarece valorile energetice de absorbție ale tranzițiilor  $n \rightarrow \pi^*$  sunt mult mai mici decât cele ale tranzițiilor electronice  $\pi^* \rightarrow \pi^*$  și, ca rezultat se rup legăturile între atomii de azot  $-N=N-$ . În cazul procesului de decolorare a agentului de colorare direct RD, intensitatea picului de absorbție în regiunea vizibilă observată la  $\lambda = 505$  nm scade semnificativ odată cu creșterea timpului de reacție, în special, în primele 10 min, spre deosebire de celelalte picuri ale agentului de colorare RD în regiunea ultravioletă.



**Fig. 3.2. Oxidarea catalitică a efluenților sintetici *NaLS-RD*;**  
 **$[NaLS]_0=60,0$  mg/L,  $[RD]_0=200,0$  mg/L,  $[Fe^{2+}]_0=0,3$  mM,  $[H_2O_2]_0=1,0$  mM,**  
**pH=2,5, t=10 min, 25 °C**

*a*–oxidarea/mineralizarea și decolorarea și *b*–spectrele de absorbție UV-Vis

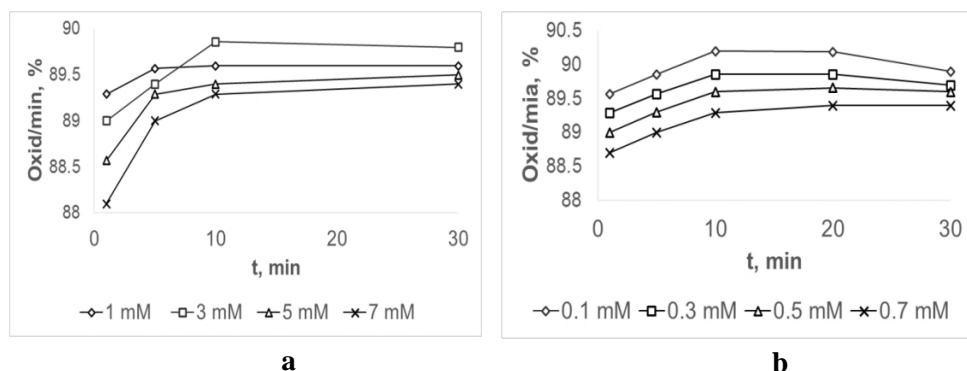
Astfel, legăturile  $-N=N-$  din molecula agentului de colorare direct RD sunt oxidate mult mai rapid decât inelele benzenice reducând colorația. Însă, în timp se observă și oxidarea compușilor benzenici (Figura 3.2 b). Compușii organici intermediari formați au fost detectați prin spectrometria de masă ce realizează ionizarea prin electrospray (ESI-MS) [39,43]. Principalele produse intermediare detectate sunt acidul acetic, acidul azotic, acidul sulfonic, acidul sulfuric, acidul-2-butendiodic, acidul benzoic, acidul formic, benzamida etc [46].

Concentrația optimă de peroxid de hidrogen depinde de contaminanții specifici și este, în general, mai mare decât cantitatea stoichiometrică necesară din

## APLICAREA METODELOR FIZICO-CHIMICE COMBINATE LA ÎNLĂTURAREA POLUANȚILOR TEXTILI DIN SOLUȚII APOASE

punct de vedere teoretic pentru îndepărtarea completă a poluantului din efluentul inițial, deoarece o parte din  $H_2O_2$  se descompune în apă și oxigen prin mecanisme neradicale [220]. Cu toate acestea, concentrația oxidantului trebuie selectată corect, deoarece concentrațiile suplimentare de  $H_2O_2$  inhibă formarea radicalilor OH și duc la generarea radicalilor  $HO_2\cdot$ , care au un potențial de oxidare mai mic comparativ cu radicalul OH. Prin urmare, se poate concluziona că concentrațiile mari de  $H_2O_2$  acționează ca un inhibitor al formării radicalului OH și, ca rezultat, reduc eficiența procesului. Creșterea concentrației ionilor  $Fe^{2+}$  îmbunătățește generarea radicalilor hidroxil într-o perioadă scurtă de timp; cu toate acestea, ionii  $Fe^{2+}$ , înșiși, pot fi consumatori de radicali OH. În general, reacția Fenton se caracterizează printr-o constantă de viteză înaltă ( $k = 53\div 76 M^{-1}s^{-1}$ ), dar etapa de regenerare a ionilor  $Fe^{2+}$  este semnificativ mai lentă ( $k = 10^{-3}\div 10^{-2} M^{-1}s^{-1}$ ) (Ec. 3.5). Din acest motiv, după etapa inițială, producția de radicali se reduce (în plus, radicalul hidroperoxil generat (Ec. 3.8 și 1.22) ( $HOO\cdot$ ,  $E^0 = 1,46 V$ ) este un agent oxidant mai slab decât radicalul OH ( $E^0 = 2,8 V$ ). În consecință, mineralizarea poluanților textili este practic stopată în primele 10 min.

Pentru a determina influența concentrațiilor inițiale ale reactanților, pe rând, s-a variat concentrația peroxidului de hidrogen și a ionilor  $Fe^{2+}$ , Figura 3.3. Influența concentrației peroxidului de hidrogen, variat în intervalul  $1,0\div 7,0$  mM asupra eficienței oxidării poluanților textili a fost investigată la concentrația ionilor de  $Fe^{2+}$  egală cu  $0,3$  mM (Figura 3.3 a) și în funcție de concentrația ionilor  $Fe^{2+}$ , menținându-se constantă concentrația oxidantului de  $1,0$  mM (Figura 3.3 b), unde valoarea  $CCO_0$  a fost de  $210,0$  mg/L.



**Fig. 3.3. Eficiența de oxidare cu reagentul Fenton a efluenților sintetici NaLS-RD;  $[RD]_0=200,0$  mg/L,  $[RD]_0=60,0$  mg/L, pH=2,5, 25 °C**  
a–valorile CCO la variația concentrației  $H_2O_2$ , mM,  $[Fe^{2+}]_0=0,3$  mM,  
b–valorile CCO la variația concentrației ionilor Fe(II), mM,  $[H_2O_2]_0=1,0$  mM



S-a constatat că formarea radicalilor OH are loc în primul minut de reacție, iar creșterea timpului de oxidare mărește eficiența procesului de epurare. Prin urmare, odată cu creșterea concentrației de peroxid de hidrogen de la 1,0 până la 7,0 mM, conform reacției Fenton, se produce o concentrație mai mare de radicali OH și tendința de îndepărtare a poluanților textili, prezenți în efluentul sintetic, este în creștere până la un anumit timp care variază în intervalul de la 0 până la 10 min. În continuare, până la 40 min, valorile CCO se reduc lent până la instaurarea echilibrului, în funcție de compoziția efluentului textili (Figura 3.3 a și Tabelul 3.2.

**Tabelul 3.2. Performanța de epurare a efluenților sintetici AUX–RD în funcție de  $[H_2O_2]_0$ ;  $[AUX]_0=60,0$  mg/L,  $[RD]_0=200,0$  mg/L,  $[Fe^{2+}]_0=0,3$  mM, pH=2,5, t=10 min, 25 °C**

$[H_2O_2]_0$ , mM	RD		NaLS–RD		DMPA–RD		DEgl–RD	
	Oxid/ min, %	Ads. CA	Oxid/ min, %	Ads. CA	Oxid/ min, %	Ads. CA	Oxid/ min, %	Ads. CA
1,0	68,7	76,0	80,3	88,8	80,4	85,7	90,0	91,3
3,0	70,5	80,8	80,3	93,8	90,6	97,1	89,5	91,6
5,0	71,3	82,1	81,0	94,8	86,0	91,0	87,1	92,3
7,0	67,0	78,3	76,0	90,0	83,0	88,0	85,0	89,0

Conform datelor din Tabelul 3.2, se observă că agenții auxiliari măresc gradul de epurare comparativ cu oxidarea agentului de colorare RD separat, iar cea mai mare influență o are DEgl, care mărește, în medie, cu 20,0% gradul de oxidare/mineralizare, deoarece la interacțiunea dietilenglicolului cu radicalii OH se formează produși intermediari, care, în continuare, regenerează radicali OH suplimentar. Concentrația inițială de  $H_2O_2$  în intervalul 1,0÷5,0 mM influențează nesemnificativ eficiența epurării. La concentrații mai mari, în intervalul 5,0÷7,0 mM, peroxidul de hidrogen se descompune până la  $H_2O$  și  $O_2$  și poate fi recombinat cu radicalii OH (Ec. 3.8 și I.20). De asemenea, excesul de  $H_2O_2$  reacționează cu ionii Fe(III) și formează radicalul  $HO_2\bullet$ , care este un agent oxidant mai slab decât radicalul OH (Ec. I.22). Mai mult decât atât, peroxidul de hidrogen în exces inhibă activitatea radicalului OH [256], iar, ca rezultat, cantitatea mare de oxidant (7,0 mM) duce la mărirea valorilor CCO și reducerea ratei de îndepărtare a poluanților textili cu 2,0÷5,0% față de restul concentrațiilor. Pe de altă parte, acest fapt are loc deoarece peroxidul de hidrogen ( $E^0 = 1,76$  V) remanent poate consuma dicromatul de potasiu ( $K_2Cr_2O_7$ ,  $E^0 = 1,36$  V) care are rol de oxidant în procesul redox, ceea ce duce la creșterea valorilor CCO finale [43,220].

## APLICAREA METODELOR FIZICO-CHIMICE COMBinate LA ÎNLĂTURAREA POLUANȚILOR TEXTILI DIN SOLUȚII APOASE

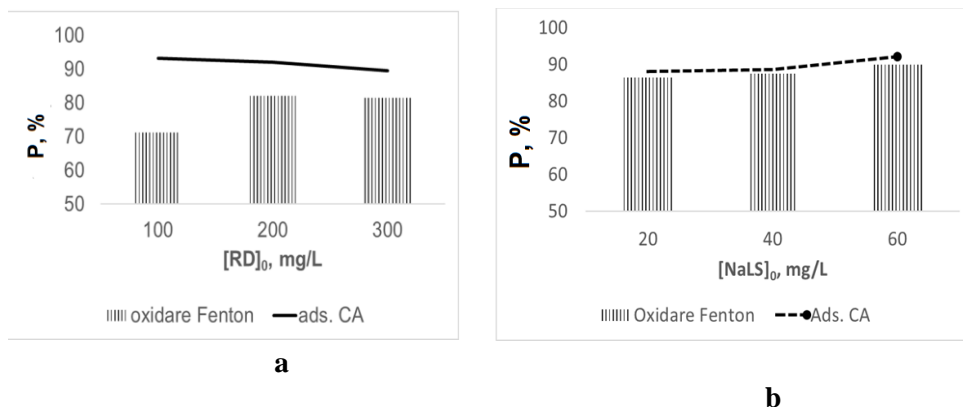


La fel, a fost studiată și influența concentrației ionilor  $Fe^{2+}$  asupra oxidării efluentului sintetic *NaLS-RD* cu utilizarea reagentului Fenton, iar rezultatele sunt prezentate în Figura 3.3 b. A fost investigat efectul de oxidare prin variația concentrației ionilor  $Fe^{2+}$  (0,1, 0,3, 0,5 și 0,7 mM) la concentrația constantă a oxidantului 1,0 mM, timp de 60 min. Deoarece concentrația ionilor  $Fe(II)$  a crescut de la 0,1 până la 0,7 mM, valorile CCO remanent au scăzut de la 25,0 la 21,0 mg/L, iar gradul de oxidare/mineralizare al poluanților textili a crescut până la 89,0%. Cu toate acestea, la concentrații a ionilor  $Fe^{2+}$  mai mari de 0,1 mM, oxidarea/mineralizare este neglijabilă. Cele mai mari rate de oxidare/mineralizare s-au obținut în intervalul de concentrații a ionilor  $Fe^{2+}$  de 0,1÷0,3 mM după 10 min de reacție. Gradul de oxidare/mineralizare la concentrațiile de 0,1, 0,3, 0,5 și 0,7 mM ioni  $Fe^{2+}$  sunt de 89,5, 89,2, 89,0 și, respectiv, 88,0%. Astfel, se poate concluziona că la concentrații ale ionilor  $Fe^{2+}$  mai mari de 0,1 mM, gradul de oxidare/mineralizare scade, iar acest lucru se explică prin reacția care duce la recombinarea ionilor  $Fe^{2+}$  cu radicalii OH (*Ec. 1.21*).

Concentrația inițială a poluanților este un parametru important a proceselor de epurare în aplicarea practică (Figura 3.4). Efectele influenței concentrațiilor inițiale ale agentului de colorare direct RD în intervalul 100,0÷300,0 mg/L și a dispersatului în intervalul de la 20,0 până la 60,0 mg/L asupra gradului de oxidare/mineralizare și a performanței de adsorbție pe CA au fost evaluate la 0,3 mM de ioni  $Fe^{2+}$  și 3,0 mM de  $H_2O_2$ . Datele experimentale arată că odată cu creșterea concentrației inițiale de agent de colorare RD în efluentul sintetic analizat de la 100,0 până la 200,0 mg/L, gradul oxidare/mineralizare se mărește, deoarece creșterea concentrației îmbunătățește semnificativ coliziunea dintre contaminanții organici și radicalii OH [257]. Cu toate acestea, creșterea, în continuare a concentrației agentului de colorare mai mult decât nivelul optim a prezentat scăderi ale eficienței de degradare. Acest lucru se datorează indisponibilității unui număr suficient de radicali OH. În baza rezultatelor din Figura 3.4 a, la concentrațiile agentului de colorare RD de 100,0, 200,0 și 300,0 mg/L, oxidarea/mineralizarea s-a realizat 71,0, 82,0 și respectiv, 81,0%.

Creșterea concentrației agentului de colorare direct RD sporește semnificativ numărul de ciocniri dintre poluanți și radicalii OH, în timp ce concentrația lui din soluție nu se modifică. Prin urmare, gradul de decolorare scade odată cu creșterea concentrației de agent de colorare RD (300,0 mg/L), deoarece produșii intermediari formați, la fel, se pot oxida cu radicalii OH. Conform rezultatelor experimentale [255], creșterea concentrației de agent de colorare RD a dus la o concurență între produșii intermediari (amine aromatice) formați prin descompunerea agentului de

colorare RD, pe de o parte și a moleculelor de agent de colorare inițial, pe de altă parte. Astfel, atunci când concentrația agentului de colorare direct RD crește, cantitatea de produși intermediari, la fel, crește. Mărirea concentrației inițiale a dispersatului de la 20,0 până la 60,0 mg/L mărește gradul de oxidare/mineralizare de la 85,0 până la 90,0%. Moleculele dispersatului se oxidează parțial, deoarece ele conțin radicali ai hidrocarburilor saturate neramificate, dar nu conțin grupe polare, ceea ce le conferă stabilitate la oxidare. Însă, NaLS fiind un dispersat, poate mări gradul de oxidare al efluentului *NaLS-RD*, deoarece radicalii OH se ciocnesc cu moleculele agentului de colorare RD mai intens.



**Fig. 3.4. Performanța de epurare a efluenților sintetici *NaLS-RD* în funcție de concentrația inițială a agenților textili;  $[Fe^{2+}]_0=0,3$  mM,  $[H_2O_2]_0=3,0$  mM, pH=2,5, t=10 min, 25 °C**

a—în funcție de  $[RD]_0$  și b—în funcție de  $[NaLS]_0$

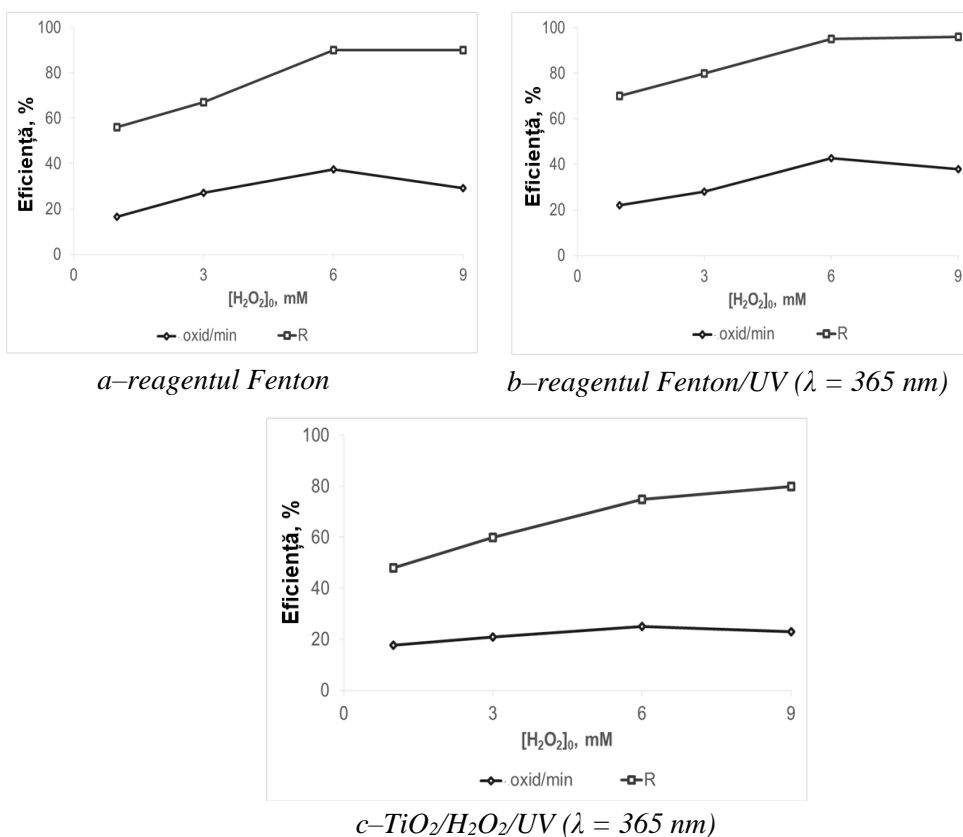
Prezența agenților auxiliari în efluenții sintetici care au în compoziția lor agent de colorare RD (roșu direct 81) mărește eficacitatea de oxidare/mineralizare, în medie, cu 10,0÷15,0%. În timpul procesului de oxidare, în diferite etape se formează acidul formic și acidul oxalic care regenerează surse suplimentare de radicali OH cu potențial ridicat de mineralizare și permit convertirea compușilor chimici poluanți în alți compuși mai puțin toxici sau cu un efect de toxicitate mult mai redus [258]. Aceeași legitate se respectă și pentru efluentul sintetic *DEgl-RD* (Tabelul A3.1).

#### ***Oxidarea avansată a poluanților textili prezenți în apele uzate industriale textile studiate***

Condițiile de realizare a experimentului au fost stabilite, ținându-se cont de rezultatele obținute anterior la epurarea efluenților sintetici. Efluentul textil real (provenit de la fabrica de textile Tirotext) se caracterizează prin compoziție

## APLICAREA METODELOR FIZICO-CHIMICE COMBinate LA ÎNLĂTURAREA POLUANȚILOR TEXTILI DIN SOLUȚII APOASE

complexă (Tabelul A1.6), are valori mari ale consumului chimic de oxigen–9600,0 mgO/L (CCO), pH bazic (10,5), conductivitatea de 23 mS/cm, iar maximul de absorbție este la  $\lambda = 528$  nm. Conform acestor caracteristici efluentul provine de la procesul de vopsire a bumbacului. La nivel de laborator, studiile pentru un asemenea tip de efluent se realizează doar după o diluție preliminară, astfel ca valorile CCO<sub>0</sub> să nu fie mai mari de 650,0 mgO/L. Oxidarea omogenă și eterogenă a fost aplicată în etapa de pre-tratare, conform rezultatelor obținute pe efluenți sintetici. Astfel, 0,25 L de efluent real cu valori CCO inițial de 650,0 mg/L s-a oxidat cu reagentul Fenton, Fenton/UV ( $\lambda = 365$  nm) și TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV ( $\lambda = 365$  nm) (Figura 3.5).



**Fig. 3.5. Influența oxidantului asupra gradului de oxidare/mineralizare și asupra gradului de decolorare a apelor uzate industriale textile;  $[Fe^{2+}]_0=0,3$  mM, pH=2,5 (Fenton),  $[TiO_2]_0=0,5$  g/L, pH=3,8 (TiO<sub>2</sub>), t=10 min, 25 °C**

Prin aplicarea acestor metode, s-a urmărit posibilitatea de a atinge standardul

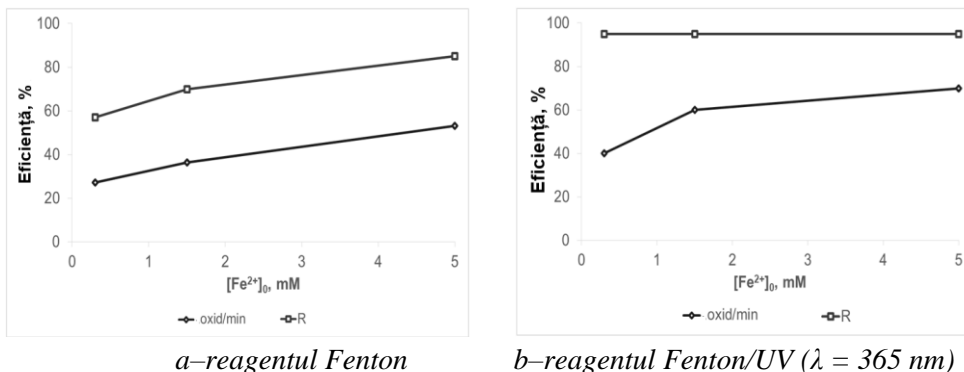
de deversare a apelor epurate în apele de suprafață sau pentru reutilizare în circuit închis. Raportul optim al reactanților a fost stabilit în capitolul 3, iar gradual s-a mărit concentrația  $H_2O_2$ , în vederea creșterii eficacității de epurare atât după valorile CCO, cât și după gradul de decolorare. Restul variabilelor s-au menținut constante: concentrația ionilor  $Fe^{2+}$  de 0,3 mM, concentrația  $TiO_2$  de 0,5 g/L, pH-ul soluției pentru oxidarea cu reagentul Fenton și Fenton/UV de 2,5, iar pentru oxidarea cu dioxid de titan – 3,8 la temperatura camerei. Se observă că gradul de decolorare a crescut, în medie, de la 50,0 până la 90,0%. La fel, a crescut și gradul de oxidare/mineralizare de la 18,0 până la 40,0% odată cu creșterea concentrației de oxidant de la 1,0 până la 6,0 mM. La o creștere suplimentară a concentrației de oxidant de la 6,0 până la 9,0 mM, gradul de oxidare/mineralizare a scăzut. Aceasta se explică prin faptul că au loc reacții paralele între excesul de peroxid de hidrogen și radicalii OH, rezultând specii  $HO_2\cdot$  cu un potențial de oxidare mai mic (*Ec. 1.20*). Astfel, s-a constatat că concentrația optimă este de 6,0 mM, fiind dublă comparativ cu efluentul sintetic (3,0 mM); acest lucru se datorează faptului că apele reziduale textile au compoziție complexă (Tabelul A1.4) care, pe lângă compușii de bază includ, de obicei și anioni ( $Cl^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $HCO_3^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $NO_2^-$ ) precum și materii organice (ex. acidul humic). Acești compuși reacționează cu radicalii OH, iar ca rezultat, are loc consumul lor prin reacții radicale [258], deoarece potențialul de oxidare al celorlalți agenți de oxidare este mult mai mic decât al radicalului OH [220].

La variația ionilor Fe(II) se observă că eficacitatea de epurare crește pe măsură ce crește concentrația catalizatorului (Figura 3.6). Astfel, la oxidarea cu reagentul foto-Fenton, gradul de oxidare/mineralizare este de 40,0% la concentrația ionilor  $Fe^{2+}$  de 0,3 mM (concentrație optimă pentru efluentul sintetic) și ajunge la 70,0% la 5 mM ioni  $Fe^{2+}$ , iar gradul de decolorare nu este influențat de concentrația catalizatorului. Eficiența de epurare a apelor reziduale industriale textile prin oxidarea Fenton/UV este mai mare comparativ cu performanța procesului Fenton deoarece colorația este mai redusă (Abs la  $\lambda = 505$  nm este de 0,9) și respectiv, ionii acua ferici adsorb razele UV, se accelerează regenerarea ionilor  $Fe^{2+}$  și crește cantitatea de radicali OH disponibilă pentru oxidarea/mineralizarea poluanților textili.

Deși, metodele de oxidare avansată sunt caracterizate prin constante de viteze mari ( $10^7 \div 10^8 M^{-1}s^{-1}$ ), ele s-au dovedit a fi neeficiente, pentru atingerea standardelor la deversarea apelor în bazinele acvatic. Aceste metode nu sunt universale pentru toți compușii organici, sunt costisitoare, iar efluenții se încarcă cu diferite produse secundare rezultate în urma reacțiilor de oxidare chimică. S-a constatat că la oxidarea Sono-Fenton a efluentului sintetic ce conține agentul de

## APLICAREA METODELOR FIZICO-CHIMICE COMBinate LA ÎNLĂTURAREA POLUANȚILOR TEXTILI DIN SOLUȚII APOASE

colorare direct RD [46], rezultă mai mulți produși intermediari, cum ar fi: acidul acetic, acidul nitric, acidul sulfonic, acidul sulfuric, benzamida, acidul-2-butendiodic, acidul benzoic, acidul formic (Figura A3.4).



**Fig. 3.6. Influența catalizatorului asupra gradului de oxidare/mineralizare și asupra gradului de decolorare a apelor uzate industriale textile; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub>=6,0 mM, pH=2,5, t=10 min, 25 °C**

Analiza produselor de oxidare a dispersatului NaLS a arătat că macromolecula a suportat modificări (hidroxilare, desulfurare și oxidare a structurilor stilbene) și a avut loc distrugerea inelelor aromatice cu formare de structuri cu legături duble conjugate care au fost transformate în aldehide, acid oxalic și sărurile aferente, precum și esteri alifatici, dimerii ai acizilor carboxilici și compuși volatili cu masă moleculară mică ce conțin grupe OH<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> etc. La fel, s-a constatat că în prezența unei concentrații mai mari de peroxid de hidrogen (10<sup>-2</sup> M) se formează acidul oxalic și alți acizi carboxilici în cantități substanțiale [245]. Oxidarea foto-catalitică cu dioxid de titan transformă dispersatul NaLS în acid acetic și acid succinic printr-un mecanism complex [49,246,259], iar oxidarea cu ioni Cu<sup>2+</sup> și ioni Fe<sup>3+</sup> transformă poluantul organic textil în acizi organici și aldehide [49,246,257]. În timpul procesului de oxidare foto-catalitică a fixatorului DEgl se produc cantități mari de acid carboxilic și aldehide, iar, în continuare, acești doi compuși organici se oxidează și formează produși intermediari cum ar fi: aldehida formică, glicolică și acetică, glioxalul, acidul formic, oxalic, acetic și acidul piruvic [251].

#### 4. ELECTROFLOTAREA POLUANȚILOR TEXTILI PREZENȚI ÎN EFLUENȚII SINTETICI

Eficiența metodelor electrochimice în procesul de epurare prin electroflotare depinde de următorii parametri: probabilitatea de ciocnire între bule și particule, aderarea particulelor de poluanți pe suprafața bulelor, probabilitatea formării unor grupuri particule-bule cu densitate mai mică decât unu și ridicarea lor la suprafață [125,180,184,260]. Cu cât este mai mare probabilitatea acestor procese, cu atât este mai mare eficiența flotării poluanților. Eficiența flotării, la rândul ei, depinde de câțiva parametri fizico-chimici principali în procesele electrochimice cum ar fi: densitatea curentului electric ( $i$ ,  $A \cdot m^{-2}$ ), timpul de electroliză ( $t$ , min), pH-ul inițial, concentrația inițială ( $C_i$ , mg/L), forma și natura electrodului ( $d$ ) etc.

Potrivit rezultatelor științifice din literatură de specialitate [80,118,156], în celula electrochimică cu anodi insolubili, unde catodul este confecționat din plasă de fier inoxidabil, concentrația gazelor electrolitice este mai mare comparativ cu alt tip de catod, iar aceasta duce la mărirea efectului de îndepărtare a poluanților care sunt concentrați la suprafața lichidului și sunt înlăturați odată cu spuma formată la interacțiunea bulelor de oxigen, hidrogen și poluant. Reglarea intensității curentului electric permite optimizarea raportului dintre faza solidă și concentrația bulelor de gaze electrolitice.

În vederea realizării sarcinilor propuse, s-au stabilit condițiile optime pentru cei mai importanți parametri fizico-chimici: intensitatea curentului electric și timpul de electroliză etc. Procesul de electroflotare propriu zis, s-a realizat cu scopul diminuării concentrației poluanților textili greu degradabili (agenți auxiliari și agenți de colorare textili) prezenți în sistemele studiate prin determinarea valorilor  $CCO_t$ , a performanței ( $E$ , %) și a gradului de decolorare ( $R$ , %).

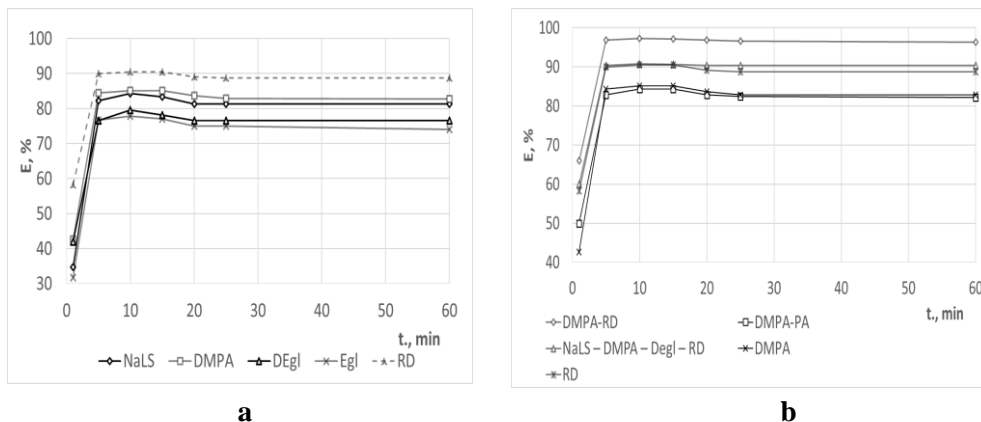
##### 4.1. Electroflotarea efluenților sintetici ce conțin poluanți textili

###### *Influența timpului de electroliză asupra eficienței de înlăturare a poluanților textili prin electroflotare*

Conform literaturii de specialitate, timpul de electroliză sau timpul de retenție hidraulică este un parametru important care influențează eficiența procesului electrochimic privind epurarea apelor uzate de la întreprinderile industriale și depinde de mulți parametri [85,261-274]. S-a constatat că concentrația de oxigen crește la începutul procesului de electroliză (0÷25 min) rapid, iar după 25 min se stabilizează deoarece se atinge concentrația de echilibru, iar eficiența performanței de înlăturare variază între 90,0÷95,0%. Această eficiență înaltă se realizează la valori ridicate ale densității curentului electric ( $160 A/m^2$ )

## APLICAREA METODELOR FIZICO-CHIMICE COMBinate LA ÎNLĂTURAREA POLUANȚILOR TEXTILI DIN SOLUȚII APOASE

[82,118]. Pornind de la aceste date, s-au realizat cercetări de stabilire a timpului de electroliză în intervalul 1÷60 min pentru reactorul descris în Figura 2.1, la intensitatea curentului electric de 0,4 A și la o densitate a curentului electric de minim trei ori mai mică față de studiile publicate anterior. În Figura 4.1 sunt prezentate eficiențele de înlăturare pentru efluenții sintetici ce conțin numai agenți auxiliari individual (Figura 4.1 a) și, prin comparație, sisteme mai complexe (Figura 4.1 b) cu conținut de agenți auxiliari și agenți de colorare [262].



**Fig. 4.1. Stabilirea timpului de electroliză a efluenților sintetici textili cu diferită compoziție chimică;  $[AUX]_0=60,0$  mg/L,  $[COL]_0=200,0$  mg/L,  $I=0,4$  A,  $25$  °C [262]**

*a*–efluenți sintetici simpli și *b*–efluenți sintetici complecși

După cum rezultă din Figura 4.1, timpul optim de electroliză, în primul rând, depinde de concentrația agenților auxiliari, intensitatea curentului electric din celula electrolică, temperatură, pH și o serie de alți parametri. Conform studiilor experimentale [121,124], timpul de electroflotare optim pentru agenții auxiliari tensioactivi este de 5÷10 min, pentru electrozii confecționați din aluminiu cu pH-ul soluției are valori între 4,0÷8,0, iar densitatea curentului electric este de 0,004÷0,006 A/m<sup>2</sup>. Pentru electrozii bipolari, timpul optim a fost de 20 min, iar îndepărtarea poluanților s-a realizat în proporție de 90,0% după valorile CCO ale acelorași agenți auxiliari tensioactivi. În cazul cercetărilor experimentale din lucrarea de față, efluenții sintetici au fost supuși procesului de electroflotare în celula chimică cu electrozi insolubili (catodul este confecționat din plasă de oțel inoxidabil și anodul este din carbon) într-un interval de timp de la 1 până la 60 min și mediul de reacție slab acid spre neutru (Tabelul A2.1). Conform datelor experimentale prezentate în Figura 4.1, într-o perioadă minimă a timpului de electroflotare a soluției (60 s), eficiența de îndepărtare atât al sistemelor simple



(conțin doar agenți auxiliari), cât și al efluenților sintetici cu conținut de agenți auxiliari și agenți de colorare este destul de scăzută, iar performanța de epurare a atins 30,0÷50,0%. Creșterea timpului de electroliză până la 5 min duce la o îndepărtare semnificativă. Pentru dispersatul *NaLS* și emolientul *DMPA*, această valoare a atins 82,0÷84,0% și nu s-a schimbat semnificativ după 10 min de tratament. Eficiența îndepărtării fixatorilor *DEgl* și *Egl* a fost de 76,0%, iar a agentului de colorare RD de 90,0%. Creșterea suplimentară a timpului de electroflotare pentru efluenții sintetici cu conținut de fixator *DEgl* și *Egl* nu afectează procentul de îndepărtare a poluanților din efluenții sintetici textili studiați. Aceeași legitate, indiferent de natura agentului de colorare, se respectă și pentru efluenții sintetici mai complecși ale căror dependențe grafice  $E = f(t)$  sunt ilustrate în Figura 4.1 b, însă efluenții sintetici complecși au o performanță de înlăturare a poluanților, chiar și, de 98,0% pentru *DMPA-RD*. Aceasta se explică prin faptul că la disocierea în apă, agentul de colorare direct RD formează un anion anorganic, iar grupele hidrofile ale emolientului interacționează electrostatic cu moleculele agentului de colorare, astfel acest poluant organic (RD) preia rolul de colector în procesul de electroflotare și, în consecință, rezultă performanțe ridicate de înlăturare a acestor poluanți.

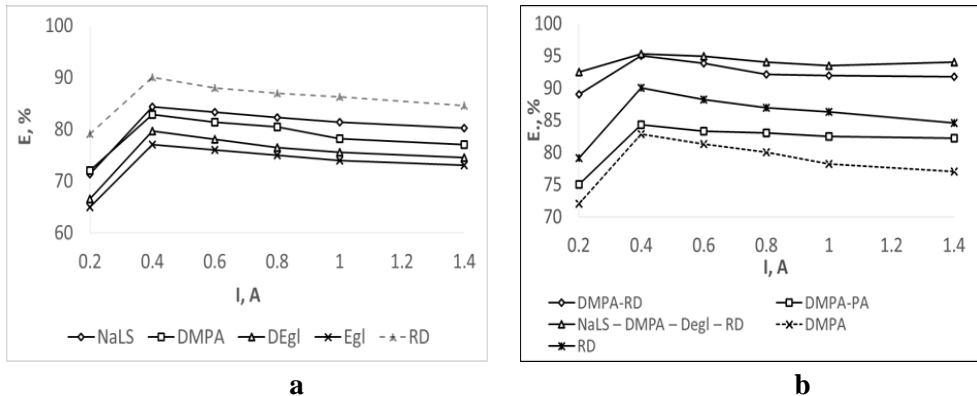
***Influența intensității curentului electric asupra eficienței de înlăturare a poluanților textili studiați în procesul de electroflotare***

Intensitatea curentului electric determină cantitatea de bule de gaze electrolitice (oxigen și hidrogen) în timpul electrolizei, adică rata de producere a bulelor la catod și la anod. Prin urmare, intensitatea curentului este printre principalii factori care influențează tratamentul electrochimic [261-266]. Variația intensității curentului electric aplicat în timpul procesului de electroflotare determină o creștere sau o scădere liniară a costurilor [79], la fel, influențează și performanța de înlăturare a agenților textili prezenți în soluție. Pentru studierea acestui parametru, au fost supuși electroflotării efluenții sintetici ce conțin doar agenți auxiliari, dar și efluenți sintetici cu compoziție mai complexă. Timp de 10 min au fost aplicate diferite intensități electrice, ale căror valori au variat în intervalul de la 0,2 până la 1,4 A. Dependențele dintre eficiența îndepărtării poluanților textili (%) și intensitatea curentului electric (A) sunt prezentate în Figura 4.2. Creșterea intensității curentului electric de la 0,2 până la 0,4 A mărește performanța de electroflotare a efluenților sintetici textili cu compoziție simplă până la 75,0÷90,0% (Figura 4.2 a) în funcție de natura lor.

Efluenții sintetici cu compoziție complexă (Figura 4.2 b), în același interval de intensitate 0,2÷0,4 A, au o eficiență mai înaltă de 80,0÷95,0%. Totodată, creșterea suplimentară a intensității curentului electric de la 0,4 la până la 1,4 A

## APLICAREA METODELOR FIZICO-CHIMICE COMBinate LA ÎNLĂTURAREA POLUANȚILOR TEXTILI DIN SOLUȚII APOASE

scade performanța de înlăturare cu 10,0÷15,0%. S-a determinat că la valori a ridicate ale intensității la anod se produce o cantitate mai mare de bule de oxigen, iar la catod crește cantitatea ionilor hidroxil, ceea ce reprezintă un avantaj suplimentar pentru menținerea valorii pH-ului electroliților. Însă, valorile ridicate ale intensității curentului electric nu sunt potrivite pentru electroflotare deoarece determinarea formarea unor bule de gaze mai mari, care dau naștere fenomenelor de turbulență.



**Fig. 4.2. Stabilirea  $I$  (A) pentru efluenții sintetici textili cu diferită compoziție chimică;**

**$[AUX]_0=60,0$  mg/L,  $[COL]_0=200,0$  mg/L,  $t=10$  min,  $25$  °C**

*a*–efluenți sintetici simpli și *b*– efluenți sintetici complecși

Unul dintre obiectivele acestui studiu este extrapolarea legităților obținute pe efluenții sintetici asupra apelor uzate industriale textile. Astfel, pentru realizarea acestei sarcini, după stabilirea parametrilor fizico-chimici optimi care influențează performanța de epurare prin electroflotare, s-a calculat densitatea de curent electric la catod  $i$  ( $A \cdot m^{-2}$ ) în mediul de reacție de 5,5÷6,0 și cantitatea de electricitate care a trecut prin soluție  $Q$  ( $A \cdot s$ ).

$$i = \frac{I}{S_c} = \frac{0,4 \text{ A}}{0,007395 \text{ m}^2} = 54,1 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$$

unde,  $I$  – intensitatea curentului electric (A) și  $S_c$ – suprafața catodului ( $m^2$ )

$$Q = I \cdot t = 0,4 \text{ A} \cdot 600 \text{ s} = 240 \text{ A} \cdot \text{s}$$

unde,  $I$  – intensitatea curentului electric (A) și  $t$  – timpul de electroliză (s)

În continuare, epurarea efluenților sintetici și a apelor uzate industriale textile prin aplicarea procesului de electroflotare în etapa primară se va realiza în condiții optime stabilite mai sus: un volum de 0,25 L de soluție se va electroflota timp de 10 min prin acțiunea a  $54,1 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$  la valorile pH-ului de 5,5÷6,0.

***Influența concentrației inițiale și a naturii poluanților textili asupra eficienței de înlăturare în procesul de electroflotare***

Ca rezultat al cercetărilor de laborator, s-a constatat că prin utilizarea procesului de electroflotare în etapa primară, micșorează concentrația compușilor organici, în medie, cu 80,0÷90,0%, în funcție de concentrația agenților auxiliari, a agenților de colorare, dar și de complexitatea efluenților sintetici. Bazându-se pe aceste caracteristici, s-au modelat efluenți sintetici textili ce diferă prin compoziție chimică și valori CCO. În faza inițială, a fost studiat procesul de electroflotare a efluenților sintetici care au în compoziția lor ca poluant de bază emolientul *DMPA*, a cărui concentrație s-a variat în limitele 20,0÷80,0 mg/L, iar concentrația agentului de colorare direct RD s-a menținut constantă – 200,0 mg/L. Scopul principal al acestor cercetări (Tabelul 4.1) a fost stabilirea dependenței dintre concentrația agenților auxiliari și valorile CCO după electroflotarea efluenților sintetici studiați.

Conform structurii chimice a *DMPA* prezentată în Tabelul 2.1, emolientul are mai multe grupe hidrofile față de restul agenților auxiliari prezenți în efluenții sintetici prezentați în Tabelul 4.1, ceea ce împiedică ridicarea lui la suprafața lichidului de bulele de oxigen și hidrogen generate la electroliză. De aceea, odată cu creșterea concentrației emolientului în sistem, se măresc și valorile  $CCO_0$ . Însă, prezența agentului de colorare direct RD în efluentul sintetic *DMPA–RD* duce la micșorarea de aproape două ori a concentrației remanente față de sistemul ce conține doar emolient *DMPA* (Figura 4.2 b). În cazul efluenților sintetici complecși *DMPA–NaLS–RD* și *DMPA–NaLS–DEgl–RD*, s-a observat o creștere a valorilor  $CCO_t$ , deoarece odată cu adăugarea dispersatului *NaLS* și, respectiv, a fixatorului *DEgl* are loc modificarea dimensiunilor și sarcinii electrice a particulelor asociate a agentului de colorare direct RD.

**Tabelul 4.1. Valorile  $CCO_t$  (mgO/L) obținute după procesul de electroflotare pentru efluenții sintetici textili cu diferită compoziție chimică;  $[RD]_0=200,0$  mg/L,  $i=54,1$  A·m<sup>-2</sup>, t=10 min, 25 °C [266]**

[AUX] <sub>0</sub> , mg/L	<i>DMPA</i>	<i>DMPA–RD</i>	<i>DMPA–NaLS–RD</i>	<i>DMPA–NaLS–DEgl–RD</i>
20,0	14,4	5,6	6,9	9,4
40,0	15,0	6,9	11,4	14,4
60,0	15,6	8,1	14,4	27,5
80,0	16,3	11,9	16,3	28,7

Ca rezultat, concentrația reamanetă a compușilor organici ( $CCO_t$ ) a crescut odată cu mărirea concentrației agenților auxiliari, deoarece bulele de gaze electrolitice interacționează diferit. În acest caz, agentul de colorare direct RD își

**APLICAREA METODELOR FIZICO-CHIMICE COMBinate LA ÎNLĂTURAREA  
POLUANȚILOR TEXTILI DIN SOLUȚII APOASE**

pierde proprietatea de colector al poluanților organici în stratul de spumă. Pentru a diminua concentrația remanentă a acestor compuși organici, s-a realizat adsorbția pe cărbune activ. Eficacitatea procesului de electroflotare depinde atât de concentrația inițială a agenților auxiliari, cât și de cea a agenților de colorare prezenți în efluenții sintetici studiați (Tabelul 4.2) [262]. Efluenții sintetici care au în compoziția lor agent de colorare direct RD, prezintă un grad de înlăturare destul de ridicat 95,0÷99,0% față de efluenții sintetici ce conțin agent de colorare reactiv PA (portocaliu reactiv) 75,0÷83,0% conform Figurii 4.3. Eficiența de înlăturare a efluenților sintetici care conțin agenți de colorare direcți este cu 14,0% mai mare față de efluenții sintetici textili care au în compoziția lor agenți de colorare reactivi, la aceeași concentrație inițială de 200,0 mg/L. Atunci când sarcinile electrice ale bulelor de gaz sunt egale cu cele ale particulelor, bariera care apare datorită forțelor electrostatice de repulsie poate împiedica deplasarea particulelor una către cealaltă. În consecință, efluenții sintetici ce conțin agenți auxiliari și agent de colorare PA au valori CCO remanent ridicate 24,4÷40,6 mg/L. La electroflotarea poluanților ce se conțin în efluenții sintetici care au în compoziția lor agenți auxiliari și agent de colorare direct RD, rezultă valori sub limita CMA (6,0÷8,0 mg/L).

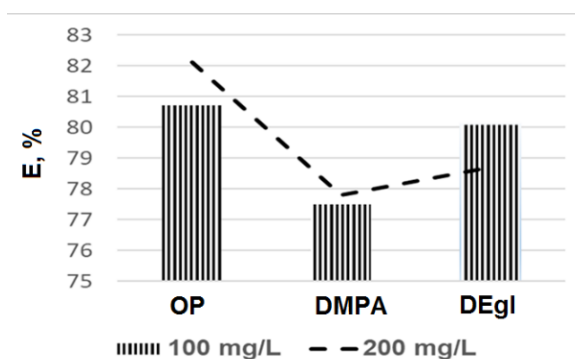
**Tabelul 4.2. Eficiența de electroflotare a efluenților sintetici AUX-COL în funcție de [AUX]<sub>0</sub> și [COL]<sub>0</sub> și natura lor; [COL]<sub>0</sub>=200,0 mg/L,  $i=54,1 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ ,  $t=10 \text{ min}$ , 25 °C [262]**

[AUX] <sub>0</sub> , mg/L	AUX-RD		AUX-PA	
	CCO <sub>t</sub> , mgO/L	E, %	CCO <sub>t</sub> , mgO/L	E, %
	OP-RD		OP-PA	
20,0	1,9	99,1	24,4	79,6
40,0	2,5	98,9	25,6	81,0
60,0	3,1	98,7	26,9	82,1
80,0	3,8	98,6	28,1	82,9
	DMPA-RD		DMPA-PA	
20,0	5,6	97,2	36,3	75,8
40,0	6,9	97,2	37,5	77,2
60,0	8,1	97,1	38,8	77,8
80,0	11,9	96,0	40,6	79,6
	DEg-RD		DEgl-PA	
20,0	9,4	95,5	29,4	79,7
40,0	10,6	95,8	33,8	79,5
60,0	12,5	95,5	39,4	78,7
80,0	13,1	95,6	39,5	80,7

*Notă: efluenții sintetici ale căror valori CCO depășesc 6,9 mgO/L după procesul*

de electroflotare, au fost supuși ulterior procesului de adsorbție pe cărbune activ, vezi Tabelul A4.2

Performanța de înlăturare înaltă se datorează mecanismului de interacțiune dintre bulele de gaz și particulele de poluant care au sarcini electrice diferite, astfel prin interacțiunea electrostatică are loc conglomerarea și ridicarea poluanților la suprafață. Însă, performanța procesului de electroflotare a efluenților sintetici ce conțin agent de colorare reactiv PA, depinde de natura și concentrația inițială a agenților auxiliari (*OP*, *DMPA* și *DEgl*) variată în intervalul de la 20,0 până la 80,0 mg/L. Astfel, efectul de înlăturare al poluanților din efluentul sintetic *OP-PA* se mărește cu 2,5% pentru concentrația agentului de colorare reactiv PA de 100,0 mg/L și cu 2,6% pentru concentrația de 200,0 mg/L. În prezența emolientului *DMPA*, performanța de înlăturare a efluentului sintetic *DMPA-PA*, crește cu 3,9% și, respectiv cu 6,0% pentru aceleași concentrații ale agentului de colorare reactiv PA comparativ cu performanța de înlăturare a efluentului sintetic *OP-PA*, iar în prezența fixatorului *DEgl*, performanța de înlăturare a efluentului sintetic *DEgl-PA* se micșorează cu 2,7% și 5,6% (Tabelul A4.1 și A4.2). Conform graficului prezentat în Figura 4.3, se observă că pentru efluentul sintetic ce conține *OP-PA*, eficiența este înaltă deoarece dispersatul *OP* are proprietăți hidrofobe astfel, se obține un efect de electroflotare mai mare (80,5%) comparativ cu emolientul *DMPA* care are proprietăți puternic hidofile și din contra, înregistrează un efect de înlăturare mai mic (77,0%).



**Fig. 4.3. Eficiența de electroflotare a poluanților (%) din efluenții sintetici *AUX-PA* în funcție de  $[PA]_0$ ;  $[AUX]_0=60,0$  mg/L,  $i=54,1$  A·m<sup>-2</sup>,  $t=10$  min, 25 °C [262]**

Odată cu mărirea concentrației agentului de colorare reactiv PA din efluenții sintetici *AUX-PA* de la 100,0 până la 200,0 mg/L, efectul de electroflotare se

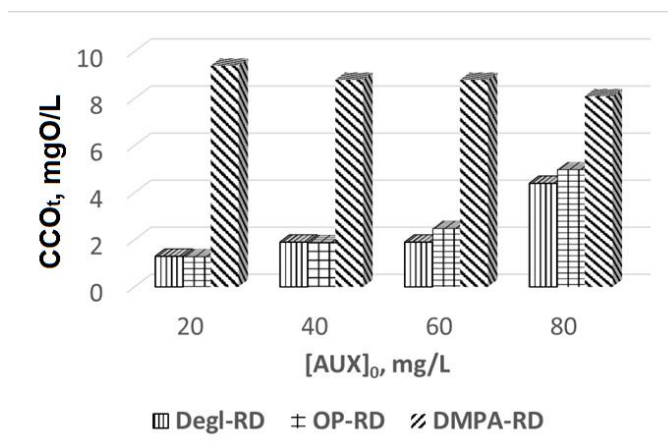
## APLICAREA METODELOR FIZICO-CHIMICE COMBinate LA ÎNLĂTURAREA POLUANȚILOR TEXTILI DIN SOLUȚII APOASE

mărește neesențial de la 0,5 la 3,2%. Aceasta se explică, pe de-o parte, prin formarea particulelor asociate ale agentului de colorare reactiv PA în prezența agenților auxiliari care își schimbă forma și dimensiunile, iar pe de altă parte, depinde de proprietățile hidrofiele diferite ale acestor agenți auxiliari. Procesul de aderare a bulelor de gaze electrolitice la particulele asociate ale agentului de colorare reactiv PA determină scăderea sau creșterea tendinței particulelor de a se ridica la suprafața lichidului [261].

Caracteristicile particulelor asociate formate între agentul de colorare reactiv PA și agenții auxiliari de diferită natură, sunt indicate și de mărirea efectului de adsorbție al acestor particule pe suprafața cărbunelui activ. Astfel, la concentrația agentului de colorare de 100,0 mg/L, efectul de înlăturare al poluanților după procesul de adsorbție pe CA, se mărește cu 7,5÷8,0% pentru efluentul sintetic ce conține *OP-PA*, cu 19,0÷21,0% pentru efluentul sintetic *DEgl-PA* și, practic, nu se schimbă pentru efluentul sintetic *DMPA-PA*, comparativ cu eficiența de electroflotare obținută după etapa primară (Tabelul A4.1). Ca rezultat, efluentul sintetic ce conține *DEgl-PA* se supune cel mai greu epurării prin procesul de electroflotare. Interacțiunea dintre bulele de gaze în curs de dezvoltare și particulele de poluanți organici textili este o etapă importantă a procesului de electroflotare, iar sarcina de suprafață a particulelor este un factor determinant. Pornind de la rezultatele obținute la studierea epurării efluenților sintetici ce conțin *AUX-PA* s-a elaborat șirul eficienței procesului de electroflotare: *OP-PA* > *DEgl-PA* > *DMPA-PA* (la concentrația agentului de colorare reactiv PA de 100,0 mg/L), Figura 4.3. Din aceste considerente, efluenții sintetici ce conțin *OP-PA* și *DEgl-PA* se epurează prin combinarea metodelor de electroflotare și adsorbție pe CA. La concentrații mai mari ale agentului de colorare reactiv PA (200,0 mg/L), epurarea se realizează printr-un procedeu mai avansat. Rezultatele acestor procese sunt redate în Tabelul A4.1. Atunci când în efluentul sintetic *AUX-RD* este prezent agentul de colorare direct (100,0 mg/L), mărirea concentrației agenților auxiliari de la 20,0 până la 80,0 mg/L duce la mărirea efectului de electroflotare cu 0,8÷1,6% pentru *DMPA-RD*, iar pentru *DEgl-RD* și *OP-RD* se micșorează cu 1,5%, conform diagramei prezentate în Figura 4.4.

După efectul de înlăturare al agentului de colorare RD, se obține următorul șir al performanței de epurare: *DEgl-RD* > *OP-RD* > *DMPA-RD*. Pentru efluenții sintetici ce conțin agent de colorare direct RD valorile CCO remanente se încadrează în limitele admisibile (CMA), iar procesul de epurare se realizează doar prin aplicarea electroflotării la prima etapă. La concentrația agentului de colorare direct RD de 200,0 mg/L, efectul de electroflotare se reduce neesențial (0,5% față de 100,0 mg/L), iar mărirea concentrației agenților auxiliari de la 20,0 până la 80,0 mg/L duce la micșorarea cu 4,4% pentru *NaLS-RD*. Astfel, se obține

următorul șir:  $OP-RD > DEgl-RD > DMPA-RD$ . Efluenții sintetici cu următoarea compoziție și valori  $CCO_i$  inițiale înalte:  $OP-RD$  de  $20,0 \div 80,0$  mg/L și  $200,0$  mg/L,  $DMPA-RD$  de  $20,0 \div 60,0$  mg/L și  $200,0$  mg/L,  $DEgl-RD$  și  $NaLS-RD$  de  $20,0 \div 40,0$  mg/L și  $200,0$  mg/L, au, la fel, valori  $CCO_i$  ce se încadrează în limitele admisibile prin aplicarea numai a procesului de electroflotare. La mărirea concentrației inițiale a agenților auxiliari (NaLS, DMPA, DEgl) de la  $40,0$  până la  $80,0$  mg/L este necesară combinarea metodei de electroflotare cu adsorbția pe CA pentru a obține performanțe eficiente la epurarea efluentului sintetic ce conține  $AUX-RD$ .

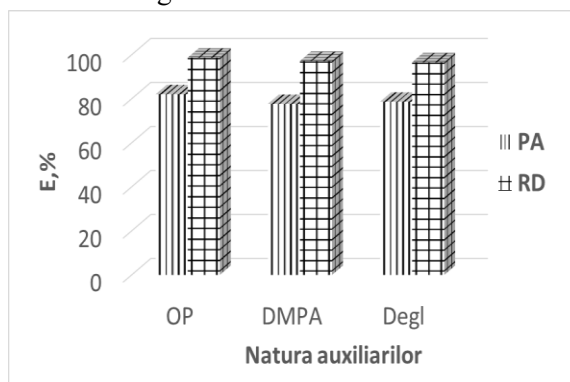


**Fig. 4.4. Valorile  $CCO_i$  ale poluanților din efluenții sintetici  $AUX-RD$  obținute după procesului de electroflotare;  $CMA=6,9$  mg/L,  $[RD]_0=100,0$  mg/L,  $i=54,1$  A·m<sup>-2</sup>,  $t=10$  min,  $25$  °C [262]**

Ca urmare a rezultatelor experimentale, se poate concluziona că eficiența de înlăturare a poluanților textili depinde, în mare parte, de natura agentului de colorare prezent în sistemul de analiză: agent de colorare direct RD sau reactiv PA. Din cercetările experimentale (Figura 4.5) se observă că efluenții sintetici care au în compoziția lor agenți auxiliari și agent de colorare direct RD, se epurează prin electroflotare, în proporție de  $96,0 \div 99,0\%$  deoarece coloranții direcți au un număr mai mare de grupe polare, care asigură creșterea gradului de asociere, iar efluenții sintetici textili cu conținut de agent de colorare reactiv PA au un grad de asociere mai mic și, respectiv, se atestă o eficiență de înlăturare mai mică cu  $16,0 \div 18,0\%$ . S-a constatat că odată cu mărirea masei moleculare a agenților de colorare ( $M(PA) = 605,0$  g/mol,  $M(RD) = 696,0$  g/mol) și  $M(RA) = 1381,0$  g/mol) și mărirea factorului de asociere dintre moleculele agenților de colorare, efectul de electroflotare se mărește pentru toți agenții auxiliari prezenți în efluenții sintetici textili studiați. Procesul de electroflotare este cel mai eficient și prezintă o

## APLICAREA METODELOR FIZICO-CHIMICE COMBinate LA ÎNLĂTURAREA POLUANȚILOR TEXTILI DIN SOLUȚII APOASE

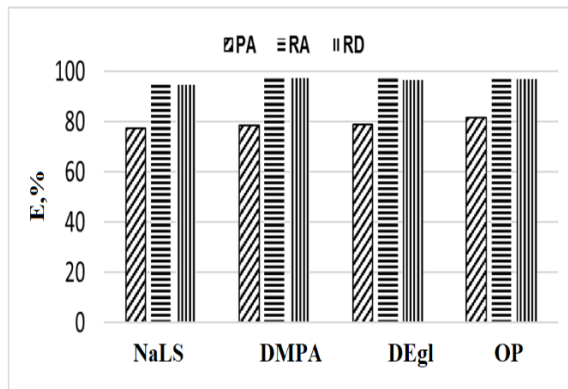
performanță de epurare înaltă pentru efluenții sintetici *AUX-RA* și *AUX-RD*, iar efluentul sintetic *AUX-PA*, unde agentul de colorare are masa moleculară și factorul de asociere mic, se supune electroflotării cu o eficiență mai scăzută și, în acest caz, este necesară adsorbția compușilor remanenți pe *CA* în următoarea etapă. Efectul de electroflotare depinde și de natura dispersatului și este diferită pentru *OP* (oxidul de propilenă) ce posedă proprietăți de umectare hidrofobe și *NaLS* (sarea de natriu a acidului lignosulfonic) care se caracterizează prin proprietăți hidrofobe și hidrofile. Astfel, efluenții sintetici ce conțin *OP-COL* au o performanță de epurare mai mare cu 5,0÷10,0% față de efluenții sintetici ce conțin *NaLS-COL*. În prima etapă de formare a flotocomplexului, procesul este eterogen deoarece este prezentă faza dispersă cu încărcătură pozitivă și faza gazoasă formată de bulele de hidrogen încărcate negativ.



**Fig. 4.5. Eficiența de electroflotare a efluenților sintetici *AUX-RD* și *AUX-PA* în funcție de natura agenților auxiliari;  $[AUX]_0=60,0$  mg/L,  $[COL]_0=200,0$  mg/L,  $i=54,1$  A·m<sup>-2</sup>,  $t=10$  min, 25 °C [262]**

Ca rezultat, flotocomplexul format are încărcătură neutră urmare a procesului de agregare a particulelor din soluția studiată. La fel, ionii prezenți în soluție pot provoca reîncărcarea suprafeței și, astfel, pot influența întregul proces de electroflotare: fie prin intensificarea eficienței, fie prin micșorarea ei (Figura 4.6) [124]. Se cunoaște că oxigenul și hidrogenul rezultat în urma electrolizei apei dezvoltă încărcătură electrică. Atunci când sarcinile electrice ale bulelor de gaz sunt egale cu cele ale particulelor agenților de colorare, bariera care apare datorită forțelor electrostatice de repulsie împiedică deplasarea particulelor una spre cealaltă, ca urmare rezultă valori CCO ridicate și o eficiență de înlăturare de 80,0% pentru efluentul sintetic *AUX-PA*. Altă situație este pentru efluentul sintetic ce conține *AUX-RD*, deoarece bulele de gaz și particulele poluantului au sarcini opuse astfel, are loc conglomerarea poluanților și ridicarea lor la suprafață, iar, ca rezultat, eficiența de înlăturare este de 97,3%.

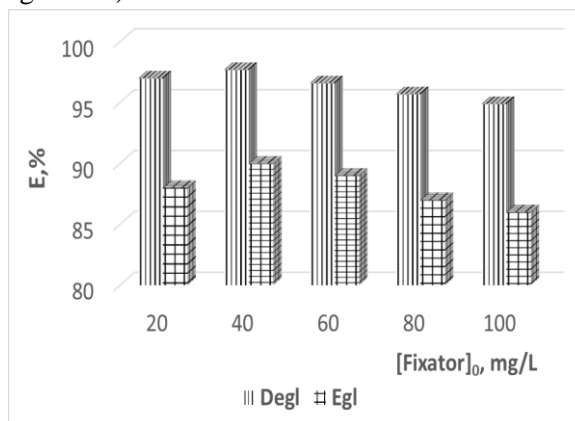




**Fig. 4.6. Eficiența de electroflotare a efluenților sintetici în funcție de natura agenților textili *AUX-PA*, *AUX-RA* și *AUX-RD*;  $[COL]_0=200,0$  mg/L,  $[AUX]_0=60,0$  mg/L,  $i=54,1$  A·m<sup>-2</sup>, t=10 min, 25<sup>o</sup> C**

***Compararea eficienței procesului de electroflotare a efluenților *AUX-COL* cu conținut de fixator *DEgl* și *Egl****

Eficiența procesului de electroflotare a fost studiată pentru efluenții sintetici *FIX-COL* [270,271]. Influența proprietăților hidrofile ale acestor compuși de fixare asupra efectului de electroflotare a efluenților sintetici ce conțin și agent de colorare direct RD (Figura 4.7).



**Fig. 4.7. Eficiența de electroflotare a efluenților sintetici *DEgl-RD* și *Egl-RD* în funcție de  $[FIX]_0$ ;  $[RD]_0=200,0$  mg/L,  $i=54,1$  A·m<sup>-2</sup>, t=10 min, 25<sup>o</sup> C [270]**

Eficiența de electroflotare al poluanților din efluentul sintetic ce conține *DEgl-RD* este mai mare cu 2,0÷5,0% comparativ cu performanța efluentului ce conține *Egl-RD* la concentrația agentului de colorare de 100,0 și 200,0 mg/L. Proprietățile hidrofile ale etilenglicolului sunt mai pronunțate decât ale

## APLICAREA METODELOR FIZICO-CHIMICE COMBinate LA ÎNLĂTURAREA POLUANȚILOR TEXTILI DIN SOLUȚII APOASE

dietilenglicolului și, aceasta duce la o antrenare mai slabă a particulelor asociate de agent de colorare direct RD și fixator (*Egl*) de către gazele electrolitice. Pentru efluenții sintetici ce conțin fixatori (*DEgl* și *Egl*), eficiența depinde atât de proprietățile hidrofiele ale fixatorului, cât și de natura agentului de colorare (direct sau reactiv).

De exemplu, performanța electroflotării efluentului sintetic *DEgl-PA* este cu mult mai mică decât efectul electroflotării efluentului sintetic *Egl-PA* (Tabelul 4.3). În acest caz, efectul înlăturării depinde de dimensiunile particulelor asociate ale agentului de colorare cu fixatorul și de raportul dintre dimensiunile acestor particule și bulele de gaze electrolitice. Însă, în procesul de adsorbție pe CA, ce precedă procesul de electroflotare, se adsoarbe aproximativ 30,0% din compușii remanenți din efluentul sintetic ce conține *DEgl-PA*, iar valorile CCO ajung până la 10,0 mg/L (Tabelul A4.2). Această legitate nu este caracteristică și efluentului sintetic *Egl-PA*.

**Tabelul 4.3. Eficiența de electroflotare a efluenților sintetici *FIX-PA* în funcție de  $[FIX]_0$ ;  $[PA]_0=200,0$  mg/L,  $i=54,1$  A·m<sup>-2</sup>,  $t=10$  min, 25 °C**

[FIX], mg/L	<i>Egl-PA</i>		<i>DEgl-PA</i>	
	CCO <sub>t</sub> , mgO/L	E, %	CCO <sub>t</sub> , mgO/L	E, %
<b>20,0</b>	10,6	93,8	29,4	79,7
<b>60,0</b>	10,6	95,5	39,4	78,7
<b>80,0</b>	11,3	95,7	39,4	80,7
<b>100,0</b>	11,9	95,9	39,4	82,8

Prin urmare, performanța de electroflotare a efluenților sintetici ce conțin *FIX-PA* este influențată de mai mulți factori: natura (direct sau reactiv) și concentrația inițială a agentului de colorare 100,0÷300,0 mg/L, natura (*DEgl* sau *Egl*) și concentrația inițială a fixatorului 20,0÷100,0 mg/L, precum și de raportul concentrațiilor dintre agentul de colorare și fixator. Toți acești factori duc la schimbarea proprietăților hidrofiele și a sarcinii electrice a particulelor asociate dintre agentul de colorare și fixator.

### 4.2 Epurarea efluenților sintetici și a apelor uzate industriale prin aplicarea metodelor fizico-chimice combinate

Intensificarea procesului de electroflotare a efluenților sintetici textili ce conțin agent de colorare reactiv PA se poate realiza prin două modalități: realizarea etapei intermediare ce include oxidarea catalitică cu reagentul Fenton, în care are loc oxidarea compușilor cu formarea unor compuși intermediari cu masă

moleculară mai mică, care ulterior pot fi adsorbiți pe suprafața CA sau adăugarea unor cationi care reduc sarcina electrică negativă a particulelor agentului de colorare reactiv PA [124,261,262-266,269,274]. Rezultatele obținute la combinarea metodelor fizico-chimice sunt prezentate în Tabelul 4.4: realizarea electroflotării timp de 15 min, înlăturarea concentratului sub formă de spumă, apoi oxidarea poluanților cu reagentul Fenton și adsorbția compușilor remanenți pe CA. Astfel, efectul de înlăturare a compușilor organici în prima etapă (adică după procesul de electroflotare) este de 78,7÷84,3%, iar concentrația remanentă a compușilor după valoarea CCO este de 27,5÷39,4 mg/L. După procesul de oxidare catalitică, performanța se mărește 84,2÷89,2%, iar concentrația remanentă a CCO devine egală cu 20,0÷34,4 mg/L și, practic, nu depinde de timpul de oxidare (20÷40 min).

**Tabelul 4.4. Performanța de epurare a efluenților sintetici AUX-PA prin combinarea metodelor fizico-chimice;  $[PA]_0=200,0$  mg/L,  $i=54,1$  A·m<sup>-2</sup>,  $t=10$  min,  $[Fe^{2+}]_0=0,3$  mM,  $[H_2O_2]_0=3,0$  mM, pH=2,5, 25 °C [262]**

Efluent sintetic	Electroflotare		Oxidare cu reagentul Fenton			Adsorbție pe CA	
	CCO <sub>t</sub> , mgO/L	E, %	t, min	CCO <sub>t</sub> , mgO/L	Oxid/min,%	CCO <sub>t</sub> , mgO/L	E, %
OP-PA	27,5	81,7	20	23,8	84,2	5,0	96,7
			40	23,1	84,6	5,0	96,7
			60	23,8	84,2	5,0	96,7
DMPA-PA	28,8	84,2	20	21,5	87,7	4,4	97,5
			40	22,5	87,1	4,4	97,5
			60	21,9	87,5	3,8	97,9
DEgl-PA	39,4	78,7	20	34,4	81,4	6,3	96,6
			40	30,6	83,5	5,6	97,0
			60	20,0	89,2	5,0	97,3

Conform datelor prezentate în Tabelul 4.4, se poate concluziona că după procesul de adsorbție pe CA, valorile CCO<sub>t</sub> sunt de trei ori mai mici față de valorile CCO<sub>t</sub> prezentate în Tabelul 4.2, ceea ce demonstrează că în timpul procesului de oxidare catalitică se formează particule cu dimensiuni mai mici comparativ cu diametrul porilor cărbunelui activ, astfel se realizează adsorbția pe suprafața acestora, iar valorile CCO se micșorează, încadrându-se în limita CMA [261]. Rezultatele experimentale referitoare la efluenții sintetici cu compoziție complexă ce conțin concomitent un agent de colorare și trei agenți auxiliari de natură diferită NaLS-DMPA-DEgl-RD (Tabelul 4.5), indică o performanță de epurare de 95,0%, atunci când concentrația agentului de colorare direct RD este de 100,0 mg/L, iar concentrația sumară a agenților auxiliari variază în intervalul de concentrații de la

**APLICAREA METODELOR FIZICO-CHIMICE COMBinate LA ÎNLĂTURAREA  
POLUANȚILOR TEXTILI DIN SOLUȚII APOASE**

60,0 până la 120,0 mg/L. În aceste condiții, valorile CCO rezultate după procesul de electroflotare se încadrează în limitele CMA. La mărirea concentrației amestecului de agenți auxiliari de la 120,0 până la 240,0 mg/L are loc micșorarea efectului de electroflotare până la 92,5%, iar epurarea se realizează prin combinarea metode de electroflotare cu adsorbția ulterioară a compușilor remanenți pe CA. Efluenții sintetici cu aceeași compoziție, dar cu valori CCO inițialele mai mari (concentrația agentului de colorare direct RD s-a variat în intervalul de la 200,0 până la 400,0 mg/L), au o performanță de epurare de 96,5÷98,9%, ceea ce permite epurarea până la normele admisibile numai prin procesul de electroflotare (Tabelul 4.5).

**Tabelul 4.5. Performanța de epurare a efluenților sintetici  
*NaLS–DMPA–DEgl–RD* prin combinarea metodelor fizico-chimice;  
 $i=54,1 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ ,  $t=10 \text{ min}$ ,  $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$**

[NaLS–DMPA–DEgl] <sub>0</sub> , mg/L	Electroflotare		Adsorbție pe CA	
	CCO <sub>t</sub> , mgO/L	E, %	CCO <sub>t</sub> , mg/OL	E, %
	<b>[RD]<sub>0</sub>=100,0 mg/L</b>			
<b>60,0</b>	5,6	95,3	-	-
<b>120,0</b>	6,9	95,4	-	-
<b>180,0</b>	13,1	92,5	5,0	97,1
<b>240,0</b>	14,2	93,3	5,3	97,5
	<b>[RD]<sub>0</sub>=200,0 mg/L</b>			
<b>60,0</b>	9,4	95,8	4,4	98,2
<b>120,0</b>	14,4	94,7	6,9	97,2
<b>180,0</b>	27,5	90,8	7,5	97,5
<b>240,0</b>	28,7	90,0	8,1	-
	<b>[RD]<sub>0</sub>=300,0 mg/L</b>			
<b>60,0</b>	13,8	95,9	6,9	98,3
<b>120,0</b>	21,9	94,1	7,5	98,0
<b>180,0</b>	22,5	94,3	8,8	97,7
<b>240,0</b>	25,0	91,7	9,4	97,8
	<b>[RD]<sub>0</sub>=400,0 mg/L</b>			
<b>60,0</b>	10,7	97,3	7,5	98,1
<b>120,0</b>	15,8	96,2	8,1	98,0
<b>180,0</b>	25,0	94,0	8,8	98,0
<b>240,0</b>	30,6	93,4	10,3	97,8

Prin urmare, efluenții sintetici *NaLS–DMPA–DEgl–RD* se epurează prin combinarea metodelor de electroflotare și adsorbție pe CA, în comparație cu efluenții sintetici *NaLS–DMPA–DEgl–PA*, care se epurează prin combinarea metodelor de electroflotare, oxidare catalitică și adsorbție pe cărbune activ. Performanța de epurare a efluenților sintetici *NaLS–DMPA–DEgl–RD* este mai

mare, în medie, 95,0% comparativ cu performanța de epurare a efluenților sintetici *NaLS-DMPA-DEgl-PA*, în jur de 79,0÷84,0%. Aceasta se datorează faptului că particulele asociate ale agentului de colorare direct RD cu agenți auxiliari sunt după dimensiuni mai mari decât particulele asociate de agent de colorare reactiv PA și aceiași agenți auxiliari. Pe de altă parte, datorită efectului mai mare de electroflotare a efluenților sintetici *NaLS-DMPA-DEgl-RD*, concentrația remanentă a compușilor organici este mai mică și ei pot fi ușor adsorbiți pe suprafața cărbunelui activ.

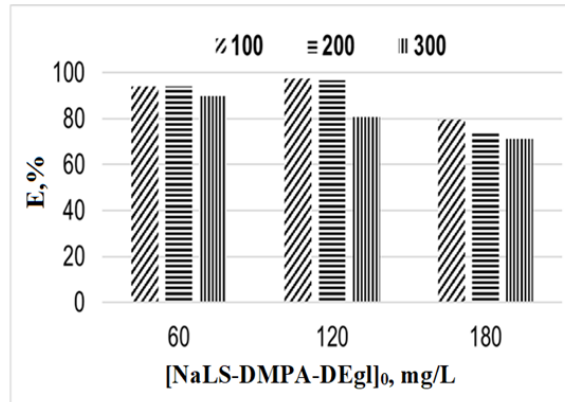
Performanța de epurare a efluenților sintetici *NaLS-DMPA-DEgl-RA* este mai mare decât a efluenților sintetici *NaLS-DMPA-DEgl-PA* și mai scăzută decât a efluenților sintetici *NaLS-DMPA-DEgl-RD*, însă se respectă aceeași legitate: odată cu creșterea concentrației inițiale a agenților auxiliari, scade performanța de electroflotare (Tabelul 4.6).

**Tabelul 4.6. Performanța de epurare a efluenților sintetici *NaLS-DMPA-DEgl-RA* prin combinarea metodelor fizico-chimice;  $[RA]_0=200,0$  mg/L,  $i=54,1$  A·m<sup>-2</sup>,  $t=10$  min,  $[Fe^{2+}]_0=0,3$  mM,  $[H_2O_2]_0=3,0$  mM, pH=2,5, 25 °C**

[NaLS-DMPA-DEgl] <sub>0</sub> , mg/L	Electroflotare		Oxidare catalitică		Adsorbție pe CA	
	CCO <sub>t</sub> , mgO/L	E, %	CCO <sub>t</sub> , mgO/L	Oxid/ min, %	CCO <sub>t</sub> , mgO/L	E, %
<b>60,0</b>	6,9	97,5	-	-	6,3	97,7
<b>90,0</b>	13,1	96,4	-	-	5,6	98,5
<b>120,0</b>	13,8	96,6	-	-	7,5	98,2
<b>180,0</b>	67,5	80,7	59,4	83,0	7,5	97,9

Odată cu mărirea concentrației agentului de colorare reactiv RA de la 100,0 până la 300,0 mg/L, agentul de colorare își modifică atât dimensiunile, cât și sarcina electrică a particulelor asociate ale agentului de colorare cu agenții auxiliari, astfel încât procesul de electroflotare și concentrare a particulelor asociate la suprafața lichidului se reduce. În consecință, epurarea eficientă are loc la concentrația agentului de colorare reactiv RA de 200,0 mg/L (Figura 4.8). La concentrații mai mari (300,0 și 400,0 mg/L) sau mai mici (100,0 mg/L) performanța de electroflotare se micșorează cu aproximativ 10,0÷15,0%, de aceea este necesară aplicarea combinată a metodelor fizico-chimice (electroflotare-oxidare catalitică-adsorbție pe CA). Aceeași legitate se respectă și pentru efluentul sintetic *NaLS-DMPA-Egl-RD*, în intervalul de concentrații inițiale de la 20,0 până la 80,0 mg/L.

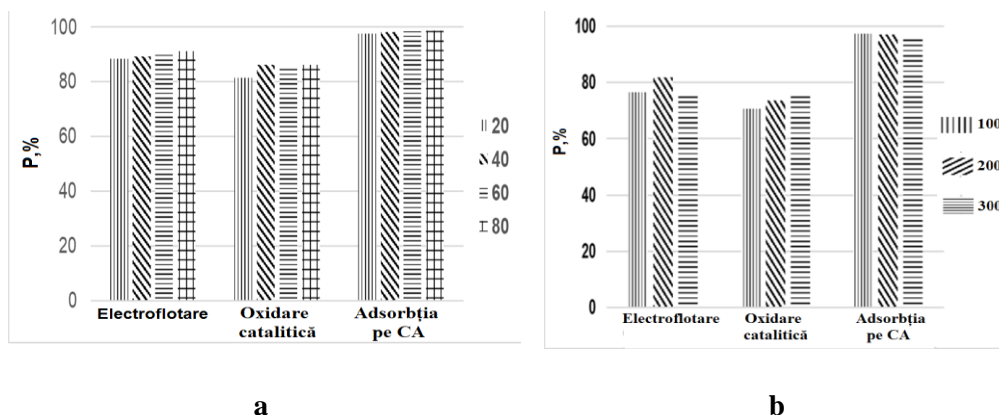
**APLICAREA METODELOR FIZICO-CHIMICE COMBINATE LA ÎNLĂTURAREA  
POLUANȚILOR TEXTILI DIN SOLUȚII APOASE**



**Fig. 4.8. Eficiența de electroflotare a efluenților sintetici *NaLS-DMPA-DEgl-RA* în funcție de  $[NaLS-DMPA-DEgl]_0$  și  $[RA]_0$ ;  $i=54,1 A \cdot m^{-2}$ ,  $t=10$  min,  $25$  °C**

Atunci când, în efluentul sintetic *NaLS-DMPA-DEgl-RD* se adaugă suplimentar fixatorul Egl (Figura 4.9), performanța de electroflotare a acestui efluent *NaLS-DMPA-DEgl-RD-Egl* se micșorează față de performanța efluentului sintetic *NaLS-DMPA-DEgl-RD* (Tabelul 4.5), rezultând valori ridicate ale concentrației compușilor remanenți (CCO). Aceste rezultate se datorează formării de particule asociate ale agentului de colorare direct RD cu agenții auxiliari, care au adsorbit pe suprafața lor moleculele de etilenglicol caracterizat prin proprietăți puternic hidrofile care, în continuare, a condus la micșorarea efectului de aderență a bulelor de gaze electrolitice și de flotare a acestor particule la suprafața lichidului. Însă, procesul de oxidare catalitică ce precedă procesul de concentrare în prima etapă, are capacitatea de a diminua cantitatea de compuși remanenți, în medie, cu 80,0÷85,0%, astfel ei sunt adsorbiți cu ușurință pe suprafața cărbunelui activ, iar performanța atinge valori egale cu 97,0÷98,0%.

Datele prezentate în Figura 4.9 arată că eficiența de concentrare depinde de concentrația agentului de colorare direct RD și atinge o eficiență de 80,0% care este cu 16,0% mai mică comparativ cu efluentul sintetic în care lipsește fixatorul Egl la concentrația inițială a agentului de colorare direct RD de 200,0 mg/L (96,0%). În urma procesului de oxidare, gradul de oxidare și de mineralizare se micșorează cu 10,0%, însă această scădere facilitează procesul de adsorbție pe CA, astfel rezultatul final al procesului de epurare este de 97,0÷98,0%, similar procesului de epurare a efluentului sintetic *NaLS-DMPA-DEgl-RA* în lipsa fixatorului Egl.



**Fig. 4.9. Performanța de epurare a efluenților sintetici *NaLS–DMPA–DEgl–RD–Egl* prin aplicarea metodelor fizico-chimice combinate;  $[NaLS-DMPA-DEgl]_0=60,0$  mg/L,  $i=54,1$  A·m<sup>-2</sup>,  $t=10$  min,  $[Fe^{2+}]_0=0,3$  mM,  $[H_2O_2]_0=3,0$  mM, pH=2,5, 25 °C**  
*a*–în funcție de  $[Egl]_0$  la  $[RD]_0=200,0$  mg/L și  
*b*–în funcție de  $[RD]_0$  la  $[Egl]_0=60,0$  mg/L

În prezența aldehidei formice (AF) [261], efluenții sintetici cu compoziție complexă au valori CCO inițiale ridicate și se epurează mult mai dificil. Acești efluenți sintetici ce conțin *NaLS–DMPA–DEgl–RD–AF* au valori ridicate ale CCO<sub>t</sub> după procesul de electroflotare (Tabelul 4.7), comparativ cu efluenții sintetici fără aldehydă formică *NaLS–DMPA–DEgl–RD* (Tabelul 4.5 și Figura 4.8). În acest caz, este necesară aplicarea mai multor metode consecutive, cum ar fi electroflotarea în etapa primară, urmată de oxidarea catalitică cu reagentul Fenton și, la final, adsorbția compușilor degradați/mineralizați pe cărbune activ (Tabelul 4.7).

Combinarea metodelor este necesară și pentru epurarea efluenților sintetici complecși care au în compoziția lor agent de colorare reactiv RA (*NaLS–DMPA–DEgl–RA–AF*) (Figura A4.1). Decontaminarea acestor efluenți are loc după aceeași schemă aplicată și pentru fluenții sintetici cu conținut de agent de colorare direct RD prin combinarea metodelor fizico-chimice. Însă, performanța de înlăturare scade cu 10,0% deoarece factorul de asociere al moleculelor de agent de colorare RD este mai mare, astfel particulele au dimensiuni mai mari și se pot electroflota mai ușor la suprafața lichidului pentru a fi înlăturate.

**Tabelul 4.7. Performanța de epurare a efluenților sintetici *NaLS–DMPA–DEgl–RD–AF* prin aplicarea metodelor fizico-chimice combinate;  $[NaLS-DMPA-DEgl]_0=60,0$  mg/L,  $i=54,1$  A·m<sup>-2</sup>,  $t=10$  min,  $[Fe^{2+}]_0=0,3$  mM,  $[H_2O_2]_0=3,0$  mM, pH=2,5, 25 °C [261]**

**APLICAREA METODELOR FIZICO-CHIMICE COMBinate LA ÎNLĂTURAREA  
POLUANȚILOR TEXTILI DIN SOLUȚII APOASE**

[AF] <sub>0</sub> , mg/L	Electroflotare		Oxidare catalitică		Adsorbție pe CA	
	CCO <sub>t</sub> , mgO/L	E, %	CCO <sub>t</sub> , mgO/L	Oxid/min, %	CCO <sub>t</sub> , mgO/L	E, %
	<b>[RD]<sub>0</sub>=100,0 mg/L</b>					
<b>20,0</b>	16,9	96,0	10,6	97,5	3,8	99,1
<b>40,0</b>	26,3	94,5	9,4	98,0	2,5	99,5
<b>60,0</b>	37,5	92,5	10,6	97,9	1,3	99,7
	<b>[RD]<sub>0</sub>=200,0 mg/L</b>					
<b>20,0</b>	42,5	92,9	18,1	97,0	3,8	99,4
<b>40,0</b>	62,5	90,4	23,1	96,4	2,5	99,6
<b>60,0</b>	65,0	90,7	25,0	96,4	1,9	99,7
	<b>[RD]<sub>0</sub>=300,0 mg/L</b>					
<b>20,0</b>	95,6	87,3	48,1	93,6	3,1	99,6
<b>40,0</b>	102,5	87,2	38,8	95,2	2,5	99,7
<b>60,0</b>	143,8	83,1	41,3	95,1	1,9	99,8

***Electroflotarea efluenților sintetici în prezența flocculantului PDAMDAC***

Se cunoaște [261,275] că eficiența proceselor de electroflotare poate fi ridicată cu ajutorul polielectroliților, deoarece particulele de poluanți care se găsesc în soluțiile studiate, cu dimensiunile de la 7÷10 mμ până la 1,0 mμ, pot fi separate prin sedimentare cu atât mai ușor cu cât dimensiunile lor sunt mai mari. În cazul particulelor foarte fine, cu viteze de sedimentare foarte mici, se recurge la agregarea acestora în particule mai mari cu ajutorul polielectroliților, care ulterior sunt îndepărtate prin electroflotare (Tabelul 4.8).

Ca rezultat al cercetărilor de laborator, s-a constatat că prezența flocculantului are un rol important în formarea conglomeratelor dintre agentul de colorare și agenții auxiliari prezenți în sistemele studiate, deoarece PDAMDAC (poli(dialildimetilclorura de amoniu) este încărcată pozitiv, iar agentul de colorare are sarcină negativă [262]. Astfel, are loc interacțiunea electrostatică și mărirea dimensiunilor particulelor formate în efluenții sintetici studiați. În primele minute are loc formarea flocoanelor și precipitarea particulelor coloidale, iar bulele de gaz formate ca rezultat al electrolizei, ridică la suprafața soluției flocoanele sub forma unui strat dens de spumă colorată. Ulterior, această spumă este înlăturată, iar soluția rămasă se filtrează. Eficiența de înlăturare a poluanților depinde de concentrația PDAMDAC și crește până la 99,5% odată cu mărirea concentrației lui inițiale în efluenții sintetici cu compoziție complexă.



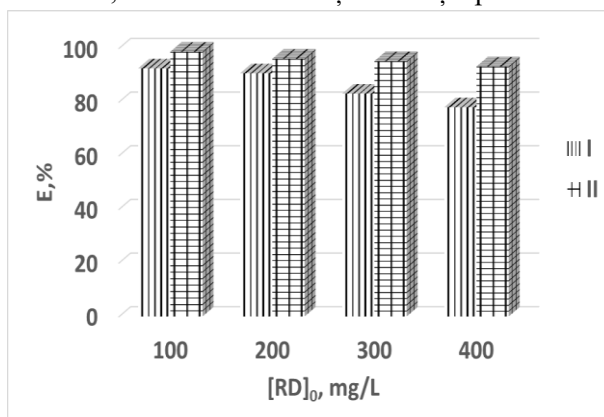
**Tabelul 4.8. Performanța de epurare a efluenților sintetici NaLS–DMPA–DEgl–AF–RD prin aplicarea metodelor fizico-chimice combinate în prezența PDAMDAC; [NaLS–DMPA–DEgl]<sub>0</sub>=60,0 mg/L,  $i=54,1 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ ,  $t=10 \text{ min}$ ,  $[\text{Fe}^{2+}]_0=0,3 \text{ m M}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0=3,0 \text{ mM}$ ,  $\text{pH}=2,5$ ,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  [261]**

[AF] <sub>0</sub> [PDMDAC] <sub>0</sub> , mg/L	Electroflotare		Oxidare catalitică		Adsorbție pe CA	
	CCO <sub>t</sub> , mgO/L	E, %	CCO <sub>t</sub> , mgO/L	Oxid/min, %	CCO <sub>t</sub> , mgO/L	E, %
<b>[RD]<sub>0</sub>=100,0 mg/L</b>						
20 – 20	4,4	98,2	-	-	-	-
20 – 60	5,6	98,1	-	-	-	-
40 – 20	6,9	97,3	-	-	-	-
60 – 20	8,8	96,8	-	-	-	-
60 – 60	4,4	98,7	-	-	-	-
<b>[RD]<sub>0</sub>=200,0 mg/L</b>						
20 – 20	16,9	95,5	-	-	6,9	98,2
20 – 60	6,3	98,4	-	-	-	-
40 – 20	16,3	95,8	-	-	6,3	98,4
40 – 60	6,3	98,5	-	-	-	-
60 – 60	17,5	96,1	-	-	6,3	98,6
<b>[RD]<sub>0</sub>=300,0 mg/L</b>						
20 – 20	36,3	92,4	24,4	94,9	12,6	97,3
20 – 60	25,6	94,9	-	-	6,9	98,6
40 – 20	34,4	92,9	20,0	95,9	10,0	97,9
60 – 40	17,5	97,1	-	-	6,9	98,9
60 – 60	30,0	95,2	-	-	6,9	98,9
<b>[RD]<sub>0</sub>=400,0 mg/L</b>						
20 – 20	63,1	90,1	21,9	96,6	11,3	98,2
20 – 60	66,3	90,1	35,0	94,8	8,1	98,8
40 – 20	50,6	92,2	16,3	97,5	28,8	95,5
60 – 40	68,8	89,9	25,6	96,2	18,1	97,3
60 – 60	47,5	93,2	19,4	97,2	6,9	99,0

Rezultatele experimentale obținute atât după valorile CCO<sub>t</sub>, cât și după eficiența de îndepărtare a agenților textili arată că prezența floculantului de tip cationic PDAMDAC în sistemele cercetate intensifică procesul de electroflotare, ca rezultat efluenții sintetici în compoziția cărora agentul de colorare are concentrația inițială de 100,0 mg/L, se epurează doar prin metoda de electroflotare. La mărirea concentrației de două și trei ori epurarea se realizează prin combinarea metodelor de electroflotare și adsorbție pe cărbune activ, respectiv, se elimină etapa intermediară, care presupune oxidarea catalitică cu reagentul Fenton. Acest

## APLICAREA METODELOR FIZICO-CHIMICE COMBinate LA ÎNLĂTURAREA POLUANȚILOR TEXTILI DIN SOLUȚII APOASE

procedeu optimizat determină reducerea etapelor de epurare, iar din punct de vedere economic, minimalizarea cheltuielilor (Figura 4.10). Se observă că prezența floculantului cu sarcină pozitivă mărește eficiența cu 7,0% la concentrația agentului de colorare de 100,0 mg/L și cu 16,0% pentru concentrația inițială a RD de patru ori mai mare. Însă atât din datele incluse în Tabelul 4.8, cât și din diagrama reprezentată prin Figura 4.10, se poate observa că concentrația agentului de colorare direct RD joacă un rol important în procesul de epurare. Astfel, la mărirea concentrației RD (400,0 mg/L), efectul de electroflotare a amestecului de agent de colorare cu agenți auxiliari și aldehydă formică în prezența floculantului se micșorează, iar, drept urmare, concentrația compușilor remanenți crește. Micșorarea valorii CCO până la CMA poate fi atinsă doar prin combinarea procedeelor de electroflotare, oxidare catalitică și adsorbție pe CA.

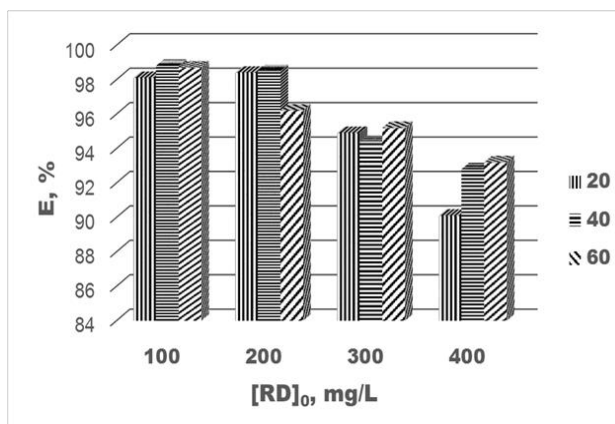


**Fig. 4.10. Eficiență de electroflotare a efluenților sintetici *NaLS-DMPA-DEgl-AF-RD* în lipsa și în prezența PDAMDAC;  $[NaLS-DMPA-DEgl-AF]_0=60,0$  mg/L,  $[PDAMDAC]_0=60,0$  mg/L,  $i=54,1$  A·m<sup>-2</sup>,  $t=10$  min, 25<sup>0</sup> C [261]**

*I-NaLS-DMPA-DEgl-AF-RD și II-NaLS-DMPA-DEgl-AF-RD-PDAMDAC*

Influența aldehydei formice AF asupra performanței de epurare a efluenților sintetici *NaLS-DMPA-DEgl-RD-PDAMDAC*, s-a studiat în intervalul de concentrații de la 20,0 până la 80,0 mg/L, Figura 4.11 [261]. S-a dedus că dependența dintre efectul de electroflotare și concentrația AF este mult mai complexă. Atunci când concentrația agentului de colorare direct RD este de 100,0 mg/L și 400,0 mg/L, efectul de electroflotare se mărește odată cu mărirea concentrației AF. Când concentrația agentului de colorare direct RD este de 200,0 mg/L, eficiența se micșorează odată cu creșterea concentrației inițiale a aldehydei formice, iar la concentrația agentului de colorare direct RD de 300,0 mg/L și 40,0 mg/L pentru aldehydă formică, efectul trece printr-un minimum.

Aceasta se explică prin formarea particulelor asociate ale agentului de colorare de diferite dimensiuni, care cresc odată cu mărirea concentrației agentului de colorare RD. Însă, prezența agenților auxiliari modifică pH-ul și duce la dispersarea lor, astfel încât ele își modifică atât dimensiunile, cât și sarcina electrică în prezența aldehidei formice, iar floculantul are rol de neutralizator. Ca rezultat al cercetărilor experimentale, s-a constatat că eficacitatea de înlăturare a poluanților prin electroflotare depinde atât de concentrația inițială a agentului de colorare direct RD, de concentrația aldehidei formice, cât și a floculantului PDAMDAC și, la fel, mai depinde de concentrația totală a agenților auxiliari ( $[NaLS-DMPA-DEgl]_0$ ).



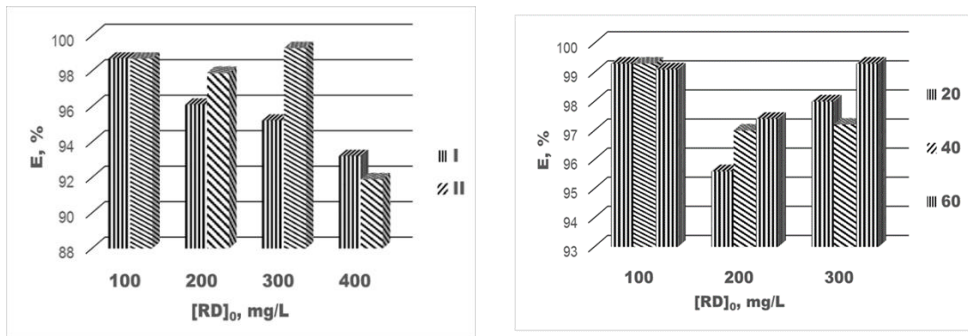
**Fig. 4.11. Eficiență de electroflotare a efluenților sintetici *NaLS-DMPA-DEgl-AF-RD-PDADMAC* în funcție de  $[AF]_0$ ;  $[NaLS-DMPA-DEgl]_0=60,0$  mg/L,  $[PDAMDAC]_0=60,0$  mg/L,  $i=54,1$  A·m<sup>-2</sup>,  $t=10$  min, 25 °C [261]**

Prezența agenților auxiliari în efluenții sintetici are un rol important în procesul de epurare, de aceea odată cu mărirea concentrației agentului de colorare direct RD (100,0÷300,0 mg/L) în sistemele cu concentrația auxiliarilor de 60,0 mg/L, efectul de electroflotare se micșorează de la 92,5 până la 83,1% (Tabelul 4.7). Pe de altă parte, la adăugarea floculantului are loc procesul de neutralizare a sarcinii electrice, dimensiunile particulelor revin la forma inițială, iar în consecință, se intensifică procesul de electroflotare și eficiența crește de la 95,0% până la 98,0%. La o concentrație sumară de două ori mai mare a agenților auxiliari (120,0 mg/L), efectul de electroflotare este la fel de înalt (în jur de 90,0%) deoarece particulele își măresc dimensiunile pe contul adsorbției agenților auxiliari. Prezența floculantului, la fel, influențează pozitiv eficiența procesului de electroflotare în sistemele unde concentrația agentului de colorare variază în limitele de la 100,0

**APLICAREA METODELOR FIZICO-CHIMICE COMBinate LA ÎNLĂTURAREA  
POLUANȚILOR TEXTILI DIN SOLUȚII APOASE**

până la 300,0 mg/L. La concentrații mai mari și valori CCO inițiale ce depășesc 650,0 mg/L), performanța de înlăturare scade de la 98,0 până la 90,0% (Tabelul A4.3).

Datele prezentate în Figura 4.12 a ilustrează rezultatele cercetărilor experimentale prin compararea a doi efluenți sintetici complecși *agenți auxiliari–aldehidă formică–agent de colorare direct–floculant*, care diferă prin concentrația sumară a agenților auxiliari prezentă în efluenții sintetici studiați și valorile CCO inițial [261].



**a - în funcție de [RD]<sub>0</sub> și [NaLS–DMPA–DEgl]<sub>0</sub>**

I–[NaLS–DMPA–DEgl]<sub>0</sub>=60,0 mg/L,  
II–[NaLS–DMPA–DEgl]<sub>0</sub>=120,0 mg/L,  
[AF]<sub>0</sub>=60,0 mg/L

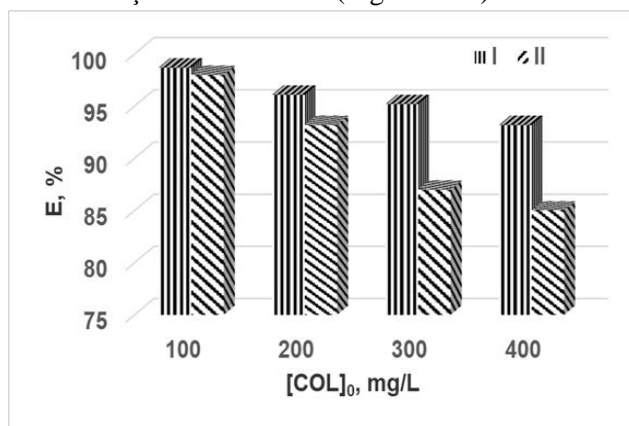
**b - în funcție de [RD]<sub>0</sub> și [AF]<sub>0</sub>**

[NaLS–DMPA–DEgl]<sub>0</sub>=120,0 mg/L

**Fig. 4.12. Eficiența de electroflotare a efluenților sintetici NaLS–DMPA–DEgl–AF–RD–PDAMDAC; [PDAMDAC]<sub>0</sub>=60,0 mg/L, i=54,1 A·m<sup>-2</sup>, t=10 min, 25 °C [261]**

Comparativ cu rezultatele prezentate în Figura 4.10, din Figura 4.12 b se constată că efectul de electroflotare a amestecului de agent de colorare RD cu agenții auxiliari în prezența aldehidei formice, practic, nu se schimbă cu mărirea concentrației AF (pentru concentrația agentului de colorare direct RD de 100,0 mg/L) sau se schimbă neesențial pentru concentrația agentului de colorare direct RD de 200,0 și 300,0 mg/L. Prin urmare, efectul de electroflotare al efluenților sintetici care au în compoziția lor agent de colorare direct RD, a cărui concentrație variază în limitele concentrației de lucru în procesele de vopsire 100,0÷300,00 mg/L în amestec cu aldehida formică 20,0÷60,00 mg/L, agenți auxiliari (120,0 mg/L) și floculant de tip cationic (60,0 mg/L), este mai mare față de sistemul care are un conținut de două ori mai mare de agenți auxiliari. Astfel,

acești efluenți sintetici se pot epura prin combinarea metodelor de electroflotare în etapa primară și cu adsorbția pe CA în etapa secundară. Efluenții sintetici cu concentrația agentului de colorare mai mare de 300,0 mg/L se epurează eficient prin combinarea metodelor de electroflotare, oxidare catalitică și adsorbție pe CA. Astfel, acești efluenți sintetici se pot epura prin combinarea metodelor de electroflotare în etapa primară și cu adsorbția pe CA în etapa secundară. Efluenții sintetici cu concentrația agentului de colorare mai mare de 300,0 mg/L se epurează eficient prin combinarea metodelor de electroflotare, oxidare catalitică și adsorbție. Pentru comparație a fost studiat procesul de înlăturare al poluanților din efluenții sintetici cu conținut de agent de colorare reactiv RA, *NaLS-DMPA-DEgl-AF-RA-PDADMAC* prin procesul de electroflotare în funcție de concentrația agentului de colorare, a aldehidei formice și a flocculantului (Figura 4.13).



**Fig. 4.13. Eficiența de electroflotare a efluenților sintetici în funcție de natura agentului de colorare;  $[NaLS-DMPA-DEgl]_0=120,0$  mg/L,  $[AF]_0=60,0$  mg/L,  $[PDAMDAC]_0=60,0$  mg/L,  $i=54,1$  A·m<sup>-2</sup>,  $t=10$  min, 25 °C**  
*I-NaLS-DMPA-DEgl-AF-RD-PDADMAC și*  
*II-NaLS-DMPA-DEgl-AF-RA-PDADMAC*

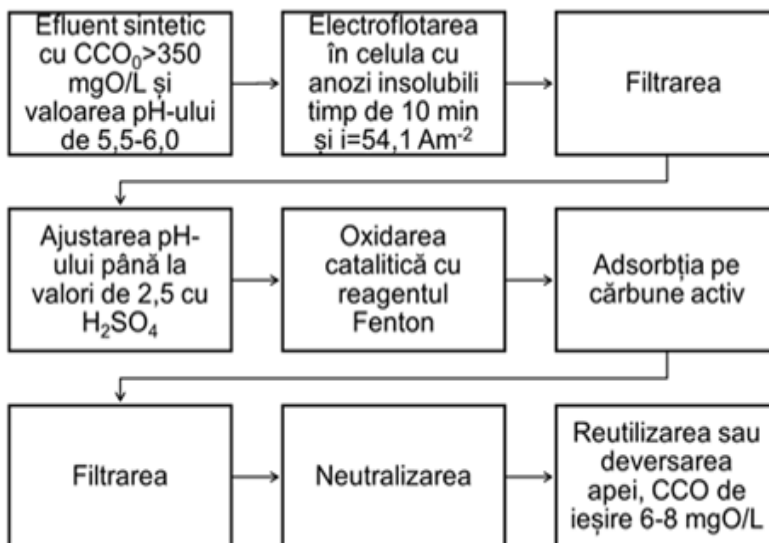
Conform rezultatelor experimentale, efectul de electroflotare al amestecului de agent de colorare RA cu substanțele auxiliare și aldehydă formică în prezența flocculantului PDADMAC este mai mare cu 5,0%, decât în lipsa lui, însă cu mărirea concentrației agentului de colorare ambele efecte se micșorează. Mărirea efectului de electroflotare duce la micșorarea concentrației componentilor organici după procesul de oxidare catalitică și adsorbție pe CA, iar în lipsa flocculantului, eficiența este mai scăzută. La fel, efectul de electroflotare depinde de concentrația sumară a substanțelor auxiliare: odată cu mărirea concentrației acestora de la 60,0 până la 120,0 mg/L, efectul de electroflotare scade ne semnificativ și epurarea se realizează

## APLICAREA METODELOR FIZICO-CHIMICE COMBinate LA ÎNLĂTURAREA POLUANȚILOR TEXTILI DIN SOLUȚII APOASE

eficient chiar și la concentrația agentului de colorare reactiv RA de 400,0 mg/L. Concentrația floclulantului de 60,0 mg/L este maximă pentru epurarea efluenților sintetici cu concentrația agentului de colorare ce variază în limitele de la 100,0 până la 400,0 mg/L, a agenților auxiliari în limitele 60,0÷120,0 mg/L și concentrația aldehidei formice de 60,0 mg/L. Micșorarea concentrației floclulantului PDAMDAC până la 20,0÷40,0 mg/L, duce la scăderea efectului de electroflotare, iar aplicarea metodelor combinate este insuficientă.

Efluenții sintetici care conțin agent de colorare direct RD, în intervalul de concentrații de la 100,0 până la 300,0 mg/L în amestec cu aldehida formică, agenți auxiliari și în prezența floclulantului, înregistrează o performanță de înlăturare mai mare față de efluenții sintetici ce conțin agent de colorare reactiv RA (sistemul II) și se epurează fie prin combinarea metodelor de electroflotare și adsorbție pe CA, fie prin electroflotare, oxidare catalitică și adsorbție pe CA la concentrația agentului de colorare direct RD de 400,0 mg/L. Prin urmare, efectul de electroflotare al poluanților din sistemele model care au în compoziția lor agent de colorare direct RD, a cărui concentrație variază în limitele concentrației de lucru în procesele de vopsire 100,0÷300,0 mg/L în amestec cu aldehida formică 20,0÷60,0 mg/L, agenți auxiliari (120,0 mg/L) și floclulant de tip cationic (60,0 mg/L), este mai mare față de sistemul care are un conținut de doua ori mai mare de agenți auxiliari. Astfel, acești efluenți sintetici se pot epura prin combinarea metodelor de electroflotare în etapa primară și cu adsorbția pe CA în a doua etapă. Aceiași efluenți sintetici, însă cu concentrația agentului de colorare direct RD mai mare de 300,0 mg/L și sistemele care au agent de colorare reactiv RA se epurează eficient prin combinarea metodelor de electroflotare, oxidare catalitică cu reagentul Fenton și adsorbție pe CA. S-a constatat, că efectul de electroflotare al efluentului sintetic cu conținut de agenți auxiliari *NaLS-DMPA-DEgl-AF* în amestec cu agentul de colorare roșu direct RD cu concentrația inițială ce variază de la 100,0 până la 200,0 mg/L în prezența floclulantului PDAMDAC crește odată cu creșterea concentrației polielectrolitului. Astfel, efluenții sintetici textili se epurează prin metoda de electroflotare până la CMA datorită formării conglomeratelor dintre agentul de colorare și agenții auxiliari. La mărirea concentrației agentului de colorare 300,0÷400,0 mg/L, în aceleași sisteme, epurarea se realizează prin combinarea metodelor de electroflotare și adsorbție pe CA. La concentrații duble ale agentului de colorare, valorile  $CCO_t$  cresc de trei ori, iar la triplarea concentrației agentului de colorare valorile  $CCO_t$  sunt de nouă ori mai mari decât în primul efluent. În lipsa floclulantului, procesul de epurare decurge cu o eficiență mai redusă, astfel în acest caz este necesară o etapă intermediară (oxidarea catalitică), iar schema elaborată (Schema 4.1) include combinarea metodelor de electroflotare, oxidare catalitică și adsorbție pe CA pentru a epura efluenții sintetici

textili până la valorile limită ce se încadrează în normele sanitare.



**Schema 4.1. Schema de epurare, prin aplicarea metodei de electroflotare în etapa primară, a efluenților sintetici care au în compoziția lor agenți textili (agenți de colorare, dispersați, emolienți și fixatori)**

#### *Epurarea apelor uzate industriale textile prin aplicarea metodei de electroflotare în etapa primară*

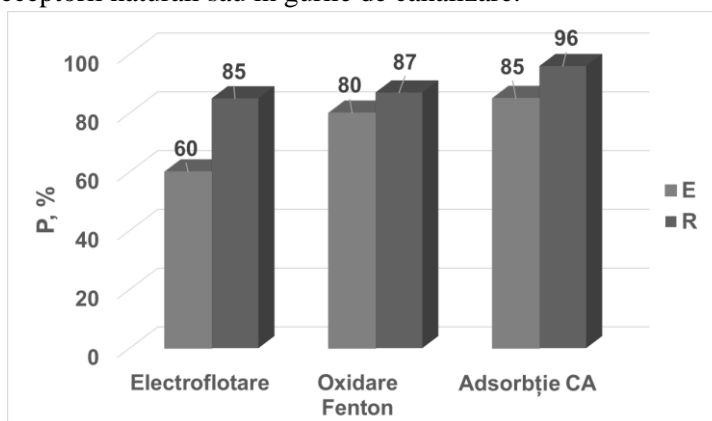
Cercetările experimentale din acest subcapitol au avut ca obiectiv principal stabilirea parametrilor fizico-chimice care influențează procesul de electroflotare a efluenților sintetici, evaluarea performanței de înlăturare, precum și aplicarea procedurii tehnologic elaborate la epurarea efluentului real. Ca rezultat scontat este ca efluentul epurat să corespundă limitelor de deversare sau reutilizare a apelor epurate impuse de legislația în vigoare și să minimalizeze costurile de tratament. În consecință, efluentul real s-a epurat conform *Schemei 4.1*, astfel s-a evaluat performanța de înlăturare prin combinarea metodei de electroflotare, oxidarea catalitică cu reagentul Fenton și adsorbția pe CA. Pentru efluenții sintetici s-a stabilit că procesul de electroflotare se realizează cu o eficiență înaltă la intensitatea curentului electric de 0,4 A, timpul de electroliză 10 min, la pH-ul de 6,0÷6,5. În Tabelul 4.9 sunt prezentate rezultatele procesului de electroflotare a efluentului real, în funcție de diluție.

**APLICAREA METODELOR FIZICO-CHIMICE COMBINATE LA ÎNLĂTURAREA  
POLUANȚILOR TEXTILI DIN SOLUȚII APOASE**

**Tabelul 4.9. Electroflotarea apelor uzate industriale textile;  
 $i=54,1 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ ,  $t=10 \text{ min}$ ,  $25^{\circ}\text{C}$**

Diluția, ori	CCO <sub>0</sub> , mgO/L	CCO <sub>t</sub> , mgO/L	E, %
6	1580	800,0	50,0
10	950	400,0	58,0
15	633	260,0	60,0
20	475	230,0	52,0

Conform datelor prezentate în Tabelul 4.9, se observă ca diluția optimă este de 10÷15 ori, iar eficiența de înlăturare după aplicarea procesului de electroflotare este de 60,0%. În continuare, conform Schemei 4.1, se combină metodele fizico-chimice (Fig. 4.14) în vederea obținerii unor performanțe de epurare care permit deversarea în receptorii naturali sau în gurile de canalizare.



**Fig. 4.14. Performanța de epurare a apelor uzate industriale textile prin aplicarea metodelor fizico-chimice combinate; CCO<sub>0</sub> de 650,0 mgO/L în condiții optime prestabilite**

Ca rezultat al aplicării procedeeului de electroflotare, s-au obținut valori ale CCO<sub>t</sub> de 145,0 mgO/L, cu o eficiență de înlăturare de 84,0% și un grad de decolorare de 96,0% după procesul de adsorbție pe cărbune activ. Aceste valori permit deversarea efluentului epurat în corpurile de apă, fără a fi perturbată dezvoltarea florei și faunei. Rezultate asemănătoare au fost obținute de către [276], astfel la epurarea unui efluent real gradul de decolorare a fost 80,0% și performanța de epurare după CCO a fost de 75,0% la o densitate a curentului electric mult mai mare ( $28,0 \text{ A/m}^2$ ) și un timp de electroliză triplu comparativ cu procedeul propus mai sus. În concluzie, rezultatele obținute atât după epurarea efluenților sintetici, cât și al efluentului real relevă faptul că metoda de electroflotare ar putea fi utilizată ca metodă eficientă de pre-tratare.



## 5. COAGULAREA/FLOCULAREA POLUANȚILOR TEXTILI PREZENȚI ÎN EFLUENȚII SINTETICI

În vederea realizării sarcinilor propuse, s-a evaluat influența vitezei ( $v$ , rpm) și a timpului de agitare ( $t$ , min), a temperaturii ( $t$ , °C), a valorii pH-ului, a cantității coagulantului (sulfat de aluminiu 18 hidrat) și a floculantului (PDAMDAC). Floculantul de tip cationic este folosit în scopul îmbunătățirii eficienței de epurare.

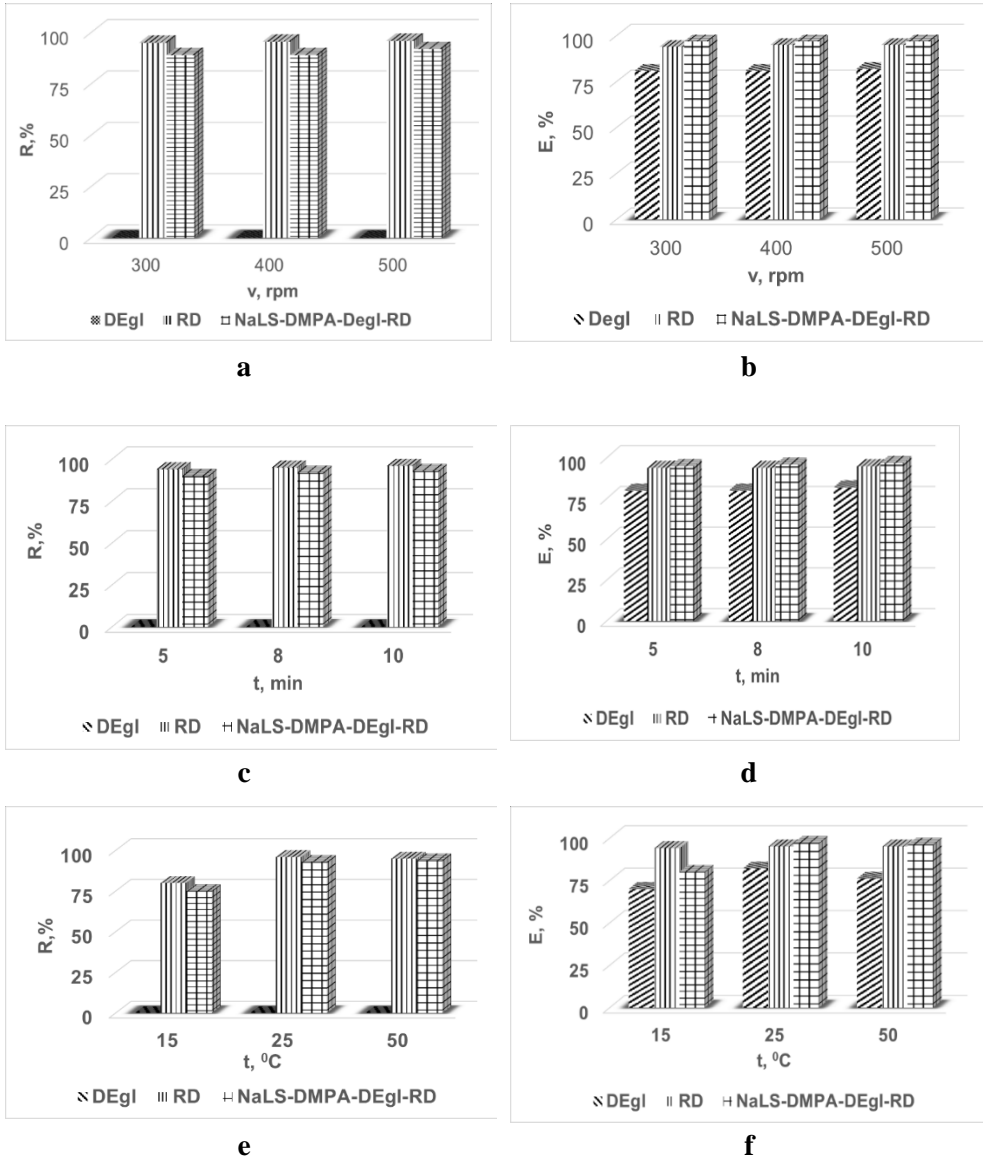
Concentrația ionilor  $Al^{3+}$  rezultată la disocierea sulfatului de aluminiu în mediul slab acid spre neutru, este principalul parametru care influențează procesul de destabilizare a poluanților în procesul de coagulare a efluenților textili. Potrivit rezultatelor științifice [14,114,133-136,140,141,191-196,198-204,208,212], sulfatul de aluminiu este un coagulant anorganic mai potrivit pentru coagularea chimică, deoarece ca rezultat al hidrolizei se produc specii de  $Al^{3+}$  cu solubilitate mai scăzută comparativ cu ionii metalici produși la hidroliza sărurilor de fier(II) ce formează specii mai solubile și mai puțin încărcate electric astfel, sunt mai puțin eficiente în destabilizarea stabilității sistemelor coloidale formate de poluanții organici (agenții textili) [124,277-284],

### 5.1. Coagularea efluenților sintetici textili cu conținut de poluanți textili

#### *Influența vitezei, a timpului de agitare și a temperaturii asupra procesului de coagulare*

În baza cercetărilor realizate anterior de către grupele de autori [199,285], s-a stabilit că viteza de agitare în etapa inițială de coagulare este de 100 rpm și timpul de agitare 1÷3 min. Astfel, au fost efectuate studii experimentale în funcție de viteza de agitare care a variat în intervalul 100÷200 rpm, iar timpul până la 5 min. Ca rezultat, s-au obținut performanțe scăzute de 27,0÷30,0% pentru CCO și de 74,0% pentru gradul de decolorare. Drept urmare, în vederea sporirii performanței de epurare prin aplicarea procesului de coagulare, în lucrarea de față, s-a mărit viteza de agitare în intervalul de la 300÷500 rpm (Figura 5.1 a b) și timpul de agitare în intervalul de la 5 până la 10 min (Figura 5.1 c și d). S-a constatat că viteza și timpul de agitare influențează gradul de decolorare care este, în medie, 95,0%, precum și performanța de coagulare, care atinge valori de 98,0%. Prin urmare, aceste două variabile, viteza și timpul de agitare, au un rol important în procesul de coagulare. Deși, nu s-a investigat frecvent în literatura de specialitate, s-a constatat că temperatura este o variabilă importantă ce trebuie luată în considerare pe durata procesului de coagulare. Astfel, temperatura a variat de la 15 până la și 50 °C, în timp ce variabilele anterioare au fost fixate la 500 rpm și 5 min de agitare [14].

**APLICAREA METODELOR FIZICO-CHIMICE COMBinate LA ÎNLĂTURAREA  
POLUANȚILOR TEXTILI DIN SOLUȚII APOASE**



**Fig. 5.1. Influența parametrilor fizico-chimici asupra gradului de decolorare (R, %) (a, c, e) și eficienței de coagulare (E, %) (b, d, f) asupra efluenților sintetici;  $[RD]_0=200,0$  mg/L,  $[AUX]_0=60,0$  mg/L,  $[NaLS-DMPA-DEgl]_0=60,0$  mg/L,  $[Al^{3+}]_0=5,4$  mg/L, pH=5,5**

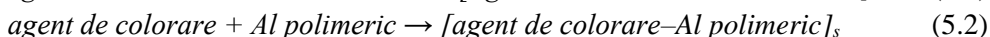
Conform diagramelor prezentate în Figura 5.1 e și Figura 5.1 f, se observă că gradul de decolorare este mai scăzut la 15 °C, iar pentru temperaturi mai ridicate (> 25 °C) rămâne aproape constant (~95,0%). Astfel, cercetările ulterioare au fost efectuate la temperatura camerei (25 °C). Creșterea temperaturii poate fi o

consecință a proceselor cinetice îmbunătățite, conform cineticii reacțiilor chimice (ecuația lui Arrhenius). A fost analizat [137,138] efectul temperaturii asupra coagulării astfel, la temperaturi mai scăzute hidroliza sărurilor metalice este mai puțin eficientă. Eficiența de îndepărtare depinde de temperatură datorită influenței asupra gradului de vîscozitate, iar, în consecință, și asupra vitezelor ratelor de transport sau de coliziune. Pe de altă parte, temperatura acționează asupra reacțiilor de hidroliză, precipitare și solubilitate a sărurilor de aluminiu hidrat.

***Influența valorii pH-ului asupra procesului de coagulare a efluenților sintetici studiați***

Unul dintre cei mai importanți parametri în procesul de coagulare cu utilizarea sărurilor anorganice este valoarea pH-ului. Valoarea pH-ului mediului de reacție contribuie la transformarea sulfatului de aluminiu 18 hidrat în diferite specii ionice. Pe măsură ce valoarea pH-ului se modifică, influențează performanța de coagulare și gradul de decolorare (pentru efluenții sintetici care au în compoziția lor agenți de colorare) prin destabilizarea particulelor coloidale [14,141].

În general, pH-ul inițial determină speciile de hidroxid de aluminiu prezente în efluenții sintetici cu conținut de agenți auxiliari și agenți de colorare. Agenții de colorare la disocierea în apă formează particule de natură organică încărcate cu sarcini negative. Astfel, principalul proces ce determină îndepărtarea agenților de colorare este bazat pe mecanismul de neutralizare a sarcinilor formate la hidroliza substanțelor chimice care interacționează cu sarcinile negative ale poluanților prezenți în sistemele studiate. La un pH < 4,0 domină speciile monomerică cationice de aluminiu  $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ . Când pH-ul variază între 4,0 și 6,0 are loc sedimentarea particulelor coloidale (proces principal în timpul coagulării). În intervalul de pH cuprins între 4,0 și 5,0, speciile monomerică de aluminiu reacționează cu particulele încărcate negativ ale agentului de colorare și formează complecși monomerici (Ec. 5.1). La valorile de pH cuprinse în intervalul 5,0÷6,0, speciile de aluminiu formează complecși polimerici cu ionii agentului de colorare (Ec. 5.2) [14,153,196,281,283,284].

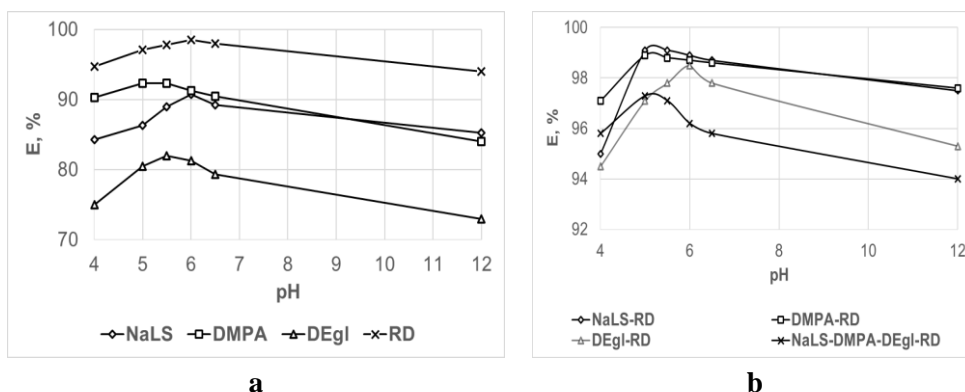


Cu toate acestea, când pH-ul este mai mare de 6,5, agentul de colorare este adsorbit pe suprafața hidroxidului de aluminiu din complex (Ec. 5.3 și 5.4). Pe de altă parte, pe măsură ce valorile pH-ului scad, procesele de protonare a agentului

## APLICAREA METODELOR FIZICO-CHIMICE COMBinate LA ÎNLĂTURAREA POLUANȚILOR TEXTILI DIN SOLUȚII APOASE

de colorare pot provoca auto-agregarea moleculelor agentului de colorare, iar ca urmare, este necesar mai puțin coagulant pentru destabilizarea lor [139]. Prin urmare, eficiența de epurare a efluenților textili rezultată la coagulare crește pe măsură ce valorile pH-ului scad [281].

Pentru a studia efectul pH-ului asupra eficienței de îndepărtare a poluanților textili, s-a menținut constantă concentrația ionilor  $Al^{3+}$ , în timp ce s-a variat valoarea pH-ului folosind soluții de  $H_2SO_4$ . Concentrația agenților auxiliari a fost de 60,0 mg/L, iar a agenților de colorare de 200,0 mg/L.

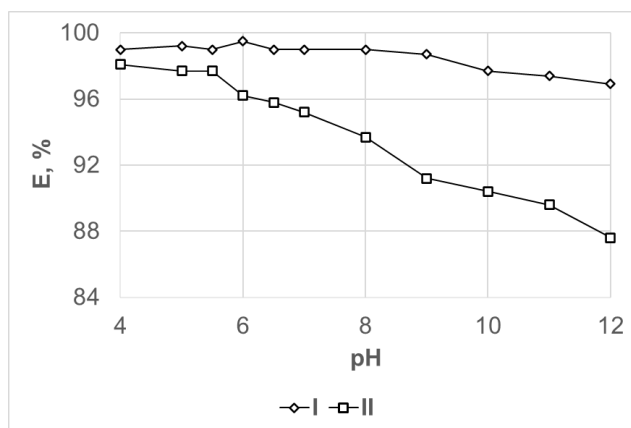


**Fig. 5.2. Influența pH-ului asupra eficienței de coagulare a efluenților sintetici;**  
 $[RD]_0=200,0$  mg/L,  $[AUX]_0=60,0$  mg/L,  $[NaLS-DMPA-DEgl]_0=60,0$  mg/L,  
 $[Al^{3+}]_0=2,16$  mg/L,  $v=500$  rpm,  $t=5$  min,  $25$  °C

*a*–efluenți sintetici ce conțin doar un agent textil și *b*–efluenți sintetici complecși

Ca rezultat al studiilor experimentale (Figura 5.2), s-a constatat că atunci când pH-ul inițial este 4,0, performanța de coagulare este de 75,0% pentru fixatorul *DEgl* și de 96,0% pentru agentul de colorare direct RD. Odată cu creșterea valorii pH-ului, crește și eficiența până la un anumit nivel (pH 6,0). La un pH de 5,5 coagularea agenților auxiliari se realizează cu o performanță maximă de 82,0÷92,0%, iar agentul de colorare cu gruparea azoică  $-N=N-$  se coagulează eficient la pH-ul 6,0. La valori ale pH-ului mai mari de 6,0 până la 12,0 performanța de epurare scade considerabil și ajunge până la 70,0÷80,0%. Din Figura 5.2 b se observă că efluenții sintetici complecși *AUX-RD* au o performanță mai ridicată 94,0÷99,0% față de efluenții sintetici cu compoziție simplă și cei cu conținut de agent de colorare RD (Tabelul A5.1 și A5.2). După cum rezultă din datele experimentale, valoarea optimă a pH-ului de coagulare este de 5,0÷5,5 pentru toate tipurile de efluenți sintetici studiați. Aceasta se explică prin faptul că particulele agenților de colorare la interacțiunea cu agenții auxiliari, își măresc dimensiunile, iar sarcina electrică negativă a poluanților este neutralizată de către

particulele coloidale de hidroxid de aluminiu, care în această regiune de pH are valori pozitive (Figura 1.2). Însă, pentru efluenții sintetici care au în compoziția lor agent de colorare reactiv PA (portocaliu reactiv 16) s-au înregistrat valori mai mari de pH 5,5÷6,0. Particulele de agent de colorare reactiv PA având masa moleculară mai mică, generează sarcină electrică negativă mai mică comparativ cu efluenții sintetici care conțin agenți de colorare RD și RA (Tabelul 2.2). Rezultatele cu privire la influența valorii pH-ului asupra epurării efluenților sintetici care au în compoziția lor agenți auxiliari, a căror concentrație este de la 60,0 până la 180,0 mg/L (valoarea CCO<sub>0</sub> este de 240,0 și 300,0 mg/L) sunt prezentate în Figura 5.3. Conform rezultatelor experimentale, performanța de coagulare este determinată de mediul de reacție. Astfel, atunci când concentrația sumară a agenților auxiliari este de 60,0 mg/L pe intervalul de pH de la 5,0 până la 9,0, efectul de coagulare nu variază considerabil 97,0÷99,0% și concentrația remanentă (CCO) se încadrează în limitele admisibile, iar pentru concentrația sumară a agenților auxiliari de 180,0 mg/L (sistemul II), intervalul de pH este destul de mic (5,0÷5,5), iar performanța de coagulare este, în medie, 98,0%. Deplasarea pH-ului spre valori neutre, are ca rezultat micșorarea eficienței de coagulare cu 10,0%, concomitent cu creșterea concentrației remanente a compușilor organici peste limita admisibilă (6,0÷8,0 mgO/L).



**Fig. 5.3. Influența pH-ului asupra eficienței de coagulare a efluenților sintetici *NaLS–DMPA–DEgl–RD* în funcție de  $[NaLS–DMPA–DEgl]_0$ ;**  
 $[Al^{3+}]_0=2,16$  mg/L,  $v=500$  rpm,  $t=5$  min,  $25$  °C  
 I– $[NaLS–DMPA–DEgl]_0=60,0$  mg/L și II– $[NaLS–DMPA–DEgl]_0=180,0$  mg/L

La concentrații mici ale agenților auxiliari, dimensiunile și sarcina particulelor asociate cu agentul de colorare nu se modifică în intervalul de pH

## APLICAREA METODELOR FIZICO-CHIMICE COMBinate LA ÎNLĂTURAREA POLUANȚILOR TEXTILI DIN SOLUȚII APOASE

indicat. Odată ce concentrația agenților auxiliari crește are loc modificarea dimensiunilor particulelor și a sarcinilor electrice, astfel coagularea are loc în intervalul de pH, unde se realizează condiția de egalitate a sarcinilor electrice pentru particulele asociate de agenți textili cu particulele coloidale de hidroxid de aluminiu. În baza datelor experimentale obținute la epurarea efluenților sintetici prin aplicarea procesului de coagulare cu sulfat de aluminiu 18 hidrat, s-a stabilit că valoarea pH-ului are un rol bine definit. Concentrația de cationi  $H^+$  determină specia ionilor de aluminiu din soluție și, prin urmare, are o influență semnificativă asupra procesului de decolorare și de înlăturare a poluanților. Pentru a stabili valoarea pH-ului optim al procesului de coagulare s-au realizat o serie de studii experimentale în intervalul de pH de la 3,5 până la 12,0. Din rezultatele experimentale (Figura 5.2 și 5.3) s-a constatat că atunci când pH-ul s-a variat în intervalul de la 5,0 până la 9,0, eficiența de înlăturare a poluanților textili a fost optimă, cu un maximum la valorile pH-ului de 5,0÷5,5. În acest interval de pH are loc egalitatea sarcinilor electrice pozitive și negative și sarcina particulei trece prin zero, adică se atinge punctul izoelectric a particulelor și agregatelor, ceea ce duce la o atracție reciprocă a hidroxocompușilor de aluminiu  $Al(OH)^{2+}$  cu suprafața agregatelor și încărcarea lor cu sarcină pozitivă, dar mai mică. La pH-ul 5,0÷5,8 predomină hidroxocompușii de aluminiu încărcăți pozitiv. Mediul de reacție (pH-ul) are un rol important nu numai în procesul de adsorbție a agentului de colorare, dar și în procesul de formare și sedimentare a floculilor de hidroxizi. Pentru mediul acid și bazic, corespunzătoare pH-ului 3,0÷3,5 și, respectiv, pH-ului 12,0 a fost observată o scădere semnificativă a eficienței de înlăturare a poluanților textili prin aplicarea procesului de coagulare.

Ca urmare a rezultatelor obținute, în continuare, se va opera cu valorile optime de pH 5,0÷6,0 care vor fi aplicate în procesul de coagulare a efluenților sintetici cu compoziție complexă. Însă, trebuie remarcat că valoarea pH-ului optim este influențată atât de natura, cât și de compoziția efluenților textili ce urmează să fie epurați prin aplicarea metodei de coagulare în etapa primară.

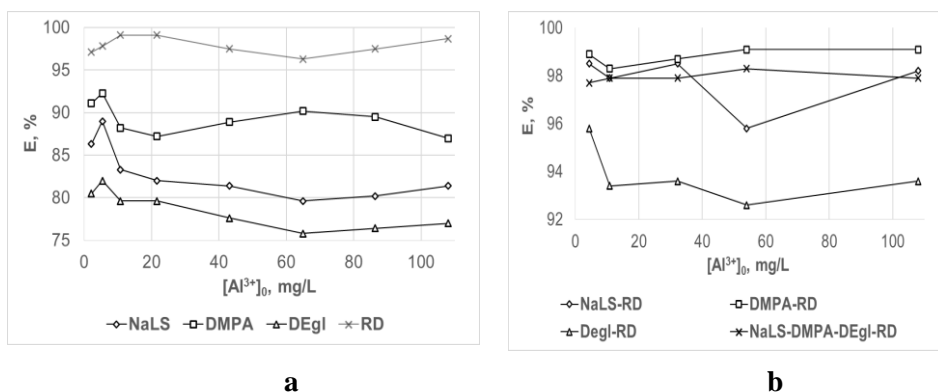
### ***Influența concentrației coagulantului asupra procesului de coagulare a efluenților sintetici studiați***

Reacțiile de formare și caracteristicile termodinamice pentru speciile de aluminiu sunt rezumate în Tabelul 1.2. Se cunoaște că reacțiile de hidroliză a sărurilor de aluminiu(III) sunt rapide, au loc în primele minute de agitare și reversibile [202]. Doza de coagulant necesară pentru epurarea efluenților textili prin coagulare depinde, în mare parte, de caracteristicile inițiale ale apelor uzate [285].

Prin urmare, pentru o performanță înaltă de epurare este necesar să se evalueze doza de coagulant corespunzătoare atât pentru efluenții sintetici ce conțin

agenți auxiliari, cât și pentru efluenți sintetici cu compoziție complexă. Conform cercetărilor anterioare, pentru stabilirea vitezei și a timpului de agitare (Figura 5.1.) precum și a pH-ului optim (Figura 5.2 și 5.3), s-a operat cu concentrații mici de coagulant (2,16 mg/L), însă pentru a optimiza concentrația ionilor  $Al^{3+}$ , valorile au variat în intervalul de la 2,16 până la 108,0 mg/L. Acest interval a fost suficient pentru a determina dozele optime de coagulare, iar celelalte variabile care influențează procesul de epurare au fost fixate la valorile optime obținute anterior.

Rezultatele prezentate în Figura 5.4 arată importanța determinării concentrației de coagulant pentru fiecare efluent sintetic separat. Acest studiu este necesar deoarece fiecare component are sarcină electrică diferită: de exemplu agenții de colorare și dispersatul *NaLS* sunt încărcăți negativ, deoarece au gruparea sulfonică  $-SO_3Na$  care facilitează sedimentarea lor (98,0%) [142,280,281]. Însă, dispersatul *NaLS* este un polimer cu masă moleculară mare și, practic, se coagulează cu 5,0% mai puțin față de emolientul *DMPA* și cu 5,0% mai mult față de fixatorul *DEgl*, care este un dipol puternic hidrofil. Aceeași legitate se respectă și pentru efluenții sintetici care au în compoziția lor acești poluanți (Tabelul A5.3).



**Fig. 5.4. Influența concentrației de coagulant asupra eficienței de coagulare a efluenților sintetici;  $[RD]_0=200,0$  mg/L,  $[AUX]_0=60,0$  mg/L,  $[NaLS-DMPA-DEgl]_0=60,0$  mg/L,  $pH=5,5$ ,  $v=500$  rpm,  $t=5$  min,  $25$  °C**  
*a*–efluenți sintetici ce conțin doar un agent textil și *b*–efluenți sintetici complecși

Mărirea concentrației coagulantului pentru efluentul sintetic ce conține *NaLS-RD* duce la creșterea concentrației ionilor  $Al^{3+}$  astfel încât efectul de înlăturare a amestecului de agent de colorare direct *RD* și dispersat se mărește până la o anumită concentrație optimă a ionilor de aluminiu (32,4 mg/L), iar cu mărirea, în continuare, a concentrației ionilor  $Al^{3+}$ , performanța scade deoarece excesul de coagulant poate duce la încărcarea pozitivă a suprafeței coloizilor (apare un

**APLICAREA METODELOR FIZICO-CHIMICE COMBinate LA ÎNLĂTURAREA  
POLUANȚILOR TEXTILI DIN SOLUȚII APOASE**

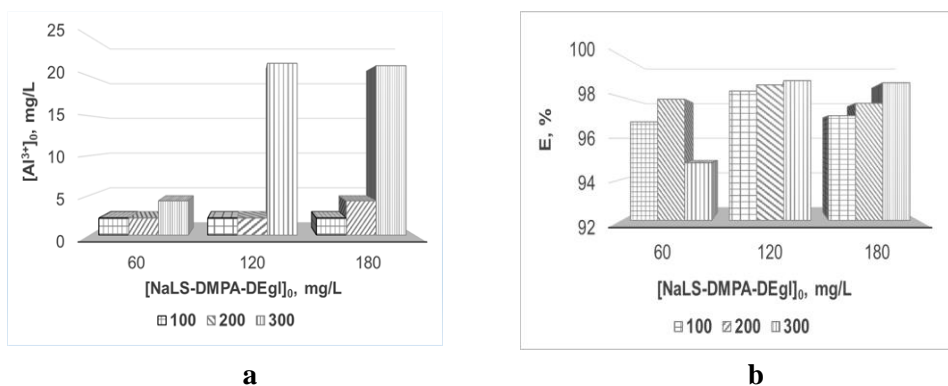
potențial zeta pozitiv), iar, ca rezultat, aceasta va determina restabilizarea coloidului, ceea ce va duce la o creștere a costurilor de procesare și la o dificultate în epurarea apelor reziduale și în tratarea sedimentului. Doza optimă de ioni  $Al^{3+}$  se determină în funcție de caracteristicile efluentului textil, precum și de cerințele de calitate ale apei după epurare. Datorită dozei mari de coagulant, rezultă cantități mari de sediment care necesită tratare ulterioară. La condiții optime de coagulare este posibil să nu se obțină efectul ideal de îndepărtare a turbidității [14,139,141]. Pentru a preveni acest lucru, în continuare se va lucra cu concentrații ale ionilor  $Al^{3+}$  în intervalul 2,16÷5,4 mg/L. În Figura 5.4 b, este prezentată relația dintre performanță și consumul de coagulant pentru un efluent sintetic cu compoziție și valoare  $CCO_0$  de 120,0÷175,0 mg/L. Astfel, la concentrația de 2,16 mg/L pentru ioni  $Al^{3+}$ , performanța efluenților sintetici cu valori  $CCO$  inițiale sub 200,0 mg/L este de 97,0÷98,0% (Tabelul A5.4). Însă, la concentrații ale agentului de colorare direct RD de 300,0÷400,0 mg/L și 60,0÷180,0 mg/L pentru agenți auxiliari, consumul coagulantului crește considerabil și ajunge până la 21,6 mg/L. Rezultatele referitoare la optimizarea concentrației de coagulant necesare pentru a obține o performanță ridicată după aplicarea procesului de coagulare asupra efluentului sintetic textil *NaLS–DMPA–DEgl–RD* (raport 1:1:1) diferă prin concentrația inițială sumară a agenților auxiliari [*NaLS–DMPA–DEgl*]<sub>0</sub> în raport 1:1:1 (Tabelul 5.1).

**Tabelul 5.1. Eficiența de coagulare a efluenților sintetici  
*NaLS–DMPA–DEgl–RD* în funcție de [*NaLS–DMPA–DEgl*]<sub>0</sub> și [ $Al^{3+}$ ]<sub>0</sub>;  
[RD]<sub>0</sub>=300,0 mg/L, pH=5,5, v=500 rpm, t=5 min, 25 °C**

[ $Al^{3+}$ ] <sub>0</sub> , mg/L	[ <i>NaLS–DMPA–DEgl</i> ] <sub>0</sub> , mg/L					
	60,0		120,0		180,0	
	CCO <sub>t</sub> , mgO/L	E, %	CCO <sub>t</sub> , mgO/L	E, %	CCO <sub>t</sub> , mgO/L	E, %
<b>2,16</b>	21,9	93,6	43,1	88,7	52,5	86,7
<b>4,32</b>	5,6	98,4	39,4	89,6	36,3	90,8
<b>6,48</b>	5,6	98,4	26,3	93,1	27,5	93,0
<b>8,64</b>	5,6	98,4	27,5	92,8	43,8	88,9
<b>10,80</b>	5,0	98,5	33,1	91,3	33,1	91,6
<b>21,60</b>	5,0	98,5	4,4	98,8	5,0	98,7
<b>42,12</b>	5,0	98,5	3,1	99,2	5,0	98,7
<b>64,80</b>	5,6	98,4	3,8	99,0	5,0	98,7
<b>86,40</b>	6,3	98,1	4,4	98,8	10,6	97,3
<b>100,80</b>	6,3	98,1	4,4	98,8	5,6	98,6



Prin urmare, creșterea consumului ionilor  $Al^{3+}$  este direct proporțională cu mărirea concentrației componentelor organici din efluenții sintetici studiați, ceea ce poate fi explicat prin formarea unei cantități mai mari de particule asociate care necesită o doză mai mare de coagulant anorganic. Conform datelor prezentate în Figura 5.5, concentrația ionilor  $Al^{3+}$  necesară pentru neutralizarea și coagularea particulelor asociate ale agentului de colorare direct RD în amestec cu agenții auxiliari *NaLS–DMPA–DEgl*, depinde de valoarea inițială a CCO pentru poluanții textili prezenți în efluenții sintetici.



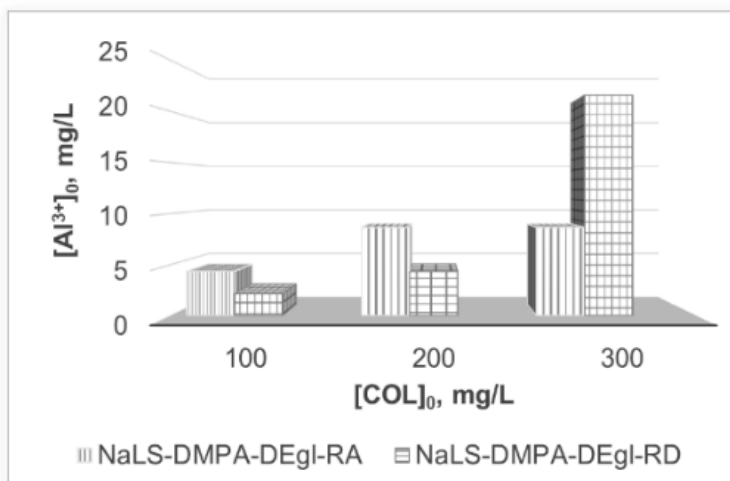
**Fig. 5.5. Dependența concentrației ionilor  $Al^{3+}$  (a) și eficiența de coagulare (b) în funcție de concentrația poluanților organici textili prezenți în efluenții sintetici *NaLS–DMPA–DEgl–RD*; pH=5,5, v=500 rpm, t=5 min, 25 °C**

Concentrația optimă de  $Al^{3+}$  depinde și de natura agentului de colorare (direct sau reactiv), Figura 5.6. Astfel, concentrația ionilor  $Al^{3+}$  necesară pentru coagularea efluentului sintetic *NaLS–DMPA–DEgl–RA* ce conține agent de colorare reactiv RA este mai mare comparativ cu concentrația optimă de coagulant necesar pentru coagularea efluentului sintetic *NaLS–DMPA–DEgl–RD* ce conține agent de colorare direct RD. La concentrații mai mari de 200,0 mg/L ale agentului de colorare, concentrația ionilor  $Al^{3+}$  crește pentru efluentul sintetic *NaLS–DMPA–DEgl–RD* și se micșorează pentru efluentul sintetic *NaLS–DMPA–DEgl–RA*. Aceasta se explică prin formarea particulelor asociate de diferite dimensiuni și sarcini electrice diferite dintre agentul de colorare reactiv RA și agenții auxiliari (Tabelul 2.1).

Ca rezultat al cercetărilor experimentale, s-a stabilit că concentrația optimă de coagulant este mai mică pentru efluenții sintetici ce conțin agent de colorare roșu direct (2,16 mg/L), caracteristic efluenților rezultați de la colorarea bumbacului și mai mare pentru efluenții sintetici ce conțin agenți de colorare

## APLICAREA METODELOR FIZICO-CHIMICE COMBinate LA ÎNLĂTURAREA POLUANȚILOR TEXTILI DIN SOLUȚII APOASE

reactivi (PA și RA), caracteristic efluenților rezultați la colorarea țesăturilor acrilice ( $4,32 \div 8,64$  mg/L). Atunci când efluentul sintetic textil are valori CCO inițiale ce depășesc  $400,0 \div 500,0$  mg/L, pentru o coagulare eficientă este necesară o doză de cinci ori mai mare de sulfat de aluminiu 18 hidrat. Acest parametru, în mare parte, este determinat de conținutul organic al efluenților textili, astfel, cu cât încărcătura organică a efluentului (evaluată de valorile CCO) este mai mare, cu atât mai mult crește concentrația ionilor  $Al^{3+}$  [141,277-283].



**Fig. 5.6. Stabilirea  $[Al^{3+}]_0$  pentru efluenții sintetici *NaLS-DMPA-DEgl-COL* în funcție de  $[COL]_0$  și natura lui;  $[NaLS-DMPA-DEgl]_0=180,0$  mg/L,  $pH=5,5$ ,  $v=500$  rpm,  $t=5$  min,  $25$  °C**

A fost stabilită concentrația optimă de coagulant (ioni  $Al^{3+}$ ), care este un factor determinant în timpul procesului de coagulare/floculare. Excesul de coagulant, pe de-o parte mărește costurile de epurare, iar pe de altă parte, creează și o contaminare secundară, care în unele cazuri, poate reprezenta o amenințare mai mare pentru mediul ambiant decât poluanții textili eliminați. Astfel, conținutul acestuia în apă după procesul de coagulare nu poate depăși în mod semnificativ limitele acceptabile de  $200,0$   $\mu g/L$ .

### 5.2. Influența flocculantului PDAMDAC asupra procesului de coagulare. Epurarea efluenților sintetici textili prin aplicarea metodelor fizico-chimice combinate

Prezența flocculanților este necesară atunci când efluenții sintetici au valori ale  $CCO_0$  ce depășesc  $350,0 \div 400,0$  mgO/L și compoziție complexă, iar acțiunea coagulantului este inefficientă sau se folosesc concentrații ridicate ale acestuia, ceea

ce duce la formarea cantităților mari de deșeuri după sedimentare. Mai mult, în procesul de neutralizare a sarcinii electrice există o concentrație critică de coagulant la care eficiența de îndepărtare atinge un maxim, iar cu creșterea suplimentară a concentrației ionilor  $Al^{3+}$ , are loc restabilirea stabilității suspensiei la agregare și diminuarea performanței de coagulare. Conform rezultatelor ilustrate în Tabelul 5.1 nu a fost înregistrată nicio restabilizare a moleculelor de agent de colorare, odată cu creșterea concentrației de coagulant. Prin urmare, se poate constata că neutralizarea sarcinii electrice nu a fost singurul mecanism prin care s-a produs îndepărtarea particulelor agentului de colorare direct RD. Adică, există și alte mecanisme în procesele de coagulare care îmbunătățesc eficiența de îndepărtare a agenților textili prezenți în efluenții sintetici în diferite condiții.

Au fost raportate studii [134,141,142,198,285] privind precedarea procesului de floculare de către procesul de coagulare pentru diferiți poluanți, iar diferiți floculanții (Magnafloc 155 și Superfloc C-573) au fost utilizați în concentrații care variază între 0,25÷5,0 mg/L. În acest context s-a realizat procesul de epurare prin adăugarea simultană a coagulantului și a floculantului PDAMDAC. Studiul procesului de floculare a fost efectuat folosind efluenți pretratați prin coagulare în condițiile optime de operare determinate anterior. Ca rezultat, prezența floculanților nu a influențat gradul de decolorare, ceea ce s-ar putea datora existenței unei interacțiuni a floculantului cu floculul format în timpul procesului de coagulare și, în consecință, compușii organici și agenții de colorare au fost redizolvați. Pentru a determina influența floculantului PDAMDAC asupra procesului de coagulare, a fost studiat efluentul sintetic ce conține *NaLS–DMPA–DEgl–RD* (Tabelul 5.2). Poli-electrolitul de tip cationic PDAMDAC a fost adăugat în diferite concentrații inițiale ce variază de la 20,0 până la 60,0 mg/L, concentrația totală a agenților auxiliari fiind de 180,0 mg/L, a agentului de colorare direct RD de 300,0 mg/L, iar valoarea CCO inițială de 415,0 mg/L.

**Tabelul 5.2. Eficiența de coagulare și coagulare/floculare a efluenților sintetici**

*NaLS–DMPA–DEgl–RD* în funcție de  $[Al^{3+}]_0$ ;

$[NaLS–DMPA–DEgl]_0=180,0$  mg/L,  $[RD]_0=300,0$  mg/L,

$[PDAMDAC]_0=40,0$  mg/L, pH=5,5, v=500 rpm, t=5 min, 25 °C

$[Al^{3+}]_0$ , mg/L	Lipsa floculantului		Prezența floculantului	
	CCO <sub>t</sub> , mgO/L	E, %	CCO <sub>t</sub> , mgO/L	E, %
21,6	52,5	86,7	12,6	96,7
4,32	36,3	90,8	7,4	98,2
6,48	27,5	93,0	5,5	98,7
8,64	43,8	88,9	8,8	97,9
10,80	33,1	91,6	6,3	98,5

## APLICAREA METODELOR FIZICO-CHIMICE COMBinate LA ÎNLĂTURAREA POLUANȚILOR TEXTILI DIN SOLUȚII APOASE

Rezultatele cercetărilor prezentate în Tabelul 5.2, confirmă faptul că prezența floculantului cationic cu concentrația inițială de 40,0 mg/L în efluenții sintetici, a dus la o înlăturare aproape completă a agenților textili (95,0%), iar valoarea CCO a fost micșorată de cinci ori față de efluentul sintetic textil *NaLS-DMPA-DEgl-RD* unde floculantul PDAMDAC lipsește. La o concentrație inițială a floculantului de 20,0 mg/L, valoarea CCO scade de două și trei ori și eficiența de înlăturare este de 93,0÷96,0%, iar la concentrația de 60,0 mg/L, valoarea CCO<sub>1</sub> se mărește neesențial comparativ cu concentrația floculantului de 20,0 mg/L [280]. În prezența PDAMDAC, sedimentarea se datorează faptului că atât agenții de colorare direcți, cât și cei reactivi sunt solubili în apă și, la disociere formează particule de natură organică încărcate cu sarcină negativă datorită grupărilor sulfonice (-SO<sub>3</sub>Na). Floculantul cationic a reacționat cu particulele disociate ale agenților de colorare încărcate negativ și cu agenții auxiliari destabilizând sistemele coloidale, iar aceasta a dus la formarea conglomeratelor și flocoanelor care, ulterior, se precipită. Procesul de precipitare și sedimentare a efluenților sintetici cu conținut de *NaLS-DMPA-DEgl-RD-PDMADAC* s-a realizat timp de 60 min.

În baza investigațiilor bibliografice [141], s-a stabilit că izoterma de adsorbție a PDAMDAC corespunde modelului Langmuir și se caracterizează prin adsorbția de monostrat. Prezența floculantului crește capacitatea de adsorbție și capacitatea de a interacționa electrostatic cu particulele cu sarcină electrică negativă, demonstrând în același timp proprietățile caracteristice ale adsorbției în multe straturi. În special, s-a remarcat că, în aceleași condiții, rata de floculare și rata de precipitare a floculilor coagulate/floculate de PDAMDAC este mai mare decât cea a clorurii de polialuminiu. Acest fapt se explică prin proprietățile caracteristice polimerului organic studiat de a forma flocule mari într-un timp scurt datorită prezenței unui lanț lung în molecula sa. Aceste flocule au o energie potențială semnificativă de interacțiune cu particulele mici, ceea ce face posibilă o coliziune eficientă între particule și duce la o creștere semnificativă a performanței de epurare la aplicarea procesului de coagulare/floculare. Se poate concluziona că efluenții sintetici cu valori ale CCO inițiale ce depășesc 400,0 mg/L, au o performanță ridicată de epurare dacă se utilizează polimeri organici în doze prestabilite experimental.

Corelarea raportului dintre poluanți organici textili-coagulant-polimer organic asigură rezultate satisfăcătoare ce permit reutilizarea apelor în industria textilă. S-au realizat studii experimentale pentru compararea performanței de înlăturare a poluanților textili din *NaLS-DMPA-DEgl-RD-PDMADAC* în lipsa și prezența coagulantului anorganic (sulfatul de aluminiu 18 hidrat) în funcție de diferite concentrații ale floculantului polimeric PDMADAC (Tabelul 5.3). Prin

tratarea efluenților sintetici *NaLS–DMPA–DEgl–RD–PDMADAC* la diferite condiții de epurare, a fost demonstrat că în lipsa ionilor  $Al^{3+}$ , eficiența este mai mică comparativ cu prezența coagulantului în sistemul de analiză. Creșterea stabilității coloidale și menținerea gradului de dispersie se datorează formării stratului protector organic pe suprafața particulelor coloidale anorganice de către materia organică macromoleculară ce duce la opunerea măririi dimensiunilor particulelor. Procesul de coagulare este determinat de hidroliza coagulantului, neutralizarea sarcinilor electrice ale particulelor coloidale din apă în vederea destabilizării sistemelor coloidale și formării particulelor fine care sunt apoi flocluate și sedimentate [286].

**Tabelul 5.3. Eficiența de coagulare/floculare a efluenților sintetici cu compoziția complexă în funcție de concentrația coagulantului și a floculantului *NaLS–DMPA–DEgl–RD–PDAMDAC*;  $[NaLS–DMPA–DEgl]_0=60,0$  mg/L,  $[RD]_0=200,0$  mg/L, pH=5,5, v=500 rpm, t=5 min, 25 °C**

[Al <sup>3+</sup> ] <sub>0</sub> , mg/L	NaLS–DMPA–DEgl–RD–PDAMDAC					
	[PDAMDAC] <sub>0</sub> = 20,0 mg/L, CCO <sub>0</sub> =500,0 mgO/L		[PDAMDAC] <sub>0</sub> = 40,0 mg/L, CCO <sub>0</sub> =510,0 mgO/L		PDAMDAC] <sub>0</sub> = 60,0 mg/L, CCO <sub>0</sub> =530,0 mgO/L	
	CCO <sub>t</sub> , mgO/L	E, %	CCO <sub>t</sub> , mgO/L	E, %	CCO <sub>t</sub> , mgO/L	E, %
<b>0,00</b>	32,5	93,05	24,4	95,2	18,8	96,5
<b>4,32</b>	8,8	98,02	5,6	98,9	3,8	99,3

Procesul de coagulare aplicat direct pe efluenții sintetici textili a fost optimizat cu scopul de a reutiliza efluentul epurat cu condiția că valorile CCO remanent nu depășesc CMA. Pentru orice schemă tehnologică utilizată, efluentul final trebuie să atingă limitele maxime admisibile pentru deversările în receptorii naturali (6,0÷8,0 mgO/L). Procesul de coagulare chimică depinde atât de numărul sarcinilor electrice, concentrația agenților de colorare, cât și de concentrația inițială a agenților auxiliari prezenți în efluenții sintetici. Inițial, s-au coagulat efluenții sintetici ce conțin doar agenți auxiliari (*NaLS*, *DMPA*, *DEgl*, *Egl*), în vederea însușirii mecanismelor de interacțiune a coagulantului cu agenții auxiliarii cu proprietăți diferite (hidrofile și hidrofobe) (Tabelul 5.4). Eficiența de înlăturare este influențată de natura și proprietățile agenților auxiliari. Agenții auxiliari de fixare *DEgl* și *Egl* au proprietăți puternic hidrofile care duc la obținerea unei performanțe ridicate de înlăturare (82,0%) la concentrația de 10,0 mg/L a agentului auxiliar și, se mărește, în mediu, cu 8,0÷12,0% odată cu mărirea concentrației inițiale a

**APLICAREA METODELOR FIZICO-CHIMICE COMBinate LA ÎNLĂTURAREA  
POLUANȚILOR TEXTILI DIN SOLUȚII APOASE**

fixatorilor.

**Tabelul 5.4. Eficiența de coagulare (E, %) a efluenților sintetici AUX în funcție de [AUX]<sub>0</sub>; [Al<sup>3+</sup>]<sub>0</sub>=10,8 mg/L, pH=5,5, v=500 rpm, t=5 min, 25 °C**

[AUX] <sub>0</sub> , mg/L	NaLS	DMPA	DEgl	Egl
10,0	75,0	79,3	82,0	82,0
20,0	78,0	87,3	88,5	84,6
40,0	86,0	91,0	93,0	86,0
60,0	86,2	92,1	92,7	89,8
80,0	88,0	92,7	92,7	90,0

Dacă pentru efluenții sintetici cu conținut de agenți auxiliari se adaugă agent de colorare direct RD, performanța de epurare crește semnificativ la o concentrația ionilor Al<sup>3+</sup> de cinci ori mai mică, Tabelul 5.5. Aceasta se datorează faptului că atât agenții de colorare, cât și agenții auxiliari disociază în cationi de Na<sup>+</sup> (RD, PA, RA și NaLS) și anioni organici în diferite concentrații, iar prezența agenților auxiliari duce la dispersia particulelor asociate de agenți de colorare direcți și reactivi. La disocierea agenților auxiliari în apă se formează atât cationi, cât și anioni, în cantități mai mari sau mai mici, în funcție de structura lor. De exemplu, DEgl și DMPA au câte două grupe hidroxil, iar NaLS are de patru ori mai multe grupe -OH, o grupă sulfonică -SO<sub>3</sub>H și alte patru grupe -CH<sub>3</sub>, ceea ce-i conferă posibilitatea să se comporte atât ca auxiliar hidrofob, cât și hidrofil. În baza efectului electrostatic, ionii Al<sup>3+</sup> interacționează cu particulele hidrofile dispersate astfel, crește interacțiunea dintre ele și se micșorează gradul de dispersie. Ca rezultat, o mare parte din particulele disociate ale agentului de colorare împreună cu o parte din agenții auxiliari se înlătură prin sedimentare.

**Tabelul 5.5. Eficiența de coagulare a efluenților sintetici AUX-RD în funcție de [AUX]<sub>0</sub> și [RD]<sub>0</sub>; [Al<sup>3+</sup>]<sub>0</sub>=2,16 mg/L, pH=5,5, v=500 rpm, t=5 min, 25 °C**

[AUX] <sub>0</sub> , mg/L	NaLS-RD		DMPA-RD		DEgl-RD	
	CCO <sub>t</sub> , mgO/L	E, %	CCO <sub>t</sub> , mgO/L	E, %	CCO <sub>t</sub> , mgO/L	E, %
	<b>[RD]<sub>0</sub>=100,0 mg/L</b>					
20,0	0,6	99,3	0,6	99,5	2,5	97,9
40,0	1,3	98,6	0,6	99,6	3,1	98,1
60,0	1,9	98,1	1,9	98,9	1,3	99,3
80,0	2,5	97,9	1,9	99,1	1,9	99,1
	<b>[RD]<sub>0</sub>=200,0 mg/L</b>					
20,0	2,5	98,8	4,4	97,8	3,1	98,5
40,0	1,9	99,0	3,1	98,8	3,1	98,8

<b>60,0</b>	1,9	99,1	1,9	99,3	8,1	97,5
<b>80,0</b>	1,3	99,4	13,1	95,7	15,0	95
	<b>[RD]<sub>0</sub>=300,0 mg/L</b>					
<b>20,0</b>	2,5	99,2	20,6	92,8	3,1	98,9
<b>40,0</b>	27,5	91,1	19,4	93,9	8,1	97,6
<b>60,0</b>	31,3	90,2	11,9	96,7	14,4	96,0
<b>80,0</b>	34,4	89,7	23,1	93,9	26,3	93,3

Conform datelor din Tabelul 5.5, rezultă că performanța procesului de coagulare a efluenților sintetici *AUX-RD* nu depinde semnificativ de natura agenților auxiliari (legitate caracteristică efluenților sintetici unde concentrația agentului de colorare RD este de 100,0 și 200,0 mg/L), iar concentrația compușilor remanenți CCO se încadrează în limitele admisibile. Însă, se poate observa că pentru efluentul sintetic *NaLS-RD*, eficiența de înlăturare scade odată cu creșterea concentrației de NaLS (legitate caracteristică efluenților sintetici unde concentrația agentului de colorare RD este de 100,0 și 300,0 mg/L). La concentrația agentului de colorare de 200,0 mg/L, dimpotrivă, eficiența crește odată cu creșterea cantității de *NaLS*. Mărirea concentrației agenților auxiliari de la 20,0 până la 80,0 mg/L nu schimbă esențial valorile CCO<sub>t</sub>. Însă, se schimbă semnificativ atunci când se mărește concentrația agentului de colorare de la 200,0 până la 300,0 mg/L, deoarece se mărește concentrația particulelor asociate de agent de colorare și agenți auxiliari. În momentul când agentul de colorare interacționează cu agenții auxiliari are loc formarea unui strat de protecție care are proprietatea de a modifica sarcina și dimensiunile agentului de colorare, iar ca rezultat valorile CCO remanent cresc de 10÷15 ori. Aceste rezultate se atribuie mecanismelor de îndepărtare a agenților textili de către coagulant cum ar fi: neutralizarea încărcăturii electrice, adsorbția și formarea complexilor metalici. Mai mult, o creștere a concentrației inițiale de agent de colorare poate accelera auto-coagularea și, acest fapt duce la scăderea performanței de îndepărtare prin coagulare. Pentru diminuarea acestor valori până la concentrația maximă admisibilă și de reutilizare a acestor ape în procesele tehnologice se poate de mărit doza de coagulant sau de adsorbit compușii remanenți pe cărbune activ, ambele soluții sunt eficiente [270].

Conform datelor din Tabelul 5.6, eficiența de coagulare depinde de concentrația ionilor Al<sup>3+</sup>, a agentului de colorare direct RD și a agenților auxiliari (*NaLS*, *DMPA* și *DEgl*). Cu mărirea concentrației sumare a agenților auxiliari de la 60,0 până la 180,0 mg/L la concentrația constantă de 100,0 mg/L a agentului de colorare direct RD, efectul de coagulare (E, %) se schimbă neesențial și, atinge un maxim de 98,0%. În consecință, efluenții sintetici se epurează până la normele admisibile prin adăugarea a 2,16 mg/L de ioni Al<sup>3+</sup> (Tabelul A5.4). Odată cu

**APLICAREA METODELOR FIZICO-CHIMICE COMBinate LA ÎNLĂTURAREA  
POLUANȚILOR TEXTILI DIN SOLUȚII APOASE**

mărirea concentrației sumare a agenților auxiliari până la 180,0 mg/L la concentrația constantă de 200,0 mg/L a agentului de colorare direct RD, eficiența de coagulare se micșorează nesemnificativ și, pentru a atinge performanța de epurare până la normele admisibile, se folosește o cantitate mai mare de coagulant (Tabelul A5.5). Concentrația ionilor  $Al^{3+}$  se mărește considerabil de la 4,32 până la 21,6 mg/L odată cu mărirea concentrației agenților auxiliari de la 60,0 până la 180,0 mg/L și a agentului de colorare RD până la 300,0 mg/L (Tabelul A5.6). Mărirea concentrației ionilor  $Al^{3+}$  este direct proporțională cu mărirea concentrației componentelor organici, ceea ce poate fi explicat prin formarea unei cantități mai mari de particule asociate care necesită o concentrație mai mare de ioni  $Al^{3+}$ .

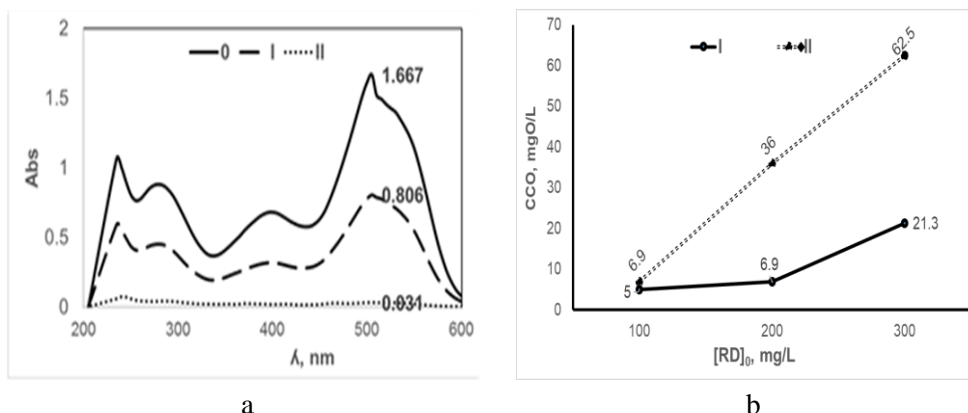
**Tabelul 5.6. Eficiența de coagulare a efluenților sintetici  
*NaLS–DMPA–DEgl–RD* în funcție de  $[NaLS–DMPA–DEgl]_0$  și  $[RD]_0$ ; pH=5,5,  
v=500 rpm,  $[Al^{3+}]_0=2,16$  mg/L, t=5 min, 25 °C**

<i>NaLS–DMPA–DEgl–RD</i>						
$[NaLS–DMPA–DEgl]_0$ , mg/L	$[RD]_0$ , mg/L					
	100,0		200,0		300,0	
	CCO <sub>t</sub> , mgO/L	E, %	CCO <sub>t</sub> , mgO/L	E, %	CCO <sub>t</sub> , mgO/L	E, %
<b>60,0</b>	3,8	96,8	5,0	97,9	5,6	98,4
<b>90,0</b>	3,8	97,2	4,5	98,2	11,2	97,1
<b>120,0</b>	2,5	98,3	3,8	98,6	26,3	93,1
<b>180,0</b>	5,0	97,1	8,8	97,1	27,5	93,0

***Epurarea efluenților sintetici textili prin aplicarea metodelor fizico-chimice combinate***

Combinarea metodelor de coagulare chimică și adsorbția pe CA reduce cantitatea de coagulant și mărește eficiența de epurare. Astfel, pentru efluentul sintetic *NaLS–DMPA–DEgl–RD* unde concentrația agenților auxiliari este de 60,0 mg/L și a agentului de colorare de 300,0 mg/L, concentrația ionilor  $Al^{3+}$  s-a redus de două ori, iar la concentrații de agenți auxiliari ce depășesc 60,0 mg/L, concentrația ionilor  $Al^{3+}$  se micșorează de cinci comparativ cu datele din Figura 5.7 [276].





**Fig. 5.7. Spectrele UV-Vis (a) și valorile CCO remanent (b) a efluentului sintetic  $NaLS-DMPA-DEgl-AF-RD$  în funcție de concentrația agenților textili;  $[AF]_0=60,0$  mg/L,  $[Al^{3+}]_0=4,32$  mg/L pH=5,5, t=5 min, 25 °C [276]**

*0* – efluent sintetic înainte de coagulare,

*I* – efluent sintetic după coagulare  $[NaLS-DMPA-DEgl]_0=180,0$  mg/L și

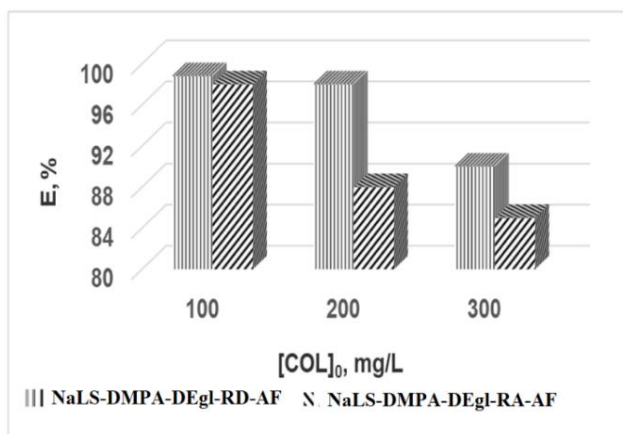
*II* – efluent sintetic după coagulare  $[NaLS-DMPA-DEgl]_0=240,0$  mg/L

A fost studiat procesul de coagulare a efluenților sintetici  $NaLS-DMPA-DEgl-COL$  în prezența aldehidei formice (AF) care are proprietăți hidrofiele pronunțate. Eficiența de înlăturare prin coagulare rezultată la prima etapă depinde de concentrația inițială a agenților auxiliari  $[NaLS-DMPA-DEgl]_0$  (Figura 5.8), de concentrația agentului de colorare RD, RA și a aldehidei formice (Tabelul 5.7, A5.7 și A5.8). Ca rezultat, efluenții sintetici  $NaLS-DMPA-DEgl-AF-RD$  și  $NaLS-DMPA-DEgl-AF-RA$  au o performanță de înlăturare, în medie, de 97,0%, însă concentrația ionilor  $Al^{3+}$  este mai mare pentru cel din urmă sistem. Pentru a epura efluenții sintetici  $NaLS-DMPA-DEgl-AF-RD$  până la valorile CMA trebuie mărită concentrația ionilor  $Al^{3+}$  de două ori (8,64 mg/L) atunci când concentrația agentului de colorare direct RD este de 200,0 și 300,0 mg/L și de 3÷4 ori atunci când concentrația este de 400,0 mg/L, la concentrația  $[NaLS-DMPA-DEgl]_0$  de 60,0 mg/L. La fel, atingerea valorilor CMA se poate realiza prin adsorbția compușilor remanenți pe CA (Tabelul 5.7 și A5.8). Eficiența de coagulare (E, %) a efluenților sintetici complecși  $NaLS-DMPA-DEgl-AF-RD$  se micșorează de la 98,8 până la 86,1% pe măsură ce crește concentrația agentului de colorare direct RD de la 100,0 până la 400,0 mg/L la  $[NaLS-DMPA-DEgl]_0$  de 60,0 mg/L (Figura 5.7). Odată ce concentrația agenților auxiliari se mărește de două și trei ori (120,0 și 180,0 mg/L), la aceleași concentrații a agentului de colorare direct RD în prezența aldehidei formice, se

## APLICAREA METODELOR FIZICO-CHIMICE COMBinate LA ÎNLĂTURAREA POLUANȚILOR TEXTILI DIN SOLUȚII APOASE

mărește și concentrația ionilor  $Al^{3+}$  necesari procesului de coagulare și sedimentare, iar aceasta duce la formarea cantităților mari de deșeuri ce necesită prelucrare ulterioară.

Prin urmare, odată cu mărirea concentrației agentului de colorare direct RD de la 100,0 până la 200,0 mg/L și a agenților auxiliari de la 60,0 până la 180,0 mg/L, valorile compușilor remanenți cresc de patru ori (de la 3,1 până la 13,0 mg/L), iar eficiența de epurare a efluentului sintetic *NaLS-DMPA-DEgl-RD-AF* se micșorează și efluenții se epurează: a) prin mărirea concentrației ionilor  $Al^{3+}$  de două ori; b) prin combinarea metodelor de coagulare urmată de adsorbția pe CA sau c) prin combinarea metodelor fizico-chimice (Schema 5.2). Mărirea, în continuare, a concentrației agentului de colorare direct RD până la 400,0 mg/L duce la scăderea eficienței de la 98,0 până la 93,0%, pentru aceeași concentrație a ionilor  $Al^{3+}$  de 17,26 mg/L. Aceeași legitate se respectă atunci când efluentul sintetic complex are în compoziția sa agent de colorare reactiv (*NaLS-DMPA-DEgl-AF-RA*). Efectul de înlăturare (E, %) este, în medie, de 96,0%, iar pe măsură ce concentrația agentului de colorare reactiv RA crește, eficiența scade până la 85,0÷88,0% comparativ cu efluentul sintetic *NaLS-DMPA-DEgl-AF-RD* care în aceleași condiții are o performanță de epurare de 95,0÷98,0% (Figura 5.8).



**Fig. 5.8. Eficiența de coagulare efluenților sintetici în funcție de  $[COL]_0$ ;  $[NaLS-DMPA-DEgl]_0=60,0$  mg/L,  $[AF]_0=60,0$  mg/L,  $[Al^{3+}]_0=4,32$  mg/L, pH=5,0-5,5, 25 °C**

Conform rezultatelor experimentale referitoare la efluentul sintetic ce conține agent de colorare reactiv RA (*NaLS-DMPA-DEgl-AF-RA*), unde concentrația sumară a agenților auxiliari și a aldehidei formice este de 60,0 mg/L, iar a agentului de colorare este de 100,0 mg/L, rezultă un efect de înlăturare de

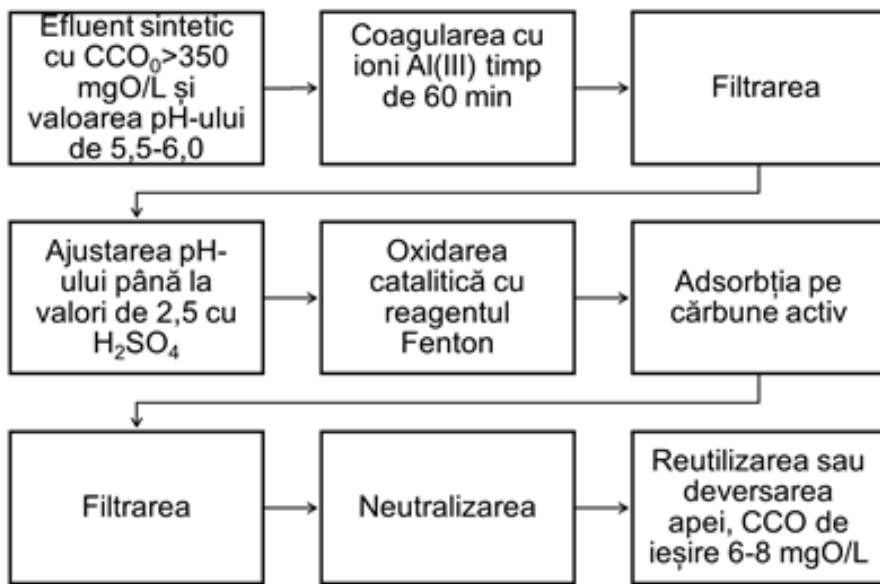
98,0% la concentrația ionilor  $Al^{3+}$  de 4,32 mg/L. La o concentrație de 200,0 și 300,0 mg/L a agentului de colorare, eficiența scade, în medie cu 10,0%, iar pentru a atinge valori ce se încadrează în limitele admisibile (CMA) se adaugă 21,6 mg/L de ioni  $Al^{3+}$ . Mărirea concentrației sumare a agenților auxiliari ce se conțin atât în efluenții sintetici rezultați de la colorarea bumbacului *NaLS-DMPA-DEgl-AF-RD* (Tabelul A5.7 și A5.8), cât și în efluenții sintetici rezultați de la colorarea poliesterului *NaLS-DMPA-DEgl-AF-RA*, scade semnificativ performanța de epurare (E, %). Astfel, se observă că efluentul sintetic cu conținut de agent de colorare direct RD (Tabelul 5.7) are o eficiență mai ridicată pentru toate cele trei concentrații de agent de colorare comparativ cu efluentul sintetic ce conține agent de colorare reactiv RA.

**Tabelul 5.7. Performanța de epurare a efluenților sintetici complecși *NaLS-DMPA-DEgl-RD-AF* în funcție de  $[AF]_0$  și  $[RD]_0$  prin aplicarea metodelor fizico-chimice combinate;  $[NaLS-DMPA-DEgl]_0=180,0$  mg/L, pH=5,5, t=5 min, v=500 rpm,  $[Fe^{2+}]_0=0,3$  mM,  $[H_2O_2]_0=3,0$  mM, pH=2,5, t=10 min, 25 °C**

$[AF]_0$ , mg/L	Coagulare		Oxidare catalitică		Adsorbție pe CA	
	CCO <sub>t</sub> , mgO/L	E, %	CCO <sub>t</sub> , mgO/L	Oxid/min, %	CCO <sub>t</sub> , mgO/L	E, %
<b><math>[RD]_0=100,0</math> mg/L, <math>[Al^{3+}]_0=8,64</math> mg/L</b>						
<b>20,0</b>	13,8	97,6	-	-	25,0	95,7
	13,8	97,6	3,8	99,3	-	-
<b>40,0</b>	10,0	98,3	-	-	31,3	94,7
	10,0	98,3	5,0	99,2	-	-
<b>60,0</b>	6,9	98,9	-	-	-	-
<b><math>[RD]_0=200,0</math> mg/L, <math>[Al^{3+}]_0=8,64</math> mg/L</b>						
<b>20,0</b>	46,3	93,0	-	-	23,8	96,4
	46,3	93,0	6,3	99,0	-	-
<b>40,0</b>	42,5	93,8	-	-	20,0	97,1
	42,5	93,8	4,4	99,4	-	-
<b>60,0</b>	62,5	91,2	-	-	25,0	96,5
	62,5	91,2	3,1	99,6	-	-
<b><math>[RD]_0=300,0</math> mg/L, <math>[Al^{3+}]_0=8,64</math> mg/L</b>						
<b>20,0</b>	55,6	92,8	12,5	98,4	25,0	96,8
<b>40,0</b>	63,0	92,1	14,4	98,2	31,3	96,1
<b>60,0</b>	38,8	95,2	9,4	98,8	-	-
<b><math>[RD]_0=400,0</math> mg/L, <math>[Al^{3+}]_0=17,28</math> mg/L</b>						
<b>20,0</b>	55,0	93,7	6,9	99,2	-	-
<b>40,0</b>	62,5	93,0	8,8	99,0	-	-
<b>60,0</b>	65,0	92,9	12,5	98,6	-	-

## APLICAREA METODELOR FIZICO-CHIMICE COMBinate LA ÎNLĂTURAREA POLUANȚILOR TEXTILI DIN SOLUȚII APOASE

Agenții de colorare RD, RA și PA au grupe funcționale -OH, -SO<sub>3</sub>Na, -Cl și -NH- care coordonează cu ioni metalici (Al<sup>3+</sup>) și formează complecși relativ hidrofobi care pot fi îndepărtați cu ușurință prin procesul de coagulare. Starea moleculelor agentului de colorare are o influență considerabilă asupra eficienței îndepărtării culorii și a micșorării valorilor CCO. Agentul de colorare direct RD conține mai puține grupe hidrofile și mai multe grupe polare și, prin urmare, este ușor de coagulat și îndepărtat (Figura A5.1). Dacă în structura agentului de colorare există grupe funcționale, cum ar fi -NH-, -NH<sub>2</sub> și -SO<sub>3</sub>H, acestea influențează proprietățile lui electrice și reacția de neutralizare dintre coagulant și agentul de colorare, care influențează performanța de epurare (Schema 5.1).



**Schema 5.1. Schema de epurare a efluenților sintetici care au în compoziția lor agenți textili (agenți de colorare, dispersați, emolienți și fixatori) prin aplicarea metodei de coagulare în etapa primară**

## 6. APLICAREA METODELOR FIZICO-CHIMICE COMBinate LA ÎNLĂTURAREA POLUANȚILOR TEXTILI DIN SOLUȚII APOASE

Conform cercetărilor experimentale realizate în capitolele 4 și 5 referitoare la procesul de coagulare și electroflotare, s-a constatat că concentrarea compușilor organici greu biodegradabili prezenți în efluenții sintetici studiați se poate obține fie prin coagulare, fie prin electroflotare.

Obiectivul principal al acestui capitol este determinarea condițiilor optime în procesul de epurare a efluenților sintetici textili ce conțin agenți auxiliari și agenți de colorare prin aplicarea metodelor combinate – electroflotare/coagulare. Agenții de coagulare, cum ar fi hidrații sulfatului de fier și aluminiu ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  și  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ ) au proprietatea de a reduce bariera electrostatică ce se formează în exteriorul particulelor coloidale. În consecință, are loc coagularea materiei organice coloidale și formarea de particule cu dimensiuni mai mari care sunt ridicate la suprafața lichidului de bulele de gaz. Combinarea metodelor de electroflotare/coagulare cu cele de floclulare, la fel, a fost studiată, în vederea epurării efluenților sintetici caracterizați prin valori CCO inițiale ridicate. Agenții floclanți sunt polimeri cu masă moleculară mare. Ei au proprietatea de a fi adsorbiți la interfața solid/lichid sau lichid/lichid, ceea ce permite agregarea particulelor coloidale prin formarea punților cu poluanții textili prezenți în sistemele analizate.

În practică, pentru eliminarea poluanților organici textili, se folosește pe scară largă electrocoagularea cu anod solubil de aluminiu [287-290]. La fel, au fost descrise exemple de aplicare practică pentru epurarea apelor uzate textile prin procesele indicate [291]. Electrocoagularea este combinată cu electroflotarea și este denumită metodă de electrocoagulare/flotare. În timpul electrolizei se formează hidroxizi metalici ce au rol de coagulant care, ulterior, se combină cu agenții textili (agenții auxiliari și agenții de colorare) și formează flocluri mari care cad în sediment. Această metodă este eficientă, însă costisitoare.

Tehnica de combinare a procesului de electroflotare cu procesul de coagulare, prin adăugarea mecanică a ionilor  $\text{Al}^{3+}$ , este mai puțin descrisă în literatura de specialitate [124,191,292], însă este o metodă alternativă. Proprietățile de adsorbție ale hidroxidului de aluminiu sunt asociate cu formarea complecșilor dimerici și polimerici de  $\text{Al}^{3+}$  în funcție de valoarea pH-ului. Aceste particule încărcate electric au suprafață mare de contact și pot elimina eficient poluanții textili prin adsorbția lor chiar și la concentrații mari ale acestora [290]. Astfel, coagularea este eficientă pentru efluenții sintetici complecși ce conțin agenți de

## APLICAREA METODELOR FIZICO-CHIMICE COMBinate LA ÎNLĂTURAREA POLUANȚILOR TEXTILI DIN SOLUȚII APOASE

colorare dispersi (roșu direct-RD) și agenți auxiliari cu proprietăți hidrofiele care, împreună formează conglomerate mici ce pot fi ușor sedimentate [14,150,280-282].

Electroflotarea este eficientă pentru efluenții textili cu compoziție complexă care conțin agenți de colorare insolubili (agenți de colorare reactivi – PA și RA) și agenți auxiliari cu proprietăți puternic hidrofobe. Acest proces depinde direct de numărul grupelor -OH al poluanților textili: cu cât sunt mai multe grupe hidroxil, cu atât performanța de epurare prin electroflotare este mai înaltă, deoarece grupele hidrofiele ale dispersatului *NaLS* și ale emolientului *DMPA* interacționează cu grupele -OH ale agentului de colorare textil prin formarea legăturilor de hidrogen și, astfel facilitează conglomerarea particulelor agenților textili [263,271-273].

Epurarea efluenților sintetici prin aplicarea procesului de electroflotare/coagulare se realizează în două etape: în prima etapă are loc destabilizarea sistemelor coloidale și formarea agregatelor, iar în etapa a doua are loc eliminarea particulelor conglomerate de dimensiuni medii prin flotație ridicată la suprafața lichidului, în celula electrochimică la trecerea curentului electric. Procesul de electroflotare/coagulare este o metodă combinată astfel, valorile optime ale parametrilor fizico-chimici cum ar fi timpul și viteza de agitare, intensitatea curentului electric au fost preluate din capitolele 4 și 5, iar rezultatele referitoare la stabilirea valorii optime de pH, concentrația ionilor  $Al^{3+}$  și timpul de electroliză sunt prezentate în Tabelele A6.1–A6.3. A fost evaluată performanța de înlăturare a poluanților organici textili (E, %) din efluenții sintetici cu conținut de agenți auxiliari și agenți de colorare, prin combinarea metodelor de electroflotare/coagulare [261,292-294]. În cadrul cercetărilor se urmărește posibilitatea de implementare a rezultatelor într-un proces integrat folosind sulfatul de aluminiu 18 hidrat în calitate de coagulant și polimerul de tip cationic ca floclant.

Combinarea metodelor de concentrare a agenților textili prezenți în efluenții sintetici, rezultă ca urmare a obiectivului din subcapitolul 5.1 unde se propunea ca efluentul sintetic textil, după ce a fost supus coagulării, să fie redirecționat spre un proces ulterior, în cazul în care indicatorii nu corespund standardelor de epurare. În urma epurării, efluentul final trebuie să atingă limitele maxime admise (CMA) pentru deversările în mediul acvatic.

### **6.1. Epurarea efluenților sintetici textili și a apelor uzate industriale textile prin aplicarea metodelor fizico-chimice combinate**

Performanța procesului de electroflotare/coagulare depinde atât de încărcătura cu sarcini electrice, de concentrația agenților auxiliari, cât și de concentrația inițială a agenților textili de colorare. Inițial, au fost supuse procesului de epurare prin metoda combinată (electroflotare/coagulare), efluenții sintetici cu

compoziție simplă (Tabelul A6.4), în vederea determinării mecanismelor de interacțiune a coagulantului cu agenții auxiliari care au proprietăți puternic hidrofobe (*NaLS* și *OP*) și puternic hidrofile (*DMPA*, *DEgl* și *Egl*). Conform rezultatelor, performanța de epurare se mărește pe măsură ce crește concentrația inițială a agenților auxiliari în intervalul de la 10,0 până la 80,0 mg/L. Cea mai semnificativă creștere este pentru efluentul sintetic *NaLS* de la 53,0% până la 94,0% și cel mai puțin semnificativ pentru efluentul *Egl* de la 83,0 până la 89,8%. În Tabelul 6.1 sunt redate eficiențele de epurare rezultate după electroflotare/coagulare în comparație cu cele obținute după electroflotare și coagulare. Astfel, efluenții sintetici *NaLS* și *DMPA* au cea mai mare eficiență de epurare după procesul de electroflotare/coagulare, iar efluenții sintetici *DEgl* și *Egl*, dimpotrivă au eficiențe mai reduse.

**Tabelul 6.1. Eficiența de epurare (%) a efluenților sintetici în funcție de metoda de concentrare și  $[AUX]_0$ ;  $[Al^{3+}]_0=10,8$  mg/L, pH=5,5, v=500 rpm, t=5 min (coagulare),  $i=54,1$  A·m<sup>-2</sup>, t=10 min (electroflotare), 25 °C**

Natura auxiliarelor	$[AUX]_0$ , mg/L	Electroflotare	Coagulare	Electroflotare/coagulare
<b>NaLS</b>	<b>10,0</b>	38,0	75,0	53,0
	<b>20,0</b>	65,5	78,0	71,0
	<b>40,0</b>	81,2	86,0	90,0
	<b>60,0</b>	84,3	86,2	92,0
	<b>80,0</b>	86,0	88,0	94,0
<b>DMPA</b>	<b>10,0</b>	40,0	79,3	70,0
	<b>20,0</b>	52,0	87,3	83,0
	<b>40,0</b>	72,7	91,0	88,0
	<b>60,0</b>	81,2	92,1	89,4
	<b>80,0</b>	85,8	92,7	91,2
<b>DEgl</b>	<b>10,0</b>	80,0	80,0	73,6
	<b>20,0</b>	90,0	88,5	85,4
	<b>40,0</b>	90,0	93,0	90,0
	<b>60,0</b>	90,0	92,7	86,9
	<b>80,0</b>	92,3	92,7	88,7
<b>Egl</b>	<b>10,0</b>	80,0	82,0	83,0
	<b>20,0</b>	84,0	84,6	85,4
	<b>40,0</b>	85,0	85,4	86,0
	<b>60,0</b>	89,0	89,8	89,4
	<b>80,0</b>	89,0	90,0	89,8

## APLICAREA METODELOR FIZICO-CHIMICE COMBinate LA ÎNLĂTURAREA POLUANȚILOR TEXTILI DIN SOLUȚII APOASE

Conform rezultatelor obținute după procesul de coagulare a acelorași agenți auxiliari (Tabelul 5.5), se cunoaște că agentul de colorare direct RD are o influență pozitivă asupra performanței de epurare prin coagulare. În continuare, a fost studiat procesul de înlăturare a poluanților textili din efluenții sintetici care diferă prin natura agentului auxiliar (NaLS, DMPA, DEgl) și prin valorile CCO inițiale. În urma procesului de electroflotare/coagulare a efluenților sinteticii *AUX-RD* (Tabelul A6.5), performanța de epurare este, în medie, 95,0÷98,0%. Efluenții sintetici *AUX-PA* au o performanță de epurare mai redusă, 80,0÷90,0% (Tabelul A6.6). Această scădere este cauzată de masa moleculară mică a agentului de colorare reactiv PA ( $M_r=617,0$  g/mol) care influențează procesul de electroflotare/coagulare. Însă, se respectă aceeași legitate de epurare caracteristică și procesului de coagulare. În comparație cu efluenții sintetici cu compoziție simplă (Tabelul 6.1), performanța de epurare a efluenților sintetici cu compoziție complexă *AUX-COL* a crescut semnificativ de la 70,0% până la 99,0% la concentrația agenților auxiliari de 20,0 mg/L, iar la concentrații de două, trei și patru ori mai mari ale agenților auxiliari, performanța de epurare se schimbă neesențial atît în lipsa, cât și în prezența agenților de colorare.

Dacă se compară procesul de coagulare și procesul de electroflotare/coagulare a efluenților sintetici *AUX-COL*, atunci se constată că, în urma aplicării procesului combinat, efluenții sintetici *NaLS-RD* și *DEgl-RD* se epurează pînă la CMA printr-o singură etapă. În aceste sisteme, particulele de agent de colorare direct RD se asociază cu cele ale dispersatului *NaLS* și al fixatorului *DEgl*, are loc modificarea atît a dimensiunilor, cât și a sarcinii electrice în prezența ionilor Al(III). Ca rezultat, se reduce concentrația remanentă pînă la normele admisibile chiar și la valorile CCO inițiale ridicate (concentrații mai mari de 300,0 mg/L pentru agentul de colorare direct RD și concentrații de 60,0 și 80,0 mg/L pentru agenții auxiliari prezenți în efluenții sintetici cu compoziție complexă). În Tabelul 6.2 sunt ilustrate rezultatele a două metode de epurare aplicate separat în prima etapă și exprimate prin performanța de epurare (E, %). Astfel, s-au studiat efluenții sintetici *AUX-RD* ce conțin agent de colorare direct cu concentrația inițială de 100,0 și 200,0 mg/L și care au fost epurați prin electroflotare și prin electroflotare/coagulare. S-a constatat că eficiența de epurare prin electroflotare este mai mică pentru efluentul *NaLS-RD* (93,0%), iar gradul de epurare al procesului depinde atît de concentrația agentului auxiliar (*DMPA* și *DEgl*), cât și al agentului de colorare direct RD. Efluentul sintetic *NaLS-RD*, cu concentrația agentului de colorare de 100,0 mg/L epurat prin electroflotare/coagulare are un efect de 96,0÷97,0% care este cu 3,9÷4,4% mai înalt față același efluent sintetic epurat prin electroflotare și se schimbă neesențial atunci cînd concentrația dispersatului se mărește de la 20,0 pînă la 80,0 mg/L. La



o concentrație a agentului RD de două ori mai mare, se atestă o creștere nesemnificativă de la 1,0 până la 4,3 ori mai mare față de procesul de electroflotare.

**Tabelul 6.2. Eficiența de epurare (%) a efluenților sintetici *AUX–RD* în funcție de metoda de concentrare,  $[AUX]_0$  și  $[RD]_0$ ;  $[Al^{3+}]_0=2,16$  mg/L, pH=5,5,  $v=500$  rpm,  $t=5$  min (coagulare),  $i=54,1$  A·m<sup>-2</sup>,  $t=10$  min (electroflotare), 25 °C [292]**

$[AUX]_0$ , mg/L	<i>AUX–RD</i> , $[RD]_0=100,0$ mg/L		<i>AUX–RD</i> , $[RD]_0=200,0$ mg/L	
	Electroflotare	Electroflotare /coagulare	Electroflotare	Electroflotare /coagulare
	<i>NaLS–RD</i>			
<b>20,0</b>	93,0	96,9	98,1	99,1
<b>40,0</b>	93,0	97,2	96,3	97,9
<b>60,0</b>	93,1	97,5	94,6	97,3
<b>80,0</b>	93,8	97,9	93,7	98,0
	<i>DMPA–RD</i>			
<b>20,0</b>	94,6	95,0	97,2	96,0
<b>40,0</b>	94,1	94,1	97,2	98,8
<b>60,0</b>	95,1	95,4	97,1	98,7
<b>80,0</b>	97,0	96,0	96,1	98,8
	<i>DEgl–RD</i>			
<b>20,0</b>	98,9	97,9	97,3	98,2
<b>40,0</b>	98,8	98,1	97,8	98,2
<b>60,0</b>	98,0	98,3	97,6	98,4
<b>80,0</b>	97,8	98,1	95,8	98,3

Comparându-se eficiența de epurare a efluenților sintetici textili care diferă prin natura agenților auxiliari, se poate concluziona că prezența *NaLS* mărește efectul de electroflotare/coagulare mai semnificativ comparativ cu restul efluenților sintetici *DMPA–RD* și *DEgl–RD*, deoarece *NaLS* duce la dispersia și micșorarea dimensiunilor particulelor asociate de agent de colorare, iar prezența ionilor de aluminiu determină modificarea dimensiunilor particulelor formate. Efluenții sintetici textili *DEgl–RD* și *DMPA–RD* se pot epura eficient atât prin electroflotare, cât și prin electroflotare/coagulare, deoarece prezența lor, practic, nu modifică dimensiunile particulelor, însă modifică semnificativ sarcina electrică. În soluții apoase, agenții de colorare textili se asociază și formează particule asociate de dimensiuni mai mari cu sarcină negativă. La rândul lor, aceste particule încărcate

## APLICAREA METODELOR FIZICO-CHIMICE COMBinate LA ÎNLĂTURAREA POLUANȚILOR TEXTILI DIN SOLUȚII APOASE

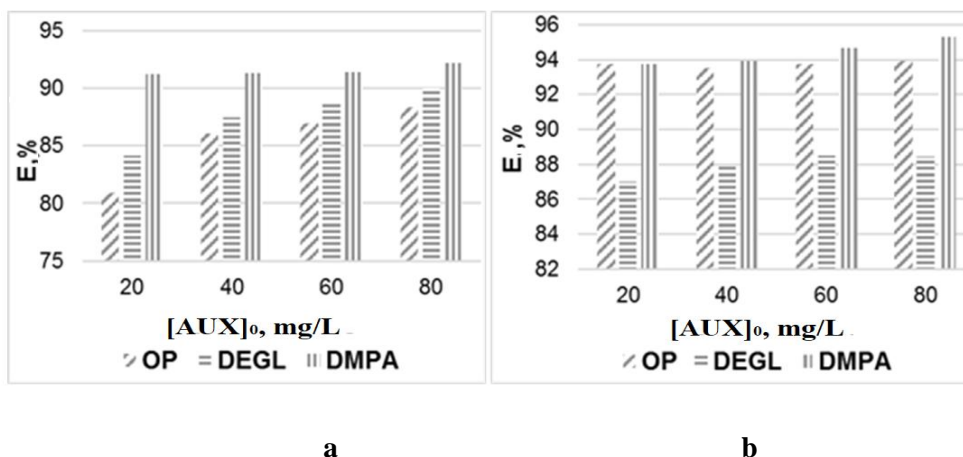
negativ sunt neutralizate de către particulele coloidale de hidroxid de aluminiu(III). Gradul de asociere al moleculelor de agent de colorare depinde de concentrația lui inițială. Odată cu mărirea concentrației inițiale se atinge o concentrație critică de formare a micelilor asociate. Pentru agentul de colorare direct RD, concentrația critică de formare a micelilor este în jur de 125,0÷130,0 mg/L [295]. Odată cu mărirea concentrației inițiale a agenților de colorare, procesul de asociere al moleculelor de agent de colorare se intensifică, particulele asociate capătă dimensiuni mai mari, iar pentru neutralizarea și coagularea lor, se consumă mai puține particule coloidale de hidroxid de aluminiu(III). Efluenții sintetici cu concentrații ale agentului de colorare direct RD mai mare de 200,0 mg/L, au valori ale concentrației remanente (CCO) de 10÷15 ori mai mari față de aceiași efluenți sintetici cu concentrația agentului de colorare de 100,0 și 200,0 mg/L. Această creștere a valorilor CCO este proporțională cu mărirea concentrației particulelor asociate ale agentului de colorare direct RD, la interacțiunea lui cu agenții auxiliari și, are loc formarea unui strat de protecție care are proprietatea de a modifica sarcina și dimensiunile agentului de colorare direct RD. Pentru înlăturarea acestor poluanți până la concentrația maximă admisibilă a CCO și reutilizarea acestor ape în procesele tehnologice se poate de mărit doza de coagulant ceea ce este nerentabil, de adsorbit compușii remanenți pe CA sau de oxidat Fenton, ulterior, compușii remanenți [261,294].

### *Epurarea efluenților sintetici prin aplicarea metodelor fizico-chimice combinate*

Pentru efluenții sintetici *AUX-PA* care conțin agent de colorare reactiv PA, se epurează prin două etape: electroflotare/coagulare urmată de adsorbția pe CA comparativ cu efluentul sintetic *AUX-RD* care se epurează doar prin coagulare. Prin urmare, în prima etapă efluenții sintetici *AUX-PA* au fost supuși procesului de electroflotare/coagulare (Figura 6.1 a), iar ca rezultat s-a obținut o performanță de epurare de 81,0÷92,0% în funcție de concentrația agentului auxiliar, pentru a spori eficiența de epurare, compușii organici remanenți au fost adsorbiți pe suprafața CA (Figura 6.1 b). Conform diagramelor, performanța de epurare depinde considerabil de natura agentului auxiliar. Efluentul sintetic *DMPA-PA* are o eficiență medie de 93,0% după prima etapă și, crește până la 96,0% după procesul de adsorbție pe CA.

Potrivit rezultatelor obținute, efluentul sintetic *DMPA-PA*, în prezența ionilor  $Al^{3+}$ , are o performanță de epurare de 93,0% față de 75,0% după procesul de electroflotare, însă valorile CCO depășesc limitele admisibile în intervalul de concentrație a agentului auxiliar de la 40,0 până 80,0 mg/L și, prin urmare, este necesară adsorbția ulterioară a compușilor remanenți pe CA (Figura 6.1 a). La fel, o departajare a datelor se observă și pentru efluentul sintetic *DEgl-PA*. Odată cu mărirea concentrației fixatorului *DEgl* se mărește și gradul de înlăturare prin

electroflotare/coagulare până la 90,0%. În timpul procesului de electroflotare, performanța scade odată cu mărirea concentrației fixatorului de la 80,0 până la 77,0% datorită proprietăților hidrofiele ale fixatorului *DEgl* și gradului de asociere cu agentul de colorare reactiv *PA*. Acest agent de colorare are mai puține grupe -OH comparativ cu agentul de colorare direct *RD*, iar prin combinarea metodelor, dimpotrivă, crește de la 83,0 până la 90,0%. În acest caz, la coagulare se formează conglomerate care, ulterior, sunt ridicate la suprafața lichidului și înlăturate. Cu toate acestea, pentru o performanță mai mare de 90,0% este necesar ca compușii remanenți să fie oxidați, iar ulterior se impune adsorbția pe CA (Tabelul A6.7).



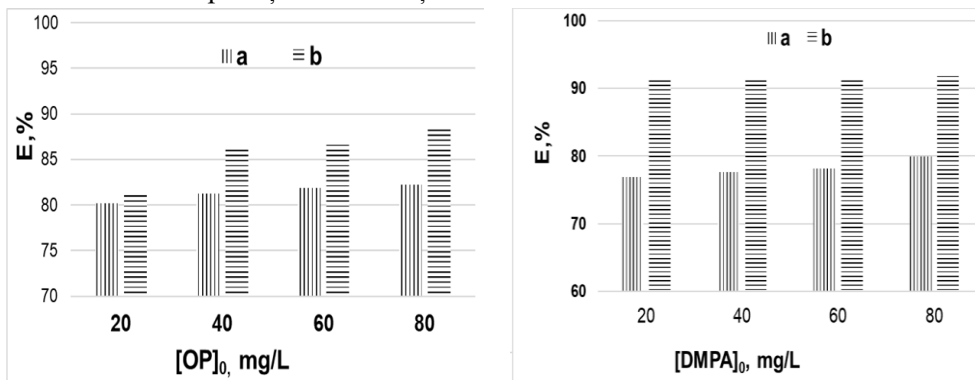
**Fig. 6.1. Performanța de epurare a efluenților sintetici *AUX-PA* în funcție de  $[AUX]_0$ ;  $[PA]_0=200,0$  mg/L,  $[Al^{3+}]_0=10,8$  mg/L, pH=5,5, v=500 rpm, t=5 min (coagulare),  $i=54,1$  A·m<sup>-2</sup>, t=10 min (electroflotare), 25 °C**

*a*–proces de electroflotare/coagulare și *b*–urmat de procesul de adsorbție pe CA

Pentru efluentul sintetic *OP-PA*, se observă o diferență de rezultate între procesul de electroflotare și electroflotare/coagulare la concentrația dispersatului OP în intervalul de la 40 până la 80,0 mg/L. Performanța de epurare după aplicarea procesului de electroflotare/coagulare se mărește odată cu mărirea concentrației inițiale a agentului auxiliar OP și ajunge până la 88,0%. Deși rezultă valori CCO ridicate (10,0÷25,0 mg/L), compușii remanenți sunt adsorbiți pe suprafața cărbunelui activ până la valori CCO de la 5,0 până la 8,0 mg/L (Figura 6.1). Efluenții sintetici *OP-PA* și *DEgl-PA* au un grad de înlăturare mai scăzut comparativ cu *DMPA-PA* (Figura 6.2), însă adsorbția pe CA mărește performanța de epurare până la 94,0% pentru efluentul sintetic ce conține dispersat *OP* și, respectiv, efluenții sintetici textili se epurează până la normele sanitare. Dacă se

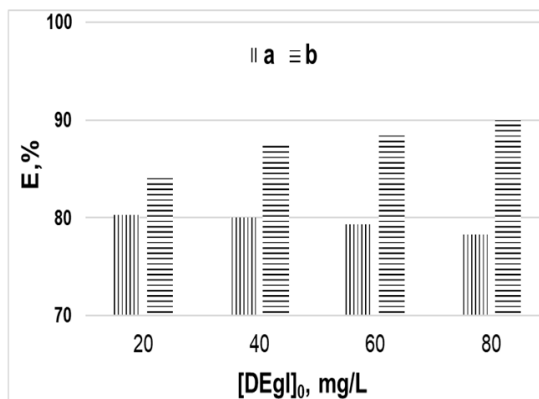
## APLICAREA METODELOR FIZICO-CHIMICE COMBINATE LA ÎNLĂTURAREA POLUANȚILOR TEXTILI DIN SOLUȚII APOASE

compară procesul de electroflotare și procesul combinat electroflotare/coagulare, atunci se constată că efluenții sintetici *AUX-PA* au o eficiență de concentrare (performanță de epurare) mult mai ridicată față de eficiența rezultată după procesul de electroflotare. Prin urmare, efectul de epurare după electroflotarea/coagularea a efluenților sintetici cu conținut de agenți auxiliari și agent de colorare reactiv PA crește comparativ cu eficiența de electroflotare, deoarece se măresc dimensiunile particulelor asociate care sunt neutralizate și coagulate de către particulele coloidale. Cu mărirea concentrației agentului de colorare reactiv PA, se formează particule asociate cu dimensiuni mai mari și cu ajutorul gazelor electrolitice acestea sunt ridicate la suprafață lichidului și sunt ulterior înlăturate.



**I- OP-PA**

**II- DMPA-PA**



**III- DEgl-PA**

**Fig. 6.2. Eficiența de electroflotare (a) și eficiența de electroflotare/coagulare (b) a efluenților sintetici *AUX-PA* în funcție de  $[AUC]_0$ ;  $[PA]_0=200,0$  mg/L,  $[Al^{3+}]_0=10,8$  mg/L, pH=5,5,  $v=500$  rpm,  $t=5$  min (coagulare),  $i=54,1$  A·m<sup>-2</sup>,  $t=10$  min (electroflotare), 25 °C**

S-au studiat efluenții sintetici cu compoziție complexă ce conțin agenți auxiliari și agenți de colorare *NaLS–DMPA–DEgl–COL*. Aceste cercetări s-au realizat cu scopul de a compara rezultatele obținute după procesul de coagulare și cel de electroflotare. Rezultatele procesului de electroflotare/coagulare a efluenților sintetici textili ce diferă prin valori  $CCO_0$  și concentrația inițială agenților textili sunt prezentate în Tabelul 6.3.

**Tabelul 6.3. Epurarea efluenților sintetici *NaLS–DMPA–DEgl–RD* prin combinarea metodelor fizico-chimice; pH=5,5, v=500 rpm, t=5 min (coagulare), i=54,1 A·m<sup>-2</sup>, t=10 min (electroflotare), 25 °C**

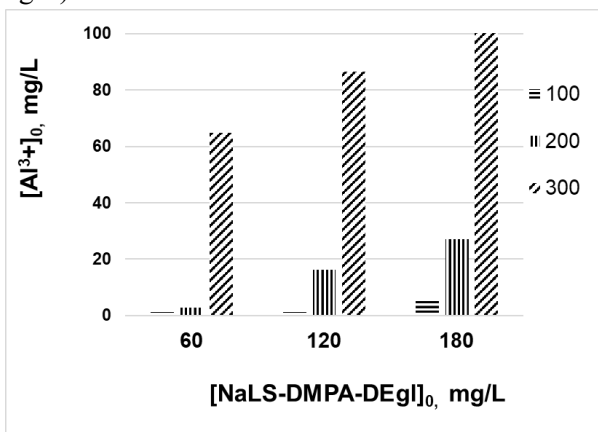
[NaLS–DMPA–DEgl] <sub>0</sub> , mg/L	[Al <sup>3+</sup> ] <sub>0</sub> , mg/L	Electroflotare/ coagulare		Adsorbție pe CA	
		CCO <sub>0</sub> , mgO/L	E, %	CCO <sub>0</sub> , mgO/L	E, %
<b>[RD]<sub>0</sub>=100,0 mg/L</b>					
<b>60,0</b>	2,2	4,4	96,3	-	-
<b>120,0</b>	2,2	5,0	96,7	-	-
<b>180,0</b>	2,2	8,1	95,4	-	-
<b>240,0</b>	10,8	11,3	94,6	6,9	96,7
<b>[RD]<sub>0</sub>=200,0 mg/L</b>					
<b>60,0</b>	10,8	6,3	97,4	-	-
<b>120,0</b>	10,8	9,4	96,5	5,6	97,9
<b>180,0</b>	10,8	11,9	96,0	6,9	97,7
<b>240,0</b>	10,8	11,9	96,5	7,5	97,8
<b>[RD]<sub>0</sub>=300,0 mg/L</b>					
<b>60,0</b>	10,8	18,8	94,5	6,3	98,1
<b>120,0</b>	21,6	11,9	96,9	6,3	98,3
<b>180,0</b>	21,6	11,9	97,0	6,9	98,3
<b>240,0</b>	21,6	16,9	96,0	9,4	97,8
<b>[RD]<sub>0</sub>=400,0 mg/L</b>					
<b>60,0</b>	42,1	14,4	96,4	6,3	98,4
<b>120,0</b>	42,1	11,9	97,2	5,0	98,8
<b>180,0</b>	42,1	18,8	95,8	5,6	98,8
<b>240,0</b>	42,1	26,3	94,3	5,0	98,9

Conform rezultatelor prezentate în Tabelul 6.3, se observă că concentrația remanentă a compușilor organici din sistemele complexe depinde în mare parte de concentrația inițială a agentului de colorare direct RD care variază în intervalul 100,0÷400,0 mg/L. Astfel, efluentul sintetic *NaLS–DMPA–DEgl–RD* se epurează, în medie, până la 96,0% atunci când concentrația agentului de colorare este 100,0 mg/L și concentrația agenților auxiliari variază în intervalul de la 60,0 până

## APLICAREA METODELOR FIZICO-CHIMICE COMBinate LA ÎNLĂTURAREA POLUANȚILOR TEXTILI DIN SOLUȚII APOASE

la 180,0 mg/L, iar o concentrație de 2,2 mg/L ioni  $Al^{3+}$  este suficientă pentru a atinge valori ale CCO ce se încadrează în valorile CMA. Pe măsură ce concentrația agenților textili se mărește, performanța scade și soluțiile pot fi epurate prin mărirea concentrației ionilor de aluminiu de 10 ori (ceea ce nu este rațional din punct de vedere economic) ori prin combinarea metodelor de electroflotare/coagulare urmată de adsorbție pe CA, ceea ce reduce valorile CCO de 3-4 ori.

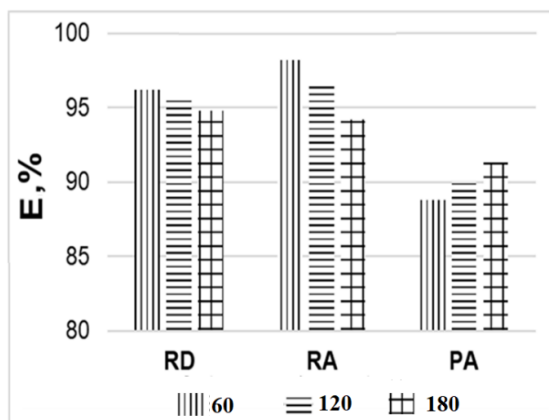
Prin comparație cu efluentul sintetic *NaLS-DMPA-DEgl-RD* ce conține agent de colorare direct, efluentul sintetic *NaLS-DMPA-DEgl-RA* ce conține aceiași agenți auxiliari, dar diferă prin natura agentului de colorare (roșu reactiv), respectă aceeași legitate pentru aceleași concentrații de poluanți textili (100,0 mg/L concentrația agentului de colorare RA și 60,0 mg/L concentrația sumară a agenților auxiliari). Însă, la fel, necesită cantități mult mai mari de ioni  $Al^{3+}$  pentru neutralizarea și coagularea particulelor asociate de agent de colorare RA cu agenți auxiliari (de la 2,7 până 27,0 mg/L ioni  $Al^{3+}$  pentru concentrația agentului de colorare reactiv RA cu concentrația inițială de 200,0 mg/L și până la 129,6 mg/L pentru concentrația de 300,0 mg/L). Diagramele din Figura 6.3 prezintă, în comparație cu Tabelul 6.3, concentrația de coagulant pentru efluentul sintetic *NaLS-DMPA-DEgl-RA* în funcție de concentrația agentului de colorare (100,0, 200,0 și 300,0 mg/L) și concentrația sumară a agenților auxiliari (60,0, 120,0 și 180 mg/L).



**Fig. 6.3.** Concentrația ionilor Al(III) utilizați necesari efluenților sintetici *NaLS-DMPA-DEgl-RA* în funcție de  $[NaLS-DMPA-DEgl]_0$  și  $[RA]_0$ ; pH=5,5,  $v=500$  rpm,  $t=5$  min (coagulare),  $i=54,1$  A·m<sup>-2</sup>,  $t=10$  min (electroflotare), 25 °C

Pentru mărirea performanței de epurare prin aplicarea procesului de electroflotare/coagulare în etapa primară și reducerea consumului ionilor  $Al^{3+}$ ,

s-a aplicat, ulterior, procesul de adsorbție pe CA. Astfel, pentru efluenții sintetici *NaLS-DMPA-DEgl-RA* cu concentrația agentului de colorare reactiv RA de 200,0 mg/L, concentrația ionilor  $Al^{3+}$  s-a redus de 20 de ori (Tabelul A6.8). La concentrația agentului de colorare RA de 300,0 mg/L, în prima etapă poluanții se concentrează prin electroflotare/coagulare înlăturându-se 65,0÷80,0% dintre aceștia, restul compușilor remanenți sunt oxidați catalitic, iar fragmentele de poluanți cu dimensiuni mai mici sunt adsorbite pe suprafața CA și performanța ajunge la 98,0% (Schema 6.1). În așa mod, prin combinarea metodelor fizico-chimice, doza de coagulant (ioni  $Al^{3+}$ ) a fost redusă de 2÷6 ori (Tabelul A6.9). Analizând rezultatele procesului de electroflotare/coagulare, se relevă că performanța de epurare a efluenților sintetici complecși cu valori CCO inițial de peste 300,0 mg/L, depinde în mare parte de natura agentului de colorare (roșu direct RD, roșu reactiv RA sau portocaliu reactiv PA) prezent în efluenții sintetici analizați (Figura 6.4).



**Fig. 6.4. Eficiența de electroflotare/coagulare a efluenților sintetici *NaLS-DMPA-DEgl-COL* în funcție de natura agentului de colorare și  $[NaLS-DMPA-DEgl]_0$ ;  $[COL]_0=200,0$  mg/L,  $[Al^{3+}]_0=2,7$  mg/L, pH=5,5,  $v=500$  rpm,  $t=5$  min (coagulare),  $i=54,1$  A·m<sup>-2</sup>,  $t=10$  min (electroflotare), 25 °C**

Agentul de colorare reactiv RA are masă moleculară mare ( $M_r=1470,0$  g/mol) comparativ cu agentul de colorare direct RD ( $M_r=696,0$  g/mol) și agentul de colorare reactiv PA ( $M_r=617,0$  g/mol), iar din această cauză, la coagulare, odată cu mărirea concentrației agenților auxiliari se formează particule asociate cu dimensiuni mai mari și, respectiv, se mărește și sarcina acestor particule. Astfel, pentru neutralizarea lor este necesară o cantitate mai mare de coagulant, iar flotarea acestor particule cu ajutorul gazelor electrolitice se realizează mai dificil, respectiv,

**APLICAREA METODELOR FIZICO-CHIMICE COMBinate LA ÎNLĂTURAREA  
POLUANȚILOR TEXTILI DIN SOLUȚII APOASE**

la finalul procesului de epurare rezultă efluenți cu un grad scăzut de înlăturare. Diagramele din Figura 6.4 reprezintă rezultatele comparative ale performanței de epurare a efluenților sintetici *NaLS-DMPA-DEgl-RD*, *NaLS-DMPA-DEgl-RA* și *NaLS-DMPA-DEgl-PA* în funcție de natura agentului de colorare (RD, RA și PA) și concentrația sumară a agenților auxiliari (60,0, 120,0 și 180,0 mg/L).

Diferența rezultatelor este determinată de valoarea masei moleculare și a factorului de asociere al moleculelor agentului de colorare (Tabelul 6.4). Ca rezultat al cercetărilor s-a constatat că, efectul de îndepărtare al poluanților textili prin electroflotare/coagulare aplicată în etapă primară se mărește și efluenții sintetici *NaLS-DMPA-DEgl-RA* și *NaLS-DMPA-DEgl-RD* se epurează utilizând numai metoda de electroflotare/coagulare (atunci când concentrația agentului de colorare este de 100,0 mg/L) și prin combinarea metodelor de electroflotare/coagulare urmată de adsorbția pe CA pentru concentrații ale agentului de colorare RD de peste 100,0 mg/L. Efluentul sintetic *NaLS-DMPA-DEgl-PA* se epurează prin combinarea metodelor de electroflotare/coagulare și adsorbție pe CA la concentrații mici de agent de colorare. Cu mărirea concentrației agentului de colorare PA, efectul de înlăturare a poluanților textili scade și, respectiv, procesul de epurare se realizează conforma Schemei 6.1.

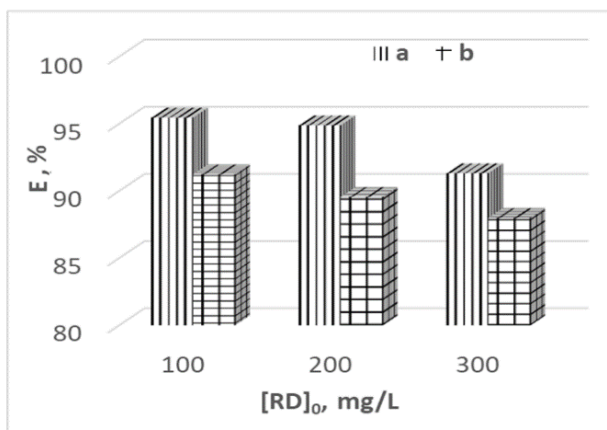
**Tabelul 6.4. Epurarea efluenților sintetici *NaLS-DMPA-DEgl-COL* prin aplicarea metodelor fizico-chimice combinate;**

**[*NaLS-DMPA-DEgl*]<sub>0</sub>=60,0 mg/L, pH=5,5, v=500 rpm, t=5 min (coagulare),  
i=54,1 A·m<sup>-2</sup>, t=10 min (electroflotare), 25 °C**

Natura agentului de colorare	Electroflotare/coagulare		Oxidare catalitică		Adsorbție pe CA	
	CCO <sub>t</sub> , mgO/L	E, %	CCO <sub>t</sub> , mgO/L	Oxid/min, %	CCO <sub>t</sub> , mgO/L	E, %
<i>NaLS-DMPA-DEgl-COL</i> , [COL]=100,0 mg/L						
<b>RD</b>	4,4	98,3	-	-	-	-
<b>RA</b>	5,6	98,1	-	-	-	-
<b>PA</b>	10,1	90,0	-	-	8,1	91,9
<i>NaLS-DMPA-DEgl-COL</i> , [COL]=200,0 mg/L						
<b>RD</b>	6,3	97,4	-	-	-	-
<b>RA</b>	11,9	96,3	-	-	6,3	98,1
<b>PA</b>	20,6	88,9	20,6	88,9	8,1	95,6
<i>NaLS-DMPA-DEgl-COL</i> , [COL]=300,0 mg/L						
<b>RD</b>	18,8	94,5	-	-	6,3	98,1
<b>RA</b>	43,8	87,1	18,1	94,9	7,5	97,9
<b>PA</b>	51,0	80,0	45,0	85,0	8,7	96,0



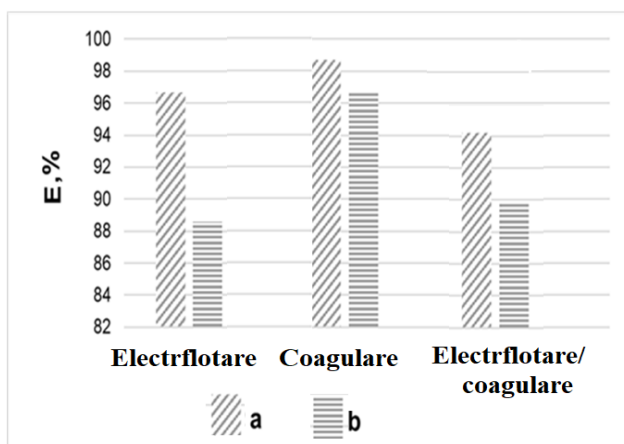
Prezența Egl în efluenții sintetici *NaLS–DMPA–DEgl–COL* reduce performanța de înlăturare cu (5,0-10,0)% comparativ cu performanța efluenților în care acest fixator lipsește. Această se datorează faptului că etilenglicolul are proprietăți hidrofiele pronunțate care împiedică interacțiunea bulelor de gaz electrolitice dintre particulele asociate ale agentului de colorare cu agenții auxiliari prezenți în sistemele de analiză. Rezultatele experimentale referitoare la epurarea efluenților sintetici ce diferă prin compoziție *NaLS–DMPA–DEgl–RD* și *NaLS–DMPA–DEgl–RD–Egl* sunt prezentate în Figura 6.5. Conform diagramei, eficiența de înlăturare a efluentului sintetic *NaLS–DMPA–DEgl–RD–Egl* depinde de concentrația inițială a agentului de colorare. Prin urmare, cu cât este mai mare cantitatea de agent de colorare roșu direct, cu atât scade eficiența procesului de electroflotare/coagulare aplicat în etapa primară, deoarece odată cu mărirea concentrației agentului de colorare se mărește factorul de asociere al moleculelor. Astfel, crește dimensiunea particulelor deoarece se adsorb pe suprafața lor agenții auxiliari, ceea ce duce atât la modificarea dimensiunilor, cât și a sarcinii electrice. Pentru neutralizarea și coagularea acestor particule noi cu masă specifică mărită, se consumă o cantitate mai mare de ioni  $Al^{3+}$ : la concentrația inițială a agentului de colorare de 100,0 și 200,0 mg/L este necesară cantitatea de 42,1 mg/L ioni  $Al^{3+}$ , iar pentru o concentrație de 300,0 mg/L–86,4 mg/L.



**Fig. 6.5. Eficiența de electroflotare/coagulare a efluenților sintetici *NaLS–DMPA–DEgl–RD* în funcție de  $[RD]_0$ ;  $[NaLS–DMPA–DEgl]_0=180,0$  mg/L,  $[Egl]_0=60,0$  mg/L,  $[Al^{3+}]_0=2,2$  mg/L, pH=5,5, v=500 rpm, t=5 min (coagulare), i=54,1 A·m<sup>-2</sup>, t=10 min (electroflotare), 25 °C**  
*a*–în lipsa etilenglicolului și *b*–în prezența etilenglicolului

## APLICAREA METODELOR FIZICO-CHIMICE COMBINATE LA ÎNLĂTURAREA POLUANȚILOR TEXTILI DIN SOLUȚII APOASE

Pentru a reduce concentrația remanentă a poluanților organici textili din efluenții sintetici textili *NaLS-DMPA-DEgl-RD-Egl* se aplică combinarea metodelor fizico-chimice (Schema 6.1). Astfel, se reduce concentrația ionilor  $Al^{3+}$  de 5÷10 ori, iar efluentul epurat are valori CCO care se încadrează în CMA pentru a fi reutilizate în procesul tehnologic. Aceeași legitate se respectă și la electroflotarea/coagularea efluentului sintetic textil *NaLS-DMPA-DEgl-RA-Egl* cu conținut de agent de colorare reactiv RA în prezența etilenglicolului (Figura 6.6).



**Fig. 6.6. Eficiența de epurare a efluenților sintetici *NaLS-DMPA-DEgl-RA* în funcție de metoda de concentrare aplicată;  $[RA]_0=200,0$  mg/L,  $[NaLS-DMPA-DEgl]_0=180,0$  mg/L,  $[Egl]_0=60,0$  mg/L,  $[Al^{3+}]_0=8,6$  mg/L,  $pH=5,5$ ,  $v=500$  rpm,  $t=5$  min (coagulare),  $i=54,1$  A·m<sup>-2</sup>,  $t=10$  min (electroflotare), 25 °C**

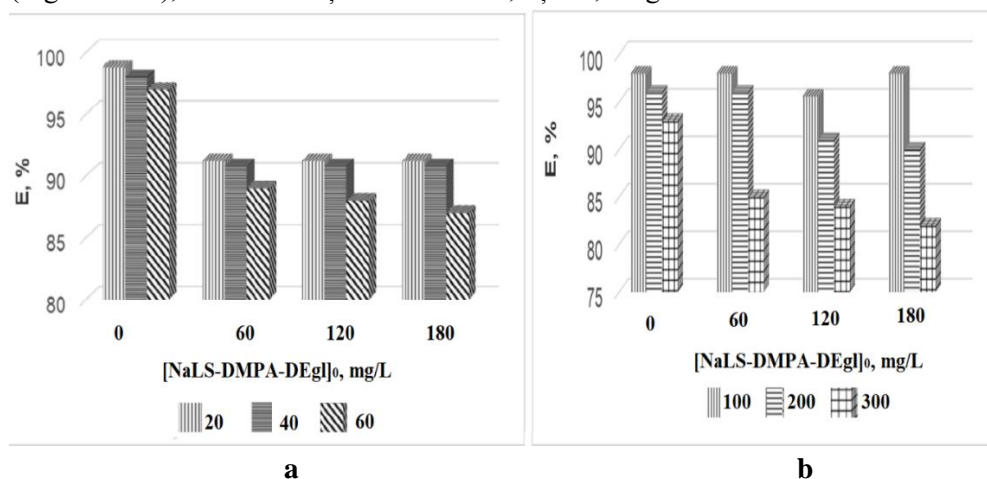
*a*–în lipsa etilenglicolului și *b*–în prezența etilenglicolului

### ***Influența aldehidei formice (AF) asupra epurării efluenților sintetici AF-COL și NaLS-DMPA-DEgl-COL studiați***

S-a studiat înlăturarea AF atât din efluenții sintetici cu compoziție simplă *AF-COL*, cât și din efluenții sintetici cu compoziție complexă *NaLS-DMPA-DEgl-COL-AF*. Ca rezultat al aplicării procesului de electroflotare/coagulare se formează particule încărcate pozitiv ale hidroxocompușilor de aluminiu. Acești hidroxocompuși neutralizează particulele asociate ale agentului de colorare cu aldehida formică și le ridică la suprafața lichidului cu ajutorul gazelor electrolitice. Astfel, performanța de epurare a efluenților sintetici *AF-COL* ajunge până la (97,0-99,0)% pentru concentrația inițială de 300,0 mg/L a agenților de colorare direct RD și reactiv RD și până la

94,0% pentru concentrația de 400,0 mg/L a acelorași agenți de colorare prezenți în efluenții sintetici cu compoziția *AF-RD* și *AF-RA* la concentrația ionilor  $Al^{3+}$  de 4,32 mg/L. Conform diagramelor (Figura A6.1), eficiența de epurare a efluentului sintetic *AF-RD* este cu aproape cu 4,0% mai mare față de efluentului sintetic *AF-RA*.

Prezența agenților auxiliari (*NaLS-DMPA-DEgl*) în efluenții sintetici *NaLS-DMPA-DEgl-RD-AF* și *NaLS-DMPA-DEgl-RA-AF* duce la micșorarea cu 8,0% a eficienței de epurare (Figura 6.7) comparativ cu efluenții sintetici *AF-COL*. Pe măsură ce concentrația inițială agenților auxiliari [*NaLS-DMPA-DEgl*] crește de la 60,0 până la 180,0 mg/L, iar concentrația agentului de colorare direct RD este constantă (300,0 mg/L), epurarea se realizează cu o eficiență de 90,0% (Figura 6.7 a), la concentrația de AF de 20,0 și 40,0 mg/L.

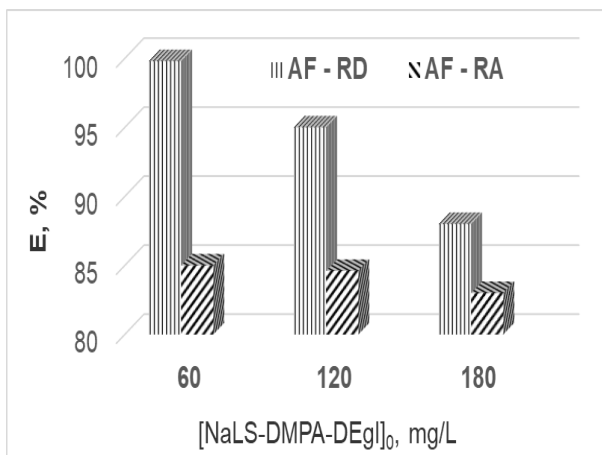


**Fig. 6.7. Eficiența de electroflotare/coagulare a efluenților sintetici *NaLS-DMPA-DEgl-COL-AF* în funcție de [*NaLS-DMPA-DEgl*]<sub>0</sub>; pH=5,5, v=500 rpm, t=5 min (coagulare), i=54,1 A·m<sup>-2</sup>, t=10 min (electroflotare), 25 °C**  
*a*-*NaLS-DMPA-DEgl-RD-AF*; [*RD*]<sub>0</sub>=300,0 mg/L, [*Al*<sup>3+</sup>]<sub>0</sub>=4,3 mg/L  
*b*-*NaLS-DMPA-DEgl-RA-AF*; [*AF*]<sub>0</sub>=60,0 mg/L, [*Al*<sup>3+</sup>]<sub>0</sub>=8,6 mg/L

Atunci când concentrația AF este de 60,0 mg/L, performanța de epurare scade proporțional cu mărirea concentrației agenților auxiliari de la 60,0 mg/L – 88,0% până la 180,0 mg/L – 85,0%). Același efluent sintetic *NaLS-DMPA-DEgl-RD-AF* prezintă o performanță de epurare mai ridicată atunci când concentrația AF este constantă (60,0 mg/L) și se variază concentrația agentului de colorare direct RD de la 100,0 până la 300 mg/L. Conform diagramelor prezentate în Figura 6.7 b, performanța de epurare depășește 90,0% la concentrația inițială de 100,0 și 200,0 mg/L și nu este influențată semnificativ de prezența agenților auxiliari

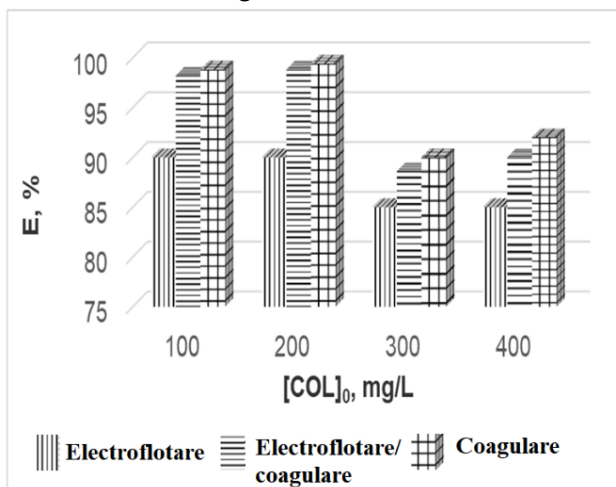
## APLICAREA METODELOR FIZICO-CHIMICE COMBinate LA ÎNLĂTURAREA POLUANȚILOR TEXTILI DIN SOLUȚII APOASE

(NaLS–DMPA–DEgl). La concentrația de 300,0 mg/L a agentului de colorare RA, performanța de epurare (E, %) scade de la 92,0 până la 81,0% pe măsură ce se mărește concentrația sumară a agenților auxiliari [NaLS–DMPA–DEgl]<sub>0</sub> de la 0 până la 180,0 mg/L. Un grad de înlăturare mai mare se poate obține prin combinarea metodelor de electroflotare/coagulare și adsorbție pe CA (la concentrația agentului de colorare de 100,0 și 200,0 mg/L și a agenților auxiliari [NaLS–DMPA–DEgl] cu concentrația sumară de 120,0 mg/L), astfel reducându-se doza de coagulant de 2÷3 ori (Tabelul A6.10). În vederea intensificării procesului de epurare a efluenților sintetici cu valori CCO inițiale ce depășesc 500,0 mg/L, procesul de epurare s-a realizat conform Schemei 6.1. Astfel, prin aplicarea epurării combinate, au rezultat valori ale CCO de aproximativ zece ori mai mici (7,5÷8,1 mg/L) și o performanța de epurare de 98,0% pentru efluenții sintetici unde concentrația agentului de colorare reactiv RA este de 300,0 și 400,0 mg/L. La concentrații mari a agentului de colorare direct RD (300,0 și 400,0) prezent în efluentul sintetic *NaLS–DMPA–DEgl–RD–AF* se respectă aceleași legități de combinare a metodelor fizico-chimice (Schema 6.1), însă performanța de epurare este cu 5,0÷15,0% mai ridicată și depinde, semnificativ, de concentrația agenților auxiliari [NaLS–DMPA–DEgl]. Performanța de epurare a efluentului sintetic *NaLS–DMPA–DEgl–RA–AF* cu concentrația agenților auxiliari [NaLS–DMPA–DEgl]<sub>0</sub> ce variază în intervalul de la 60,0 până la 180,0 mg/L, practic, nu este influențată de prezența AF (Figura 6.8).



**Fig. 6.8. Eficiența de electroflotare/coagulare a efluenților sintetici *NaLS–DMPA–DEgl–RD–AF* și *NaLS–DMPA–DEgl–RA–AF* în funcție de [NaLS–DMPA–DEgl]<sub>0</sub>; [COL]<sub>0</sub>=300,0 mg/L, [AF]<sub>0</sub>=60,0 mg/L, [Al<sup>3+</sup>]<sub>0</sub>=8,6 mg/L, pH=5,5, v=500 rpm, t=5 min (coagulare), i=54,1 A·m<sup>-2</sup>, t=10 min (electroflotare), 25 °C**

Conform studiilor referitoare la efluenți sintetici *NaLS–DMPA–DEgl–COL–AF* ce conțin și aldehydă formică, rezultă că efectul diminuării concentrației amestecului de agent de colorare și aldehydă formică în prezența agenților auxiliari (*NaLS–DMPA–DEgl*) prin metoda de electroflotare/coagulare, depinde de următorii factori: a) natura agentului de colorare, b) concentrația inițială sumară a agenților auxiliari precum și c) concentrația inițială a aldehydei formice (AF). Odată ce concentrația inițială a AF crește, gradul de înlăturare al compușilor organici din amestecul de agent de colorare RA, aldehyda formică și agenți auxiliari se micșorează. Însă, o cantitate de 17,28 mg/L a ionilor  $Al^{3+}$  este suficientă pentru neutralizarea unei mari cantități de poluanți organici textili, astfel ca compușii organici remanenti să fie, ulterior, oxidați și adsorbiți pe CA până la valorile CCO de 8,0 mg/L. Prin aplicarea acestui proces combinat, la variația concentrației inițiale de AF se epurează până la normele sanitare și efluenții sintetici complecși, care au concentrația agentului de colorare de peste 400,0 mg/L și concentrația sumară a agenților auxiliari de 180,0 mg/L..



**Fig. 6.9. Eficiența de epurare a efluenților sintetici *NaLS–DMPA–DEgl–COL–AF* în funcție de  $[COL]_0$  metodele de concentrare aplicate;  $[NaLS–DMPA–DEgl]_0=60,0$  mg/L,  $[AF]_0=60,0$  mg/L,  $[Al^{3+}]_0=4,32$  mg/L,  $pH=5,5$ , ,  $pH=5,5$ ,  $v=500$  rpm,  $t=5$  min (coagulare),  $i=54,1$  A·m<sup>-2</sup>,  $t=10$  min (electroflotare), 25 °C**

Comparând rezultatele obținute prin metodele de concentrare (electroflotare, coagulare și electroflotare/coagulare) care se aplică în etapa primară de epurare a efluenților sintetici simpli AF–COL și complecși *NaLS–DMPA–DEgl–COL–AF*, se observă că efectul de înlăturare depinde semnificativ de concentrația inițială a

## APLICAREA METODELOR FIZICO-CHIMICE COMBinate LA ÎNLĂTURAREA POLUANȚILOR TEXTILI DIN SOLUȚII APOASE

agentului de colorare direct RD. Eficiența scade de la 98,0 până la 87,0% pe măsură ce concentrația lui crește de la 100,0 până la 400,0 mg/L (Figura 6.8 și 6.9). Cu toate acestea, eficiența de înlăturare după procesul de electroflotare este mai mică cu 4,0% față de eficiența obținută după procesul de coagulare și cel de electroflotare/coagulare (Figura 6.9). Această scădere se explică prin faptul că se formează particule asociate de agent de colorare în concentrație mai mare, deoarece sunt dispersate de agenții auxiliari astfel se modifică dimensiunile, iar ca rezultat performanța de epurare se micșorează cu 5,0÷8,0%. Însă, dacă se compară eficiența de înlăturare după coagulare și electroflotare/coagulare, efectul de epurare după coagulare este mai mare, deși concentrația ionilor  $Al^{3+}$  este aceeași (4,32 mg/L) pentru agentul de colorare direct RD.

În scopul intensificării eficienței de înlăturare a poluanților din sistemele complexe model *NaLS-DMPA-DEgl-RD* prin utilizarea metodelor electrochimice, în timpul procesului de electroflotare/coagulare a fost utilizat PDAMDAC de diferite concentrații [294]. În conformitate cu datele prezentate în Tabelul 6.5, rezultă ca PDAMDAC are proprietăți doar de floclulant, nu și de coagulant. Acest fapt este confirmat și de rezultatul cercetărilor realizate prin metoda de coagulare. Se observă ca performanța procesului de coagulare în lipsa ionilor  $Al^{3+}$  are valori de patru ori mai mari față de același sistem care conține și coagulant. Însă, dacă se compară procesul de electroflotare cu cel de electroflotare/coagulare, prezența floclulantului schimbă nesemnificativ eficacitatea ultimului proces: eficiența pentru fiecare efluent sintetic textil crește cu un procent, iar valorile CCO scad cu 60,0% comparativ cu rezultatele obținute după procesul de electroflotare.

Prezența floclulantului PDADMAC reduce valorile CCO și mărește eficiența de înlăturare atât prin electroflotare, cât și prin electroflotare/coagulare. Aceasta se datorează faptului că floclantul este un electrolit de tip cationic care are rolul de a floclula particulele asociate și facilitează concentrarea lor. Astfel că, dacă procesul de electroflotare/coagulare a efluenților sintetici complecși se realizează în prezența floclulantului PDADMAC, atunci eficiența crește comparativ cu eficiența electroflotării fără adaos de ioni  $Al^{3+}$ . La adăugarea floclulantului, particulele asociate, pe de o parte sunt neutralizate, iar pe de altă parte își măresc dimensiunile, astfel procesul de electroflotare/coagulare se intensifică. Conform rezultatelor din Tabelul 6.5, se observă că pentru fiecare metoda de concentrare, este necesară optimizarea concentrației de floclulant. În Tabelul A6.11 sunt prezentate, prin comparație, valorile CCO rezultate după patru metode de pre-tratare aplicate individual. Se observă că metoda de electroflotare/coagulare respectă aceleași legități, caracteristice procesului de coagulare, însă obținute într-un interval de timp de șase ori mai mic.

**Tabelul 6.5. Epurarea efluenților sintetici NaLS–DMPA–DEgl–RD cu compoziție complexă în prezența PDAMDAC în funcție de metodele de concentrare aplicate; [RD]<sub>0</sub>=200,0 mg/L, [NaLS–DMPA–DEgl]<sub>0</sub>=180,0 mg/L, pH=5,5, v=500 rpm, t=5 min (coagulare), i=54,1 A·m<sup>-2</sup>, t=10 min (electroflotare), 25 °C**

Metode fizico-chimice	[Al <sup>3+</sup> ] <sub>0</sub> , mg/L	NaLS–DMPA–DEgl–RD–PDAMDAC					
		[PDAMDAC] <sub>0</sub> = 20,0 mg/L		[PDAMDAC] <sub>0</sub> = 40,0 mg/L		[PDAMDAC] <sub>0</sub> = 60,0 mg/L	
		CCO <sub>0</sub> =500,0 mg/L		CCO <sub>0</sub> =510,0 mg/L		CCO <sub>0</sub> =530,0 mg/L	
		CCO <sub>t</sub> , mgO/L	E, %	CCO <sub>t</sub> , mgO/L	E, %	CCO <sub>t</sub> , mgO/L	E, %
Electroflotare	0,0	15,0	97,0	12,5	97,5	7,5	98,6
Coagulare	0,0	32,5	93,5	24,4	95,2	18,8	96,5
	4,32	8,8	98,2	5,6	98,9	3,8	99,3
Electroflotare/ coagulare	4,32	15,0	96,7	7,5	98,5	5,0	99,1

***Epurarea apelor uzate industriale textile prin aplicarea metodei de coagulare și electroflotare/coagulare în etapa primară***

Efluentul textil real care se caracterizează prin compoziție complexă (Tabelul A1.6), are maximul de absorbție la  $\lambda = 528$  nm, valori mari ale consumului chimic de oxigen – 9600 mgO/L (CCO), pH bazic (10,5) și conductivitatea de 23 mS/cm. Conform acestor caracteristici efluentul real provine de la procesul de vopsire a bumbacului, respectiv conține agent de colorare direct. Cercetările experimentale s-au realizat la temperatura camerei 23±25 °C. Modul de lucru a fost asemănător pregătirii efluenților sintetici, însă diluția s-a realizat cu apă de la robinet. Condițiile de realizare a experimentului au fost stabilite, ținându-se cont de rezultatele obținute anterior la epurarea efluenților sintetici prin coagulare și electroflotare/coagulare, astfel că pH-ul de coagulare este de 5,5-6,5, concentrația ionilor Al<sup>3+</sup> este de 4,32 mg/L raportat la diluție. Pornind de la aceste valori, mai jos, s-a realizat procesul de coagulare și electroflotare/coagulare a efluentului real prin variația a trei concentrații de coagulant. Analizând valorile CCO din Tabelul 6.6, se poate concluziona că la adăugarea a 194,4 mg/L de sulfat de aluminiu 18 hidrat, eficiența procesului de coagulare este de 80,0%, iar a procesului de electroflotare/coagulare de 60,0% după ce soluția a fost diluată de zece ori. Volumul de coagulant adăugat în soluția analizată a fost raportat la diluție, astfel că rezultatele de eficiență demonstrează că concentrația ionilor Al(III) a fost stabilită experimental corect pe efluenții sintetici (4,32 mg/L). Însă, pentru a atinge o performanță de 80,0% după coagularea efluenților textili reali, a fost necesar o

**APLICAREA METODELOR FIZICO-CHIMICE COMBinate LA ÎNLĂTURAREA  
POLUANȚILOR TEXTILI DIN SOLUȚII APOASE**

cantitate mai mare de coagulant pentru neutralizarea și sedimentarea coloizilor, deoarece apele reziduale au compoziție complexă, iar pe lângă grupele polare ale agentului de colorare prezent în efluent, mai există și alte grupe funcționale care fac ca soluția să fie coloidală sau suspendată.

**Tabelul 6.6. Eficiența de coagulare și electroflotare/coagulare a apelor uzate industriale prin diluție la condiții optime prestabilite experimental**

Diluția, ori	CCO <sub>0</sub> , mgO/L	[Al <sup>3+</sup> ] <sub>0</sub> , mg/L	Coagulare		Electroflotare /coagulare	
			CCO <sub>t</sub> , mgO/L	E, %	CCO <sub>t</sub> , mgO/L	E, %
10	950	43,2	470	51,0	500	47,0
		129,6	390	63,0	475	50,0
		194,4	350	80,0	400	58,0
15	635	28,8	350	45,0	395	59,0
		86,4	280	56,0	350	63,0
		129,6	240	62,0	330	65,0

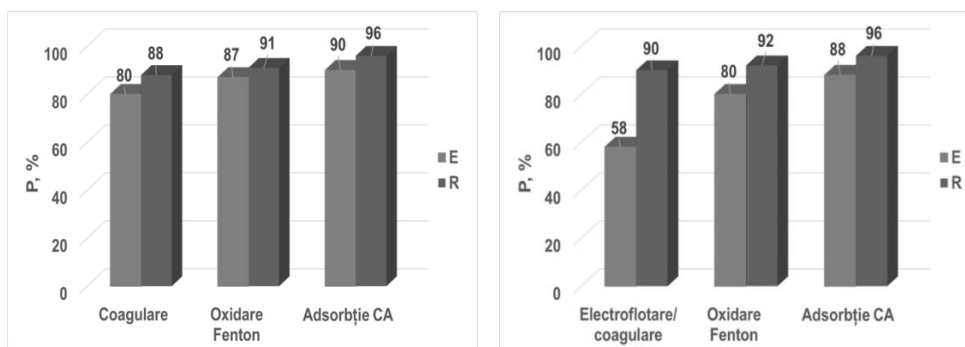
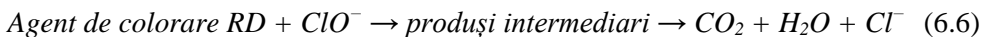
În vederea micșorării costului post-tratare a deșeurilor formate după procesul de coagulare, se aplică procedeul combinat: epurarea efluentului real prin combinarea metodei de coagulare–oxidare catalitică urmată de adsorbția pe cărbune activ. Diagramele prezentate în Figura 6.10 reflectă rezultatul epurării aceluiași tip de efluent prin două tipuri de procedee, care diferă prin metoda aplicată în etapa primară. Conform rezultatelor experimentale obținute, s-a stabilit că procesul de coagulare aplicat la epurarea efluenților sintetici care au în compoziția lor agent de colorare direct mărește performanța procesului comparativ cu procesul de electroflotare/coagulare, datorită grupelor polare care interacționează cu ionii metalici (Figura 6.10). Însă, în timpul procesului de electroflotare are loc reducerea agentului de colorare roșu direct datorită reacției de electroliză a apei, iar ca rezultat se formează oxigen și hidrogen sub formă de gaz [296]. Astfel, hidrogenul format *in situ* interacționează cu agentul de colorare adsorbit pe suprafața electrodului și duce la un grad sporit de decolorare. Pe de altă parte, în timpul electrolizei apelor reziduale textile se formează acid clorhidric și acid hipocloros. Acidul hipocloros format se disociază în cationi H<sup>+</sup> și OCl<sup>-</sup> care are rol atât de dezinfectant [297], cât și de agent de oxidare, conform *ecuațiilor 6.1 și 6.2* [298]. Cantitatea de acid hipocloros și ionul hipoclorit depinde de valoarea pH-ului soluției analizate. În consecință, cantitatea de HOCl este mai mare la valori de pH slab acid spre neutru, valori de pH ce caracterizează efluentul real cu conținut de agent de colorare roșu direct. În acest interval de pH, clorul sub formă de ion hipoclorit are putere maximă de dezinfectare astfel, cu cât se formează mai



mult acid hipocloros, cu atât se mărește cantitatea de dezinfectant. Interacțiunea HOCl cu amoniacul și cu substanțele organice care conțin azot contribuie major la dezinfectarea apei: aceste reacții au ca rezultat formarea de monocloramină, dicloramină, tricloramină etc. (Ec. 6.3-6.5), însă sunt ineficiente la inactivarea virusilor și bacteriilor prezente în apele reziduale.



În calitate de agent oxidant, ionul hipoclorit reacționează cu poluanții organici prezenți în efluentul analizat prin electrooxidarea indirectă, producând degradarea parțială sau totală a agenților de colorare (Ec. 6.6) în funcție de pH-ul soluției. Degradarea parțială a agentului de colorare are loc prin reducerea agentului de colorare hidrolizat ( $R_1-N=N-R_2$ ) la hidrazină ( $R_1-NH-NH-R_2$ ), iar degradarea totală are loc atunci când agentul de colorare este redus până la aminocompuși ( $R_1-NH_2+NH_2-R_2$ ) [299].



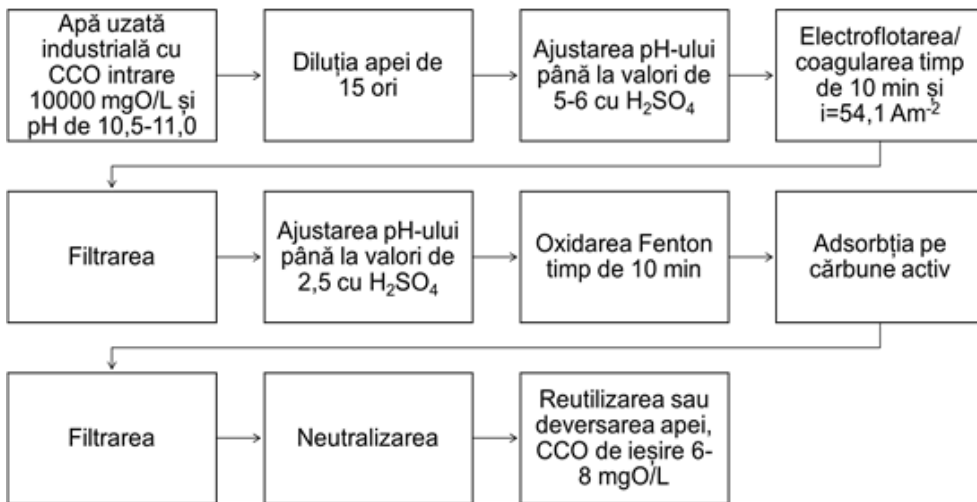
**Fig. 6.10. Epurarea apelor uzate industriale textile prin aplicarea metodelor fizico-chimice combinate în condiții prestabilite experimental**

Ca urmare a aplicării procesului electrochimic, pe de-o parte are loc decolorarea soluției prin coagulare: înlăturarea materiei organice de către coagulant se explică prin schimbul de ligand între monomerii, dimerii sau polimerii metalici de tip cationic și materia organică, iar pe de altă parte poluanții organici textili

## APLICAREA METODELOR FIZICO-CHIMICE COMBinate LA ÎNLĂTURAREA POLUANȚILOR TEXTILI DIN SOLUȚII APOASE

nebiodegradabili sunt parțial oxidați până la compuși biodegradabili prin oxidarea indirectă la interacțiunea cu ionul hipoclorit. Ca rezultat al oxidării indirecte, efluentul epurat se reutilizează pentru un nou ciclu de vopsire, ceea ce reduce consumul de apă cu 60,0% și cantitatea de săruri cu 70,0%.

În concluzie, efluentul real epurat prin aplicarea metodelor chimice și electrochimie în etapa primară are o performanță de 60,0, 80,0 și, respectiv, 60,0% pentru procedeul de electroflotare, coagulare și electroflotare/coagulare realizat independent în condițiile optime stabilite în capitolele anterioare. Oxidarea directă și indirectă realizată ulterior, a dus la reducerea parțială a agenților de colorare și a celor auxiliari, iar produșii intermediari au fost adsorbiți pe suprafața cărbunelui activ. Această ultimă etapă mărește semnificativ eficiența de epurare până la 90,0% pentru toate cele trei procese tehnologice. Rezultatele obținute la epurarea efluentului real relevă faptul că cercetările realizate în această lucrare permit optimizarea procesului de epurare a apelor reziduale textile. Astfel că, s-a elaborat Schema 6.1 pentru epurarea efluenților textili rezultați de la fabricile textile de pe teritoriul RM care are ca etapă primară procese electrochimice.



**Schema 6.1. Schema de epurare a apelor uzate industriale textile care au în compoziția lor agenți de colorare direcți, dispersați, emolienți și fixatori; CCO<sub>0</sub> - 650 mgO/L**

## BIBLIOGRAFIE

1. www.statistica.md, accesat la 25.11.2019
2. ALTOHAMY, R., ALI, S., LI, F., OKASHA, K. A critical review on the treatment of dye-containing wastewater: Ecotoxicological and health concerns of textile dyes and possible remediation approaches for environmental safety. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2022, 231. Disponibil: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.113160>
3. HOLKAR, C.R., JADHAV, A.J., PINJARI, D.V., MAHAMUNI, N.M., et.al. A critical review on textile wastewater treatments: possible approaches. *Journal Environmental Management*, 2016, 182, pp. 351-366. Disponibil: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.07.090>
4. LELLIS, B., FAVARO-POLONIO, C.Z., PAMPHILE, J, A., POLONIO, J.C. Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms. *Biotechnology Research and Innovation*, 2019, 3(2), pp. 275-290. Disponibil: <https://doi.org/10.1016/j.biori.2019.09.001>
5. SARATALE, R.G., RAJESH BANU, J., SHIN, HS., BHARAGAVA, R.N. Textile industry wastewaters as major sources of environmental contamination: bioremediation approaches for its degradation and detoxification. *Bioremediation of Industrial Waste for Environmental Safety*. Springer, Singapore, 2020. Disponibil: [https://doi.org/10.1007/978-981-13-1891-7\\_7](https://doi.org/10.1007/978-981-13-1891-7_7)
6. TOUNSADI, H., METARFI, Y., TALEB, M., EL RHAZI, K., et.al. Impact of chemical substances used in textile industry on the employee's health: Epidemiological study. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2020, 197(1), pp. 1-7. Disponibil: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.110594>
7. GONȚA, M., LIS, A., MOCANU, L. Apeducte, sisteme de canalizare și stații de epurare în Republica Moldova. *STUDIA UNIVERSITATIS, seria „Științe reale ale naturii”*, 2014, 6(76), pp. 137-144. ISSN 1814-3237
8. Global Industry Analysts, Global Textile Dyes Industry, 2020. Disponibil: <https://www.reportlinker.com/p05151463/Global-Textile-Dyes-Industry.html>
9. AZANAW, A., BIRLIE, B., TESHOME, B., JEMBERIE, M. Textile effluent treatment methods and eco-friendly resolution of textile wastewater. Case Studies in *Chemical and Environmental Engineering*, 2022. Disponibil: <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2022.100230>
10. TOPRAK, T., ANIS, P. Textile industry's environmental effects and approaching cleaner production and sustainability, an overview. *J Textile Eng. Fashion Technol.*, 2017, 2(4), pp. 429-442. Disponibil: <https://DOI.org/10.15406/jteft.2017.02.00066>
11. MADHAV, S., AHAMAD, A., SINGH, P., MISHRA, P.K. A review of textile

## APLICAREA METODELOR FIZICO-CHIMICE COMBinate LA ÎNLĂTURAREA POLUANȚILOR TEXTILI DIN SOLUȚII APOASE

- industry: Wet processing, environmental impacts, and effluent treatment methods. *Environmental Quality Management*, 2018, 27(3), pp. 31-41. Disponibil: <https://doi.org/10.1002/tqem.21538>
12. LOMBARDI N.A., SALOMON, V., ORTIZ-BARRIOS, M. Multiple criteria-assessment of sustainability programs in the textile industry. *International Transactions in Operational Research*, 2020, pp. 1-23. Disponibil <https://doi.org/10.1111/itor.1287>
  13. ZAHARIA, C., SUTEU, D. Textile organic dyes—characteristics, polluting effects and separation/elimination procedures from industrial effluents. *In the organic pollutants ten years after the Stockholm convention—environmental and analytical update, Chapter 3*, 2012. Disponibil: <https://www.intechopen.com/books/organic-pollutants-ten-years-after-the-stockholm-convention-environmental-and-analytical-update/textile-organic-dyes-characteristics-polluting-effects-and-separation-elimination-procedures-from-in>
  14. MCYOTTOA, F., WEIA, Q., MACHARIAB, D.K., HUANGA, H., et.al. Effect of dye structure on color removal efficiency by coagulation. *Chemical Engineering Journal*, 2021. Disponibil: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126674>
  15. SHEKH MD. MAMUN KABIR and JOONSEOK KOH. Dyeing chemicals. *Chemistry and technology of natural and synthetic dyes and pigments. IntechOpen*, 2020, pp. 1-17. Disponibil: <https://doi.org/10.5772/intechopen.81438>
  16. BUSCIO, V., CRESPI, M., GUTIÉRREZ-BOUZÁN, C. Sustainable dyeing of denim using indigo dye recovered with polyvinylidene difluoride ultrafiltration membranes. *Journal of Cleaner Production*, 2015. Disponibil <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.12.016>
  17. AHMAD, A., MOHD-SETAPAR, M.H., CHUONG, C.H., KHATOON, A. Recent advances in new generation dye removal technologies: Novel search for approaches to reprocess wastewater. *RSC Adv.*, 2015, 5, pp. 30801-30818. Disponibil: <https://doi.org/10.1039/c4ra16959j>
  18. MCKENZIE, J.M., SIEGEL, D.I., LAUTZ, L., OTZ, M.O. Water quality, contamination, and wetlands in the Croton Watershed, New York, USA. *Journal of Modern Hydrology*, 2012, 2(1), pp. 7-14. Disponibil: [https://www.scirp.org/pdf/OJMH20120100005\\_70638292.pdf](https://www.scirp.org/pdf/OJMH20120100005_70638292.pdf)
  19. SIVARAM, N.M., GOPA, P.M, DEBABRATA, B. Toxic waste from textile industries. *Chapter 4. Energy from Toxic Organic Waste for Heat and Power Generation Woodhead Publishing Series in Energy*, 2019, pp. 43-54. Disponibil: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102528-4.00004-3>

20. TKACZYK, A., MITROWSKA, K., POSYNIK, A. Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: A review. *Science of The Total Environment*, 2020. Disponibil: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137222>
21. YIN, H., QIU, P., QIAN, Y., KONG, Z., et.al. Textile wastewater treatment for water reuse: A Case Study. *Processes*, 2019, 7(1). Disponibil: <https://doi.org/10.3390/pr7010034>
22. PALMER, M., HATLEY, H. The role of surfactants in wastewater treatment: Impact, removal and future techniques: A critical review. *Water Resource*, 2018, 15(147), pp. 60-72. Disponibil: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.09.039>
23. NOOR, S., TAJ, M.B., SENTHILKUMAR, M., NAZ, I. Comparative solubilization of reactive dyes in single and mixed surfactants. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2021. Disponibil: <https://doi.org/10.1080/01932691.2021.1956528>
24. WANG, Z., LI, P., MA, K., CHEN, Y., YAN, Z., PENFOLD, J.  $\alpha$ -sulfo alkyl ester surfactants: impact of changing the alkyl chain length on the adsorption, mixing properties and response to electrolytes of the tetradecanoate. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 586, pp. 876-880. Disponibil: <https://doi:10.1016/j.jcis.2020.10.122>
25. MCBAIN, J.W., JOHNSON, K.E. Solubilization and the colloidal micelles in soap solution. *Journal American Chemistry Society*, 1944, 66, pp. 9-13. Disponibil: <https://doi.org/10.1021/ja01229a004>
26. TEHRANI-BAGHA, A.T., HOLMBERG, K. Solubilization of hydrophobic dyes in surfactant solutions. *Materials (Basel)*, 2013, 6(2), pp. 580-608. Disponibil: <https://doi.org/10.3390/ma6020580>
27. YOUNIS, S., USMAN, M., UL HAQ, A., AKRAM, N., et.al. Solubilization of reactive dyes by mixed micellar system: Synergistic effect of nonionic surfactant on solubilizing power of cationic surfactant. *Chemical Physics Letters*, 2019. Disponibil: <https://doi/10.1016/j.cplett.2019.136890>
28. IRSHAD, S., SULTANA, H., USMAN, M., SAEED, M., et.al. Solubilization of direct dyes in single and mixed surfactant system: A comparative study. *Journal of Molecular Liquids*, 2021, 321, pp. 1-8. Disponibil: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114201>
29. RASHID, T.U., KABIR, S.M.F., BISWAS, M.C., BHUIYAN, M.A.R. Sustainable wastewater treatment via dye-surfactant interaction: A Critical Review. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, 59, pp. 9719-9745. Disponibil: <https://doi/10.1021/acs.iecr.0c00676>

**APLICAREA METODELOR FIZICO-CHIMICE COMBinate LA ÎNLĂTURAREA  
POLUANȚILOR TEXTILI DIN SOLUȚII APOASE**

30. SARAF, A., SHARMA, S., SACHAR, S. Evaluation of surfactants as solubilizing medium for levofloxacin. *Journal of Molecular Liquids*, 2020, 738, pp. 1-10. Disponibil: <https://doi/10.1016/j.molliq.2020.114060>
31. LONG JIANG, TING FONG MAY CHUI. A review of the application of constructed wetlands (CWs) and their hydraulic, water quality and biological responses to changing hydrological conditions. *Ecological Engineering*, 2022, 174. Disponibil: <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2021.106459>
32. SIVARAM, N.M., GOPA, P.M, DEBABRATA, B. Toxic waste from textile industries. *Energy from Toxic Organic Waste for Heat and Power Generation Woodhead Publishing Series in Energy*, 2019, 4, pp. 43-54. Disponibil: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102528-4.00004-3>
33. CHEN, B.Y. Toxicity assessment of aromatic amines to pseudomonas luteal: chemo stat pulse technique and dose-response analysis. *Proc. Biochemistry*, 2006, 41, pp. 1529-1538. Disponibil: <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2006.02.014>
34. KHAN, S., ANAS, M., MALIK, A. Mutagenicity and genotoxicity evaluation of textile industry wastewater using bacterial and plant bioassays. *Toxicology Reports*, 2019, 6, pp. 193-201. Disponibil: <https://doi.org/10.1016/j.toxrep.2019.02.002>
35. YASEEN, D.A., SCHOLZ, M. Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: A critical review. *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 2019, 16, pp. 1193-1226. Disponibil: <https://doi.org/10.1007/s13762-018-2130-z>
36. COLLIVIGNARELLI, M.C., ABBÀ, A., CARNEVALE MIINO, M., DAMIANI, S. Treatments for color removal from wastewater: State of the art. *J. Environ. Manage.*, 2019, pp. 727-745. Disponibil: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.11.094>
37. ARZATE, S., PFISTER, S., OBERSCHELP, C., SÁNCHEZ-PÉREZ, J.A. Environmental impacts of an advanced oxidation process as tertiary treatment in a wastewater treatment plant. *Science of The Total Environment*, 2019, 694, pp. 1-10. Disponibil: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.07.378>
38. VASQUEZ-MEDRANO, R., PRATO-GARCIA, D., VEDRENNE, M. Ferrioxalate-mediated processes. *Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment*, 2018, pp. 89-113. Disponibil: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-810499-6.00004-8>
39. BAGHAPOUR, M.A., DEGHANI, M. Evaluation of Fenton process in removal of direct red 81. *Journal of Health Sciences and Surveillance System*, 2016, 4, pp. 14-21. Disponibil: [https://jhss.sums.ac.ir/article\\_42797.html](https://jhss.sums.ac.ir/article_42797.html)
40. BUTHIYAPPAN, A., SHAZRIN, R., SHAH, E. Textile wastewater treatment

- efficiency by Fenton oxidation with integration of membrane separation system. *Chemical Engineering Communications*, 2019, 206(4), pp. 541-557. Disponibil: <https://DOI:10.1080/00986445.2018.1508021>
41. MIKLOS, D.B., REMY, C., JEKEL, M., LINDEN, K.G. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – a critical review. *Water Res.*, 2018, 139, pp. 118-131. Disponibil: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.03.042>
42. CHENAB, K.K., SOHRABI, B., JAFARI, A., RAMAKRISHNA, S. Water treatment: functional nanomaterials and applications from adsorption to photodegradation. *Materials Today Chemistry*, 16, 2020, pp. 1-21, 100262. Disponibil: <https://DOI:10.1016/j.mtchem.2020.100262>
43. ERTUGAY, N., NURANACAR, F. Removal of COD and color from Direct Blue 71 azo dye wastewater by Fenton's oxidation: Kinetic study. *Arabian Journal of Chemistry*, 2017, 10(1), pp. 1158-1163. Disponibil: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.02.009>
44. DEHGHANI, M., AHMADI, B., ZONNOON, Y., NOUROZI, E., et.al. Decolorization of Direct Red 81 in aqueous solutions by Fenton oxidation process: Effect of System Parameters. *Iranian Journal of Health, Safety & Environment*, 2019, 6(3), pp. 1297-1302. e-ISSN: :2345-5535.
45. GONTA, M., DUCA, GH., MATVEEVICI, V., MOCANU, L. The diminishing of the content of textile direct dyes and auxiliary compounds during their catalytic oxidation. *Chemistry Journal of Moldova*, 2014, 9(1), pp. 85-92. ISSN 1857-1727.
46. HARICHANDRAN, G., PRASAD, S. SonoFenton degradation of an azo dye, direct Red. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2016, 29, pp. 178-185. Disponibil: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2015.09.005>
47. KHAN MAMUN REZA, KURNY, FAHMIDA GULSHAN. Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO<sub>2</sub>: a review. *Appl Water Sci.*, 2015, 7, pp. 1569-1578. Disponibil: <https://doi.org/10.1007/s13201-015-0367-y>
48. KIANI, R., MIRZAEI, F., GHANBARI, F., FEIZI, R., MEHDIPOUR, F. Real textile wastewater treatment by a sulphate radicals-Advanced Oxidation Process: Peroxydisulfate decomposition using copper oxide (CuO) supported onto activated carbon. *Journal of Water Process Engineering*, 2020, 38. Disponibil: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101623>
49. LI, C., ZHAO, X., WANG, A., HUBER, G.H., ZHANG, T. Catalytic transformation of lignin for the production of chemicals and fuels. *Chemical reviews*, 2015, 115(21), pp. 11559-11624. Disponibil:

**APLICAREA METODELOR FIZICO-CHIMICE COMBinate LA ÎNLĂTURAREA  
POLUANȚILOR TEXTILI DIN SOLUȚII APOASE**

<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00155>

50. MATAVOS-ARAMYAN, S., MOUSSAVI, M. Advances in Fenton and Fenton based oxidation processes for industrial effluent contaminants control—A review. *Int. J. Environ. Sci. Nat. Resour.*, 2017, 2, pp. 1-18. Disponibil: <https://doi.org/10.19080/IJESNR.2017.02.555594>
51. MATVEEVICI, V., GONȚA, M., DUCA, GH., MOCANU, L. Diminuarea concentrației amestecului de coloranți și surfactanți în soluțiile model la oxidarea lor catalitică și foto-catalitică cu peroxidul de hidrogen. *STUDIA UNIVERSITATIS, seria „Științe reale ale naturii”*, 2013, 1(61), pp. 143-153. ISSN 1814-3237.
52. MOHAMMADREZA-MIRABOUTALEBI, S., PEYDAYESH, M., BAGHERI, M., MOHAMMADI, T. Polyacrylonitrile/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hybrid photocatalytic composite adsorbents for enhanced dye removal. *Chem. Eng. Technol.*, 2020, 43(6), pp. 121-123. Disponibil: <https://doi.org/10.1002/ceat.202000140>
53. MACÍAS-QUIROGA, I. F., HENAO-AGUIRRE, P. A., MARÍN-FLÓREZ, A., ARREDONDO-LÓPEZ, S. M. Bibliometric analysis of advanced oxidation processes (AOPs) in wastewater treatment: global and Ibero-American research trends. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, pp.1-21. Disponibil: <https://doi.org/10.1007/s11356-020-11333-7>
54. ANSARI, M. S., RAEES, K., ALI KHAN, M., RAFIQUEE, M. Z. A., et.al. Kinetic studies on the catalytic degradation of rhodamine B by hydrogen peroxide: effect of surfactant coated and non-coated iron(III) oxide nanoparticles. *Polymers*, 2020, 12(10). Disponibil: <https://doi.org/10.3390/polym12102246>
55. NAWAZ, M.S., AHSAN, H. Comparison of physic-chemical, advanced oxidation and biological techniques for the textile wastewater treatment. *Alexandria Engineering Journal Volume*, 2014, 53(3), pp. 717-722. Disponibil: <https://doi.org/10.1016/j.aej.2014.06.007>
56. OUYANG, XIN-PING, TAN YOU-DAN, QIU XUE-QING. Oxidative degradation of lignin for producing monophenolic compounds. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2014, 42(6), pp. 677-682. Disponibil: [https://doi.org/10.1016/S1872-5813\(14\)60030-X](https://doi.org/10.1016/S1872-5813(14)60030-X)
57. PAKDEHI, S.G., SHAVEISI, Y. Photocatalytic degradation of dimethyl aminoethyl azido in water via TiO<sub>2</sub>/light expanded clay aggregate catalyst. *Chem. Eng. Technol.*, 2019, 42(12), pp. 2631-2640. Disponibil: <https://DOI:10.1002/ceat.201900185>
58. JAVAID, R., UMAIR YAQUB QAZI. Catalytic oxidation process for the degradation of synthetic dyes: An Overview. *Int. J. Environ. Res. Public*



- Health*, 2019, 16(2066), pp. 1-27. Disponibil: <https://DOI:10.3390/ijerph16112066>
59. SARATALE, R.G., NOH HS, SONG JY, KIM DS. Influence of parameters on the photocatalytic degradation of phenolic contaminants in wastewater using TiO<sub>2</sub>/UV system. *J Environ Sci Health A Tox. Hazard. Subst. Environ. Eng.*, 2014, 49(13), pp. 1542-1552. Disponibil: <https://doi.org/10.1080/10934529.2014.938532>
60. SÖZEN, S., OLMEZ-HANCI, T., HOOSHMAND, M. Fenton oxidation for effective removal of color and organic matter from denim cotton wastewater without biological treatment. *Environ. Chem Lett.*, 2020, 18, pp. 207-213. Disponibil: <https://doi.org/10.1007/s10311-019-00923-8>
61. WANG, J., ZHU, H., HURREN C., ZHAO, J. Degradation of organic dyes by P25-reduced graphene oxide: Influence of inorganic salts and surfactants. *J. Environ. Chem. Eng.*, 2015, 3, pp. 1437-1443. Disponibil: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.05.008>
62. MATVEEVICH, V., DUCA, G., GONTSA, M., YAMBARTSEV, V., MOCANU, L. Removal of direct dyes from textile wastewater by means of combined methods. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2009, 45, pp. 312-317. Disponibil: <https://doi.org/10.3103/S1068375509040115>
63. MATVEEVICI, V., DUCA, GH., GONȚA, M., IAMBARȚEV, V., ISAC, T., MOCANU, L. Studiarea procesului de diminuare a concentrației coloranților activi din soluțiile model prin aplicarea metodelor fizico – chimice. *STUDIA UNIVERSITATIS, seria „Științe ale naturii”*, 2010, 1(31), pp. 162-172. ISSN 1857–1735
64. GONTA, M., MATVEEVICI, V., DUCA, GH., MOCANU, L., IAMBARTEV, V. Catalytic oxidation of textile dyes mixture and auxiliary compounds in mod solutions. *International Symposium The environment and the industry*, 2013, pp. 50-51. ISSN 2344-3898
65. GONTA, M., MATVEEVICI, V., DUCA, GH., MOCANU, L., IAMBARTEV, V. Advanced oxidation of dye mixture, surfactans and polyalcohols in the process of textile wastewater treatment. *18 th Romanian international conference on chemistry and chemical engineering. RICE 18. Papers and abstracts*, 2013, Sinaia, Romania, p. 54. ISSN: 2344-1895.
66. DUCA, GH., MATVEEVICI, V., GONȚA, M., IAMBARȚEV, V., ISAC, T., MOCANU, L. Catalytic oxidation of active colorants. *Book of abstracts, the International Conference dedicated to the 50th anniversary from the foundation of the Institute of Chemistry of the Academy of Sciences of Moldova*. 2009, p. 227. ISBN 9975-62-133-3.

**APLICAREA METODELOR FIZICO-CHIMICE COMBinate LA ÎNLĂTURAREA  
POLUANȚILOR TEXTILI DIN SOLUȚII APOASE**

67. MATVEEVICI, V., DUCA, GH., GONȚA, M., IAMBARȚEV, V., ISAC, T., MOCANU, L. The photolysis of some direct azo – colorants in homogenous systems. *International Conference dedicated to the 50th anniversary from the foundation of the Institute of Chemistry of the Academy of Sciences of Moldova*. 2009, p. 184. ISBN 9975-62-133-3
68. MATVEEVICI, V., GONTA, M., IAMBARTEV, V., MOCANU, L. Diminuarea concentrației amestecului de coloranți textili și surfactant cationic din soluțiile model la oxidarea fotocatalitică cu peroxid de hidrogen. *Integrare prin cercetare și inovare. Rezumate ale comunicărilor științifice. Științe naturale, exacte și ingineresti.*, 2013, pp. 80-83. ISBN 978-9975-71-417-4
69. MATVEEVICI, V., MOCANU, L. Studiul diminuării conținutului de coloranți activi din soluțiile model prin combinarea metodelor de oxidare și adsorbție. *Cercetare și inovare – perspective de evoluție și integrare europeană*. 2009, pp. 67-68. ISBN 978-9975-70-863-0.
70. PORUBIN–SCHIMBATOR, V., GONȚA, M., MOCANU, L. Procesele avansate de foto-oxidare (reagentul Fenton) pentru mineralizarea surfactantului anionic 2-etil-hexil sulfat de sodiu. *Perspectivile și problemele integrării în spațiul European al Cercetării și educației*, 2021, 8(1), 2021, pp. 319-326. ISBN 2587-3563
71. PORUBIN–SCHIMBATOR, V., GONȚA, M., MOCANU, L. Oxidarea fotocatalitică omogenă și eterogenă cu  $TiO_2/H_2O_2$  și  $Fe^{2+}/H_2O_2$  (reagentul Fenton) a surfactantului cationic bromură de cetiltrimetilamoniu. *Studia Universitatis (Seria Științe Reale și ale Naturii)*, 2020, 6(133), pp. 167-176. ISSN 1814-3237, ISSN<sub>e</sub> 1857-498X.
72. PORUBIN–SCHIMBATOR, V., GONȚA, M., MOCANU, L. Oxidarea fotocatalitică cu reagentul Fenton a surfactantului anionic 2-etil-hexil sulfat de sodiu. *Buletinul Academiei de Științe a Moldovei. Științele vieții*, 2021, 1(343), pp. 166-173. Disponibil: <https://doi.org/10.52388/1857-064X.2021.1.22>
73. PORUBIN-SCHIMBĂTOR, V., GONȚA, M., MOCANU, L. Comparative oxidation of surfactants Cetyltrimethylammonium bromide and sodium 2-ethyl-hexyl Sulfate in aqueous solutions by using AOPs. *6th International Youth Congress “Sustainable development: Environmental protection. Energy saving. Sustainable environmental management, Lvov, February 9-10, 2021*, p. 127. ISBN 978-617-655-206-2.
74. YADAV, A., MUKHERJI, S., GARG, A. Removal of chemical oxygen demand and colour from simulated textile wastewater using a combination of chemical/physicochemical processes. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2013, 52, pp. 10063-10071. Disponibil: <https://doi.org/10.1021/ie400855b>
75. ARAVIND, P., SELVARAJ, H., FERRO, S., SUNDARAM, M. An integrated

- (electro- and bio-oxidation) approach for remediation of industrial wastewater containing azo-dyes: Understanding the degradation mechanism and toxicity assessment. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 318, pp. 203-215. Disponibil: <https://DOI:10.1016/j.jhazmat.2016.07.028>
76. BEKHA H.B., SRINIDHI M.S., MURTHY U.N. Textile wastewater treatment by electrochemical oxidation—response surface methodology. *Ghosh S. (eds) Waste Water Recycling and Management. Springer, Singapore*. 2019, pp. 251-263. Disponibil: [https://doi.org/10.1007/978-981-13-2619-6\\_20](https://doi.org/10.1007/978-981-13-2619-6_20)
77. BARRERA-DIAZ, C., CANIZARES, P., FERNANDEZ, F.J., NATIVIDAD, R. Electrochemical advanced oxidation processes: an overview of the current applications to actual industrial effluents. *J Mex Chem Soc.*, 2014, 58, pp. 256-275. Disponibil: <https://doi.org/10.29356/jmcs.v58i3.133>
78. GILPAVAS, E., DOBROSZ-GÓMEZ, I., GÓMEZ-GARCÍA, M. Efficient treatment for textile wastewater through sequential electrocoagulation, electrochemical oxidation and adsorption processes: Optimization and toxicity assessment. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2020, 878, pp. 1-11. Disponibil: <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114578>
79. KAHRAMAN, O., ŞİMŞEK, I. Color removal from denim production facility wastewater by electrochemical treatment process and optimization with regression method. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 267, pp. 122-168. Disponibil: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122168>
80. MICKOVA, I. Advanced electrochemical technologies in wastewater treatment. Part II: electro-flocculation and electro-flotation. *American Scientific Research Journal for Engineering, Technology, and Sciences (ASRJETS)*, 2015, 14(2), pp. 273-294. ISSN 2313-4410.
81. MOHAN, N., BALASUBRAMANIAN, N., BASHA, C. Electrochemical oxidation of textile wastewater and its reuse. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 147(1-2), pp. 644-651. Disponibil: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.063>
82. MOHEBRAD, B., REZAEI, A., DEHGHANI, S. Anionic surfactant removal using electrochemical process: effect of electrode materials and energy consumption. *Iranian Journal of Health, Safety & Environment*, 2018, 5(2), pp. 939-946. Disponibil: [https://www.researchgate.net/publication/328118483\\_Anionic\\_Surfactant\\_Removal\\_Using\\_Electrochemical\\_Process\\_Effect\\_of\\_Electrode\\_Materials\\_and\\_Energy\\_Consumption](https://www.researchgate.net/publication/328118483_Anionic_Surfactant_Removal_Using_Electrochemical_Process_Effect_of_Electrode_Materials_and_Energy_Consumption)
83. MOREIRA, F.C., BOAVENTURA, R.A.R., BRILLAS, E., VILAR, V.J.P. Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application

**APLICAREA METODELOR FIZICO-CHIMICE COMBinate LA ÎNLĂTURAREA  
POLUANȚILOR TEXTILI DIN SOLUȚII APOASE**

- to synthetic and real wastewaters. *Appl. Catal. B Environ.*, 2017, 202, pp. 217-261. Disponibil: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.08.037>.
84. PHETRAK, A., WESTERHOFF, P., GARCIA-SEGURA, S. Low energy electrochemical oxidation efficiently oxidizes a common textile dye used in Thailand. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2020, 871, pp. 1-8. Disponibil: <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114301>
85. ZHU, X., NI, J., WEI, J., XING, X., LI, H. Destination of organic pollutants during electrochemical oxidation of biologically-pretreated dye wastewater using boron-doped diamond anode. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 189(1-2), pp. 127-133. Disponibil: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.02.008>
86. WANG, J., YAO, J., WANG, L., XUE, Q., HU, Z. Multivariate optimization of the pulse electrochemical oxidation for treating recalcitrant dye wastewater. *Separation and Purification Technology*, 2020, 230, pp. 1-8. Disponibil: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115851>
87. BILIŃSKA, L., BLUS, K., FOSZPAŃCZYK, M., GMUREK, M., LEDAKOWICZ, S. Catalytic ozonation of textile wastewater as a polishing step after industrial scale electrocoagulation. *Journal of Environmental Management*, 2020, 265, pp. 1-11. Disponibil: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110502>
88. Li, X., CHEN, W., MA, L., WANG, H., FAN, J. Industrial wastewater advanced treatment via catalytic ozonation with an Fe-based catalyst. *Chemosphere*, 2018, 195, pp. 336-343. Disponibil: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.12.080>
89. MALIK, S.N., GHOSH, P.C., VAIDYA, A.N., MUDLIAR, S.N. Catalytic ozone pretreatment of complex textile effluent using Fe<sup>2+</sup> and zero valent iron nanoparticles, *J. Hazard. Mater.*, 2018, 357, pp. 363-375. Disponibil: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.05.070>
90. WANG, B., ZHANG, H., WANG, F., XIONG, X., TIAN, K. Application of heterogeneous catalytic ozonation for refractory organics in wastewater. *Catalysts*, 2019, 9, 241, pp. 1-43. Disponibil: <https://doi:10.3390/catal9030241>
91. WANG, J., CHEN, H. Catalytic ozonation for water and wastewater treatment: Recent advances and perspective. *Science of The Total Environment*, 2019. Disponibil: <https://DOI:10.1016/j.scitotenv.2019.135249>
92. YANG, L., SHENG, M., LI, Y., XUE, W., LI, K. A hybrid process of Fe-based catalytic ozonation and biodegradation for the treatment of industrial wastewater reverse osmosis concentrate. *Chemosphere*, 2020, 238. Disponibil: <https://DOI:10.1016/j.chemosphere.2019.124639>
93. SANGHI, R., BHATTACHARYA, B., DIXIT, A., SINGH, V. Ipomoea

- dasysperma seed gum: an effective natural coagulant for the decolorization of textile dye solutions. *Journal of Environmental Management*, 2006, 81(1), pp. 36-41. Disponibil: <https://doi:10.1016/j.jenvman.2005.09.015>
94. VATS, A., MISHRA, S. Laccase isoform diversity on basal medium in *Cyathus bulleri* and role in decolorization/detoxification of textile dyes and effluent. *World J Microbiol Biotechnol.*, 2020, 36, 164. <https://doi.org/10.1007/s11274-020-02939-7>
95. ZAREI, A., BIGLARI, H., MOBINI, M., EBRAHIMZADEH, G. Enhancing electrocoagulation process efficiency using *astragalus gossypinus* tragacanth in turbidity removal from brackish water samples. *Pol. J. of Environ. Studies*, 2018, 27(4). Disponibil: <https://doi.org/10.15244/pjoes/77960>
96. ZHANG, H., ZHANG, X., GENG, A. Expression of a novel manganese peroxidase from *Cerrena unicolor* BBP6 in *Pichia pastoris* and its application in dye decolorization and PAH degradation. *Biochem. Eng. J.*, 2020, 153. Disponibil: <https://doi.org/10.1016/j.bej.2019.107402>
97. LIU, R.R., TIAN, Q., YANG, B., CHEN, J. Hybrid anaerobic baffled reactor for treatment of desisting wastewater. *Int. Journal Environment Science Technologies*, 2016, 7, pp. 111-118. Disponibil: <https://DOI:10.1007/BF03326122>
98. GHOSH, A., DASTIDAR, M.G., SREEKRISHNAN, T.R. Bioremediation of chromium complex dye by growing *aspergillus flavus*. *Water Quality Management, Water Sci. Technol. Library*, 2018, 79, pp. 81-92. Disponibil: [https://doi.org/10.1007/978-981-10-5795-3\\_8](https://doi.org/10.1007/978-981-10-5795-3_8)
99. MEERBERGEN, K., WILLEMS, K.A. DEWIL, R., VAN IMPE, J. Isolation and screening of bacterial isolates from wastewater treatment plants to decolorize azo dyes. *J. Biosci. Bioeng.*, 2018, 125, pp. 448-456. Disponibil: <https://doi.org/10.1016/j.jbiosc.2017.11.008>
100. AJAZ, M., ELAHI, A., REHMAN, A. Degradation of azo dye by bacterium, *Alishewanella* sp. CBL-2 isolated from industrial effluent and its potential use in decontamination of wastewater, *J. Water Reuse Desalin.*, 2018, 8, pp. 507-515. Disponibil: <https://doi.org/10.2166/wrd.2018.065>
101. AL PROL, A.E. Study of environmental concerns of dyes and recent textile effluents treatment technology: A Review. *Asian Journal of Fisheries and Aquatic Research*, 2019, 3 (2), pp. 1-18. Disponibil: <https://doi.org/10.9734/ajfar/2019/v3i230032>
102. AGARRY, S.E., AREMU, M.O., AJANI, A.O. Modelling the simultaneous adsorption and biodegradation of aromatic hydrocarbons onto non-carbonized biological adsorbent in batch system. *Chemical and process*

**APLICAREA METODELOR FIZICO-CHIMICE COMBinate LA ÎNLĂTURAREA  
POLUANȚILOR TEXTILI DIN SOLUȚII APOASE**

- engineering research*, 2013, 12, pp. 9-18. ISSN 2225-0913 (e)
103. ALEXANDER, J.A., AHMAD ZAINI, M.A., SURAJUDEEN, A., et.al. Surface modification of low-cost bentonite adsorbents—A review. *Particulate Science and Technology*, 2018, pp. 1-12. Disponibil: <https://doi.org/10.1080/02726351.2018.1438548>
104. AMONOVA, M. M., RAVSHANOV, K. A. Полимерная композиция для очистки сточных вод от различных примесей текстильного производства. *Известия высших учебных заведений. серия «химия и химическая технология*, 2019, 62(10), pp. 147-153. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20196210.5963>
105. ERKESSA, Y. W., LANG, Q., YAN, B., KUANG, S., et.al. Anion exchange membrane organic fouling and mitigation in salt valorization process from high salinity textile wastewater by bipolar membrane electro dialysis. *Desalination*, 2019, 465, pp. 94-103. Disponibil: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2019.04.027>
106. BISWAS, S., RASHID, T.U., DEBNATH, T., HAQUE, P., et.al. Application of chitosan-clay biocomposite beads for removal of heavy metal and dye from industrial effluent. *Journal of Composites Science*, 2020, 4(1). Disponibil: <https://doi.org/10.3390/jcs4010016>
107. BONILLA-PETRICIOLET, A., MENDOZA-CASTILLO, D. I., REYNEL-ÁVILA, H. E. Adsorption processes for water treatment and purification, 2017, 266 p. Disponibil: <https://DOI:10.1007/978-3-319-58136-1>
108. DE ARAÚJO, C.M.B., OLIVEIRA DO NASCIMENTO, G.F., et.al. Real textile wastewater treatment using nano graphene-based materials: Optimum pH, dosage, and kinetics for colour and turbidity removal. *Can. J. Chem. Eng.*, 2020, 98, pp. 1429-1440. Disponibil: <https://doi.org/10.1002/cjce.23712>
109. DOTTO, G. L., MCKAY, G. Current scenario and challenges in adsorption for water treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020. Disponibil: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103988>
110. GADEKAR, M. R., AHAMMED, M. M. Modelling dye removal by adsorption onto water treatment residuals using combined response surface methodology-artificial neural network approach. *Journal of Environmental Management*, 2019, 231, pp. 241-248. Disponibil: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.10.017>
111. JUSOH, A., TAM, Y.K., LIEW, A.G., MAGAT, M.J., et.al. Adsorption of Remazol dye onto granular activated carbon in fixed bed: A case study of red 3BS. *International Journal of Engineering and Technology*, 2004, 1(1), pp. 58-63. ISSN Ch3-1039 Disponibil: [www.academia.edu](http://www.academia.edu)
112. LAKSHMI, N.R., KRISHNAIAH, K., ASHUTOSH, A. Colour removal

- from dyestuff industry effluent using activated carbon. *Indian journal of chemical technology* 1, 1994, pp. 13-19. ISSN: 0975-0991.
113. LUPASCU, TUDOR. Cărbuni activi din materii prime vegetale. Chișinău: Îep Știința, 2004. – 224 p. ISBN 9975-67-418-6
114. PATEL, H., VASHI, R. T. Treatment of textile wastewater by adsorption and coagulation. *E-Journal Chemistry*, 2010, 7, pp. 1468-1476. ISSN: 0973-4945.
115. THASNEEMA, K.K., DIPIN, T., THAYYIL, M.S. Removal of toxic heavy metals, phenolic compounds and textile dyes from industrial waste water using phosphonium based ionic liquids. *Journal of Molecular Liquids*, 2020, pp. 1-26. Disponibil: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114645>
116. ANG, Z., ASOH, T.-A., UYAMA, H. Removal of cationic or anionic dyes from water using ion exchange cellulose monoliths as adsorbents. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 2019, pp. 1-10. Disponibil: <https://doi.org/10.1246/bcsj.20190111>
117. ALAM, R., SHANG, J. Q. Electrochemical model of electroflotation. *Journal of Water Process Engineering*, 2016, 12, pp. 78-88. Disponibil: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2016.06.009>
118. BEN MANSOUR, L., KOLSI, K., KSENTINI, E.I. Influence of current density on oxygen transfer in an electroflotation cell. *Journal Appl. Electrochem.*, 2007, 37, pp. 887-892. Disponibil: <https://doi.org/10.1007/s10800-007-9326-0>
119. BRODSKIY, V. A., GAYDUKOVA, A. M., KOLESNIKOV, V. A. pH Effect on the physicochemical characteristics and efficiency of electroflotation extraction of low-soluble iron subgroup metal compounds from aqueous solutions. *Russian Journal of Physical*, 2017, 11(4), pp. 673-679. Disponibil: <https://doi.org/10.1134/S1990793117040145>
120. SIGNORELLI, S.C.M., COSTA, J.M., DE ALMEIDA NETO, A.F. Electroflocculation for wastewater treatment of textile industry: overview and process variables effects. *Advanced Oxidation Processes in Dye-Containing Wastewater. Sustainable Textiles: Production, Processing, Manufacturing & Chemistry*, 2022. Disponibil: [https://doi.org/10.1007/978-981-19-0882-8\\_11](https://doi.org/10.1007/978-981-19-0882-8_11)
121. SANTIAGO SANTOS, G., DE SALLES PUPO, M. M., VASCONCELOS, V. M. Electroflotation. *Electrochemical Water and Wastewater Treatment, Springer, Chapter 4*, 2018, pp. 77-118. Disponibil: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813160-2.00004-3>
122. ALAM, R., SHANG, J.Q, KHAN, AH. Bubble size distribution in a laboratory-scale electroflotation study. *Environment Monitoring Assess*, 2017,

**APLICAREA METODELOR FIZICO-CHIMICE COMBinate LA ÎNLĂTURAREA  
POLUANȚILOR TEXTILI DIN SOLUȚII APOASE**

- 189:193(4), pp. 1-14. Disponibil: <https://doi.org/10.1007/s10661-017-5888-4>
123. MANSOUR, B., KOLSI, L., KSENTINI, I. Influence of current density on oxygen transfer in an electro flotation cell. *Journal Application Electrochemist*, 2007, 27, pp. 887-892. Disponibil: <https://DOI:10.1007/s10800-007-9326-0>
124. MATVEEVICI, V., GONȚA, M., MOCANU, L., DUCA, GH., IAMBARȚEV, V. Înlăturarea coloranților și surfactanților din ape reziduale textile. *Monografie CEP USM*, 2019, - 162 p. ISBN 978-9975-71-980-3
125. MATVEEVICI, V., GONȚA, M., MOCANU, L., IAMBARȚEV, V. Înlăturarea coloranților textili și a surfactanților din soluțiile model prin utilizarea metodelor fizico-chimice. *STUDIA UNIVERSITATIS MOLDAVIAE, seria „Științe reale ale naturii”*, 2015, 1(81), pp. 164-172. ISSN 1814-3237
126. MOCANU, L., GONȚA, M., MATVEEVICI, V., PORUBIN-SCHIMBĂTOR, V. Treatment direct red dye and free-formaldehyde sistem by electroflotation. *International Conference ICICH60*, 2019, p.181. ISBN 978-9975-62-428-2
127. GONȚA, M., PORUBIN, V., MOCANU, L. Méthodes combinées pour enlever et minéraliser le colorant réactive orange 16. „*Dixième colloque franco-roumain de chimie appliquee-COFrRoCA*”, 2018, p. 101. ISSN 1582-540X
128. GONTA, M., DUCA, GH., MATVEEVICI, V., MOCANU, L., IAMBARȚEV, V. Removal of colorants, surfactants and ethylene glycol by means electrofloatation, photocatalytic oxidation and adsorption. *INCD ECOIND-INTRNATIONAL SYMPOSIUM-SIMI 2015 „The Environment and the Industry”*, 2015, pp. 47-48. ISSN 2344-3898
129. GONTA, M., MATVEEVICI, V., MOCANU, L., IAMBERȚEV, V. Study of textile dyes and auxiliary substances concentration diminution process on pattern solutions and wastewater at their treatment in the cell with insoluble anodes and their further oxidation. *The International Conference Dedicated the 55 th Anniversaries from the Foundation of the Institute of Chemistry of the Academy of Sciences of Moldova*. 2014, p. 35. ISBN 978-9975-62-371-1
130. MOCANU, L., GONȚA, M., MATVEEVICI, V., IAMBARȚEV, V. Studiul procesului de înlaturare a compușilor organici din sisteme model prin electroflotare si adsorbție. *Integrare prin cercetare si inovare. Rezumate ale comunicărilor științifice, sectia științe naturale, exacte si ingineresti*, 2014, pp. 70-73. ISBN 978-9975-71-571-3
131. MATVEEVICI, V., MOCANU, L. Înlăturarea colorantului roșu aprins direct, din soluțiile model, in prezenta surfactantului anionic, prin aplicarea metodelor fizico – chimice. *Creșterea impactului cercetării si dezvoltarea capacitații de inovare*. 2011, pp. 20-23. ISBN 978-9975-71-145-6



132. MATVEEVICI, V., DUCA, GH., GONȚA, M., IAMBARȚEV, V., ISAC, T., MOCANU, L. Removal of colorants from textile residual waters thrush combined methods. *Электронная обработка материалов*, 2009, 4(258), pp. 69-75. ISSN 0013-5739
133. BAZRAFSHAN, E., ALIPOUR, M. R, MAHVI, A H. Textile wastewater treatment by application of combined chemical coagulation, electrocoagulation, and adsorption processes. *Desalin. and Water Treat.*, 2015, pp. 1-13. Disponibil: <https://DOI:10.1080/19443994.2015.1027960>
134. YANG, C.T., BUDIMAN, P.M., PUI YEE, K., WU, T.Y. Recent advancement of coagulation–flocculation and its application in wastewater treatment. *Industrial Engineering Chemistry Results*, 2016, 55(16), pp. 4363-4389. Disponibil: <https://DOI:10.1021/acs.iecr.5b04703>
135. GONȚA, M., DUCA, GH., MATVEEVICI, V., MOCANU, L., IAMBARTEV, V. Textile waste water treatment of dyes by combining the coagulation and catalytic oxidation with hydrogen peroxide methods. *Management of Water Quality in Moldova. Springer*, 2014, Chapter 10, pp. 197-208. ISSN 0921-092x.
136. LETTERMAN, R.D., VANDERBROOK, S.G. Effect of solution chemistry on coagulation with hydrolyzed Al(III): Significance of sulphate ion and pH values. *Water Research*, 1983, 17(2), pp. 195-204. Disponibil: [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(83\)90100-8](https://doi.org/10.1016/0043-1354(83)90100-8)
137. NEVSKY, A., SUN, L., ZHAO, H., ZHONG, H., XIA, D. Изучение механизма действия композиционных коагулянтов-флокулянтов. *известия высших учебных заведений. Серия «Химия и Химическая Технология»*, 2019, 63(1), pp. 29-38. Disponibil: <https://DOI:10.6060/ivkkt.20206301.6013>
138. RANA, S., SURESH, S. Comparison of different coagulants for reduction of COD from textile industry wastewater. *Materials Today: Proceedings*, 2017, 4(2), pp. 567-574. Disponibil: <https://doi:10.1016/j.matpr.2017.01.058>
139. SHI, B., LI, G., WANG, D., FENG, C., TANG, H. Removal of direct dyes by coagulation: the performance of preformed polymeric aluminium species. *J. Hazard. Mater.*, 2007, 143(1-2), pp. 567-574. Disponibil: <https://DOI:10.1016/j.jhazmat.2006.09.076>
140. VAN BENSCHOTEN, J. E., EDZWALD, J. K. Chemical aspects of coagulation using aluminium salts—I. Hydrolytic reactions of alum and polyaluminium chloride. *Water Research*, 1990, 24(12), pp. 1519-1526. Disponibil: [https://DOI:10.1016/0043-1354\(90\)90086-L](https://DOI:10.1016/0043-1354(90)90086-L)
141. ZHOU, S., CHIANG, P.C., KINJAL J. SHAH. Evaluation and

**APLICAREA METODELOR FIZICO-CHIMICE COMBinate LA ÎNLĂTURAREA  
POLUANȚILOR TEXTILI DIN SOLUȚII APOASE**

- optimization of enhanced coagulation process: Water and energy nexus. *Water-Energy Nexus*, 2019, 2(1), pp. 25-36. Disponibil: <https://doi.org/10.1016/j.wen.2020.01.001>
142. OYEGBILE, N., AY, P., NARRA, N. Flocculation kinetics and hydrodynamic interactions in natural and engineered flow systems: A review. *Environ. Eng. Res.*, 2016, 21(1), pp. 1-14. Disponibil : <https://doi.org/10.4491/eer.2015.086>
143. BAYA, B.T., TANGO, T.Y., EFFEBI, K.E. Auto-flocculation, bio-flocculation and co-flocculation of microalgae. A review. *Biotechnol. Agron. Soc. Environ.*, 2014, 18(1), pp. 75-82. Disponibil: <https://popups.uliege.be/1780-4507/index.php?id=10785>
144. MATVEEVICI, V., GONȚA, M., DUCA, GH., MOCANU, L. Studiul influenței substanțelor surfactante anionice asupra procesului de înlăturare a coloranților din soluțiile model la tratarea lor prin metode fizico-chimice. *STUDIA UNIVERSITATIS, seria „Științe reale ale naturii”*, 2012, 1(51), pp. 169- 178. ISSN 1814-3237
145. MATVEEVICI, V., DUCA, GH., GONȚA, M., IAMBARȚEV, V., MOCANU, L. Studiarea procesului de diminuare a concentrației coloranților directi din soluțiile model prin aplicarea metodelor fizico – chimice. *STUDIA UNIVERSITATIS, seria „Științe reale ale naturii”*, 2011. 1(41), pp. 147-160. ISSN 1857-1735
146. GONȚA, M., DUCA, GH., MATVEEVICI, V., MOCANU, L., IAMBARTEV, V. Treatment of textile wastewater containing direct and active dyes in the presence of anionic surfactants and ethylene glycol. *Simpozionul internațional Prioritățile chimiei pentru o dezvoltare durabilă, PRIOCHEM, ediția a VIII-a*, 2012, p. 80. Disponibil: <https://www.yumpu.com/en/document/read/7882810/volum-de-rezumat-icechim>
147. MATVEEVICI, V., GONȚA, M., MOCANU, L., IAMBARȚEV, V. The decreasing of concentration of active dyes in the presence of anionic surfactant by applying physicochemical methods. *V International Conference-Symposium ECOLOGICAL CHEMISTRY*, 2012, p. 49. ISBN 978-9975-71-097-8.
148. GONTA, M, DUCA, GH., MATVEEVICI, V., MOCANU, L. Treatment of textile wastewater containing direct dyes in presence of anionic surfactants. *International symposium „The environment and industry” SIMI, Bucharest*, 2011, pp. 105-106. ISSN 2344-3898.
149. DUCA, GH., MATVEEVICI, V., GONȚA, M., IAMBARȚEV, V., MOCANU, L. Decrease of the direct colorants concentration in the textile wastewaters. Book of abstracts. *International Conference dedicated to the 50<sup>th</sup>*

- anniversary from the foundation of the Institute of Chemistry of the Academy of Sciences of Moldova*. 2009, p. 226. ISBN 9975-62-133-3.
150. MOCANU, L. Coagularea si flocularea -etape distincte ale procesului de tratare fizico –chimica a apelor reziduale. *Chimie ecologica si estimarea riscului chimic, ed.XIII-XIV-a* 4, 2014, pp. 82-84. ISBN 978-9975-71-594-2.
151. MOCANU, L., MATVEEVICI, V. Diminuarea concentrației amestecului de coloranți direcți si activi si a surfactantilor din soluțiile model la tratarea lor prin metode fizico-chimice. *Chimie ecologica și estimarea riscului chimic*, 2012, pp. 51-52. ISBN 978-9975-71-324-5
152. MATVEEVICI, V., GONȚA, M., MOCANU, L. Studiul influenței substanțelor surfactante amfotere asupra procesului de înlăturare a coloranților din soluțiile model la tratarea lor prin metode fizico-chimice. *Interferente universitare–Integrare prin Cercetare si Inovare. Științe naturale, exacte si ingineresti*, 2012, pp. 59-62. ISBN 978-9975-71-267-5.
153. BUTLER, E.B., HUNG, Y., MULAMBA, O. The effects of chemical coagulants on the decolorization of dyes by electrocoagulation using response surface methodology (RSM). *Appl. Water. Sci.*, 2017, 7, pp. 2357-2371. Disponibil: <https://doi:10.1007/s13201-016-0410-7>
154. RAHMANI, A. R., NEMATOLLAHI, D., GODINI, K. AZARIAN, G. Continuous thickening of activated sludge by electro-flotation. *Separation and Purification Technology*, 2013, 107, pp. 166-171. Disponibil <https://DOI:10.1016/j.seppur.2013.01.022>
155. CHENIK, H., ELHAFDI, M., DASSAAI, A., ESSADKI, A. H., AZZI, M. Removal of real textile dyes by electrocoagulation/electroflotation in a pilot external-loop airlift reactor. *Journal of Water Resource and Protection*, 2013, 5, pp. 1000-1006. Disponibil: <https://doi:10.4236/jwarp.2013.510104>
156. AHANGARNOKOLAEI, M.A., GANJIDOUST, H., AYATI, B. Optimization of parameters of electrocoagulation/flotation process for removal of Acid Red 14 with mesh stainless steel electrodes. *Journal of Water Reuse and Desalination*, 2018, 8(2), pp. 278-292. Disponibil: <https://doi.org/10.2166/wrd.2017.091>
157. BENER, S., BULCA, Ö., PALAS, B., TEKIN, G. Electrocoagulation process for the efficient removal of total organic carbon from real textile wastewater: effect of conditions and kinetic study. *Process Safety and Environmental Protection*, 2019, 129, pp. 47-54. Disponibil: <https://DOI:10.1016/j.psep.2019.06.010>
158. AFRIANI, S.F., TIANDHO, Y. Application of electrocoagulation for textile wastewater treatment: A review. *IOP Conf. Series: Earth and*

**APLICAREA METODELOR FIZICO-CHIMICE COMBinate LA ÎNLĂTURAREA  
POLUANȚILOR TEXTILI DIN SOLUȚII APOASE**

- Environmental Science*, 2020, 599, pp. 1-5. Disponibil: <https://DOI:10.1088/1755-1315/599/1/012069>
159. DIMOGLO, A., SEVIM-ELIBOL, P., DINÇ, Ö., GÖKMEN, K., ERDOĞAN, H. Electrocoagulation/electroflotation as a combined process for the laundry wastewater purification and reuse. *Journal of Water Process Engineering*, 2019, 31. Disponibil: <https://DOI:10.1016/j.jwpe.2019.100877>
160. HAN-LAE KIM, JONG-BOK CHO, YONG-JIN PARK, IL-HYOUNG CHO. Treatment and toxicity reduction of textile dyeing wastewater using the electrocoagulation-electroflotation process. *Journal of Environmental Science and Health, Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 2016, 51(8), pp. 661-668. Disponibil: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10934529.2016.1159877>
161. HASHIM, K.S. Electrocoagulation as an eco-friendly river water treatment method. *Advances in Water Resources Engineering and Management. Lecture Notes in Civil Engineering*, Springer, 2020, 39. Disponibil: [https://doi.org/10.1007/978-981-13-8181-2\\_17](https://doi.org/10.1007/978-981-13-8181-2_17)
162. JIMÉNEZ, C., SÁEZ, C., CAÑIZARES, P., RODRIGO, M.A. Optimization of a combined electrocoagulation-electroflotation reactor. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23, pp. 9700-9711. Disponibil: <https://DOI:10.1007/s11356-016-6199-y>
163. KHANDEGAR, V. AND A.K. SAROHA. Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent--a review. *J Environ Manage*, 2013, 128, pp. 949-963. Disponibil: <https://DOI:10.1016/j.jenvman.2013.06.043>
164. KHANDEGAR, V., ACHARYA, S., JAIN, A K. Data on treatment of sewage wastewater by electrocoagulation using punched aluminium electrode and characterization of generated sludge. *J. Data in Brief*, 2018, 18, pp. 1229-1238. Disponibil: <https://DOI:10.1016/j.dib.2018.04.020>
165. MATVEEVICI, V., DUCA, GH., GONȚA, M., IAMBARȚEV, V., ISAC, T., MOCANU, L. Studiarea procesului de diminuare a concentrației coloranților activi din soluțiile model prin aplicarea metodelor fizico – chimice. *STUDIA UNIVERSITATIS, seria „Științe ale naturii”*, 2010, 1(31), pp. 162-172. ISSN 1857-1735.
166. MATVEEVICI, V., DUCA, GH., GONȚA, M., IAMBARȚEV, V., MOCANU, L. Studiarea procesului de diminuare a concentrației coloranților direcți din soluțiile model prin aplicarea metodelor fizico – chimice. *STUDIA UNIVERSITATIS, seria „Științe reale ale naturii”*, 2011, 1(41), pp. 147-160. ISSN 1857-1735.
167. MATVEEVICI, V., GONȚA, M., DUCA, GH., MOCANU, L. Studiul influenței substanțelor surfactante anionice asupra procesului de înlăturare a

- coloranților din soluțiile model la tratarea lor prin metode fizico-chimice. *STUDIA UNIVERSITATIS, seria „Științe reale ale naturii”*, 2012, 1(51), pp. 169-178. ISSN 1814-3237.
168. MBACKÉ, M. K., KANE, C., DIALLO, N. O., DIOP, C. M. Electrocoagulation process applied on pollutants treatment- experimental optimization and fundamental investigation of the crystal violet dye removal. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2016, 4(4), pp. 4001-4011. Disponibil: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.09.002>
169. MERZOUK, B., MADANI, K., SEKKI, A. Using electrocoagulation-electroflotation technology to treat synthetic solution and textile wastewater, two case studies. *Desalination*, 2010, 250(2), pp. 573-577. Disponibil: <https://DOI:10.1016/j.desal.2009.09.026>
170. NÚÑEZA, J., YEBERB, M., CISTERNASC, N. Application of electrocoagulation for the efficient pollutants removal to reuse the treated wastewater in the dyeing process of the textile industry. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 371, pp. 705-711. Disponibil: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0304389419302857?via%3Dihub>
171. SARDARI, K., FYFE, P., LINCICOME, D., WICKRAMASINGHE, S. R. Aluminum electrocoagulation followed by forward osmosis for treating hydraulic fracturing produced waters. *Desalination*, 2018, 428, pp. 172-181. Disponibil: <https://DOI:10.1016/j.desal.2017.11.030>
172. SRIDEVI, V., SAHITHI, K., SUJATHA, V. Application of electrocoagulation technique in textile waste water treatment: a review. *Int. J. Adv. Sci. Eng.*, 2020, 6(4), pp. 1533-1537. Disponibil: E-ISSN: 2349 5359; P-ISSN: 2454-9967 (online)
173. THAKUR S., CHAUHAN M.S. Treatment of dye wastewater from textile industry by electrocoagulation and Fenton oxidation: A Review. *Water Quality Management. Water Science and Technology Library*, 2018, 79, pp. 117-129. Springer, Singapore. Disponibil: [https://doi.org/10.1007/978-981-10-5795-3\\_11](https://doi.org/10.1007/978-981-10-5795-3_11)
174. VEPSÄLÄINEN, M., SILLANPÄ, M. Electrocoagulation in the treatment of industrial waters and wastewaters. *Advanced Water Treatment, Electrochemical Methods*, Chapter 1, 2020, pp. 1-78. Disponibil: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819227-6.00001-2>
175. WELLNER, D. B., COUPERTHWAITTE, S. J., MILLAR, G. J. Influence of operating parameters during electrocoagulation of sodium chloride and sodium bicarbonate solutions using aluminum electrodes. *Journal of Water*

**APLICAREA METODELOR FIZICO-CHIMICE COMBinate LA ÎNLĂTURAREA  
POLUANȚILOR TEXTILI DIN SOLUȚII APOASE**

- Process Engineering*, 2018, 22, pp. 13-26. Disponibil: <https://DOI:10.1016/j.jwpe.2017.12.014>
176. ZAZOU, H., AFANGA, H., AKHOUAIRI, S., OUCHTAK, H., ADDI, A.A., AKBOUR, R.A. Treatment of textile industry wastewater by electrocoagulation coupled with electrochemical advanced oxidation process. *Journal of Water Process Engineering*, 2019, 28, pp. 214-221. Disponibil: <https://DOI:10.1016/j.jwpe.2019.02.006>
177. HUBE, S., ESKAFI, M., HRAFNKELSDÓTTIR, K.F., BJARNADÓTTIR, B. Direct membrane filtration for wastewater treatment and resource recovery: A review. *Sci. Total Environ.*, 2020, 710. Disponibil: <https://DOI:10.1016/j.scitotenv.2019.136375>
178. NASCIMENTO, T.A., FDZ-POLANCO, F., PEÑA, M. Membrane-based technologies for the up-concentration of municipal wastewater: A review of pre-treatment intensification. *Sep. Purif. Rev.*, 2020, 49, pp. 1-19, Disponibil: <https://DOI:10.1080/15422119.2018.1481089>
179. MOHTASHAMI, R., SHANG, J.Q. Electroflotation for treatment of industrial wastewaters: a focused review. *Environ. Process.*, 2019, 6, pp. 325-353. Disponibil: <https://doi.org/10.1007/s40710-019-00348-z>
180. HAJLAOUI, N., KSENTINI, I., KOTTI, M. Experimental study of current density and liquid phase electric conductivity effects on bubble size distribution in an electroflotation column. *Russ J Electrochem.*, 2019, 55, pp. 358-363. Disponibil: <https://doi.org/10.1134/S1023193519040025>
181. CHEN, X., CHEN, G. Electroflotation. *Electrochemistry for the Environment*, 2010, pp. 263-277. Disponibil [https://DOI.ORG/10.1007/978-0-387-68318-8\\_11](https://DOI.ORG/10.1007/978-0-387-68318-8_11)
182. CHEN, X., CHEN, G., YUE, P. Stable Ti/IrO<sub>x</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SnO<sub>2</sub> anode for O<sub>2</sub> evolution with low Ir content. *The Journal of Physical*, 2010, 5, pp. 4623-4628. Disponibil: <https://doi.org/10.1021/jp010038d>
183. DJEHAF, K., BOUYAKOUB, A.Z., OUHIB, R., BENMANSOUR, H. Textile wastewater in Tlemcen (Western Algeria): Impact, treatment by combined process. *Chemistry International*, 2017, 3(4), pp. 414-419. Disponibil <http://bosajournals.com/chemint/images/pdf/files/95.pdf>
184. DONOSE, B. C., HARNISCH, F., TARAN, E. Electrochemically produced hydrogen bubble probes for gas evolution kinetics and force spectroscopy. *Electrochemistry Communications*, 2012, 24, pp. 21-24. Disponibil: <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2012.08.009>
185. KOLESNIKOV V.A., IL'IN V.I., KOLESNIKOV A.V. Electroflotation in wastewater treatment from oil products, dyes, surfactants, ligands, and biological pollutants: a review *Theoretical Foundations of Chemical*

- Engineering*, 2019, 53(2), pp. 251-273. Disponibil: <https://doi.org/10.1134/S0040357119010093>
186. SINGH, A. K., CHAUDHARY, SHARMA, A. Electrochemical studies of stainless-steel corrosion in peroxide solutions. *Port. Electrochim*, 2012, 30(2), pp. 99-109. Disponibil: <https://dx.doi.org/10.4152/pea.201202099>
187. NAJAFPOOR, A., DAVOUDI, M., RAHMANPOUR, S.E. Decolorization of synthetic textile wastewater using electrochemical cell divided by cellulosic separator. *J Environ Health Sci Engineer*, 2017, 15. Disponibil: <https://doi.org/10.1186/s40201-017-0273-3>
188. LEE, J., KANG, D., LEE, K., CHANG, D. An investigation on the electrochemical characteristics of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Iron<sub>2</sub> anodes for the application of electrolysis process. *Material Science and Applications*, 2011, 2, pp. 237-243. Disponibil: [www.researchgate.net/publication/273743344](http://www.researchgate.net/publication/273743344)
189. CHEN, X., CHEN, G., YUE, P. A Novel electrode system for electroflotation of wastewaters. *Environmental Science and Technology*, 2002, 36, pp. 778-783. Disponibil <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/es011003u>
190. YANG, H.G., CHUN, H.Y., PAK, D. Improvement of sludge anaerobic degradability by combined electro-flotation and electro-oxidation treatment. *Biochem. Eng. J.*, 2014, 90, pp. 44-48. Disponibil: <https://doi.org/10.1016/j.bej.2014.05.010>
191. BOUYAKOUB, A. Z., KACHA, S., OUHIB, R., BELLEBIA, S. Combined treatment of a textile effluent containing reactive dyes by coagulation-flocculation and electroflotation. *Revue des Sciences de l'Eau*, 2010, 23(1), pp. 89-103. Disponibil: <https://www.researchgate.net/publication/286156000>
192. VERMA, A.K., DASH, R.R., BHUNIA, P. A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters, *J. Environ. Manage*, 2012, 93, pp. 154-168. Diponibi <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2011.09.012>
193. KWEINOR TETTEH, E., RATHILAL, S. Application of organic coagulants in water and wastewater treatment. *Organic Polymers*, 2020. Disponibil: <https://dx.doi.org/10.5772/intechopen.84556>
194. BRATBY, J. Coagulation and flocculation in water and wastewater treatment. *Water Intelligence Online*, 2016, 15(0), -538 P. Disponibil <https://DOI:10.2166/9781780407500>
195. APOSTOL, G., KOUACHI, R., CONSTANTINESCU, I. Optimization of coagulation-flocculation process with aluminum sulfate based on response surface methodology. *U.P.B. Sci. Bull.*, 2011, 73(2), pp. 77-84. Disponibil:

**APLICAREA METODELOR FIZICO-CHIMICE COMBinate LA ÎNLĂTURAREA  
POLUANȚILOR TEXTILI DIN SOLUȚII APOASE**

ISSN 1454-2331

196. XIE, J., WANG, D., VAN LEEUWEN, J., ZHAO, Y. pH modelling for maximum dissolved organic matter removal by enhanced coagulation. *Journal of Environmental Sciences*, 2012, 24(2), pp. 276-283. Disponibil: [https://DOI:10.1016/s1001-0742\(11\)60717-1](https://DOI:10.1016/s1001-0742(11)60717-1)
197. TALAIEKHOZANI, A., REZA MOSAYEBI, M., FULAZZAKY, M. A., ESKANDARI, Z. Combination of TiO<sub>2</sub> microreactor and electroflotation for organic pollutant removal from textile dyeing industry wastewater. *Alexandria Engineering Journal*, 2020, 59(2), pp. 549-563. Disponibil: <https://doi.org/10.1016/j.aej.2020.01.052>
198. PRAKASH, N.B., SOCKAN, V., JAYAKARAN, P. Waste water treatment by coagulation and flocculation. *International Journal of Engineering Science and Innovative Technology*, 2014, 3(2), pp. 479-484. Disponibil: <https://www.researchgate.net>
199. RODRIGUES, C. S. D., MADEIRA, L. M., BOAVENTURA, R. A. R. Synthetic textile wastewaters treatment by coagulation/flocculation using ferric salt as coagulant. *Environmental Engineering & Management Journal*, 2017, 16(9), pp. 1881-1889. Disponibil: <https://web.a.ebscohost.com>
200. PERNITSKY, D. J., EDZWALD, J. K. Solubility of polyaluminium coagulants. *Journal of Water Supply: Research and Technology-Aqua*, 2003, 52(6), pp. 395-406. Disponibil: <https://doi.org/10.2166/aqua.2003.0036>
201. GHERNAOUT, D., AL-GHONAMY, A.I., NACEUR, M., BOUCHERIT, A. Controlling coagulation process: from zeta potential to streaming potential. *American Journal of Environmental Protection. Special Issue: Cleaner and Sustainable Production*, 2015, 4(5-1), pp. 16-27. Disponibil: <https://DOI:10.11648/j.ajeps.s.2015040501.12>
202. DUAN, J., GREGORY, J. Coagulation by hydrolyzing metal salts. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2003, 100-102, pp. 475-502. Disponibil [https://DOI:10.1016/s0001-8686\(02\)00067-2](https://DOI:10.1016/s0001-8686(02)00067-2)
203. ALLERDINGS, D., FÖRSTER, G., VASYUKOVA, E., UHL, W. The practical influence of rapid mixing on coagulation in a full-scale water treatment plant. *Water Science and Technology*, 2015, 71(4), pp. 566-571. Disponibil: <https://doi.org/10.2166/wst.2014.492>
204. FREITAS. T., OLIVEIRA, V., DE SOUZA, M., GERALDINO, H. Optimization of coagulation-flocculation process for treatment of industrial textile wastewater using okra (*A. esculentus*) mucilage as natural coagulant. *Ind Crops Prod.*, 2015, 76, pp. 538-544. Disponibil: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.06.027>
205. AYED, L., EL KSIBI, I., CHAREF, A., EL MZOUGH, R. Hybrid



- coagulation-flocculation and anaerobic-aerobic biological treatment for industrial textile wastewater: pilot case study. *The Journal of The Textile Institute*, 2020, pp. 1-7. Disponibil: <https://doi.org/10.1080/00405000.2020.1731273>
206. MAHMOUDABADI, T.Z., TALEBI, P., JALILI, M. Removing disperse red 60 and reactive blue 19 dyes removal by using *Alcea rosea* root mucilage as a natural coagulant. *AMB Expr.*, 2019, 9(113), pp. 1-8. Disponibil: <https://doi.org/10.1186/s13568-019-0839-9>
207. ISLAM, M.R., MOSTAFA, M.G. Characterization of textile dyeing effluent and its treatment using polyaluminum chloride. *Appl. Water. Sci.*, 2020, 10(119). Disponibil: <https://doi.org/10.1007/s13201-020-01204-4>
208. ALEEM, M., CAO, J., LI, C., RASHID, H. Coagulation and adsorption based environmental impact assessment and textile effluent treatment. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2020, 231(2). Disponibil: <https://doi.org/10.1007/s11270-020-4400-x>
209. FREITAS T., ALMEIDA C.A., MANHOLER D.D., GERALDINO H.C.L Review of utilization plant-based coagulants as alternatives to textile wastewater treatment. *Detox Fashion. Textile Science and Clothing Technology*, 2018, pp. 27-79. Disponibil: [https://doi.org/10.1007/978-981-10-4780-0\\_2](https://doi.org/10.1007/978-981-10-4780-0_2)
210. MOHD-SALLEH, S. N. A., NUR SHAYLINDA MOHD-ZIN, OTHMAN, N. A review of wastewater treatment using natural material and its potential as aid and composite coagulant. *Sains Malaysiana*, 2019, 48(1), pp. 155-164. Disponibil: <https://www.researchgate.net>
211. SAKHI, D., ELMCHAOURI, A., RAKHILA, Y., ABOURI, M. Optimization of the treatment of a real textile wastewater by coagulation-flocculation processes using central composite design. *Desalination and Water Treatment, FHF*, 2020, 195, pp. 33-40. Disponibil: <https://doi.org/10.5004/dwt.2020.25929>
212. MANHOLER, D. D., DE SOUZA, M. T. F., AMBROSIO, E., FREITAS, T. K. F. Coagulation/flocculation of textile effluent using natural coagulants extracted from *Dillenia indica*. *Water Science and Technology*, 2019, pp. 1-10. Disponibil: <https://doi.org/10.2166/wst.2019.342>
213. BOUATAY, F., ELJEBSI, N., DRIDI-DHAOUADI, S., MHENNI, F. Valorization of the *Vicia faba* mucilage on textile wastewater treatment as a bio-flocculant: process development and optimization using response surface methodology (RSM). *Water. Sci. Technol.*, 2017, 75 (3), pp. 629-642. Disponibil: <https://doi.org/10.2166/wst.2016.480>

**APLICAREA METODELOR FIZICO-CHIMICE COMBinate LA ÎNLĂTURAREA  
POLUANȚILOR TEXTILI DIN SOLUȚII APOASE**

214. CENTI, G., PERATHONER, S. Advanced oxidation processes in water treatment. Handbook of advanced methods and processes in oxidation catalysis: from laboratory to industry, 1st edn. *Imperial College Press, London*, 2014, pp. 251-290. Disponibil: <http://www.worldscientific.com/worldscibooks/10.1142/p791>
215. JAWAD, A., CHEN, Z., YIN, G. Bicarbonate activation of hydrogen peroxide: A new emerging technology for wastewater treatment. *Chin J Catal.*, 2016, 37, pp. 810-825. Disponibil: [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(15\)61100-7](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(15)61100-7)
216. MACÍAS-QUIROGA, I.F., ROJAS-MÉNDEZ, E.F., GIRALDO-GÓMEZ, G.I., SANABRIA-GONZÁLEZ, N.R. Experimental data of a catalytic decolorization of Ponceau 4R dye using the cobalt (II)/NaHCO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system in aqueous solution. *Data Brief*, 2020, 30, pp. 1-11. Disponibil: <https://doi.org/10.1016/j.dib.2020.105463>
217. IVANOVA, I.P., TROFIMOVA, S.V., PISKAREV, I.M., ARISTOVA, N.A. Mechanism of chemiluminescence in Fenton reaction. *J Biophys Chem.*, 2012, 3, pp. 88-100. Disponibil: <https://doi.org/10.4236/jbpc.2012.31011>
218. NAȘCU, H.I., JĂNTSCHI, L. Chimie Analitică și Instrumentală. *Academic Pres & Academic Direct*, 2009, 256 p. ISBN (10) 973-744-046-3.
219. LU, H.-F., CHEN, H.-F., KAO, C.-L., CHAO, I., CHEN, H.-Y. Computational study of the Fenton reaction at different pH ranges. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2018, 20, pp. 22890-22901. Disponibil: <https://doi.org/10.1039/C8CP04381G>
220. CUERDA-CORREA, E.M., ALEXANDRE-FRANCO, M.F., FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ, V. Advanced oxidation processes for the removal of antibiotics from water. An Overview. *Water*, 2019, 12(1), 102. Disponibil: <https://doi.org/10.3390/w12010102>
221. WANG, G., TANG, K., JIANG, Y., ANDERSEN, H. R. Regeneration of Fe(II) from Fenton-derived ferric sludge using a novel biocathode. *Bioresource Technology*, 2020, 318, pp. 1-9. Disponibil: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.124195>
222. HE, D.-Q., ZHANG, Y.-J., PEI, D.-N., HUANG, G.-X. Degradation of benzoic acid in an advanced oxidation process: the effects of reducing agents. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 382, pp. 1-9. Disponibil: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121090>
223. MOHAPATRA, T., KUMAR, V., GHOSH, P. Hybrid Fenton oxidation processes with packed bed or fluidized bed reactor for the treatment of organic pollutants in wastewater: A Review. *Environmental Engineering Science*, 2020, pp. 1-15. Disponibil: <https://doi.org/10.1089/ees.2020.0070>

224. LEDAKOWICZ, S., BILÍŃSKA, L., ŻYŁŁA, R. Application of Fenton's reagent in the textile wastewater treatment under industrial conditions. *Ecological chemistry Engineering*, 2012, 19(2), pp. 163-174. Disponibil: <https://DOI:10.2478/v10216-011-0013-z>
225. SUN, L., LI, Y., LI, A. Treatment of actual chemical wastewater by a heterogeneous fenton process using natural pyrite. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2015, 12(11), pp. 13762-13778. Disponibil: <https://doi:10.3390/ijerph121113762>
226. FARSHCHI, M.E., AGHDASINIA, H., AND KHATAEE, A. Heterogeneous Fenton reaction for elimination of Acid Yellow 36 in both fluidized-bed and stirred-tank reactors: Computational fluid dynamics versus experiments. *Water Resource*, 2019, 151, pp. 203-214. Disponibil: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.12.011>
227. AGHDASINIA, H., BAGHERI, R., VAHID, B., KHATAEE, A. Central composite design optimization of pilot plant fluidized-bed heterogeneous Fenton process for degradation of an azo dye. *Environ. Technol.*, 2016, 37(21), pp. 2703-2712. Disponibil: <https://doi.org/10.1080/09593330.2016.1159734>
228. KHATAEE, A., VAHID, B., AGHDASINIA, H. AND BAGHERI, R. Semi-pilot scale fluidized bed reactor for removal of a textile dye through heterogeneous Fenton process using natural pyrite. *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 2018, 15(2), pp. 289-300. Disponibil: <https://doi.org/10.1007/s13762-017-1363-6>
229. GALVEZ, J.B., RODRIGUEZ, S.M. Solar photochemistry. Solar energy conversion and photoenergy systems. *Encyclopedia of Life Support Systems*, 2003, 2, pp. 163-183. Disponibil: [www.books.google.md](http://www.books.google.md)
230. BUTHIYAPPAN, A., ABDUL AZIZ, A. R., WAN DAUD, W. M. A. Recent advances and prospects of catalytic advanced oxidation process in treating textile effluents. *Reviews in Chemical Engineering*, 2016, 32(1), pp. 1-47. Disponibil: <https://doi.org/10.1515/revce-2015-0034>
231. PEREZ, M., TORRADES, F., DOMENECH, X., PERAL, J. Fenton and photo-Fenton oxidation of textile effluents. *Water Res.*, 2002, 36 (11), pp. 2703-2710. Disponibil: [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00506-1](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00506-1)
232. NAVARRO, R.R., ICHIKAWA, H., TATSUMI, K. Ferrite formation from photo-Fenton treated wastewater. *Chemosphere*, 2010, 80, pp. 404-409. Disponibil: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.04.023>
233. KUMAR SHIVAPPA MASALVAD, S., KUMAR SAKARE, P. Application of photo Fenton process for treatment of textile Congo-red dye solution. *Materials Today: Proceedings*, 2020. Disponibil:

**APLICAREA METODELOR FIZICO-CHIMICE COMBinate LA ÎNLĂTURAREA  
POLUANȚILOR TEXTILI DIN SOLUȚII APOASE**

- <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.08.650>
234. GURSOY-HAKSEVENLER, B.H., ARSLAN-ALATON, I. Effects of treatment on the characterization of organic matter in wastewater: a review on size distribution and structural fractionation. *Water Science and Technology*, 2020, pp. 1-30. Disponibil: <https://doi.org/10.2166/wst.2020.403>
235. CHACÓN, J.M., TERESA LEAL, M., SÁNCHEZ, M., BANDALA, E. R. Solar photocatalytic degradation of azo-dyes by photo-Fenton process. *Dyes and Pigments*, 2006, 69 (3), pp. 144-150. Disponibil: <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2005.01.020>
236. SOARES, P.A., SOUZA, R., SOLER, J., SILVA, T.F. Remediation of a synthetic textile wastewater from polyester-cotton dyeing combining biological and photochemical oxidation processes. *Separation and Purification Technology*, 2017, 172, pp. 450-462. Disponibil: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.08.036>
237. [www.sigmaaldrch.com](http://www.sigmaaldrch.com)
238. STRATULAT, E., DÎRU, M., SÎRBU, A. Indicații metodice la lucrările practice și de laborator la analiza chimică pentru studenții specialității „Chimie biofarmaceutică”. CHIȘINĂU, 2016, CEP USM, -65 P. Disponibil: 978-9975-71-869-1
239. ANSARI, M., OUDA, M., NADDEO, V., ALI, K.A. Impact of electrodes' configuration in an electrokinetic cell for oil-water separation. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 2021, 4, 100135, ISSN 2666-0164. Disponibil: <https://doi.org/10.1016/j.csee.2021.100135>.
240. CHOY, SY., et.al. Utilization of plant-based natural coagulants as future alternatives towards sustainable water clarification. *Journal of Environmental Sciences*, 2014, 26(11), pp. 2178-2189. Disponibil: <https://doi.org/10.1016/j.jes.2014.09.024>
241. SURPATEANU, M., ZAHARIA, C. Determinarea substanțelor oxidabile din apă. *Chimia Mediului: teste de control în laborator și probleme (I)*, 2013-2014, pp. 45-46. <https://www.scribd.com/document/357223286/Chimia-Mediului-aplicatii-2013-2014-1-1-pdf> accesat la 04.05.2020
242. ZHENG, C., ZHAO, L., ZHOU, X., FU, Z. Treatment technology for organic wastewaters. *Journal Water Treatment, Chapter 11*, 2016, pp. 249-285. Disponibil: <https://www.intechopen.com/chapters/41953>
243. TURAN-ERTAS, T., GUROL, M.D. Oxidation of diethylene glycol with ozone and modified Fenton processes. *Chemosphere*, 2002, 47(3), pp. 293-301. Disponibil: [https://doi.org/10.1016/s0045-6535\(01\)00312-5](https://doi.org/10.1016/s0045-6535(01)00312-5)
244. MOUSAVI, S., MAHVI, A.H., NASSERI, S., GHAFARI, S. Effect of Fenton process ( $H_2O_2/Fe^{2+}$ ) on removal of linear alkylbenzene sulfonate using

- central composite. *Iranian Journal of Environmental Health, Science and Engineering*, 2011, 8(2), pp. 129-138. Disponibil: <http://www.bioline.org.br/pdf?se11016>
245. KSENOFONTOVA, M., A. MITROFANOVA, A., MAMLEEVA, N., LUNIN, V. The ozonization of sodium lignosulfonate in the presence of hydrogen peroxide. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2007, 81(5), pp. 820-824. ISSN 0036-0244.
246. HU, J., ZHAO, M., JIANG, B., WU, S., LU, P. Catalytic transfer hydrogenolysis of native lignin to monomeric phenols over a ni–pd bimetallic catalyst. *Energy & Fuels*, 2020, 34(8), pp. 9754-9762. Disponibil: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c01962>
247. MOCANU, L., GONȚA, M., DUCA, GH. Parametrii fizico-chimici care influențează rata de oxidare/mineralizare a sării de natriu a acidului lignosulfonic cu reagentul Fenton. *STUDIA UNIVERSITATIS MOLDAVIAE, seria „Științe reale ale naturii”*, 2017, 6(106), pp. 78-85. ISSN 1814-3237
248. MOCANU, L., GONTA, M., MATVEEVICI, V., PORUBIN, V. The catalytic oxidation of sodium lignosulfonate and direct red dye in the presence of hydrogen peroxide. *5-й міжнародний конгрес Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування*. 2018, p. 16. Disponibil: <https://ena.lpnu.ua/handle/ntb/52361>
249. MOCANU, L., GONTA, M., DUCA, GH. Catalytic oxidation of 2,2 di(hydroxymethyl) propionic acid. *The 6th International Conference Ecological and Environmental Chemistry*, 2017, p. 230. ISBN 978-5-00189-092-8
250. MOCANU, L., GONTA, M., DUCA, GH. Oxidation of DR<sub>81</sub>-DEG with Fenton process. *20th International Symposium “The Environment and The Industry”*, SIMI-2017, 2017. p. 53. Disponibil: <http://doi.org/10.21698/simi.2017>
251. MOUSAVI, S.A., VASSEGHIAN, Y., BAHADORI, A. Evaluate the performance of Fenton process for the removal of methylene blue from aqueous solution: experimental. *Neural Network Modelling and Optimization. Environmental Progress & Sustainable Energy*, 2018, pp. 1-7. Disponibil: <https://DOI:10.1002/ep>
252. JAFARI, M.H., BAZRAFSHAN, E., YARI, A., ALIZADEH, M. Removal of azo dyes from aqueous solution using Fenton and modified Fenton processes. *Health Scope*, 2014, 3(1). Disponibil: <https://doi:10.17795/jhealthscope-15507>
253. ROBINSON, T., MCMULLAN, G., MARCHANT. R., NIGAM, P.

## APLICAREA METODELOR FIZICO-CHIMICE COMBinate LA ÎNLĂTURAREA POLUANȚILOR TEXTILI DIN SOLUȚII APOASE

- Remediation of dyes in textile effluent: A critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource technology*, 2001, 77(3), pp. 247-55. Disponibil: [https://doi:10.1016/s0960-8524\(00\)00080-8](https://doi:10.1016/s0960-8524(00)00080-8)
254. CHANDERIA, K., KUMAR, S., SHARMA, J., et.al. Degradation of Sunset Yellow FCF using copper loaded bentonite and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as photo-Fenton like reagent. *Arabian Journal of Chemistry*, 2017, 10, pp. 205-211. Disponibil: <https://doi:10.1016/j.arabjc.2012.07.023>
255. BAHMANI, P., MALEKI, A., GHAREMANI, A., KOHZADI, SH. Efficiency of Fenton oxidation process in removal of remazol black-B from aqueous. *J Health*, 2013, 4(1), pp. 57-67. Disponibil: <https://www.sid.ir/en/journal/ViewPaper.aspx?id=397335>
256. CHATTERJEE, S., KUMAR, A., BASU, S., DUTTA, S. Application of response surface methodology for methylene blue dye removal from aqueous solution using low cost adsorbent, *Chemical Engineering Journal*, 2012, 181, pp. 289-299. Disponibil: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.11.081>
257. WU, Y., ZHOUA, S., QIN, F., ZHENG, K., YE, X. Modelling the oxidation kinetics of Fenton's process on the degradation of humic acid. *J. Hazard. Mater.*, 2010, 179, pp. 533-539. Disponibil: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.03.036>
258. JIANLONG WANG; RUN ZHUAN. Degradation of antibiotics by advanced oxidation processes: An overview. *Science of the Total Environment, Journal Pre-proof*, 2019. Disponibil: <https://doi:10.1016/j.scitotenv.2019.135023>
259. KHAMWILAISAK, K., WRIGHT, P.C. Investigating laccase and titanium dioxide for lignin degradation. *Energy Fuels*, 2012, 26, pp. 2400-2406. Disponibil: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef3000533>
260. COWARD, T., LEE, J.G.M., CALDWELL, G.S. The effect of bubble size on the efficiency and economics of harvesting microalgae by foam flotation. *Journal of Applied Phycology*, 2015, 27(2), pp. 733-742. Disponibil: <https://doi.org/10.1007/s10811-014-0384-5>
261. MOCANU, L. Înlăturarea poluanților textili din sisteme model prin aplicarea proceselor electrochimice. *Revista de Știință, Inovare, Cultură și Artă „Akademos”*. 2021, 3(62), pp. 33-40. Disponibil: <https://doi.org/10.52673/18570461.21.3-62.04>
262. DUCA, GH., MATVEEVICI, V., GONȚA, M., MOCANU, L. Epurarea efluentului textil prin aplicarea metodelor de electroflotare, oxidare catalitică și de adsorbție pe cărbune activ. *Studia Universitatis (Seria Științe Reale și ale Naturii)*. 2019, 6(126), pp. 48-58. I Disponibil: ISSN 1814-3237 ISSNe 1857-498X

263. MATVEEVICI, V., GONȚA, M., MOCANU, L., PORUBIN, V. Înlăturarea coloranților textili și a substanțelor auxiliare prin electroflotare la prima etapă. *Studia Universitatis (Seria Științe Reale și ale Naturii)*. 2018, 1(111), pp. 170-178. ISSN 1814-3237
264. GONȚA, M., MOCANU, L., MATVEEVICI, V., PORUBIN-SCHIMBATOR, V. Procese de epurare a apelor reziduale de poluanți greu biodegradabili. *Chimie ecologică: istorie și realizări. Academicianul Gheoghe Duca, 70 ani de la naștere*, 2022, pp. 176-199. ISBN 978-9975-15905-0
265. DALIA, T.I., HAMEED, H.A. Study hybrid treatment technologies using (MBBR with Electro-flotation) for textile wastewater. *J. Phys.*, 2021, pp. 1-10. Disponibil: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2114/1/012052>
266. GONȚA, M., MATVEEVICI, V., IAMBARTEV, V., MOCANU, L., DUCA, GH. Studiul de înlăturare a colorantului portocaliu activ și a acidului 2,2-dihidroximetil propionic prin metode de concentrare, la prima etapă, urmate de oxidare și adsorbție. *STUDIA UNIVERSITATIS MOLDAVIAE, seria „Științe reale ale naturii”*, 2017, 6(106), pp. 68-77. ISSN 1814-3237
267. MOCANU, L., GONTA, M., MATVEEVICI, V., PORUBIN, V. Electroflotation of 2,2-Bis (hydroxymethyl) propionic acid from aqueous systems. *21st International Symposium “The Environment and The Industry”*, 2018, pp. 25-26. ISSN-L: 1843-5831
268. GONTA, M., MOCANU, L., DUCA, GH., MATVEEVICI, V. Electrofloatation of textile wastewaters from dispersants and emollients. *19<sup>TH</sup> International Symposium “The Environment and The Industry”, SIMI-2016*, 2016. pp. 85-86. Disponibil: [https://ibn.idsi.md/sites/default/files/imag\\_file/2016\\_Book\\_of\\_Abstracts\\_SIMI.pdf](https://ibn.idsi.md/sites/default/files/imag_file/2016_Book_of_Abstracts_SIMI.pdf)
269. PORUBIN-SCHIMBĂTOR, V., GONȚA, M., MOCANU, L., MATVEEVICI, V. Combinarea metodelor chimice și fizico-chimice în procesul de epurare a colorantului activ și a agenților auxiliari din sisteme model. *Conf. științ. Integrare prin Cercetare și Inovare*, 2019, pp. 206-209. ISBN 978-9975-149-46-4.
270. PORUBIN-SCHIMBĂTOR, V., GONȚA, M., MOCANU, L. Elaborarea procedeelelor de înlăturare a coloranților direcți în prezență de dietilenglicol din apele reziduale textile. *Conf. științ. Integrare prin Cercetare și Inovare*, 2018, pp. 202-205. ISSN 978-9975-142-49-6.
271. GONTA, M., MATVEEVICI, V., MOCANU, L., IAMBARTEV, V. Influența agentului de fixare (DEgl) în procesul de epurare a apelor reziduale textile prin electroflotare și coagulare. *Conf. științ. Integrare prin Cercetare și*

## APLICAREA METODELOR FIZICO-CHIMICE COMBinate LA ÎNLĂTURAREA POLUANȚILOR TEXTILI DIN SOLUȚII APOASE

- Inovare*, 2017, pp. 154-157. ISSN 978-9975-71-930-8.
272. GONTA, M., DUCA, GH., MATVEEVICI, V., IAMBARTEV, V., MOCANU, L. Metode de înlăturare a agenților de emoliere prin coagulare și electroflotare. *Conf. științ. Integrare prin Cercetare și Inovare*, 2016, pp. 187-190. ISBN 978-9975-71-814-1.
273. MOCANU, L., GONTA, M., MATVEEVICI, V., IAMBARTEV, V. Influența compușilor auxiliari textili asupra procesului de electroflotare. *Conf. științ. Integrare prin Cercetare și Inovare*, 2016, pp. 202-205. ISBN 978-9975-71-814-1.
274. GONTA, M., MATVEEVICI, V., IAMBARTEV, V., MOCANU, L. Metode fizico-chimice combinate de epurare a apelor modelate textile ce conțin în calitate de agenți de dispersie oxidul de propilenă. *Conf. științ. Integrare prin Cercetare și Inovare*, 2015, pp. 93-96. ISBN 978-9975-71-705-2.
275. ZAHARIA, C., SURPATEANU, M., MACOVEANU, M., et.al. Electrocoagulation/electroflotation–Methods applied for wastewater treatment. *Environmental Engineering and Management Journal*, 2005, 4(4), pp. 463-472.  
Disponibil:[https://www.academia.edu/31163135/Electrocoagulation\\_electroflotation\\_methods\\_applied\\_for\\_wastewater\\_treatment](https://www.academia.edu/31163135/Electrocoagulation_electroflotation_methods_applied_for_wastewater_treatment)
276. SHADI, A.M.H., KAMARUDDIN, M.A., NIZA, N.M. et al. Electroflotation treatment of stabilized landfill leachate using titanium-based electrode. *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 2021, pp. 2425-2440. Disponibil: <https://doi.org/10.1007/s13762-020-03005-3>
277. MOCANU, L., GONTA, M. Coagulation direct red dye and textile auxiliary agents in the presence of free formaldehyde. *22st International Symposium "The Environment and The Industry"*, Book of Abstracts Bucharest, Romania, 2019, pp. 20-21. Disponibil: <http://doi.org/10.21698/simi.2019>
278. PORUBIN-SCHIMBĂTOR, V., GONȚA, M., MOCANU, L. The diethylene glycol influence in the coagulation process of active and direct dyes. *International Conference ICICH60*, 2019, p. 173. ISBN 978-9975-62-428-2
279. MOCANU, L., GONTA, M. Coagulation-flocculation process of direct red 81 dye and diethylene glycol fixing agent. *The International Symposium "Priorities Of Chemistry For A Sustainable Development" Priochem. XII-th Edition*, 2017. p. 119. Disponibil: <https://icechim.ro/wp-content/uploads/summary2017.pdf>
280. MOCANU, L., GONȚA, M., PORUBIN-SCHIMBĂTOR, V. Coagularea auxiliarilor textili în prezența colorantului roșu direct. *Conf. științ. Integrare*



- prin Cercetare și Inovare*, 2018, pp. 215-217. ISSN 978-9975-142-49-6.
281. MOCANU, L. Coagularea chimică a sistemelor model ce conțin colorant roșu direct și agenți auxiliari. *Conf. științ. Integrare prin Cercetare și Inovare*, 2017, pp. 161-165. ISSN 978-9975-71-930-8
282. MOCANU, L., GONȚA, M., MATVEEVICI, V., IMBARTEV, V. Influența compușilor auxiliari textili asupra procesului de coagulare. *Conf. științ. Integrare prin Cercetare și Inovare*, 2015, pp. 99-102. ISBN 978-9975-71-705-2.
283. GONȚA, M., DUCA, GH., MATVEEVICI, V., MOCANU, L., IAMBARTEV, V. Textile waste water treatment of dyes by combining the coagulation and catalytic oxidation with hydrogen peroxide methods. *Management of Water Quality In Moldova. SPRINGER*. Part IV, Chapter 10, 2014, pp. 197-208. ISSN 0921-092x.
284. ECKENFELDER, W. W. Water, pollution. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 2000. Disponibil: <https://doi.org/10.1002/0471238961.1615121205031105.a01>
285. GOLOB, V., VINDER, A., SIMONIC, M. Efficiency of the coagulation/flocculation method for the treatment of dyebath effluents. *Dyes and Pigments*, 2005, 67(2), pp. 93-97. Disponibil: <https://doi:10.1016/j.dyepig.2004.11.003>
286. ZHANG, X., YANG, Z., WANG, Y., GAO, B.Y. The removal efficiency and reaction mechanism of aluminum coagulant on organic functional groups-carboxyl and hydroxyl. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 211-212, pp. 186-194. Disponibil: <https://DOI:10.1016/j.cej.2012.09.056>
287. BRODSKIY, V.A., KOLESNIKOV, V.A., IL'IN, V.I. Effect of the physicochemical characteristics of the disperse phase of slightly soluble compounds of nonferrous metals on the efficiency of their electroflotation extraction from aqueous solutions. *Theor Found Chem Eng.*, 2015, 49, pp. 138-144. Disponibil: <https://doi.org/10.1134/S0040579515020037>
288. КУЛЬСКИЙ Л.А., ГРЕБЕНЮК В.Д., САВЛЮК О.С. Электрохимия в процессах очистки воды. - Киев: Техника, 1987. -220 с.
289. КОВАЛЕВ В.В., КОВАЛЕВА О.В. Теоретические и практические аспекты электрохимической обработки воды. -Кишинев: Изд-во Молд. ГУ, 2003. -415 с. ISBN: 9975-70-375-5
290. KOLESNIKOV, V.A., IL'IN, V.I., BRODSKIY, V.A. et al. Electroflotation during wastewater treatment and extraction of valuable compounds from liquid technogenic waste: A review. *Theor Found Chem Eng.*, 2017, 51, pp. 369-383. Disponibil:

**APLICAREA METODELOR FIZICO-CHIMICE COMBinate LA ÎNLĂTURAREA  
POLUANȚILOR TEXTILI DIN SOLUȚII APOASE**

<https://doi.org/10.1134/S0040579517040200>

291. YATIN, T., VIJAYSAI, P. Process intensification in water and wastewater treatment systems. *Computer Aided Chemical Engineering*, 2012, 31, pp. 32-40. Disponibil: <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-59507-2.50005-6>
292. MOSTEFA, N. M., TIR, M. Coupling flocculation with electroflotation for waste oil/water emulsion treatment. Optimization of the operating conditions. *Desalination*, 2004, 161(2), pp. 115-121. Disponibil: [https://DOI:10.1016/S0011-9164\(04\)90047-1](https://DOI:10.1016/S0011-9164(04)90047-1)
293. MATVEEVICI, V., GONȚA, M., MOCANU, L., IAMBARTEV, V. Înlăturarea amestecului de coloranți și dispersați din soluții prin aplicarea metodelor de electroflotocoagulare și adsorbție. *STUDIA UNIVERSITATIS MOLDAVIAE, seria „Științe reale ale naturii”*, 2016, 6(96), pp. 142-152. ISSN 1814-3237.
294. MOCANU, L., GONȚA, M., MATVEEVICI, V., PORUBIN-SCHIMBĂTOR, V. Electroflotocoagularea colorantului roșu direct și a auxiliarelor textili în prezența poli(dialildimetilclorura de amoniu). *Conf. științ. Integrare prin Cercetare și Inovare*, 2019, pp. 199-202. Disponibil: ISBN 978-9975-149-46-4
295. RAGHU, S., AHMED BASHA, C. Chemical or electrochemical techniques, followed by ion exchange, for recycle of textile dye wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 149(2), pp. 324-330. Disponibil: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.03.087>
296. BOUZNIF, S., BALI, M. Coupling of the coagulation/flocculation and the anodic oxidation processes for the treatment of textile wastewater. *Journal of Water Supply: Research and Technology-Aqua*, 2021, 70(4), pp. 587-599. Disponibil: <https://doi.org/10.2166/aqua.2021.166>
297. MIYAHARA, R. Emollients. *Cosmetic Science and Technology*, 2017, 16, pp. 245-253. Disponibil: doi:10.1016/b978-0-12-802005-0.00016-1
298. SALA, M., GUTIÉRREZ-BOUZÁN, M. C. Electrochemical techniques in textile processes and wastewater treatment. *International Journal of Photoenergy*, 2012, pp. 1-12. Disponibil: <https://doi:10.1155/2012/629103>
299. SUKHDEV, A., MANJUNATHA, A.S., PUTTASWAMY, P. Oxidative cleavage of  $\beta$ -lactam ring of cephalosporins with chloramine-t in alkaline medium: a kinetic, mechanistic, and reactivity study. *ISRN Physical Chemistry*, 2013, pp. 1-10. Disponibil: <https://doi:10.1155/2013/738932>

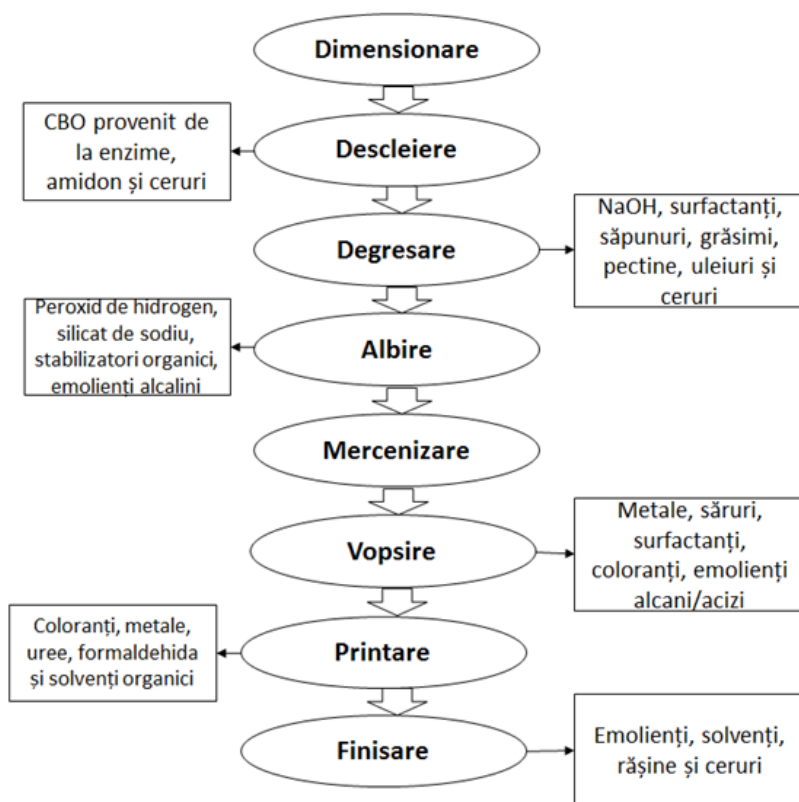
## ANEXE

**APLICAREA METODELOR FIZICO-CHIMICE COMBINATE LA ÎNLĂTURAREA  
POLUANȚILOR TEXTILI DIN SOLUȚII APOASE**

**ANEXA 1**

**Tabelul A1.1. Numărul de întreprinderi pe tipuri de activități în RM**

	2013	2014	2015
<b>Fabricarea produselor textile</b>	74	75	83
<b>Fabricarea articolelor de îmbrăcăminte</b>	256	240	253
<b>Tăbăcirea și finisarea pieilor; fabricarea articolelor de voiaj și marochinărie, harnașamentelor și încălțăminte; prepararea și vopsirea blănurilor</b>	71	70	61
<b>Fabricarea încălțăminte</b>	53	52	48
<b>Total</b>	<b>467</b>	<b>450</b>	<b>455</b>



**Fig. A1.1. Principalii poluanți evacuați la fiecare etapă tehnologică**

Tabelul A1.2. Încărcătura efluenților textili rezultați în etapa de umectare

Tipuri de fibre	Tipul de procesare	pH	CBO, mg/L	ST, mg/L	Consumul de apă per proces, L/kg
<b>Bumbac</b>	<b>Descleiere</b>	-	1700-5200	16000-32000	3-9
	<b>Degresare</b>	10-13	50-2900	7600-17400	26-43
	<b>Albire</b>	8,5-9,6	90-1700	2300-14400	3-124
	<b>Mercerizare</b>	5,5-9,5	45-65	600-1900	232-308
	<b>Vopsire</b>	5-10	11-1800	500-141000	8-300
<b>Lână</b>	<b>Degresare</b>	9-14	30000-40000	1129-64448	46-100
	<b>Vopsire</b>	4,8-8	380-2200	3855-8315	16-22
	<b>Spălare</b>	7,3-10,3	4000-11455	4830-1927	334-835
	<b>Neutralizare</b>	1,9-9	28	1241-4830	104-131
	<b>Albire</b>	6,0	390	908	3-22
<b>Nailon</b>	<b>Degresare</b>	10,4	1360	1882	50-67
	<b>Vopsire</b>	8,4	368	641	17-33
<b>Acril</b>	<b>Degresare</b>	9,7	2190	1874	50-67
	<b>Vopsire</b>	1,5-3,7	175-2000	833-1968	17-33
	<b>Degresare finală</b>	7,1	668	1191	67-8
<b>Poliester</b>	<b>Degresare</b>	-	500-800	-	25-42
	<b>Vopsire</b>	-	480-27000	-	17-3
	<b>Degresare finală</b>	-	650	-	17-33
<b>Viscoză</b>	<b>Degresare și vopsire</b>	8,5	2832	3334	17-33
	<b>Baia de sărare</b>	6,8	58	4890	4,13

**APLICAREA METODELOR FIZICO-CHIMICE COMBinate LA ÎNLĂTURAREA  
POLUANȚILOR TEXTILI DIN SOLUȚII APOASE**

*Continuare Anexa 1*

**Tabelul A1.3. Poluanți textili rezultați în etapa de spălare**

Etapa de prelucrare/ Fibre	Substanțe		
	Anorganice		Organice
<b>Descleiere</b> Lână Bumbac Viscoză Mătase Acetați	Na <sup>+</sup> Ca <sup>2+</sup> NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> Cl <sup>-</sup>	Celuloză carboximetică (SD), enzime (B), grăsimi (SD), hemiceluloza (D), surfactanți neionogeni (D), uleiuri (SD), amidon (B), ceruri (SD)
	Na <sup>+</sup> NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Celuloză carboximetică (SD), enzime (B), grăsimi (SD), gelatină (D), uleiuri (SD), polimeri (NB), alcool polivinilic (D), amidon (B), ceruri (SD)
<b>Degresare</b> Bumbac  Viscoză Acetați  Lână Materiale sintetice	Na <sup>+</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Surfactanți anionici (D), ceruri cotonice (NB), grăsimi (SD), glicerol (B), hemiceluloza (D), surfactanți neionogeni (D), substanțe peptidice (D), amidon (B), ceruri (SD)
	Na <sup>+</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Detergenți anionici (D), grăsimi (SD), detergenți neionogeni (B), uleiuri (SD), săpunuri (B), ceruri (SD)
	Na <sup>+</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Detergenți anionici (D), glicol (SD), uleiuri minerale (SD), detergenți neionogeni (B), săpunuri (B)
	Na <sup>+</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Surfactanți anionici (D), agenți antistatici (NB), grăsimi (SD), surfactanți neionogeni (D), uleiuri (SD), spirt petrochimic (D), săpunuri (B), ceruri (SD)
<b>Vopsire</b> Bumbac Viscoză In  Lână	Na <sup>+</sup> Cr <sup>3+</sup> Cu <sup>2+</sup> Sb <sup>3+</sup> K <sup>+</sup> NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup> CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> F <sup>-</sup> , S <sup>2-</sup> NO <sub>2</sub> <sup>2-</sup> O <sub>2</sub> <sup>2-</sup> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Naftol (D), acetați (B), amide și acizi naftolici (B), agenți de dispersie anionici (D), surfactanți anionici (D), agenți de dispersie cationici (NB), amine clorurate (SD), aldehydă formică (D), formiați (B), nitroamine (SD), surfactanți neionogeni (NB), coloranți reziduali (NB), săpunuri (B), uleiuri solubile (D), uleiuri sulfatate (D), acid tanic (D), tartrați (B), uree (B)
	Na <sup>+</sup> K <sup>+</sup> NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> Cr <sup>3+</sup> Cu <sup>2+</sup> Al <sup>3+</sup>	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> Cl <sup>-</sup>	Acetați (B), agenți de dispersie (B), formiați (B), coloranți reziduali (NB), uleiuri sulfonate (D), tartrați (B),
	Na <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup> CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Acetați (B), formiați (B), poliamide oligocene (N), coloranți reziduali (NB), uleiuri sulfonate (D)
	Na <sup>+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Acetați (B), amine aromatice (D), formiați (B),

Poliamidă	Cu <sup>2+</sup> NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>		agenți de emoliere (N), compuși fenolici (D), coloranți reziduali (NB), agenți de încetinire (N), surfactanți (D), oxid tioureic (D)
Acril Poliester	Na <sup>+</sup> NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup> ClO <sup>-</sup> NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> Cl <sup>-</sup> SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Acetați (B), surfactanți anionici (D), agenți antistatici (NB), agenți de dispersie (D), coloranți (SD), EDTA (NB), oxid de etilen condensat (N), formiați (B), uleiuri minerale (SD), surfactanți neionogeni (D), coloranți reziduali (NB), săpunuri (D), solvenți (D)

\*\*\* *B-biodegradabilă, SD-slab degradabilă, B-biodegradabilă, N-necunoscut, NB-nebiodegradabilă, D-biodegradabila după procesare*

**APLICAREA METODELOR FIZICO-CHIMICE COMBinate LA ÎNLĂTURAREA  
POLUANȚILOR TEXTILI DIN SOLUȚII APOASE**

*Continuare Anexa 1*

**Tabelul A1.4. Caracteristica efluenților textil proveniți de la vopsirea  
bumbacului**

<b>t, °C</b>	5-45	21-62	33-45	35-45	5-45	-	35-45	-
<b>pH</b>	6-10	6,9-11,8	5,5-10,5	6-10	7-9	-	6-10	-
<b>CCO, mg/L</b>	50-12000	150-30000	150-10000	150-10000	50-10000	150-12000	1000-1500	100
<b>CBO<sub>5</sub>, mg/L</b>	0-6000	80-6000	100-4000	100-4000	100-4000	80-6000	300-500	
<b>ST, mg/L</b>	-	6000-7000				-	-	
<b>SST, mg/L</b>	5-8000	15-8000	100-5000	100-5000	0-5000	100-8000	200-400	
<b>SDT, mg/L</b>	900-3100	2900-3000	150-6000	1800-6000	800-6000	2900-3100	8000-1200	-
<b>Clor, mg/L</b>	1000-6000	-	-			1000-1600	-	
<b>Cloruri, mg/L</b>	-		200-6000	1000-6000	1000-6000	-	3000-6000	
<b>AT vs CaCO<sub>3</sub>, mg/L</b>	-	17-22	500-800	500-800	500-800	-	-	
<b>NNT, mg/L</b>	70-80	70-80	70-80	70-80	70-80	70-80	70-80	70-80
<b>Sulfați, mg/L</b>	600-1000	-	500-700		500-800	-	600-1000	
<b>Uleiuri și grăsimi, mg/L</b>	10-30	5-6	10-50		10-40	-	10-30	
<b>Zinc, mg/L</b>	<10	4-5	3-6			10 <	10 <	
<b>Sodiu, mg/L</b>	7000		400-2175	610-2175	610-2175	-	700	



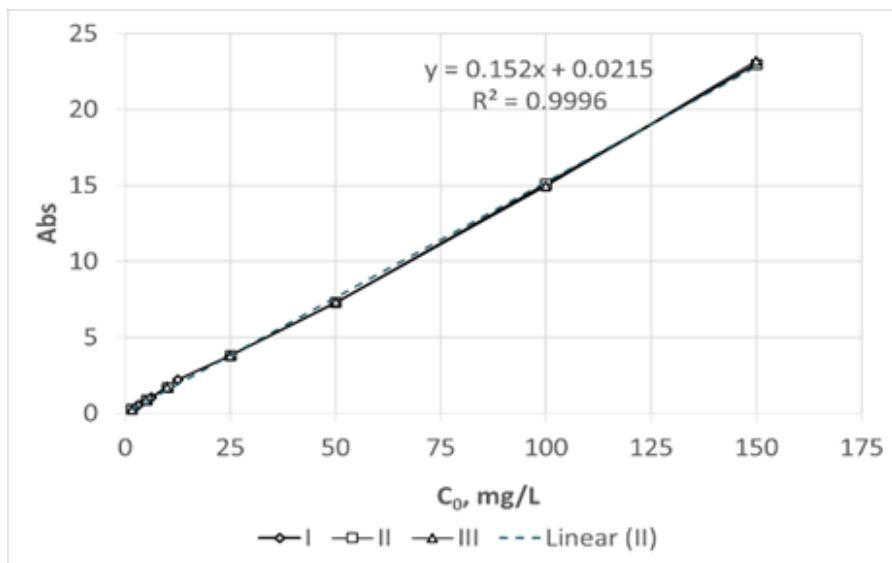
**Tabelul A1.5. Principalele substanțe auxiliare folosite în industria textilă**

<b>Substanțe auxiliare</b>	<b>Funcțiile lor în procesul tehnologic</b>
<b>Agenți de calibrare</b>	Îmbunătățesc rezistența mecanică a fibrelor
<b>Agenți de albire</b>	Îndepărtează culoarea naturală a fibrelor
<b>Agenți de suprafață</b>	Micșorează tensiunea superficială a fibrelor la contactul cu apa
<b>Emolienți</b>	Înmuierea fibrelor
<b>Sechestranti</b>	Formează complexe cu ioni metalici pentru a preveni interferența lor în proces
<b>Sare (NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)</b>	Neutralizează sarcinile electrice (electrolit)
<b>NaOH</b>	Curăță și mercerizează bumbacului; ajustează pH-ul în baia de vopsire
<b>Acizi și Baze</b>	Ajustează pH-ului

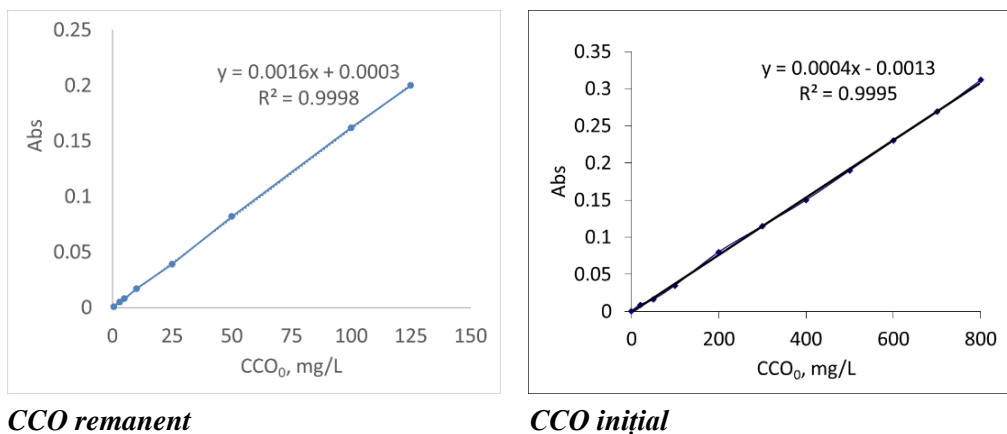
**Tabelul A1.6. Agenții auxiliarii din baia de vopsire**

<b>Denumirea auxiliarelor</b>	<b>Compoziție</b>	<b>Funcție</b>
<b>Săruri</b>	Clorură de sodiu Sulfat de sodiu	Neutralizează potențialul zeta de pe suprafața fibrelor/ țesăturilor
<b>Acizi</b>	Acid acetic, acid sulfuric	Ajustarea pH-ului
<b>Baze</b>	Hidroxid de sodiu Carbonat de sodiu	Ajustarea pH-ului
<b>Soluții tampon</b>	Fosfați	Ajustarea pH-ului
<b>Agenți de chelare</b>	Acid etilendiaminotetraacetic	Elimină durtatea, încetinește procesul de vopsire
<b>Agenți de dispersie și agenți activi de suprafață</b>	Anioni, cationi și neionogeni	Dispersează colorantul, controlează cantitatea de colorant, emoliază suprafața fibrelor/ țesăturilor
<b>Agenți de oxidare</b>	Peroxid de hidrogen Nitrit de sodiu	Insolubilizează coloranții
<b>Agenți de reducere</b>	Hidrosulfid de sodiu Sulfid de sodiu	Solubilizează coloranții, reduc coloranții neconsumați
<b>Agenți purtători</b>	Fenili Fenoli Benzeni clorurați	Sporesc adsorbția fibrelor/ țesăturilor

ANEXA 2

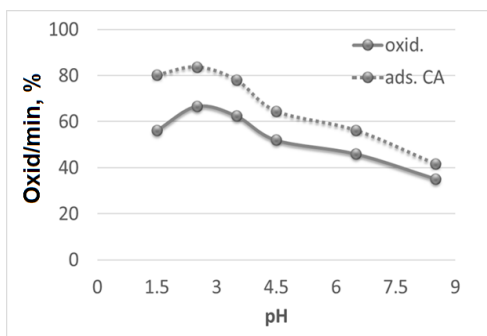


**Fig. A2.1. Curba de etalonare pentru agentul de colorare RD (C),  $\lambda = 505 \text{ nm}$**

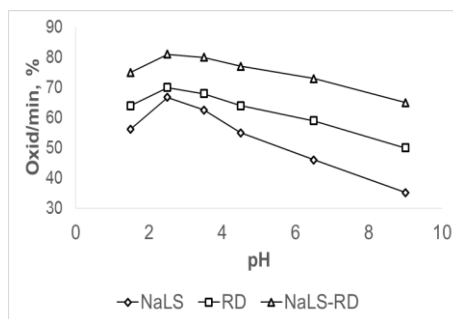


**Fig. A2.2. Curba de etalonare pentru valorile CCO măsurate la  $\lambda = 600 \text{ nm}$**

ANEXA 3



a – Influența pH-ului asupra gradului de oxidare/mineralizare a efluentului simplu ce conține *NaLS*

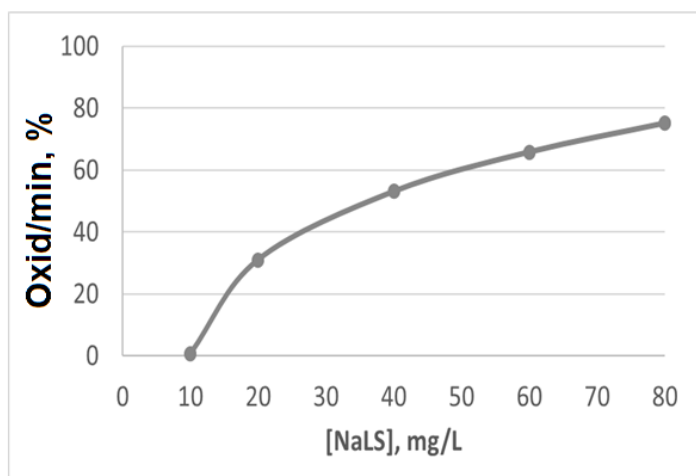


b – Influența pH-ului asupra gradului de oxidare/mineralizare a 3 tipuri de efluente sintetice; *NaLS*, *RD*, *NaLS-RD*

**Fig. A3.1. Performanța de epurare a efluenților sintetici textili în funcție de valoarea pH-ului;  $[NaLS]_0=60,0$  mg/L,  $[Fe^{2+}]_0=0,3$  mM,  $[H_2O_2]_0=3,0$  mM,  $t=10$  min,  $25^\circ C$**

*oxid* – procesul de oxidare catalitică

*ads.CA* – procesul de adsorbție pe cărbune activ după oxidarea catalitică



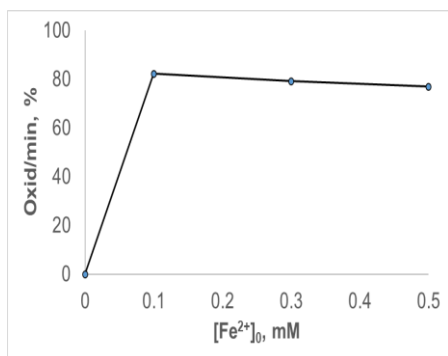
**Fig. A3.2. Gradul de oxidare /mineralizare (%) a dispersatului în funcție de concentrația lui inițială;  $[Fe^{2+}]_0=0,3$  mM,  $[H_2O_2]_0=3,0$  mM,  $t=10$  min,  $25^\circ C$**

**APLICAREA METODELOR FIZICO-CHIMICE COMBINATE LA ÎNLĂTURAREA  
POLUANȚILOR TEXTILI DIN SOLUȚII APOASE**

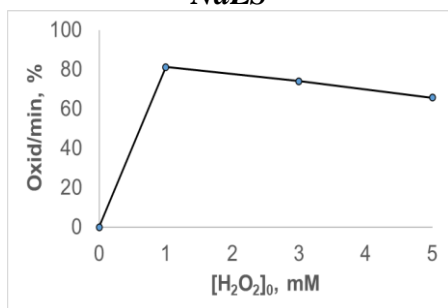
*Continuare Anexa 3*

**Tabelul A3.1. Oxidarea/mineralizarea (%) efluentului sintetic textil *DEgl-RD*  
în funcție de raportul dintre reactanți; pH=2,5, t=10 min, 25 °C**

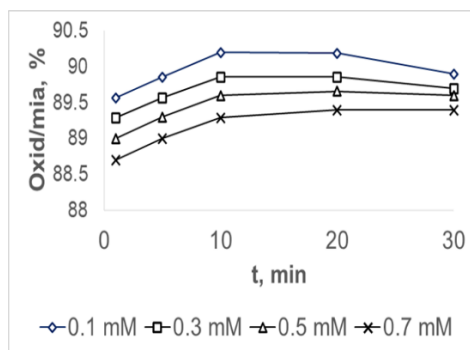
Reagentul Fenton		1 min	10 min	60 min	Adsorbția pe CA
Ioni Fe(II), mM	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , mM				
0,3	1,0	90,0	90,7	90,2	91,3
	3,0	89,5	89,8	90,4	91,6
	5,0	87,1	87,1	87,1	92,3
0,1	3,0	89,1	89,3	90,0	92,0
0,3		89,5	89,8	90,4	91,6
0,5		90,2	90,2	91,1	91,1



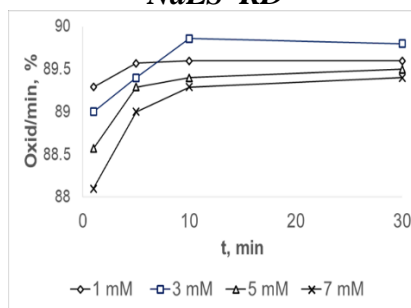
***NaLS***



***NaLS***



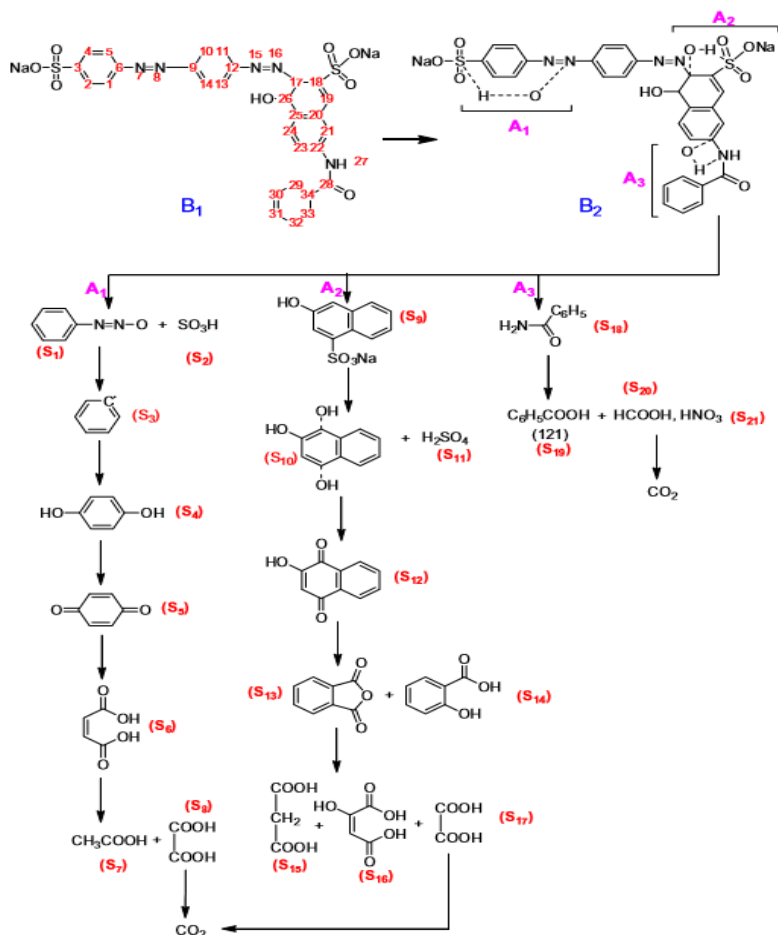
***NaLS-RD***



***NaLS-RD***

**Fig. A3.3. Oxidarea/mineralizarea (%) a 2 tipuri de efluenți sintetici în funcție  
de raportul dintre reactanți; pH=2,5, t=10 min, 25 °C**

*continuaare Anexa 3*



**Fig. A3.4. Mecanismul de oxidare sono-Fenton a agentului de colorare direct RD**

**APLICAREA METODELOR FIZICO-CHIMICE COMBINATE LA ÎNLĂTURAREA  
POLUANȚILOR TEXTILI DIN SOLUȚII APOASE**

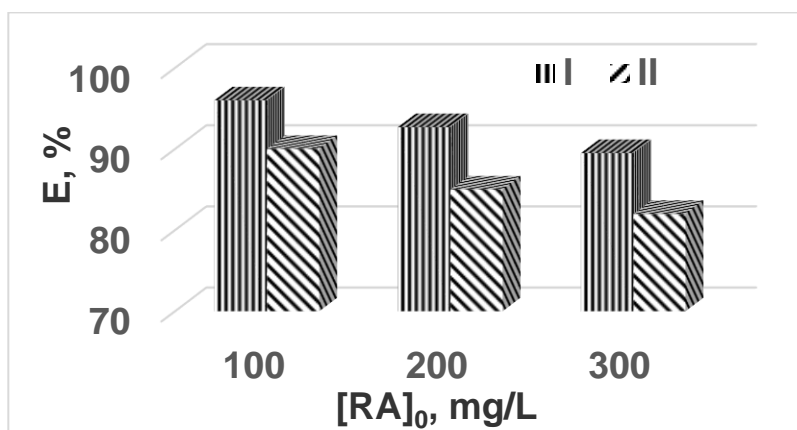
**ANEXA 4**

**Tabelul A4.1. Înlăturarea poluanților textili din efluenții sintetici  
AUX-PA prin procesul de electroflotare urmat de adsorbția pe CA;  
[PA]<sub>0</sub>=100,0 mg/L, i=54,1 A·m<sup>-2</sup>, t=10 min, 25 °C**

[AUX] <sub>0</sub> , mg/L	Electroflotare		Adsorbția pe CA	
	CCO <sub>t</sub> , mgO/L	E, %	CCO <sub>t</sub> , mgO/L	E, %
	<i>OP-PA</i>			
<b>20,0</b>	12,5	78,3	7,5	86,9
<b>40,0</b>	13,8	80,4	8,1	88,4
<b>60,0</b>	15,0	80,7	9,4	87,9
<b>80,0</b>	16,3	80,9	10,0	88,2
	<i>DMPA-PA</i>			
<b>20,0</b>	18,8	73,2	21,9	68,8
<b>40,0</b>	20,6	74,2	25,0	68,8
<b>60,0</b>	22,5	77,5	26,3	73,8
<b>80,0</b>	25,0	79,2	28,8	76,0
	<i>DEgl-PA</i>			
<b>20,0</b>	16,3	76,8	3,1	97,8
<b>40,0</b>	22,5	78,6	5,0	97,0
<b>60,0</b>	26,9	80,1	6,3	96,6
<b>80,0</b>	36,3	77,3	7,5	96,3

**Tabelul A4.2. Concentrația compușilor remanenți (CCO<sub>0</sub>, mgO/L) rezultați la epurarea efluenților sintetici *AUX*–*COL* prin combinarea metodelor fizico-chimice; [COL]<sub>0</sub>=200,0 mg/L, *i*=54,1 A·m<sup>-2</sup>, *t*=10 min, 25 °C**

[AUX] <sub>0</sub> , mg/L	<i>AUX-PA</i>			<i>AUX-RD</i>		
	CCO <sub>0</sub> , mgO/L	Electro- flotare	Adsorbție pe CA	CCO <sub>0</sub> , mgO/L	Electro- flotare	Adsorbție pe CA
	<i>OP-PA</i>			<i>OP-RD</i>		
20,0	120,0	24,4	16,3	210	1,9	-
40,0	135,0	25,6	18,8	235	2,5	-
60,0	150,0	26,9	20,0	240	3,1	-
80,0	165,0	28,1	21,3	275	3,8	-
	<i>DMPA-PA</i>			<i>DMPA-RD</i>		
20,0	150,0	36,3	37,5	200	5,6	-
40,0	165,0	37,5	37,5	250	6,9	-
60,0	175,0	38,8	38,1	280	8,1	6,9
80,0	200,0	40,6	38,1	305	11,9	7,5
	<i>DEgl-PA</i>			<i>DEgl-RD</i>		
20,0	145,0	29,4	10,0	210	9,4	1,3
40,0	165,0	33,8	11,3	250	10,6	2,5
60,0	185,0	39,4	12,5	275	12,5	2,5
80,0	205,0	39,5	14,4	295	13,1	3,8



**Fig. A4.1. Eficiența procesului de electroflotare a efluenților sintetici *AF-RA* (I) și *NaLS-DMPA-DEgl-RA-AF* (II); [NaLS-DMPA-DEgl]<sub>0</sub>=60,0 mg/L, [AF]<sub>0</sub>=60,0 mg/L, *i*=54,1 A·m<sup>-2</sup>, *t*=10 min, 25 °C**

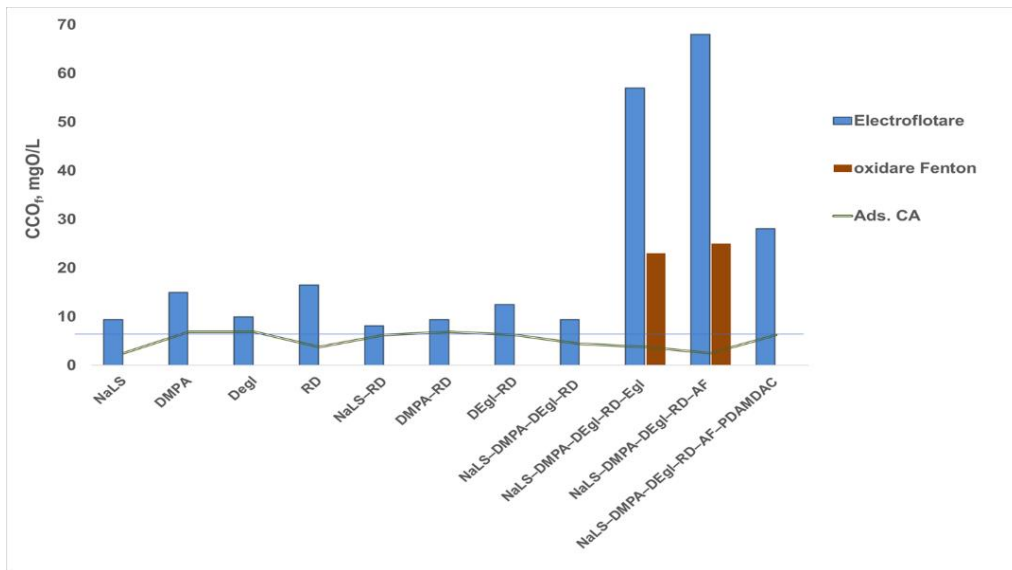
**APLICAREA METODELOR FIZICO-CHIMICE COMBinate LA ÎNLĂTURAREA  
POLUANȚILOR TEXTILI DIN SOLUȚII APOASE**

*Continuare Anexa 4*

**Tabelul A4.3. Epurarea efluenților sintetici  
NaLS–DMPA–Degl–RD–AF–PDAMDAC prin aplicarea procesului de  
electroflotare în etapa primară; [NaLS–DMPA–DEgl]<sub>0</sub>=120,0 mg/L,  
i=54,1 A·m<sup>-2</sup>, [Fe<sup>2+</sup>]<sub>0</sub>=0,3 mM, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub>=3,0 mM, pH=2,5, t=10 min, 25 °C**

[AF] <sub>0</sub> - [PDMDAC] <sub>0</sub> , mg/L	CCO <sub>0</sub> , mgO/L	Electroflotare		Oxidare catalitică		Adsorbție pe CA	
		CCO <sub>t</sub> , mgO/L	E, %	CCO <sub>t</sub> , mgO/L	Oxid/ min, %	CCO <sub>t</sub> , mgO/L	E, %
<b>[RD]<sub>0</sub>=100,0 mg/L</b>							
<b>20,0-40,0</b>	<b>415,0</b>	3,1	99,3	-	-	-	-
<b>40,0-40,0</b>	<b>430,0</b>	3,1	99,3	-	-	-	-
<b>60,0-20,0</b>	<b>425,0</b>	7,5	98,2	-	-	-	-
<b>60,0-40,0</b>	<b>450,0</b>	3,8	99,2	-	-	-	-
<b>60,0-60,0</b>	<b>475,0</b>	6,3	98,7	-	-	-	-
<b>[RD]<sub>0</sub>=200,0 mg/L</b>							
<b>20,0-40,0</b>	<b>520,0</b>	23,1	95,6	15,0	97,1	5,6	98,9
<b>40,0-40,0</b>	<b>550,0</b>	16,3	97,0	12,5	97,7	4,8	99,1
<b>60,0-40,0</b>	<b>575,0</b>	15,0	97,4	-	-	6,9	98,8
<b>60,0-60,0</b>	<b>600,0</b>	12,5	97,9	-	-	6,3	98,9
<b>[RD]<sub>0</sub>=300,0 mg/L</b>							
<b>20,0-60,0</b>	<b>650,0</b>	13,1	98,0	-	-	5,6	99,1
<b>40,0-60,0</b>	<b>680,0</b>	18,8	97,2	-	-	8,1	98,8
<b>60,0-60,0</b>	<b>700,0</b>	5,0	99,3	-	-	-	-
<b>60,0-80,0</b>	<b>730,0</b>	5,6	96,6	-	-	-	-
<b>60,0-100,0</b>	<b>750,0</b>	6,3	99,2	-	-	-	-
<b>60,0-120,0</b>	<b>785,0</b>	7,5	99,0	-	-	-	-
<b>[RD]<sub>0</sub>=400,0 mg/L</b>							
<b>20,0-60,0</b>	<b>735,0</b>	53,1	92,8	29,4	96,0	10,0	98,6
<b>40,0-60,0</b>	<b>750,0</b>	62,5	91,7	35,0	95,3	12,5	98,3
<b>60,0-60,0</b>	<b>775,0</b>	65,0	91,9	37,5	95,3	15,0	98,1
<b>60,0-80,0</b>	<b>800,0</b>	56,9	92,9	32,5	96,0	17,5	97,8
<b>60,0-100,0</b>	<b>825,0</b>	23,8	97,1	15,0	98,8	6,3	99,2
<b>60,0-120,0</b>	<b>855,0</b>	37,5	95,6	17,5	97,9	5,0	99,4





**Fig. A4.2. Valorile  $CCO_0$  după aplicarea consecutivă a metodelor fizico-chimice pe efluenții sintetici cu diferită compoziție chimică;  
 $[RD]_0=200,0$  mg/L,  $[AUX]_0=60,0$  mg/L,  
 $[NaLS-DMPA-DEgl]_0=60,0$  mg/L,  $i=54,1$  A·m<sup>-2</sup>,  $t=10$  min, 25 °C**

ANEXA 5

**Tabelul A5.1. Coagularea efluenților sintetici simpli la variația valorii pH-ului; [AUX]<sub>0</sub>=60,0 mg/L, [Al<sup>3+</sup>]<sub>0</sub>=2,16 mg/L, v=500 rpm, t=5 min, 25 °C**

pH	NaLS		DMPA		DEgl		RD	
	CCO <sub>t</sub> , mgO/L	E, %	CCO <sub>t</sub> , mgO/L	E, %	CCO <sub>t</sub> , mgO/L	E, %	CCO <sub>t</sub> , mgO/L	E, %
4,5	9,4	84,3	7,0	91,3	20,0	75,0	5,0	96,7
5,0	8,2	86,3	6,2	92,3	15,6	80,5	4,4	97,1
5,5	6,1	89,8	6,2	92,3	14,4	82,0	3,6	97,8
6,0	5,6	90,7	7,0	91,3	15,0	81,3	2,3	98,5
6,5	6,5	89,2	7,6	90,5	16,6	79,3	3,0	98,0
7,0	8,8	85,3	9,4	88,3	16,3	79,6	3,6	97,6

**Tabelul A5.2. Coagularea efluenților sintetici complecși AUX–RD la variația valorii pH-ului; [RD]<sub>0</sub>=200,0 mg/L, [AUX]<sub>0</sub>=60,0 mg/L, [Al<sup>3+</sup>]<sub>0</sub>=2,16 mg/L, v= 500 rpm, t=5 min, 25 °C**

pH	NaLS–RD		DMPA–RD		DEgl–RD		NaLS–DMPA– DEgl–RD	
	CCO <sub>t</sub> , mgO/L	E, %	CCO <sub>t</sub> , mgO/L	E, %	CCO <sub>t</sub> , mgO/L	E, %	CCO <sub>t</sub> , mgO/L	E, %
4,5	10,0	95	8,1	97,1	15	94,5	9,4	96,8
5,0	1,9	99,1	3,1	98,9	50,	97,1	8,1	97,3
5,5	1,9	99,1	3,4	98,8	3,9	97,8	6,9	97,7
6,0	2,1	98,9	3,6	98,7	3,1	98,5	11,3	96,2
6,5	2,5	98,7	3,8	98,6	3,8	97,8	12,5	95,8
7,0	3,5	98,5	3,8	98,6	6,3	96,3	14,4	95,2

**Tabelul A5.3. Coagularea efluenților sintetici complecși *AUX-RA* la variația concentrației ionilor  $Al(III)$ ;  $[RA]_0=200,0$  mg/L,  $[AUX]_0=60,0$  mg/L,  $pH=5,5$ ,  $v=500$  rpm,  $t=5$  min,  $25$  °C**

$[Al^{3+}]_0$ , mg/L	<i>NaLS-RA</i> CCO <sub>0</sub> =290,0 mgO/L		<i>DMPA-RA</i> CCO <sub>0</sub> =300, mgO/L		<i>DEgl-RA</i> CCO <sub>0</sub> =295,0 mgO/L	
	CCO <sub>t</sub> , mgO/L	E, %	CCO <sub>t</sub> , mgO/L	E, %	CCO <sub>t</sub> , mgO/L	E, %
2,16	5,6	98,0	3,8	98,7	4,4	98,5
4,32	5,6	98,0	3,1	98,9	4,4	98,5
6,48	5,6	98,0	4,4	98,5	5,0	98,3
8,64	4,4	98,5	4,4	98,5	5,0	98,3
10,8	3,8	98,7	4,4	98,5	4,4	98,5
12,96	5,0	98,3	3,8	98,7	5,0	98,3
15,12	4,4	98,5	4,4	98,5	6,3	97,9
17,28	5,6	98,1	4,4	98,5	6,3	97,9
19,44	5,6	98,1	6,3	97,9	6,9	97,7
21,60	5,6	98,1	8,1	97,3	6,9	97,7

**Tabelul A5.4. Valoarea compușilor remanenți (CCO<sub>t</sub>, mgO/L) a efluenților sintetici *NaLS-DMPA-DEgl-RD* după procesul de coagulare în funcție de concentrația ionilor  $Al(III)$ ;  $[RD]_0=100,0$  mg/L,  $[NaLS-DMPA-DEgl]_0=60,0\div 180,0$  mg/L,  $pH=5,5$ ,  $v=500$  rpm,  $t=5$  min,  $25$  °C**

$[Al^{3+}]_0$ , mg/L	$[NaLS-DMPA-DEgl]_0=60,0$ mg/L	$[NaLS-DMPA-DEgl]_0=90,0$ mg/L	$[NaLS-DMPA-DEgl]_0=120,0$ mg/L	$[NaLS-DMPA-DEgl]_0=180,0$ mg/L
	CCO <sub>0</sub> =120,0 mgO/L	CCO <sub>0</sub> =135,0 mgO/L	CCO <sub>0</sub> =150,0 mgO/L	CCO <sub>0</sub> =175,0 mgO/L
2,16	3,8	3,8	2,5	5,0
4,32	4,4	5,0	1,9	5,0
6,48	4,4	6,3	2,5	5,0
8,64	5,0	5,6	5,6	5,6
10,8	5,0	3,8	2,5	5,6
21,6	4,4	4,4	1,9	6,3
42,12	3,8	3,1	4,4	6,3
64,8	5,0	2,5	1,3	6,9
86,4	5,6	2,5	3,8	6,3
100,8	5,6	2,5	1,9	5,6
122,4	6,3	2,5	4,4	6,3

**APLICAREA METODELOR FIZICO-CHIMICE COMBinate LA ÎNLĂTURAREA  
POLUANȚILOR TEXTILI DIN SOLUȚII APOASE**

*Continuare Anexa 5*

**Tabelul A5.5. Epurarea efluenților sintetici *NaLS–DMPA–DEgl–RD* în funcție de concentrația ionilor Al(III); [RD]<sub>0</sub>=200,0 mg/L, pH=5,5, v=500 rpm, t=5 min, 25 °C**

[Al <sup>3+</sup> ] <sub>0</sub> , mg/L	[NaLS–DMPA–DEgl] <sub>0</sub> =60,0 mg/L		[NaLS–DMPA–DEgl] <sub>0</sub> =120,0 mgO/L		[NaLS–DMPA–DEgl] <sub>0</sub> =180,0 mgO/L	
	CCO <sub>t</sub> , mgO/L	E, %	CCO <sub>t</sub> , mgO/L	E, %	CCO <sub>t</sub> , mgO/L	E, %
2,16	5,0	97,9	3,8	98,6	8,8	97,1
4,32	5,6	97,7	8,1	96,8	6,9	97,7
6,48	5,6	97,7	5,1	98,2	6,3	97,9
8,64	5,0	97,9	5,0	98,1	5,6	98,1
10,8	5,6	97,7	5,0	98,1	6,3	97,9
21,6	5,6	97,7	3,8	98,6	6,3	97,9
42,12	6,3	97,4	8,8	96,7	5,0	98,3
64,8	6,3	97,4	3,8	98,6	6,3	97,9
86,4	5,6	97,7	2,5	99,1	5,0	98,3
100,8	6,3	97,4	1,9	99,3	5,6	98,1
122,4	6,3	97,4	4,4	98,4	4,4	98,5

**Tabelul A5.6. Epurarea efluenților sintetici *NaLS–DMPA–DEgl–RD* în funcție de concentrația ionilor A(III); [RD]<sub>0</sub>=300,0 mg/L, pH=5,5, v=500 rpm, t=5 min, 25 °C**

[Al <sup>3+</sup> ] <sub>0</sub> , mg/L	[NaLS–DMPA–DEgl] <sub>0</sub> =60,0 mg/L		[NaLS–DMPA–DEgl] <sub>0</sub> =120,0 mg/L		[NaLS–DMPA–DEgl] <sub>0</sub> =180,0 mg/L	
	CCO <sub>t</sub> , mgO/L	E, %	CCO <sub>t</sub> , mgO/L	E, %	CCO <sub>t</sub> , mgO/L	E, %
2,16	21,9	93,6	43,1	88,7	52,5	86,7
4,32	5,6	98,4	39,4	89,6	36,3	90,8
6,48	5,6	98,4	26,3	93,1	27,5	93,0
8,64	5,6	98,4	27,5	92,8	43,8	88,9
10,8	5,0	98,5	33,1	91,3	33,1	91,6
21,6	5,0	98,5	4,4	98,8	5,0	98,7
42,12	5,0	98,5	3,1	99,2	5,0	98,7
64,8	5,6	98,4	3,8	99,0	5,0	98,7
86,4	6,3	98,1	4,4	98,8	10,6	97,3
100,8	6,3	98,1	4,4	98,8	5,6	98,6
122,4	6,3	98,1	4,4	98,8	6,3	98,4

**Tabelul A5.7. Epurarea efluenților sintetici complecși  
NaLS–DMPA–Degl–RD–AF în funcție de  $[Al^{3+}]_0$ ,  $[AF]_0$  și  $[RD]_0$ ;  
 $[NaLS–DMPA–DEgl]_0=60,0$  mg/L, pH=5,5, v=500 rpm, t=5 min, 25 °C**

$[AF]_0$ , mg/L	$[Al^{3+}]_0=4,32$ mg/L		$[Al^{3+}]_0=8,64$ mg/L		$[Al^{3+}]_0=17,3$ mg/L		$[Al^{3+}]_0=43,2$ mg/L	
	CCO <sub>t</sub> , mgO/L	E, %	CCO <sub>t</sub> , mgO/L	E, %	CCO <sub>t</sub> , mgO/L	E, %	CCO <sub>t</sub> , mgO/L	E, %
	<b><math>[RD]_0=100,0</math> mg/L</b>							
<b>20,0</b>	3,1	99,3	-	-	-	-	-	-
<b>40,0</b>	4,4	99,0	-	-	-	-	-	-
<b>60,0</b>	5,6	98,8	-	-	-	-	-	-
	<b><math>[RD]_0=200,0</math> mg/L</b>							
<b>20,0</b>	6,3	98,8	-	-	-	-	-	-
<b>40,0</b>	8,8	98,4	-	-	-	-	-	-
<b>60,0</b>	11,9	97,9	6,9	98,8	7,5	99,2	3,1	99,5
	<b><math>[RD]_0=300,0</math> mg/L</b>							
<b>20,0</b>	43,8	93,2	7,5	98,8	-	-	-	-
<b>40,0</b>	53,1	92,0	8,8	98,7	-	-	-	-
<b>60,0</b>	62,5	90,8	10	98,5	8,1	98,8	2,5	99,6
	<b><math>[RD]_0=400,0</math> mg/L</b>							
<b>20,0</b>	81,3	89,2	15,6	97,9	8,1	98,9	5,0	99,3
<b>40,0</b>	81,3	89,4	18,8	97,5	8,8	98,8	7,5	99,0
<b>60,0</b>	110	86,1	21,9	97,2	10,3	98,7	8,8	98,8

**APLICAREA METODELOR FIZICO-CHIMICE COMBINATE LA ÎNLĂTURAREA  
POLUANȚILOR TEXTILI DIN SOLUȚII APOASE**

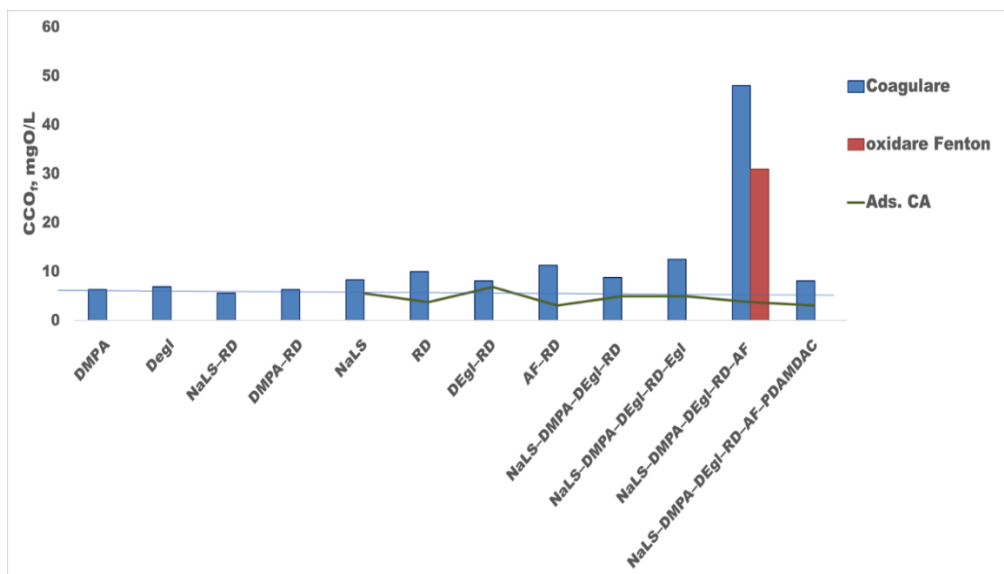
*Continuare Anexa 5*

**Tabelul A5.8. Epurarea efluenților sintetici complecși  
NaLS–DMPA–Degl–RA–AF în funcție de  $[Al^{3+}]_0$ ,  $[AF]_0$  și  $[RA]_0$  prin  
combinarea a 2 metode;  $[NaLS–DMPA–DEgl]_0=180,0$  mg/L, pH=5,5,  
 $v=500$  rpm,  $t=5$  min, 25 °C**

$[AF]_0$ , mg/L	Coagulare		Coagulare		Adsorbție pe CA	
	CCO <sub>t</sub> , mgO/L	E, %	CCO <sub>t</sub> , mgO/L	E, %	CCO <sub>t</sub> , mgO/L	E, %
<b><math>[RA]_0=100,0</math> mg/L, <math>[Al^{3+}]_0=8,64</math> mg/L</b>						
<b>20,0</b>	6,9	98,5	-	-	-	-
<b>40,0</b>	6,9	98,6	-	-	-	-
<b>60,0</b>	6,9	98,7	-	-	-	-
<b><math>[RA]_0=200,0</math> mg/L</b>						
	<b><math>[Al^{3+}]_0=8,64</math> mg/L</b>		<b><math>[Al^{3+}]_0=13,5</math> mg/L</b>			
<b>20,0</b>	8,8	98,4	6,9	98,7	-	-
<b>40,0</b>	9,4	98,4	7,5	98,7	-	-
<b>60,0</b>	10,8	98,1	8,1	98,7	-	-
<b><math>[RA]_0=300,0</math> mg/L</b>						
	<b><math>[Al^{3+}]_0=13,5</math> mg/L</b>		<b><math>[Al^{3+}]_0=25,92</math> mg/L</b>			
<b>20,0</b>	9,4	98,5	8,1	98,7	-	-
<b>40,0</b>	11,2	98,3	8,1	98,8	-	-
<b>60,0</b>	12,2	98,2	8,1	98,8	-	-
<b><math>[RA]_0=400,0</math> mg/L</b>						
	<b><math>[Al^{3+}]_0=13,5</math> mg/L</b>		<b><math>[Al^{3+}]_0=25,92</math> mg/L</b>			
<b>20,0</b>	14,7	98,0	8,8	98,8	-	-
<b>40,0</b>	14,2	98,1	9,4	98,8	5,0	99,3
<b>60,0</b>	13,6	98,3	13,1	98,4	6,9	99,1

*Notă: Procesul de adsorbție pe cărbune activ a precedat procesul de coagulare*

Continuare Anexa 5



**Fig. A5.1. Valorile  $CCO_0$  după aplicarea consecutivă a metodelor fizico-chimice;  $[RD]_0=200,0$  mg/L,  $[AUX]_0=60,0$  mg/L,  $[NaLS-DMPA-DEgl]_0=60,0$  mg/L,  $[Al^{3+}]_0=4,32$  mg/L, pH=5,5, t=5 min, 25 °C**

**APLICAREA METODELOR FIZICO-CHIMICE COMBINATE LA ÎNLĂTURAREA  
POLUANȚILOR TEXTILI DIN SOLUȚII APOASE**

**ANEXA 6**

**Tabelul A6.1. Valorile compușilor remanenți (CCO, mgO/L) a efluenților  
sintetici simpli în funcție valoarea pH-ului;  
[AUX]<sub>0</sub>=60,0 mg/L, [Al<sup>3+</sup>]<sub>0</sub>=10,8 mg/L, pH=5,5, t=5 min (coagulare),  
v=500 rpm, i=54,1 A·m<sup>-2</sup>, t=10 min (electroflotare), 25 °C**

pH	<i>NaLS</i>	<i>DMPA</i>	<i>DEgl</i>	<i>Egl</i>
	CCO <sub>0</sub> = 60,0 mgO/L	CCO <sub>0</sub> = 80,0 mgO/L	CCO <sub>0</sub> = 60,0 mgO/L	CCO <sub>0</sub> = 60,0 mgO/L
4,3	5,0	8,0	10,0	12,4
4,5-5,0	4,2	10,6	7,5	8,0
5,0-5,5	3,5	5,0	9,4	6,1
6,0-6,5	5,0	9,4	10,6	5,6

**Tabelul A6.2. Performanța de epurare (%) prin procesul de  
electroflotare/coagulare a efluenților sinteticii *AUX-COL*;  
[COL]<sub>0</sub>=200,0 mg/L, [AUX]<sub>0</sub>=60,0 mg/L, pH=5,5, t=5 min (coagulare),  
v=500 rpm, i=54,1 A·m<sup>-2</sup>, t=10 min (electroflotare), 25 °C**

[Al <sup>3+</sup> ] <sub>0</sub> , mgL	<i>AUX-RD</i>		<i>AUX-PA</i>	
	Electroflotare/ coagulare	Adsorbție pe CA	Electroflotare/ coagulare	Adsorbție pe CA
	<i>NaLS-RD</i>		<i>OP-PA</i>	
2,7	93,8	94,6	-	-
5,4	94,4	95,2	85,8	85,8
8,1	96,4	96,7	92,1	92,9
10,8	96,3	96,6	93,3	94,2
16,1	94,4	97,1	92,9	93,8
	<i>DMPA-RD</i>		<i>DMPA-PA</i>	
2,7	85,0	84,1	-	-
5,4	92,0	91,1	92,4	94,3
8,1	92,6	90,6	92,1	94,3
10,8	92,6	91,8	93,2	94,6
16,1	-	-	92,5	94,3
21,6	-	-	92,1	93,9
	<i>DEgl-RD</i>		<i>DEgl-PA</i>	
2,7	92,5	92,5	94,23	89,2
5,4	92,7	92,9	94,9	94,3
16,2	92,7	94,1	94,9	94,9
21,6	92,5	94,3	94,9	-
37,8	-	-	94,9	95,9



Continuare Anexa 6

**Tabelul A6.3. Performanța de epurare a efluenților sinteticii AUX–COL prin procesul de electroflotare/coagulare la variația timpului de electroflotare;**  
 $[\text{COL}]_0=200,0 \text{ mg/L}$ ,  $[\text{AUX}]_0=60,0 \text{ mg/L}$ ,  
 $[\text{Al}^{3+}]_0=5,4 \text{ mg/L}$ ,  $\text{pH}=5,5$ ,  $t=5 \text{ min}$  (coagulare),  $v=500 \text{ rpm}$ ,  
 $i=54,1 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ ,  $t=10 \text{ min}$  (electroflotare),  $25 \text{ }^\circ\text{C}$

t, min	AUX–RD		AUX–PA	
	Electroflotare/ coagulare	Adsorbție pe CA	Electroflotare/ coagulare	Adsorbție pe CA
	<i>NaLS–RD</i>		<i>OP–PA</i>	
5	88,7	90,2	85,4	85,5
10	91,7	91,7	85,5	85,5
15	91,1	91,1	85,4	85,4
	<i>DMPA–RD</i>		<i>DMPA–PA</i>	
5	92,0	91,1	91,2	93,8
10	92,0	91,1	92,4	94,3
15	92,6	90,6	92,4	93,9
	<i>DEgl–RD</i>		<i>DEgl–PA</i>	
5	92,0	93,9	89,2	88,5
10	92,9	93,9	88,5	87,8
15	92,3	93,2	88,5	88,9

**Tabelul A6.4. Eficiența de electroflotare/coagulare a efluenților sintetici simpli;**  
 $[\text{Al}^{3+}]_0=10,8 \text{ mg/L}$ ,  $\text{pH}=5,5$ ,  $t=5 \text{ min}$  (coagulare),  $v=500 \text{ rpm}$ ,  $i=54,1 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ ,  
 $t=10 \text{ min}$  (electroflotare),  $25 \text{ }^\circ\text{C}$

$[\text{AUX}]_0, \text{ mg/L}$	<i>NaLS</i>	<i>DMPA</i>	<i>DEgl</i>	<i>Egl</i>
10,0	53,0	70,0	73,6	83,0
20,0	71,0	83,0	85,4	85,4
40,0	90,0	88,0	90,0	86,0
60,0	92,0	89,4	86,9	89,4
80,0	94,0	91,2	88,7	89,8

**APLICAREA METODELOR FIZICO-CHIMICE COMBinate LA ÎNLĂTURAREA  
POLUANȚILOR TEXTILI DIN SOLUȚII APOASE**

*Continuare Anexa 6*

**Tabelul A6.5. Epurarea efluenților sintetici *AUX-RD* prin electroflotare/coagulare în funcție de  $[AUX]_0$  și  $[RD]_0$ ;  $[Al^{3+}]_0=2,16$  mg/L, pH=5,5, t=5 min (coagulare), v=500 rpm, i=54,1 A·m<sup>-2</sup>, t=10 min (electroflotare), 25 °C**

$[AUX]_0$ , mg/L	<i>AUX – RD</i>					
	$[RD]_0=100,0$ mg/L		$[RD]_0=200,0$ mg/L		$[RD]_0=300,0$ mg/L	
	CCO, mgO/L	E, %	CCO, mgO/L	E, %	CCO, mgO/L	E, %
	<i>NaLS–RD</i>					
<b>20,0</b>	2,5	96,9	1,9	99,1	2,5	99,2
<b>40,0</b>	2,5	97,2	4,4	97,9	5,6	98,2
<b>60,0</b>	2,5	97,5	4,4	97,9	6,3	98,0
<b>80,0</b>	2,5	97,9	4,4	98	15,6	95,3
	<i>DMPA–RD</i>					
<b>20,0</b>	6,3	95,0	8,1	96	4,4	98,5
<b>40,0</b>	8,8	94,1	3,1	98,8	5,6	98,3
<b>60,0</b>	8,1	95,4	5,0	98,2	9,4	97,4
<b>80,0</b>	8,1	96,0	3,8	98,8	9,4	97,5
	<i>DEgl–RD</i>					
<b>20,0</b>	2,5	97,9	3,8	98,2	5,6	98,1
<b>40,0</b>	3,1	98,1	4,4	98,2	5,6	98,4
<b>60,0</b>	3,1	98,3	4,4	98,4	5,6	98,4
<b>80,0</b>	3,8	98,1	5,0	98,3	6,3	98,4

**Tabelul A6.6. Performanța de epurare (%) a efluenților sintetici AUX-PA în funcție de [AUX]<sub>0</sub> și [PA]<sub>0</sub>; [Al<sup>3+</sup>]<sub>0</sub>=10,8 mg/L, pH=5,5, t=5 min (coagulare), v=500 rpm, i=54,1 A·m<sup>-2</sup>, t=10 min (electroflotare), 25 °C**

[AUX] <sub>0</sub> , mg/L	AUX-PA			
	[PA] <sub>0</sub> =100,0 mg/L		[PA] <sub>0</sub> =200,0 mg/L	
	Eletroflotare/ coagulare	Adsorbție pe CA	Eletroflotare/ coagulare	Adsorbție pe CA
	<i>OP-PA</i>			
<b>20,0</b>	81,5	91,3	80,9	93,8
<b>40,0</b>	83,9	92,0	86,1	93,5
<b>60,0</b>	84,2	91,1	87,0	93,8
<b>80,0</b>	85,3	90,2	88,4	93,9
	<i>DMPA-PA</i>			
<b>20,0</b>	89,3	90,2	91,3	93,8
<b>40,0</b>	89,1	90,6	91,3	93,9
<b>60,0</b>	90,0	91,9	91,4	94,6
<b>80,0</b>	91,2	92,7	92,2	95,3
	<i>DEgl-PA</i>			
<b>20,0</b>	75,0	83,6	84,2	87,0
<b>40,0</b>	81,3	86,4	87,7	87,9
<b>60,0</b>	84,7	86,1	88,9	88,5
<b>80,0</b>	85,8	85,8	90,0	88,5

*Notă: Metodele au fost aplicate consecutiv*

**APLICAREA METODELOR FIZICO-CHIMICE COMBinate LA ÎNLĂTURAREA  
POLUANȚILOR TEXTILI DIN SOLUȚII APOASE**

*Continuare Anexa 6*

**Tabelul A6.7. Epurarea efluenților sintetici complecși AUX-PA prin aplicarea metodelor fizico-chimice combinate în funcție de de [AUX]<sub>0</sub> și [RD]<sub>0</sub>; [PA]<sub>0</sub>=200,0 mg/L, [Al<sup>3+</sup>]<sub>0</sub>=10,8 mg/L, pH=5,5, t=5 min (coagulare), v=500 rpm, i=54,1 A·m<sup>-2</sup>, t=10 min (electroflotare), [Fe<sup>2+</sup>]<sub>0</sub>=0,3 mM, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub>=3,0 mM, pH=2,5, t=10 min (oxidare), 25 °C**

[AUX] <sub>0</sub> , mg/L	Electroflotare/coagulare		Oxidare catalitică		Adsorbție pe CA	
	CCO <sub>t</sub> , mgO/L	E, %	CCO <sub>t</sub> , mgO/L	Oxid/min, %	CCO <sub>t</sub> , mgO/L	E, %
	<i>OP-PA</i>					
<b>20,0</b>	22,5	80,9	8,75	92,7	3,1	97,4
<b>40,0</b>	23,8	86,1	8,75	93,5	3,8	97,1
<b>60,0</b>	25,7	86,9	9,37	93,8	4,4	97,0
<b>80,0</b>	26,9	88,4	10,67	93,6	5,0	96,9
	<i>DMPA-PA</i>					
<b>20,0</b>	13,1	91,25	6,25	95,8	1,87	98,8
<b>40,0</b>	14,4	91,29	7,50	95,5	2,50	98,5
<b>60,0</b>	15,0	91,43	8,75	95,0	3,75	97,7
<b>80,0</b>	15,6	92,19	8,75	95,6	3,12	98,4
	<i>DEgl-PA</i>					
<b>20,0</b>	20,6	84,2	15,0	88,5	7,5	94,2
<b>40,0</b>	20,0	87,5	21,3	86,7	6,9	95,7
<b>60,0</b>	20,6	88,9	22,6	87,8	8,1	95,6
<b>80,0</b>	20,0	90,0	25,6	88,7	11,3	94,4

*Notă: Metodele au fost aplicate consecutiv*

**Tabelul A6.8. Epurarea efluenților sinteticii NaLS-DMPA-DEgl-RA prin electroflotare/coagulare urmată de adsorbția pe CA în funcție de [NaLS-DMPA-DEgl]<sub>0</sub>; [RA]<sub>0</sub>=200,0 mg/L, pH=5,5, t=5 min (coagulare), v=500 rpm, i=54,1 A·m<sup>-2</sup>, t=10 min (electroflotare), 25 °C**

[Al <sup>3+</sup> ] <sub>0</sub> , mg/L	[NaLS-DMPA-DEgl] <sub>0</sub> =120,0 mg/L				[NaLS-DMPA-DEgl] <sub>0</sub> =180,0 mg/L			
	Electroflotare/ coagulare		Adsorbție pe CA		Electroflotare/ coagulare		Adsorbție pe CA	
	CCO <sub>t</sub> , mgO/L	E, %	CCO <sub>t</sub> , mgO/L	E, %	CCO <sub>t</sub> , mgO/L	E, %	CCO <sub>t</sub> , mgO/L	E, %
<b>1,35</b>	14,1	95,6	8,1	97,5	19,4	94,4	6,9	98,0
<b>2,7</b>	11,9	96,3	6,3	98,0	21,3	93,9	8,1	97,7
<b>5,4</b>	9,4	97,1	6,3	98,0	14,4	95,9	5,6	98,4
<b>16,2</b>	7,5	97,6	6,3	98,0	12,5	96,4	5,6	98,4
<b>27,0</b>	6,3	98,0	6,3	98,0	8,1	97,7	6,3	98,2

Continuare Anexa 6

**Tabelul A6.9. Epurarea efluenților (%) sintetici complecși NaLS–DMPA–DEgl–RA prin aplicarea metodelor fizico-chimice combinate în funcție de  $[Al^{3+}]_0$  și  $[NaLS–DMPA–DEgl]_0$ ;  $[RA]_0=300,0$  mg/L, pH=5,5, t=5 min (coagulare), v=500 rpm, i=54,1 A·m<sup>-2</sup>, t=10 min (electroflotare),  $Fe^{2+}]_0=0,3$  mM,  $[H_2O_2]_0=3,0$  mM, pH=2,5, t=10 min (oxidare), 25 °C**

$[Al^{3+}]_0$ , mg/L	Electroflotare/coagulare		Oxidarea catalitică		Adsorbție pe CA	
	CCO <sub>t</sub> , mgO/L	E, %	CCO <sub>t</sub> , mgO/L	Oxid/min, %	CCO <sub>t</sub> , mgO/L	E, %
<b><math>[NaLS–DMPA–DEgl]_0=60,0</math> mg/L</b>						
<b>2,16</b>	68,8	80,6	63,8	82,0	13,1	96,3
<b>10,8</b>	43,8	87,7	47,5	86,6	7,5	97,9
<b>21,6</b>	26,3	92,6	36,3	89,8	7,5	97,9
<b>43,2</b>	10,0	97,2	25,6	92,8	7,5	97,9
<b>64,8</b>	6,3	98,2	22,5	93,7	6,9	98,1
<b>86,4</b>	6,3	98,2	-	-	-	-
<b><math>[NaLS–DMPA–DEgl]_0=120,0</math> mg/L</b>						
<b>2,16</b>	78,1	79,4	77,5	79,6	15,0	96,1
<b>10,8</b>	60,6	84,1	71,3	81,2	11,9	96,9
<b>21,6</b>	55,6	85,4	42,5	88,8	8,1	97,9
<b>43,2</b>	21,9	94,2	26,3	93,1	7,5	98,0
<b>64,8</b>	10,6	97,2	-	-	-	-
<b>86,4</b>	8,8	97,7	-	-	-	-
<b>108,0</b>	8,8	97,7	-	-	-	-
<b>129,6</b>	6,9	98,2	-	-	-	-
<b><math>[NaLS–DMPA–DEgl]_0=180,0</math> mg/L</b>						
<b>2,16</b>	85,6	79,4	66,9	83,9	15,0	96,4
<b>10,8</b>	67,5	83,7	41,9	89,9	15,0	96,4
<b>21,6</b>	53,1	87,2	44,4	89,3	11,9	97,1
<b>43,2</b>	26,9	93,5	20,0	95,2	8,8	97,9
<b>64,8</b>	14,4	96,5	23,8	94,3	8,1	98,1
<b>86,4</b>	9,4	97,7	-	-	-	-
<b>108,0</b>	9,4	97,7	8,8	97,9	-	-
<b>129,6</b>	8,8	97,9	-	-	-	-
<b>151,2</b>	6,3	98,5	-	-	-	-

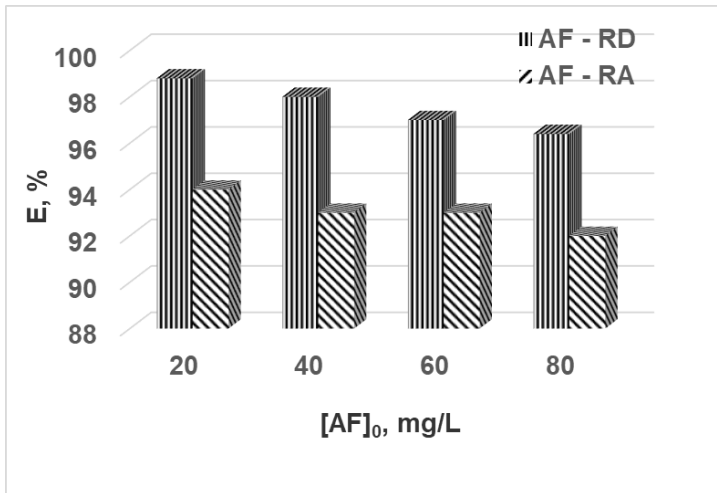


Fig. A6.1. Eficiența de coagulare în funcție de natura agentului de colorare în prezența aldehidei formice;  $[COL]_0=300,0$  mg/L,  $[Al^{3+}]_0=4,32$  mg/L, pH=5,5, t=5 min (coagulare), v=500 rpm,  $i=54,1$  A·m<sup>-2</sup>, t=10 min (electroflotare), 25 °C

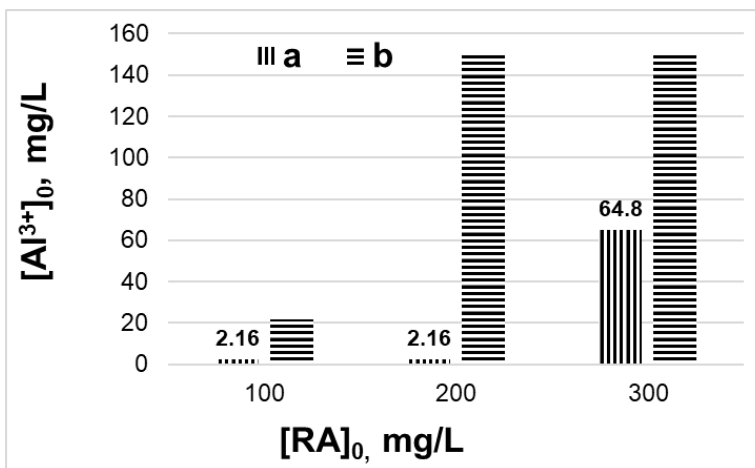


Fig. A6.2. Consumul de coagulant în timpul procesului de electroflotare/coagulare a eficientilor sinteticii NaLS-DMPA-DEgl-RA la variația concentrației inițiale a agentului de colorare reactiv RA; pH=5,5, t=5 min (coagulare), v=500 rpm,  $i=54,1$  A·m<sup>-2</sup>, t=10 min (electroflotare), 25 °C  
a – NaLS-DMPA-DEgl-RA și b – NaLS-DMPA-DEgl-RA-Egl

**Tabelul A6.10. Performanța de epurare (%) a efluenților sintetici complecși NaLS–DMPA–DEgl–RA–AF în funcție de [NaLS–DMPA–DEgl]<sub>0</sub>, [RA]<sub>0</sub> și [AF]<sub>0</sub>; pH=5,5, t=5 min (coagulare), v=500 rpm, i=54,1 A·m<sup>-2</sup>, t=10 min (electroflotare), Fe<sup>2+</sup><sub>0</sub>=0,3 mM, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub>=3,0 mM, pH=2,5, t=10 min (oxidare), 25 °C**

[AF] <sub>0</sub> , mg/L	Electroflotare/coagulare		Oxidare catalitică		Adsorbție pe CA	
	CCO <sub>t</sub> , mgO/L	E, %	CCO <sub>t</sub> , mgO/L	Oxid/min, %	CCO <sub>t</sub> , mgO/L	E, %
[NaLS–DMPA–DEgl] <sub>0</sub> =60,0 mg/L [RA] <sub>0</sub> =300,0 mg/L, [Al <sup>3+</sup> ] <sub>0</sub> =17,28 mg/L						
20,0	53,8	90,2	22,5	95,9	7,5	98,6
40,0	80,6	86	33,8	94,1	7,5	98,7
60,0	84,4	85,8	33,8	94,	8,1	98,6
[NaLS–DMPA–DEgl] <sub>0</sub> =180,0 mg/L [RA] <sub>0</sub> =400,0 mg/L, [Al <sup>3+</sup> ] <sub>0</sub> =25,9 mg/L						
20,0	16,9	97,7	8,1	89,8	-	-
40,0	22,5	97,1	8,1	98,9	7,5	99,0
60,0	33,1	95,9	10,6	98,7	8,1	99,0

**Tabelul A6.11. Valorile CCO a poluanților prezenți în efluenții sintetici rezultate în funcție de metoda de epurare aplicată, la condiții optime prestabilite experimental**

Efluenți sintetici	CCO <sub>0</sub> , mgO/L	Electroflotare	Coagulare	Electroflotare/ coagulare	Oxidare Fenton
NaLS	60	9,4	8,3	6,9	20,6
DMPA	80	15,0	6,3	8,5	20,6
DEgl	95	9,5	6,9	12,4	21,3
RD	150	16,3	10,0	10,0	20,1
NaLS – RD	210	8,1	5,6	8,1	33,1
DMPA – RD	280	9,4	6,3	5,0	52,0
DEgl – RD	275	12,5	8,1	11,3	34,0
NaLS–DMPA–DEgl– RD	240	12,5	8,8	12,5	71,3
NaLS–DMPA–DEgl– RD–Egl	350	37,5	12,5	18,0	48,6
NaLS–DMPA–DEgl– RD–PDAMDAC	550	10,0	6,3	5,6	160,0
NaLS–DMPA–DEgl– RD–AF–PDAMDAC	530	28,1	8,1	8,8	62,5

## APLICAREA METODELOR FIZICO-CHIMICE COMBinate LA ÎNLĂTURAREA POLUANȚILOR TEXTILI DIN SOLUȚII APOASE

### APLICAREA METODELOR FIZICO-CHIMICE COMBinate LA ÎNLĂTURAREA POLUANȚILOR TEXTILI DIN SOLUȚII APOASE

Cercetările în domeniul chimiei ecologice realizate în cadrul prezentei lucrări au o semnificație atât teoretică, cât și practică și cuprind fundamentarea studiului actual privind procesele de epurare a apelor uzate textile ce conțin agenți auxiliari. Rezultatele obținute au contribuit la soluționarea problemei științifice de bază abordată în lucrare: creșterea calității apelor reziduale ce sunt evacuate în mediului ambiant care pot influența procesul de autopurificare a sistemelor acvatice și, de asemenea, pot duce la schimbarea compoziției chimice a apelor naturale.

Înlăturarea și oxidarea poluanților organici textili greu biodegradabili prezenți în efluenții reziduali a fost realizată prin aplicarea AOPs cu utilizarea reacțiilor catalitice și foto-catalitice, metodele de concentrare (electroflotare, coagulare, electroflotocoagulare) și metodele fizico-chimice combinate.

S-au elaborat scheme de epurare a efluenților sintetici și a apelor uzate industriale ce conțin poluanți textili, în vederea reducerii consumului de apă industrială de până la 70,0%, iar pe de altă parte, apa epurată evacuată în corpurile de apă nu provoacă daune florei și faunei acvatice.

A fost utilizată metoda de extrapolare a rezultatelor obținute asupra procesului de epurare a apelor uzate industriale textile, iar rezultatele științifice obținute la scară de laborator, pot garanta o performanță înaltă de epurare de 90,0% pentru apele uzate industriale textile și până la 99,0% pentru efluenții sintetici. S-au obținut rezultate importante pentru epurarea apelor reziduale din industria textilă folosindu-se metodele fizico-chimice combinate, care permit deversarea lor în apele naturale fără a schimba esențial compoziția chimică și care nu vor influența valoarea biologică a mediului aquatic. S-a demonstrat că procesul de oxidare cu reagentul Fenton este un tratament obiectiv pentru oxidarea/mineralizarea agenților textili la un pH de 2,5, timp de 10 min și raport molar dintre  $H_2O_2 : Fe^{2+} - 1:10$ , comparativ cu oxidarea Fenton/UV și  $TiO_2/H_2O_2/UV$ , însă inefficient având în vedere standardele de calitate pentru deversarea apelor în bazinele acvatice. S-a constatat că prezența agenților auxiliari (*DEgl*, *Egl*) mărește gradul de oxidare/mineralizare cu 10,0÷25,0%, datorită formării compușilor intermediari ce regenerează surse suplimentare de radicali OH. S-a stabilit că înlăturarea mai eficientă a poluanților textili prin electroflotare este determinată de prezența agenților auxiliari cu proprietăți puternic hidrofobe (*NaLS*, *OP*) și a agenților de colorare cu mai puține grupe polare (*PA*, *RA*) și s-a determinat că înlăturarea poluanților textili prin coagulare este influențată de prezența agenților auxiliari cu proprietăți puternic hidrofile (*DMPA*, *DEgl* și *Egl*) și a agenților de colorare cu mai multe grupe polare (*RD*), care asigură creșterea gradului de asociere prin formarea legăturilor de hidrogen intramoleculare între grupele -OH ale agenților auxiliari și grupele funcționale -NH<sub>2</sub> ale agenților de colorare. Experimental, s-a demonstrat că masa moleculară și factorul de asociere al moleculelor agenților de colorare în prezența agenților auxiliari sunt în corelație directă cu eficiența de epurare prin aplicarea metodelor de concentrare: efluenții sintetici textili ce conțin agent de colorare roșu direct RD (care are masă moleculară și factor de asociere mare) și agenți auxiliari (*NaLS*-*DMPA*-*DEgl*) se epurează până la CMA prin metode de concentrare (electroflotare, coagulare) aplicate independent; efluenții sintetici textili ce conțin agent de colorare roșu reactiv RA (care are masă moleculară mare, iar factor de asociere mai mic comparativ cu agentul de colorare RD) și agenți auxiliari (*NaLS*-*DMPA*-*DEgl*) se epurează până la CMA prin combinarea metodelor de concentrare (electroflotare, coagulare) și adsorbție pe cărbune activ; efluenții sintetici textili ce conțin agent de colorare portocaliu reactiv PA (care are masă moleculară și factor de asociere mic) și agenți auxiliari (*NaLS*-*DMPA*-*DEgl*) se epurează până la CMA prin combinarea metodelor de concentrare (electroflotare, coagulare) urmată de oxidarea cu reagentul Fenton și adsorbția pe cărbune activ.

Epurarea efluentului real a fost realizată datorită extrapolării rezultatelor obținute în baza studiului epurării efluenților sintetici. Prin aplicarea metodelor fizico-chimice la epurarea apelor uzate industriale textile, în etapa primară rezultă o performanță de 60,0, 80,0 și, respectiv, 60,0% pentru electroflotare, coagulare și electroflotare/coagulare realizate independent în condiții optime prestabilite experimental. Pentru atingerea CMA (6,0÷8,0 mgO/L) ale apelor epurate, s-a utilizat procesul de oxidare/mineralizare a compușilor remanenti, iar produșii intermediari au fost adsorbiți pe suprafața cărbunelui activ, reducând semnificativ valorile CCO<sub>0</sub>, în medie, cu 90,0% și colorația cu 96,0%.



Larisa MOCANU, Maria GONȚA, Gheorghe DUCA, Vera MATVEEVICI

**APLICAREA METODELOR FIZICO-CHIMICE COMBINATE LA  
ÎNLĂTURAREA POLUANȚILOR TEXTILI DIN SOLUȚII APOASE**

**Monografie**

Aprobat spre tipar: 27.02.2023    Formatul hârtiei 60x84 1/16  
Hârtie ofset. Tipar ofset. Tiraj 50 ex.  
Coli de tipar 10    Comanda nr. 14/23

Centrul Editorial-Poligrafic al USM  
str. Al. Mateevici, 60, Chișinău, MD, 2009  
e mail: cep1usm@mail.ru