UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA

Cu titlu de manuscris

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

MOCANU LARISA

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

145.01 - CHIMIE ECOLOGICĂ

Teză de doctor în științe chimice

Conducător științific: **DUCA Gheorghe, dr. hab., prof.univ., acad.**

Consultant științific: **GONȚA Maria, dr. hab., prof. univ.**

Autor:

CHIȘINĂU, 2022

©Mocanu Larisa, 2022

CUPRINS

LISTA TABELELOR …….. 5
LISTA FIGURILOR …….. 7
LISTA ABREVIERILOR …….. 11
ADNOTARE …….. 12
АННОТАЦИЯ …….. 13
ANNOTATION …….. 14
INTRODUCERE …….. 15
1 METODE FIZICO-CHIMIE DE EPURARE A APELOR REZIDUALE TEXTILE …… 24
1.1. Epurarea apelor reziduale textile prin utilizarea metodelor de concentrare …….. 27
1.2. Epurarea apelor reziduale textile prin aplicarea POAs..... 40
1.3. Concluzie la capitolul 1……..……..... 49
2 MATERIALE ȘI METODE DE CERCETARE …….. 50
3 ÎNLĂTURAREA POLUANȚILOR TEXTILI DIN EFLUENȚII SINTETICI/APE UZATE INDUSTRIALE TEXTILE PRIN APLICAREA PROCESELOR DE OXIDARE AVANSATĂ…… 60
3.1. Oxidarea avansată a poluanților textili prezenți în efluenții sintetici textili și în apele uzate industriale ……..... 60
3.2. Concluzie la capitolul 3 ……..... 71
4 ELECTROFLOTAREA POLUANȚILOR TEXTILI DIN EFLUENȚII SINTETICI ÎN CELULA ELECTROCHIMICĂ CU ANOZI INSOLUBILI…… 73
4.1. Electroflotarea efluenților sintetici ce conțin poluanți textili ……..... 73
4.2. Epurarea efluenților sintetici și a apelor uzate industriale prin aplicarea metodelor fizico-chimice combinate…..... 83
4.3. Concluzie la capitolul 4 ……..…..... 96
5 COAGULAREA/FLOCULAREA POLUANȚILOR TEXTILI DIN EFLUENȚII SINTETICI CU UTILIZAREA SULFATULUI DE ALUMINIU ÎN CALITATE DE COAGULANT …….. 97
5.1. Coagularea efluenților sintetici textili cu conținut de poluanți textili ……. 97
5.2. Influența floculantului PDAMDAC asupra procesului de coagulare. Epurarea efluenților sintetici textili prin aplicarea metodelor fizico-chimice combinate … 106
5.3. Concluzie la capitolul 5 ……. 115

6 APLICAREA METODELOR FIZICO-CHIMICE COMBINATE LA ÎNLĂTURAREA POLUANȚILOR TEXTILI DIN SOLUȚII APOASE ……..... 116

6.1. Epurarea efluenților sintetici textili şi a apelor uzate industriale textile prin aplicarea metodelor fizico-chimice combinate ……..... 117

6.2. Concluzie la capitolul 6 ……...…….... 135

CONCLUZII GENERALE ŞI RECOMANDĂRI……..... 137

REFERINȚE BIBLIOGRAFICE ……..... 140

ANEXA 1 ……...……... 171

ANEXA 2 ……...……... 176

ANEXA 3 ……...……... 177

ANEXA 4 ……...……... 180

ANEXA 5 ……... 184

ANEXA 6 ……... 190

DECLARAȚIA PRIVIND ASUMAREA RĂSPUNDERII ……... 198

CV autoarei ……..... 199

LISTA PUBLICAȚIILOR..... 202

LISTA TABELELOR

Nr.	Denumirea tabelelor	pp.
Tabelul 1.1.	Influența naturii electrolizelor asupra eficienței de epurare a 6 tipuri de efluenți sintetici textili prin aplicarea metodei de electroflotare	31
Tabelul 1.2.	Datele termodinamice pentru reacțiile de hidroliză a sării hidroxidului de Al(III)	36
Tabelul 1.3.	Influența naturii coagulantului asupra eficienței de coagulare a 4 tipuri de efluenți sintetici textili	37
Tabelul 1.4.	Influența naturii polimerilor naturali asupra performanțelor procesului de coagulare a 5 tipuri de efluenți textili	39
Tabelul 2.1.	Caracteristica poluanților textili studiați	51
Tabelul 2.2.	Caracteristica efluenților sintetici și reali textil ce conțin agent de colorare RD	52
Tabelul 3.1.	Oxid/min(%) 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 ^{0}C	61
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 ^{0}C	66
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^{-2}, t=10 min, 25 ^{0}C	77
Tabelul 4.2.	Eficiența de electroflotare a efluenților sintetici *AUX–COL* în funcție de $[AUX]_0$, $[COL]_0$ și natura lor; $[COL]_0$=200,0 mg/L, i=54,1 A·m^{-2}, t=10 min, 25 ^{0}C	78
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^{-2}, t=10 min, 25^0 C	83
Tabelul 4.4.	Performanța de epurare a efluenților sintetici *AUX–PA* obținută la combinarea metodelor fizico-chimice; $[PA]_0$=200,0 mg/L, i=54,1 A·m^{-2}, t=10 min, $[Fe^{2+}]_0$=0,3 mM, $[H_2O_2]_0$=3,0 mM, pH=2,5, 25 ^{0}C	84
Tabelul 4.5.	Performanța de epurare a efluenților sintetici *NaLS–DMPA–DEgl–RD* obținută la combinarea metodelor fizico-chimice; i=54,1 A·m^{-2}, t=10 min, 25 ^{0}C	85
Tabelul 4.6.	Performanța de epurare a efluenților sintetici *NaLS–DMPA–DEgl–RA* obținută la combinarea metodelor fizico-chimice; $[RA]_0$ =200,0 mg/L, i=54,1 A·m^{-2}, t=10 min, $[Fe^{2+}]_0$=0,3 mM, $[H_2O_2]_0$=3,0 mM, pH=2,5, 25 ^{0}C	86
Tabelul 4.7.	Performanța de epurare a efluenților sintetici *NaLS–DMPA–DEgl–RD–AF* obținută la aplicarea metodelor fizico-chimice combinate; [NaLS–DMPA–DEgl]$_0$=60,0 mg/L, i=54,1 A·m^{-2}, t=10 min, $[Fe^{2+}]_0$=0,3 mM, $[H_2O_2]_0$=3,0 mM, pH=2,5, 25 ^{0}C	88
Tabelul 4.8.	Performanța de epurare a efluenților sintetici *NaLS–DMPA–DEgl–AF–RD* obținută la aplicarea metodelor fizico-chimice combinate în prezența PDAMDAC; [NaLS–DMPA–DEgl]$_0$=60,0 mg/L, i=54,1 A·m^{-2}, t=10 min, $[Fe^{2+}]_0$=0,3 m M, $[H_2O_2]_0$=3,0 mM, pH=2,5, 25 ^{0}C	89
Tabelul 4.9.	Electroflotarea apelor uzate industriale textile; i=54,1 A·m^{-2}, t=10 min, 25 ^{0}C	95

Tabelul 5.1. Eficiența de coagulare a efluenților sintetici *NaLS–DMPA–DEgl–RD* în funcție de $[NaLS–DMPA–DEgl]_0$ și $[Al^{3+}]_0$; $[RD]_0$=300,0 mg/L, pH=5,5, v=500 rpm, t=5 min, 25 ^{0}C 104

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 ^{0}C 107

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–PDAMD;* $[NaLS–DMPA–DEgl]_0$=60,0 mg/L, $[RD]_0$=200,0 mg/L, pH=5,5, v=500 rpm, t=5 min, 25 ^{0}C 108

Tabelul 5.4. Eficiența de coagulare (E, %) a efluenților sintetici *AUX* în funcție de $[AUX]_0$; $[Al^{3+}]_0$=10,8 mg/L, pH=5,5, v=500 rpm, t=5 min, 25 ^{0}C 109

Tabelul 5.5. Eficiența de coagulare a efluenților sintetici *AUX–RD* în funcție de $[AUX]_0$ și $[RD]_0$; $[Al^{3+}]_0$=2,16 mg/L, pH=5,5, v=500 rpm, t=5 min, 25 ^{0}C 109

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 ^{0}C 111

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 ^{0}C 113

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^{-2}, t=10 min (electroflotare), 25 ^{0}C 118

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^{-2}, t=10 min (electroflotare), 25 ^{0}C 119

Tabelul 6.3. Epurarea efluenților sintetici *NaLS–DMPA–DEgl–RD* prin combinarea metodelor; pH=5,5, v=500 rpm, t=5 min (coagulare), i=54,1 A·m^{-2}, t=10 min (electroflotare), 25 ^{0}C 123

Tabelul 6.4. Epurarea efluenților sintetici *NaLS–DMPA–DEgl–COL* prin aplicarea metodelor fizico-chimice combinate; $[NaLS–DMPA–DEgl]_0$=60,0 mg/L, pH=5,5, v=500 rpm, t=5 min (coagulare), i=54,1 A·m^{-2}, t=10 min (electroflotare), 25 ^{0}C 126

Tabelul 6.5. Epurarea efluenților sintetici *NaLS–DMPA–DEgl–RD* cu compoziție complexă în prezența PDAMDAC în funcție de metodele de concentrare aplicate; $[RD]_0$=200,0 mg/L, $[NaLS–DMPA–DEgl]_0$=180,0 mg/L, pH=5,5, v=500 rpm, t=5 min (coagulare), i=54,1 A·m^{-2}, t=10 min (electroflotare), 25 ^{0}C 132

Tabelul 6.6. Eficiența de coagulare și electroflotare/coagulare a apelor uzate industriale prin diluție în condiții optime prestabilite experimental 133

LISTA FIGURILOR

Nr.	Denumirea figurilor	pp.
Fig. 1.1.	Tehnici de epurare a apelor uzate industriale textile	26
Fig. 1.2.	Solubilitatea sulfatului de aluminiu 18 hidrat în funcție de valoarea pH-ului la diferite temperaturi (5 și 20) ^{0}C	35
Fig. 2.1.	Celula electrochimică utilizată la realizarea proceselor de electroflotare și electroflotare/coagulare	53
Fig. 2.2.	Schema procesului de coagulare a poluanților organici textili prezenți în efluenții sintetici cu $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18\ H_2O$	54
Fig. 2.3.	Schema de coagulare/floculare a efluenților sintetici textili cu coagulant anorganic în prezența floculantului de tip cationic	55
Fig. 2.4.	Schema reactorului deschis folosit pentru procesul de oxidare Fenton	56
Fig. 2.5.	Spectrele de adsorbție A = f(λ) a trei tipuri de efluenții sintetici 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 ^{0}C	58
Fig. 3.1.	Performanța de epurare a efluenților sintetici *NaLS–RD*; $[NaLS]_0$=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, t=10 min, 25 ^{0}C	62
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 ^{0}C	64
Fig. 3.3.	Eficiența de oxidare cu reagentulul Fenton a efluenților sintetici *NaLS–RD*; $[RD]_0$=200,0 mg/L, $[RD]_0$=60,0 mg/L, pH=2,5, 25 ^{0}C	66
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 ^{0}C	68
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_2), t=10 min, 25 ^{0}C	69
Fig. 3.6.	Influența catalizatorului asupra gradului de oxidare/mineralizare și asupra gradului de decolorare a apelor uzate industriale textile; $[H_2O_2]_0$=6,0 mM, pH=2,5, t=10 min, 25 ^{0}C	70
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=54,1 A·m^{-2}, 25 ^{0}C	74
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 ^{0}C	76
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^{-2}, t=10 min, 25 ^{0}C	79
Fig. 4.4.	Valorile CCO_t a e 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^{-2}, t=10 min, 25 ^{0}C	80

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 $A \cdot m^{-2}$, t=10 min, 25 ^0C	81
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 $A \cdot m^{-2}$, t=10 min, 25 ^0C	82
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 $A \cdot m^{-2}$, t=10 min, 25 ^0C	82
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 ^0C	86
Fig. 4.9.	Performanța de epurare a efluenților sintetici *NaLS–DMPA–DEgl–RD–Egl* obținută la aplicarea metodelor fizico-chimice combinate; $[NaLS\text{-}DMPA\text{-}DEgl]_0$=60,0 mg/L, i=54,1 $A \cdot m^{-2}$, t=10 min, $[Fe^{2+}]_0$=0,3 mM, $[H_2O_2]_0$=3,0 mM, pH=2,5, 25 ^0C	87
Fig. 4.10.	Eficiența de electroflotare a efluenților sintetici *NaLS–DMPA–DEgl–AF–RD* în lipsa și în prezența PDADMAC; $[NaLS–DMPA–DEgl–AF]_0$=60,0 mg/L, $[PDADMAC]_0$=60,0 mg/L, i=54,1 $A \cdot m^{-2}$, t=10 min, 25 ^0C	90
Fig. 4.11.	Eficiența 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 $A \cdot m^{-2}$, t=10 min, 25 ^0C	91
Fig. 4.12.	Eficiența de electroflotare a efluenților sintetici *NaLS–DMPA–DEgl–AF–RD–PDAMDAC*; $[PDADMAC]_0$=60,0 mg/L, i=54,1 $A \cdot m^{-2}$, t=10 min, 25 ^0C	92
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 $A \cdot m^{-2}$, t=10 min, 25 ^0C	93
Schema 4.1	Schema de epurare a efluenților sintetici textili cu compoziție complexă	94
Fig. 4.14.	Performanța de epurare a apelor uzate industriale textile prin aplicarea metodelor fizico-chimice combinate; CCO_0 de 650,0 mgO/L în condiții optime prestabilite	95
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, $[NaLS–DMPA–DEgl]_0$=60,0 mg/L, $[Al^{3+}]_0$=5,4 mg/L, [AUX]0=60,0 mg/L, pH=5,5	98
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 ^0C	100
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 ^0C	101
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 ^0C	103

Fig. 5.5.	Dependența concentrației ionilor Al(III) *(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 ^{0}C	104
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 ^{0}C	105
Fig. 5.7.	Spectrele UV-Vis (*a*) și valorile CCO remanent (*b*) a efluentul 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 ^{0}C	111
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 ^{0}C	113
Schema 5.1.	Schema de epurare a efluenților sintetici care au în compoziția lor agenți textili (agenți de colorare, dispersați, emolienți și fixatori) cu valori CCO_0 > 350 mgO/L	114
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^{-2}, t=10 min (electroflotare), 25 ^{0}C	121
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^{-2}, t=10 min (electroflotare), 25 ^{0}C	122
Fig. 6.3.	Concentrația ionilor Al(III) 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^{-2}, t=10 min (electroflotare), 25 ^{0}C	124
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^{-2}, t=10 min (electroflotare), 25 ^{0}C	125
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^{-2}, t=10 min (electroflotare), 25 ^{0}C	127
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^{-2}, t=10 min (electroflotare), 25 ^{0}C	127
Fig. 6.7.	Eficiența de electroflotare/coagulare a efluenților sintetici *NaLS–DMPA–DEgl–COL–AF* în funcție de $[NaLS–DMPA–DEgl]_0$; pH=5,5, v=500 rpm, t=5 min (coagulare), i=54,1 A·m^{-2}, t=10 min (electroflotare), 25 ^{0}C	128
Fig. 6.8.	Eficiența de electroflotare/coagulare a efluenților sintetici *NaLS–DMPA–DEgl–RD–AF* și *NaLS–DMPA–DEgl–RA–AF* în funcție de $[NaLS–DMPA–DEgl]_0$; $[COL]_0$=300,0 mg/L, $[AF]_0$=60,0 mg/L,	130

$[Al^{3+}]_0$=8,6 mg/L, pH=5,5, v=500 rpm, t=5 min (coagulare), i=54,1 $A \cdot m^{-2}$, t=10 min (electroflotare), 25 ^0C

Fig. 6.9. Eficiența de epurare a efluenților sintetici *NaLS–DMPA–DEgl–COL–AF* în funcție de $[COL]_0$ metodele de concnetrare 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 $A \cdot m^{-2}$, t=10 min (electroflotare), 25 ^0C 130

Fig. 6.10. Epurarea apelor uzate industriale textile prin aplicarea metodelor fizico-chimice combinate în condiții prestabilite experimental 134

Schema 6.1 Schema de epurare a apelor uzate industriale cu valori CCO_0 de 650 mgO/L 135

LISTA ABREVIERILOR

AF – aldehidă formică
AT – alcalinitate totală
AUX – auxiliar
CBO5 – consumul biochimic de oxigen 5 zile
CCO – consumul chimic de oxigen
CMA – concentrație maximă admisibilă în apele uzate a substanțelor poluante
COL – agent de colorare
DEgl – dietilenglicol
DMPA – acid dihidroximetilpropionic
Egl – etilenglicol
Fig. – figură
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 combinate
PA – agent de colorare portocaliu reactiv 18
PDAMDAC – poli (dialildimetil-clorura de amoniu)
POA – procese de oxidare avansată
RA – agent de colorare roșu reactiv 120
RD – agent de colorare roșu direct 81
rpm – rotații pe minut
SDT – solide totale dizolvate
ST – solide totale
STS – solide totale în suspensie
SVT – solide volatile totale
TOC – carbon organic total
UE – Uniunea Europeană
UNICEF – Fondul Internațional pentru Urgențe ale Copiilor al Națiunilor Unite
UV – ultraviolet
UV-Vis – ultraviolet-vizibil

Кр – красителей
КФХМ – комбинированных физико-химических методов
РК – реактивный красный краситель
РО – реактивный оранжевый краситель
ДМПА – гидроксиметилпропионовая кислота
ДЭгл – диэтиленгликоль
ЛСТНа – натриевая соль лигносульфокислоты
ПК – прямой красный краситель
ПДК – предельно допустимая концентрация в сточных водах загрязняющих веществ
ПОА – усовершенствованных процессов окисления
ХПК – х имическое потребление кислорода
Эгл – этиленгликоль
Bis-MPA – dihydroxy methyl propionic acid
COD – chemical oxygen demand
D – dyes
DEG – diethylene glycol
DR – direct red dye
EG – ethylene glycol
LASS - sodium salt of lignosulfonic acid
MAC – maximum admissible concentration
PO – propylene oxide
RO – reactive orange dye
RR – reactive red dye

ADNOTARE

Mocanu Larisa „Aplicarea metodelor fizico-chimice combinate la înlăturarea poluanților textili din soluții apoase", teză de doctor în științe chimice, Chișinău, 2022.

Structura tezei. Lucrarea conține introducere, șase capitole, inclusiv cinci capitole de bază, șapte concluzii generale, 4 recomandări, bibliografie (299 de titluri) și șase anexe. Conținutul tezei se reflectă în 89 de pagini de text de bază completat cu 30 de tabele, 45 de figuri și trei scheme. Rezultatele obținute sunt publicate în 60 de lucrări științifice.

Cuvinte cheie: poluanți organici textili**,** agenți de colorare, agenți auxiliari, agenți de coagulare/floculare, cărbune activ, efluenți sintetici, apele uzate industriale textile, metode fizico-chimice, procese de epurare.

Scopul lucrării constă în stabilirea condițiilor optime de epurare a efluenților sintetici și apelor uzate industriale textile de agenți de colorare și agenți auxiliari 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.

Obiectivele cercetării includ selectarea metodelor de cercetare și analiză, precum și adaptarea acestora la realizarea proceselor de depoluare a efluenților textili; stabilirea condițiilor optime de realizare a proceselor de înlăturare a poluanților textili din efluenții sintetici, ape uzate industriale și evaluarea performanței prin aplicarea POA și metodelor de concentrare; elaborarea schemelor de epurare a efluenților sintetici/apelor uzate industriale cu conținut de poluanți textili greu biodegradabili; extrapolarea legităților obținute privind efluenții sintetici asupra epurări apelor uzate industriale textile.

Noutatea și originalitatea științifică constă în aceea că, pentru prima dată, s-a stabilit influența agenților auxiliari asupra eficienței de epurare, prin reducerea valorilor CCO până la CMA (6,0÷8,0 mgO/L) prin aplicarea metodelor fizico-chimice combinate. În baza rezultatelor obținute, s-a constatat că prezența agenților auxiliari (NaLS, DMPA, DEgl, Egl) în efluenții sintetici ce conțin și agenți de colorare, mărește gradul de oxidare/mineralizare cu 10,0÷25,0%, datorită formării compușilor intermediari ce regenerează surse suplimentare de radicali OH. La scară de laborator s-a realizat epurarea efluentului real provenit de la baia de vopsire a țesăturilor prin aplicarea metodelor fizico-chimice combinate.

Rezultatele obținute care contribuie la soluționarea problemei științifice importante constau în remedierea inconvenienţelor legate de protecția bazinelor acvatice și creșterea calității apelor de suprafață – principală sarcină a chimicei ecologice. Pentru epurarea mai eficientă a apelor reziduale textile au fost combinate metodele de concentrare cu POA și adsorbția pe cărbune activ. Calitatea apelor epurate permite atât deversarea lor în receptorii naturali, fără a schimba compoziția chimică a apelor naturale, cât și reutilizarea lor în procesele industriale, prin economisirea până la 60,0% a consumului de apă.

Semnificația teoretică constă în determinarea influenței agenților auxiliari cu proprietăți hidrofile și hidrofobe, a masei moleculare și a factorului de asociere a agenților de colorare asupra proceselor de epurare. Prezența agenților auxiliari cu proprietăți puternic hidrofobe (NaLS, OP) și a agenților de colorare cu mai puține grupe polare (PA, RA) duce la obținerea unei eficiențe înalte de electroflotare, conform șirului elaborat: NaLS–COL>OP–COL>DEgl–COL>DMPA–COL. S-a constatat că prezența agenților auxiliari cu proprietăți puternic hidrofile (DMPA, DEgl și Egl) și agenți de colorare cu mai multe grupe polare (RD) măresc eficiența de coagulare, datorită măririi gradului de asociere prin formarea legăturilor de hidrogen intramoleculare între grupele -OH ale agenților auxiliari și grupele funcționale -NH_2 ale agenților de colorare.

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. Rezultatele științifice obținute la scară de laborator, garantează o performanță înaltă de epurare, 90,0% pentru apele uzate industriale textile și până la 99,0% pentru efluenții sintetici.

Implementarea rezultatelor științifice. Rezultatele științifice obținute au fost apreciate de către Universitatea Tehnică Gheorghe Asachi, Iași și au fost preluate de către SA Apă-Canal Chișinău, în vederea optimizării proceselor de epurare a apelor reziduale. La fel, rezultatele au fost 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 pot servi la fundamentarea proiectelor științifice naționale și internaționale din cadrul direcției strategice Materiale, tehnologii și produse inovative în domeniul *Chimiei ecologice a apelor*.

АННОТАЦИЯ

Мокану Лариса «Применение комбинированных физико-химических методов для удаления текстильных загрязнителей из водных растворов», кандидатская диссертация по химическим наукам, Кишинёв, 2022.

Структура диссертации. Работа содержит введение, шесть глав, семь общих выводов и четыре рекомендации, список литературы (299 наименований), шесть приложений. Содержание диссертации отражено на 89 страниц основного текста, дополненного 30 таблиц, 45 рисунков и три схемы. Результаты опубликованы в 60 научных статьях.

Ключевые слова: органические текстильные загрязнители, красители, вспомогательные вещества, коагулянты/флокулянты, синтетические стоки, сточные воды текстильных производств, физико-химические методы, процессы очистки.

Цель работы – установление оптимальных условий очистки синтетических стоков и сточных вод текстильных производств от красителей и вспомогательных веществ путём применения комбинированных физико-химических методов, разработка схем и их внедрение в процесс очистки, для поддерживаня допустимого химического состава природных вод в соответствии с действующими нормами.

Задачи исследования включают выбор методов исследования и анализа, а также их адаптация к очистки текстильных сточных вод; установление оптимальных условий проведения процессов удаления текстильных загрязнителей из синтетических стоков/промышленных сточных вод и определение эффективности с применением усовершенствованных процессов окисления (ПОА) и методов концентрирования; разработка схем очистки синтетических стоков/промышленных сточных вод, содержащих текстильные загрязнители, с применением комбинированных физико-химических методов (КФХМ) с целью снижения негативного воздействия загрязняющих веществ на окружающую среду; экстраполяция полученных закономерностей при обработки синтетических стоков, на очистку сточных вод текстильной промышленности.

Научная новизна и оригинальность заключается в том, что впервые установлено влияние вспомогательных вещества на эффективность очистки путем снижения значений ХПК до ПДК (6÷8 мгО/л) путем применения КФХМ. На основании полученных результатов впервые установлено, что наличие вспомогательных веществ (ЛСТНа, ДМПА, ДЭгл и Эгл) в исследуемых синтетических стоках, содержащих также красители, увеличивает степень окисления/минерализации на 10÷25%, за счет образования промежуточных соединений, регенерирующих дополнительные источники ОН радикалов.

Полученные результаты, способствующие решению важной научной задачи заключаются в устранении недостаток, связанных с защитой водоемов и увеличение качества поверхностных вод - главная проблема экологической химии. Для более эффективной очистки текстильных сточных вод были комбинированы методы концентрирования с ПОА и адсорбции на активированном угле. Качество очищенных вод позволяет как сбрасывать их в природные рецепторы без изменения их химического состава, так и их повторново использования с экономией до 60% расхода воды.

Теоретическая значимость заключается в определении влияния вспомогательных веществ с гидрофильными и гидрофобными свойствами, молекулярной массы и коэффициента ассоциации красителей на процессы очистки путем применения КФХМ. Наличие вспомогательных веществ с выраженными гидрофобными свойствами (ЛСТНа, ПО) и красителей (Кр) с меньшим количеством полярных групп (АО, АК) приводит к высокой эффективности электрофлотации. Разработан ряд эффективности электрофлотации: ЛСТНа–Кр>ПО–Кр>ДЭгл–красители>ДМПА–Кр. Установлено, что наличие в исследованных системах вспомогательных веществ с выраженными гидрофильными свойствами (ДМПА, ДЭгл и Эгл) и красителей (ПК) с большим количеством полярных групп повышает эффективность коагуляции, поскольку увеличивается степень ассоциации за счет образования внутримолекулярных водородных связей между группами -ОН вспомогательных веществ и функциональными группами $-NH_2$ красителей.

Прикладное значение работы состоит в экстраполяции полученных закономерностей очистки синтетических стоков на очистку сточных вод текстильных производств и в разработке схем очистки этих вод для их повторного использования в технологических процессах окрашевания. Научные результаты, полученные в лабораторных условиях, гарантируют высокую эффективность очистки, 90% для сточных вод и до 99% для синтетических стоков.

Внедрение научных результатов. Полученные научные результаты были оценены Техническим университетом им. Георге Асаки, Яссы и переданы SA Apa-Canal Кишинев для оптимизации процессов очистки сточных вод. Результаты использованы для разработки лекций и лабораторных работ по дисциплинам «Экологическая химия», «Технология очистки сточных вод» и «Экономика устойчивых промышленных продуктов», МГУ, и также могут служить для обоснованиа национальных и международных научных проектах в рамках стратегического направления «Материалы, технологии и инновационные продукты» в области *Экологической химии водной* среды.

ANNOTATION

Mocanu Larisa "Application of combined physical and chemical methods for the removal of textile pollutants from aqueous solutions", Ph.D. thesis in chemical sciences, Chisinau, 2022.

The structure of the dissertation consists of introduction, six chapters, sevem general conclusions, four recommendations, a list of references (299 titles), six appendices. The content of the dissertation is reflected on 89 pages of the main text, supplemented by 30 tables, 45 figures, and three schemes. The results are published in 60 scientific articles.

Keywords: organic textile pollutants, dyes, auxiliaries, oxidizers, coagulants/flocculants, activated carbon, synthetic effluents, textile wastewater, physical and chemical methods, purification processes.

The aim of the work – establishing the optimal conditions for the purification of synthetic effluents and wastewater from textile industries from dyes and excipients by using combined physical and chemical methods, developing schemes and introducing them into the treatment process, in order to maintain an admissible chemical content of natural waters, according to the standards.

Research objectives include selection of research and analysis methods, as well as their adaptation to oxidation/mineralization processes and the concentration of textile pollutants in industrial wastewater; establishing the optimal conditions for carrying out decontamination processes and evaluating the performance of removal of textile pollutants from industrial wastewater by applying advanced oxidation processes and concentration methods; proposing industrial wastewater treatment schemes containing textile pollutants by applying combined physico-chemical methods in order to reduce the negative impact of pollutants on the environment; extrapolation of the obtained results on synthetic effluents on textile industrial wastewater.

Scientific novelty and originality consist in the fact that, for the first time, the influence of auxiliary agents on the efficiency was established, by reducing the COD values up to the MAC (6.0÷8.0 mgO/L) by applying combined physico-chemical methods. Based on the results obtained, for the first time, it was found that the presence of auxiliary agents (LASS, Bis-MPA, DEG, EG) in the studied synthetic effluents that also contain colouring agents, increases the degree of oxidation/mineralization by 10.0÷25.0 %, due to the formation of intermediate compounds, which regenerate additional sources of ·OH.

The results obtained, contributing to the solution of an important scientific task consist in remedying inconveniences related to the protection of water bodies and increasing the quality of surface waters - the main task of ecological chemistry. For more efficient treatment of textile wastewater, the methods of concentration with POA and adsorption on activated carbon were combined. The quality of treated water allows both their discharge into natural receptors, without changing the chemical composition of natural waters, and their reuse in industrial processes, saving up to 60.0% of water consumption**.**

The theoretical significance consists in determining the influence of auxiliaries with hydrophilic and hydrophobic properties, the molecular mass and the association factor of the dyes on the treatment processes by applying combined physical-chemical methods. The presence of auxiliaries with strong hydrophobic properties (LASS, PO) and dyes (D) with less polar groups (RO, RR) leads to obtaining a high electroflotation efficiency. Based on the obtained results, the series of electroflotation efficiency was developed: LASS–D>PO–D>DEG–D>Bis-MPA–D. It was found that the presence of auxiliaries with strong hydrophilic properties (Bis-MPA, DEG and EG) and dyes with more polar groups (DR), increases the coagulation efficiency, because it increases the degree of association through the formation of hydrogen bonds between -OH groups of auxiliary agents and $-NH_2$ functional groups of colouring agents.

The applicative value of the work consists in the extrapolation of the laws and optimal conditions obtained for the synthetic effluents waste treatment on the textile wastewater treatment. The development of schemes for their reuse in technological dyeing processes. The scientific results obtained on a laboratory scale guarantee a high treatment performance, about 90.0% for textile wastewater and up to 99.0% for synthetic effluents.

Implementation of scientific results. The scientific results obtained were appreciated by the Gheorghe Asachi Technical University, Iasi and were taken over by SA Apa-Canal Chisinau, in order to optimize the wastewater treatment processes. The results were used to elaborate lectures and laboratory works in the disciplines of *Ecological Chemistry, Wastewater Treatment Technologies and the Economy of Sustainable Industrial Products*, MSU, can be used to justify national/international projects within the strategic direction *Materials, technologies and innovative products (*ecological water chemistry field).

INTRODUCERE

Actualitatea și importanța temei abordate

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. 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.

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.

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 coloranția 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, 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 procedeelor 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 studiați 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 (direcți 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.

Teza de doctor 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.

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

Obiectivele cercetării

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 si 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.

Noutatea și originalitatea științifică constă în aceea că pentru prima dată s-a stabilit influența agenților auxiliari asupra eficienței de epurare, prin reducerea valorilor CCO până la CMA (6,0÷8,0 mgO/L), la fel și a colorației, prin aplicarea metodelor fizico-chimice combinate. În baza rezultatelor obținute, s-a constatat că prezența agenților auxiliari (NaLS, DMPA, DEgl, Egl) în efluenții sintetici ce conțin și agenți de colorare, mărește gradul de oxidare/mineralizare cu 10÷25%, datorită formării compușilor intermediari ce regenerează surse suplimentare de radicali OH. Pentru oxidarea Fenton s-a stabilit că timpul optim de oxidare este 10 min și raport molar dintre $H_2O_2 : Fe^{2+} – 1:10$.

La scară de laborator s-a realizat epurarea efluentului real provenit de la baia de vopsire a țesăturilor prin aplicarea metodelor fizico-chimice combinate: în etapa primară rezultă o performanță de 60,0, 80,0 și, respectiv, 60,0% pentru electroflotare, coagulare și electroflotare/coagulare, realizate independent la condițiile optime prestabilite. Pentru atingerea CMA pentru CCO a apelor epurate, s-a utilizat procesul de oxidare/mineralizare a agenților textili remanenți, iar produșii obținuți au fost adsorbiți pe suprafața cărbunelui activ, reducând semnificativ valorile CCO_0, în medie, cu 90,0% și colorația cu 96,0%.

Ipoteza de cercetare. Lucrarea realizată este o continuare a cercetărilor din cadrul a două proiecte științifice, care au avut ca obiectiv principal aplicarea metodelor fizico-chimice combinate

pentru înlăturarea agenților de colorare și a surfactanților din efluenții sintetici textili. S-a constatat că prezența tensio-activilor în efluenții sintetici ce conțin și agenți de colorare mărește performanța de înlăturare a poluanților textili. În baza acestor constatări, s-au avansat următoarele ipoteze:

Ipoteza 1. Valoarea eficienței de epurare poate fi influențată de prezența agenților auxiliari cu proprietăți puternic hidrofobe (oxidul de propilenă, sarea de natriu a acidului lignosulfonic) sau puternic hidrofile (acidul dihidroximetilpropionic, dietilenglicolul și etilenglicolul), precum și de prezența polielectrolitului de tip cationic (Poli (dialildimetil-clorura de amoniu)).

Ipoteza 2. Combinarea metodei de electroflotare cu metoda de coagulare aplicată în etapa primară ar asigura atât epurarea a efluenților textili proveniți de la vopsirea bumbacului, cât și a celor proveniți de la vopsirea poliesterului.

Semnificația teoretică contribuie constă în determinarea influenței agenților auxiliari cu proprietăți hidrofile și hidrofobe, a masei moleculare și a factorului de asociere a agenților de colorare asupra proceselor de epurare.

Prezența agenților auxiliari cu proprietăți puternic hidrofobe (NaLS, OP) și a agenților de colorare cu mai puține grupe polare (PA, RA) în sistemele studiate duce la obținerea unei eficiențe înalte de electroflotare, respectându-se următoarele condiții: valori neutre ale pH-lui; prezența electrolitului Na_2SO_4 (0,1M); timpul de electroliză de 10 min; densitatea curentului electric de 54,1 $A \cdot m^{-2}$. În baza rezultatelor obținute, s-a elaborat șirul eficienței de electroflotare: *NaLS–COL>OP–COL>DEgl–COL>DMPA–COL*.

S-a constatat că prezența agenților auxiliari cu proprietăți puternic hidrofile (DMPA, DEgl și Egl) și agenți de colorare cu mai multe grupe polare (RD) măresc eficiența de coagulare în următoarele condiții: viteză de agitare de 500 rpm, timp de agitare de 5 min; temperatura de 25 ^{0}C; valoarea pH-lui de 5,0÷5,5 și 2,16 mg/L ioni Al(III). Eficiența de coagulare înaltă se obține și datorită măririi gradului de asociere prin formarea legăturilor de hidrogen intramoleculare între grupele -OH ale agenților auxiliari și grupele funcționale -NH_2 ale agenților de colorare.

Valoarea aplicativă a lucrării consistă în extrapolarea condițiilor optime stabilite obținute privind tratarea efluenților sintetici asupra apelor uzate industriale textile, având ca referință limitele de evacuare impuse prin *Hotărârea nr. 950 din 25.11.2013* cu privire la exigențele față de colectarea, tratarea și evacuarea apelor uzate în sistemul de canalizare și/sau în corpurile de apă naturale și în elaborarea unor scheme de epurare a acestor ape pentru reutilizarea lor în procesele tehnologice de vopsire.

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%.

Implementarea rezultatelor științifice. Rezultatele științifice obținute au fost apreciate

de către Universitatea Tehnică Gheorghe Asachi, Iași și au fost preluate de către SA Apă-Canal Chișinău, în vederea optimizării proceselor de epurare a apelor reziduale. La fel, rezultatele teoretice și practice au fost 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 pot servi la fundamentarea proiectelor științifice naționale și internaționale din cadrul direcției strategice Materiale, tehnologii și produse inovative în domeniul Chimiei ecologice a apelor.

Aprobarea rezultatelor. Rezultatele obținute la tema tezei sunt reflectate în 60 de lucrări științifice: o monografie, un articol într-o monografie națională, un articol într-o monografie internațională, un articol într-o revistă cu factor de impact, două articole în reviste naționale de categoria A, 11 articole în reviste naționale de categoria B (dintre care unul fără coautori), trei articole în revistă de categoria C, 2 articole în culegeri științifice și 38 de teze și rezumate naționale (16) și internaționale (22).

Cercetările au fost raportate și discutate la finele fiecărui an de studii de doctorat (2014-2017) la ședințele departamentului Chimie Industrială și Ecologică, consiliul facultății de Chimie și Tehnologie Chimică, USM. De asemenea, rezultatele au fost prezentate la diferite manifestări științifice naționale: conferința științifică republicană a tinerilor cercetători „Chimie ecologică și estimarea riscului chimic”, 2012, 2014, Chișinău; conferința științifică națională cu participare internațională „Științe ale naturii și exacte”, 2016, Chișinău; conferința „Chimia Ecologică și Chimia Mediului”, 2017, Chișinău, precum și internaționale: conferința științifică internațională „Integrare prin Cercetare și Inovare”, Științe ale naturii și exacte, Chișinău, 2008-2019; conferința internațională „Chimie Ecologică”, 2009, 2012, 2017, Chișinău; simpozionul internațional „Prioritățile chimiei pentru o dezvoltare durabilă” PRIOCHEM, București, România, 2012, 2013, 2017, 2018; congresul internațional „Protecția mediului. Economie de energie. Managementul durabil al mediului” EPESSEM, 2016-2018, Lvov, Ucraina; conferință internațională dedicată celei de 50-a, 55-a și 60-a aniversare a Institutului de Chimie al Academiei de Științe din Moldova, 2009, 2014 și 2019, Chișinău; simpozionul internațional „Mediul și Industrie” SIMI, 2011, 2013, 2015, 2017, 2018, 2019, București, România.

Sinteza metodologiei și justificarea metodelor de cercetare alese

Suportul metodologic al tezei de doctorat 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 nedistructive: 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.

Datele experimentale obținute au fost argumentate din punct de vedere teoretic și aplicativ. În lucrarea de față, rezultatele practice sunt prezentate sub formă de tabele, figuri și scheme.

Sumarul capitolelor tezei

Lucrarea conține adnotare în limba română, rusă și engleză, lista abrevierilor, lista tabelelor și figurilor, introducere, șase capitole, inclusiv cinci de bază, șapte concluzii generale, patru recomandări, bibliografie (299 de titluri), șase anexe, declarația privind asumarea răspunderii, CV-ul candidatului și lista publicațiilor. Conținutul tezei se reflectă în 89 de pagini de text de bază completat cu 30 de tabele, 45 de figuri și 3 scheme.

1. Metode de epurare a apelor reziduale textile

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 V) și care participă la reacțiile de oxidare/mineralizare a poluanților. S-a constatat că un număr limitat de lucrări relevă mecanismele de înlăturare a agenților auxiliari prezenți în apele reziduale textile.

2. Materiale și metode de cercetare

În *capitolul 2* este descrisă metodologia de cercetare în vederea realizării scopului și a obiectivelor propuse. La fel, sunt descrișii reactivii folosiți, aparatajul 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.

3. Înlăturarea poluanților textili din efluenții sintetici prin aplicarea proceselor de oxidare avansată

În *capitolul 3* sunt descrise rezultatele cercetărilor referitoare la oxidarea catalitică în fază omogenă cu reagentul Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2), foto-Fenton ($Fe^{2+}/H_2O_2/UV$) și la oxidarea catalitică eterogenă ($TiO_2/H_2O_2/UV$) 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 (POA) 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 POA și s-a stabilit raportul molar optim $H_2O_2 : (Fe^{2+})$ 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.

4. Electroflotarea poluanților textili din efluenții sintetici în celula electrochimică cu anozi insolubili

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.

5. Coagularea/floculare poluanților textili din efluenții sintetici cu utilizarea sulfatului de aluminiu în calitate de coagulant

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 a poluanților textili 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.

6. Epurarea efluenților sintetici textili prin combinarea procesului de electroflotare cu cel de coagulare

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.

Expunerea concluziilor generale

Concluziile generale (7) susțin ipoteza propusă și reflectă în totalitate conținutul tezei. Recomandările (4) sunt o continuitate a studiului științific în vederea implementării rezultatelor la scară pilot.

Referințele bibliografice

Sursele bibliografice sunt actuale, majoritatea fiind din ultimii 5 ani, în număr de 161.

Teza de doctorat a fost realizată la LCȘ *Chimie ecologică și tehnologii chimice moderne*, Facultatea de Chimie și Tehnologie chimică din cadrul Universității de Stat din Moldova.

Rezultatele 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);*
- *Continuous improvement strategy for increasing the efficiency of wastewaters treatment facilities in the Black Sea coastal states (2014-2015);*
- *Elaborarea procedeelor de epurare a apelor reziduale de poluanți greu biodegradabili şi 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);*
- *Bursă nominală „Anton Ablov" oferită de către Guvernul Republicii Moldova (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 ap 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 indicatorii 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, coloraţia 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), sulfații (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 regentul 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.

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.

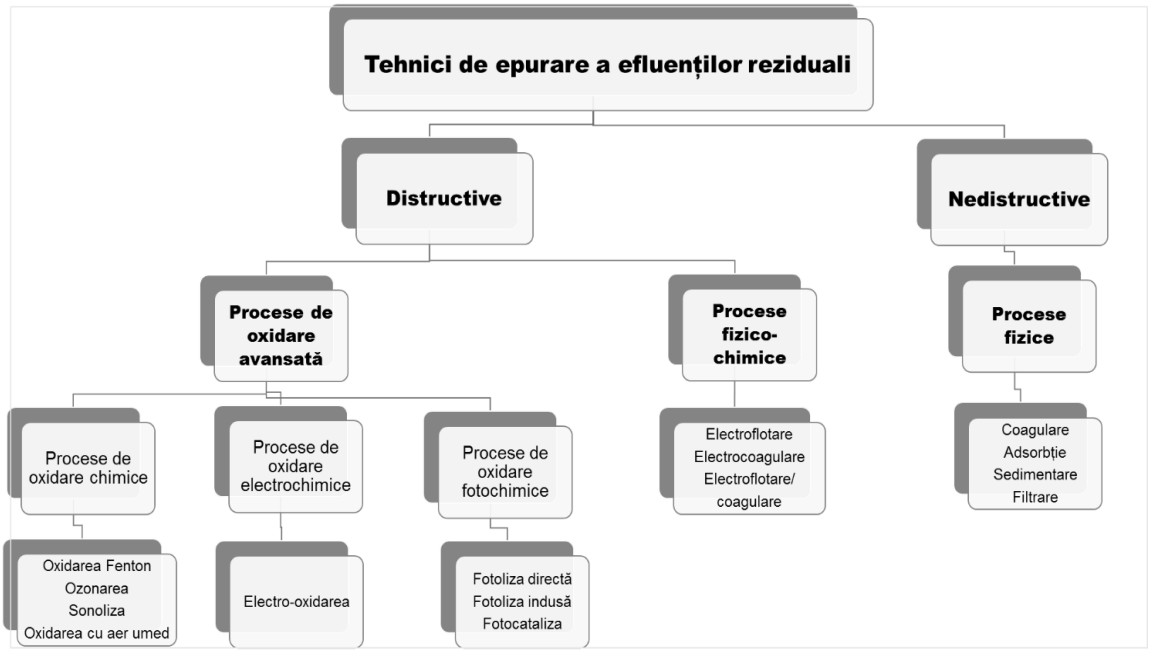


Figura 1.1. Tehnici de epurare a apelor uzate industriale textile [29]

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, polialcooli 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].

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/floculare, 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 electrochimcă 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].

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

$2\ H_2O - 4\ e^- = 4\ H^+ + O_2\ (g)$ (1.1)

$4\ OH^- - 4\ e^- = 2\ H_2O + O_2\ (g)$ (1.2)

Catod

$2\ H_2O + 2\ e^- = 2\ OH^- + H_2\ (g)$ *(soluție alcalină)* (1.3)

$2\ H_3O^+ + 2\ e^- = 2\ H_2O + H_2\ (g)$ *(soluție acidă)* (1.4)

$2\ H_2O + O_2 + 4\ e^- = 4\ OH^-$ (1.5)

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 mulți 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_0 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^2 timp de 15 min [122,179,180]. Iar la o densitate a curentului electric de 112 A/m^2, 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^2), 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^2, 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 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^3 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_2 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^2 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^2. 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/IrOx−Sb_2O_5−SnO_2 [182]. Această eficiență se datorează procesului de concentrare a poluanților la suprafața lichidului în timpul electroflotării.

Tabelul 1.1. Influența naturii electrolizelor asupra eficienței de epurare a 6 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^2	Efluent sintetic ce conține tensioactiv anionic	75,0
Al–Fe	7,5	400,0 A/m^2	Efluent sintetic cu amestec de agenți de colorare	98,0
Ti/IrO_2	7,5	100,0 A/m^2	Efluent sintetic cu conținut de agent de colorare reactiv și substanțe textile	94,0
Carbon–otel inoxidabil	6,5	54,1 A/m^2	Efluent sintetic cu conținut de agent de colorare direcți și substanțe textile	98,0
Grafit-otel inoxidabil	8,0	0,12 A/m^2	Efluent real cu conținut de agent de colorare reactiv și substanțe textile	99,4
Ti-oțel inoxidabil	6,0-6,5	0,5 A/m^2	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(II) și se mărește cantitatea de radicali OH. Interacțiunea dintre ionii Fe(II) și H_2O_2 este rapidă (constanta de viteză de 63÷76 $M^{-1}s^{-1}$) comparativ cu constanta de viteză ce caracterizează reagentul Fenton 53÷76 $M^{-1}s^{-1}$. 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_2/electroflotare este cu aproximativ 25,0% mai mare comparativ cu epurarea în reactorul UV/TiO_2 și cu peste 81,0% mai mare față de iradierea doar cu raze UV. Utilizarea procesului combinat UV/TiO_2/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 disperși cu concentrația de 3570,0 mg/L și un sistem cu amestec de agenți de colorare reactivi și disperși 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 disperși este de 120,0 kWh/kg, iar pentru sistemul ce conține amestec de agenți de colorare reactivi și disperși este suficient 50,0 kWh/kg [121,125,185,190]. Conductivitatea scade pe măsură ce predomină prezență grupelor COO^- și NH_4^+, 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 Na_2SO_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 coloraței, 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 performanța 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 încărcați 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. 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 floculat, 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 ºC, eficiența procesului de hidroliza se reduce, iar procesul de coagulare este ineficient, 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 floculare 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 restabilizat 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–floculare 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].

$$Fe^{3+} + 3\,H_2O \leftrightarrow Fe(OH)_3\downarrow + 3\,H^+ \quad (1.6)$$

$$Fe^{3+} + 2\,H_2O \leftrightarrow Fe(OH)_2^+\downarrow + 2\,H^+ \quad (1.7)$$

$$Fe^{3+} + H_2O \leftrightarrow Fe(OH)^{2+} + H^+ \quad (1.8)$$

$$Fe^{3+} + 2\,H_2O \leftrightarrow Fe(OH)_2^+ + 2\,H^+ \quad (1.9)$$

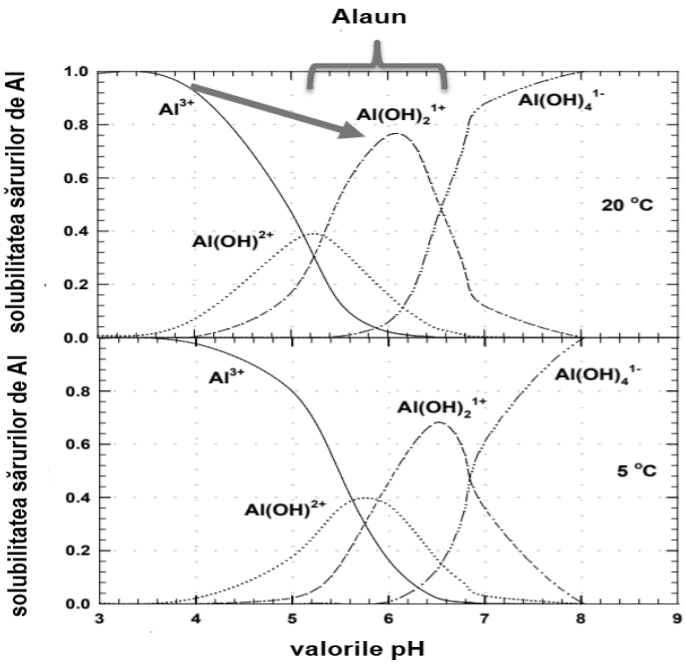
$$Fe^{3+} + 3\,H_2O \leftrightarrow Fe(OH)_{3(s)} + 3\,H^+ \quad (1.10)$$

$$Fe(OH)_{3(s)} + H_2O \leftrightarrow Fe(OH)_4^- + H^+ \quad (1.11)$$

$$Fe(OH)_{3(s)} + 3\,H_2O \leftrightarrow Fe(OH)_6^- + H^+ \quad (1.12)$$

$$2\,Fe^{3+} + 2\,H_2O \leftrightarrow Fe_2(OH)_2^{4+} + 2\,H^+ \quad (1.13)$$

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].



$$Al^{3+} \rightarrow AlOH^{2+} \rightarrow Al(OH)_2^+ \rightarrow Al(OH)_3 \rightarrow Al(OH)_4^-$$

Figura 1.2. Solubilitatea sulfatului de aluminiu 18 hidrat în funcție de valoarea pH-ului la diferite temperaturi (5 și 20) ^{0}C [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

încărcați 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]. 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) [202]

Ecuațiile chimice	Echilibrul reacțiilor	pK		
		25 °C	**20 °C**	**5 °C**
$Al(OH)_{3(am)} \leftrightarrow Al^{3+} + 3\ OH$	$K=[Al^{3+}]\cdot[OH^-]^3$	31,5	31,7	32,4
$Al^{3+} + H_2O \leftrightarrow Al(OH)^{2+} + H^+$	$K=[Al\ (OH)^{2+}]\cdot[H^+]/[Al^{3+}]$	5,00	5,1	5,7
$Al^{3+} + 2\ H_2O \leftrightarrow Al(OH)_2^+ + 2\ H^+$	$K=[Al(OH)_2^+]\cdot[H^+]^2/[Al^{3+}]$	10,1	10,5	11,6
$Al^{3+} + 4\ H_2O \leftrightarrow Al(OH)_4^{1-} + 4\ H^+$	$K=[Al(OH)_4^{1-}]\cdot[H^+]^4/[Al^{3+}]$	23,0	23,6	25,3
$13\ Al^{3+} + 28\ H_2O \leftrightarrow Al_{13}(OH)_{24}^{7+} + 32\ H^+$	$K=[Al_{13}^{7+}]\cdot[H^+]^{32}/[Al^{3+}]^{13}$	98,7	102,2	113,4

În mediul slab acid de pH (4,0-4,5) are loc formarea particulelor coloidale de hidroxid de aluminiu și predomină ionii de aluminiu trivalenți, conform micelei (*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 micelelor (*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 micelei (*Ec. 1.17*) **[**201-202**]**.

$$\{m\ [Al(OH)_3]\ nAl^{3+}\cdot 1,5\ (n-x)\ SO_4^{2-}\}^{3x+}\ 1,5x\ SO_4^{2-} \qquad \text{pH–4,0÷4,5} \qquad (1.14)$$

$$\{[m(Al(OH)_3)\ n\ Al(OH)^{2+}\ (n-x)\ SO_4^{2-}]^{2x+}\ x\ SO_4^{2-}\} \qquad \text{pH–5,0÷6,0} \qquad (1.15)$$

$$\{[m(Al(OH)_3)\ n\ Al(OH)_2^+\ 0,5(n-x)\ SO_4^{2-}]^{x+}\ 0,5x\ SO_4^{2-}\} \qquad \text{pH–6,0÷6,5} \qquad (1.16)$$

$$\{[m(Al(OH)_3)\ n\ (AlOH)_4^-\ (n-x)\ Na^+]^{x-}\ x\ Na^+\} \qquad \text{pH >7,5} \qquad (1.17)$$

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 textile, atât pentru efluenții sintetici, cât și pentru efluenții reali se utilizează diverse substanțe chimice anorganice (de exemplu, $FeCl_3$, $FeSO_4$, $Ca(OH)_2$, $Al_2(SO_4)_3\cdot 2\ H_2O$, $MgCl_2$), precum și componente de origine organică-chitosan. S-a constatat că $FeSO_4\cdot 7\ H_2O$ și $MgCl_2$ 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 $MgCl_2$ este de 11,0-12,0, iar pentru $FeSO_4$ 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 $FeCl_3$ 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 $FeCl_3$ se adaugă și floculant, 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 $FeCl_3$ 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 $Al_2(SO_4)_3$ 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 $CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$, $FeCl_3$, $FeSO_4 \cdot 7\ H_2O$ și $Al_2(SO_4)_3 \cdot 12\ H_2O$ 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 $FeCl_3$ 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 4 tipuri de efluenți sintetici textili [205]

Parametrii analizați	**$FeSO_4 \cdot 7\ H_2O$**	**$FeCl_3$**	**$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18\ H_2O$**	**$CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$**
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 electrolitul, 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 floculanți 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 floculilor, 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 coloraţia în proporție de 80,0%, iar în prezența alaunului la pH 8,2, coloraţia 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 disperși, după 10 min de contact, valorile CCO s-au micșorat până la 93,6%, iar coloraţia și turbiditatea s-au redus cu 100,0%, suspensiile solide au rămas, în medie, cu concentraţia 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 concentraţia metalelor grele, în proporție de 72,7% pentru ionii Fe(III) și 98,5% pentru ionii Pb(II).

Performanțe ridicate de epurare au rezultat și la combinarea altor tipuri de coagulant și floculant. 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 floculanți 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 floculant 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 floculant, 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 floculant. Astfel, reprezentările grafice ale modelelor în spațiul variabilelor arată că la pH 8,1, doze mici de $FeCl_3 \cdot 6\ H_2O$-0,8 g/L și 2,6 mg/L de floculant, 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 Fe(III)) 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 $FeCl_3 \cdot 6\ H_2O$ 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-aa analizat efectele sinergice dintre coagulant și concentrațiile de mucilagiu prin utilizarea $FeCl_3 \cdot 6\ H_2O$ 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 (mucilagiul 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 floculare a reactivilor comerciali și bio-agenți, a arătat că prin utilizarea produsul natural a rezultat o performanță bună de floculare 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-floculare

este eficient pentru înlăturarea turbidității (91,0-98,0(% și a coloraţiei apelor textile 91,0÷99,0%, dar poate fi considerat și ca 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, %
Semințe de Moringa oleifera	Turbiditate=98,6; CBO=11,7, Metale grele: Cd, Cr, Mn=100,0
Chitosan cu clorură de polialuminiu	CCO=54,0; Turbiditate=94,0
Opuntia ficus	CCO=64,7; Turbiditate=91,2
Semințe de Hibiscus sabdariffa Roselle	Turbiditate=93,2; CCO=87,1
Extract din frunze de Hibiscus rosa-sinensis cu PAC	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-floculare, urmată de tehnologia membranelor (în special pentru reciclarea componenților din efluenții textili). dezavantajele procesului de coagulare/floculare sunt următoarele: nu poate 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 (POA) 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(II) și Fe(III), 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 POA-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~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, cloruați 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(II) și Fe(III) 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(II) (*Ec. 1.18*). Interacțiunea dintre ionii Fe(II) și peroxidul de hidrogen este caracterizată de viteza de reacție mare cu o constantă de viteză de 53,0÷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*).

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO^{\cdot} + OH^- \quad (1.18)$$

$$HO^{\cdot} + RH \rightarrow H_2O + produși\ intermediari \quad (1.19)$$

$$HO^{\cdot} + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO_2^{\cdot} \quad (1.20)$$

$$HO^{\cdot} + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + HO^- \qquad k = 3{,}2 \cdot 10^8\ M^{-1}s^{-1} \quad (1.21)$$

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + HO_2^{\cdot} + H^+ \qquad k = 0{,}01 \div 0{,}02\ M^{-1}s^{-1} \quad (1.22)$$

Eficiența procesului Fenton este influențată de mai multe variabile, cum ar fi pH-ul, temperatura, concentrația ionilor Fe(II) 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(II), precipitarea $Fe(OH)_3$, care inhibă regenerarea ionilor Fe(II) (*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(II). Pe de altă parte, concentrația ionilor Fe(II), responsabilă pentru oxidarea continuă (*Ec. 1.22*) este mică deoarece ionul Fe(II) 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 oxidare/mineralizare de (76,0-78,0)% și respectiv, un grad de decolorare de (52,0-54,0)% la concentrația ionilor Fe(II) 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(II). Minimul necesar de ioni Fe(II) și Fe(III) 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(II) 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(II) cu radicalul hidroxil, crește și viteza de oxidare a substratului [221]. Reacția Fenton începe prin producerea OH la interacțiunea cu ionul Fe(II) și peroxidul de hidrogen (*Ec. 1.18*). În absența substanțelor organice, reacția este inițiată atunci când raportul de consum al ionului Fe(II) 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(II) 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(II) 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(II): 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 (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 $[CCO_i]: [Fe^{2+}]: [H_2O_2]$=1: 0,95: 7,94 la valoarea pH-ului de 3,0. Tot la pH-ul 3,0, a avut loc eliminarea maximă a coloraței (97,0%) pentru două tipuri de agenți de colorare direcți după 30 min de oxidare. Raportul molar dintre acești reactanți $[Fe^{2+}]:[H_2O_2]:$[*agent de colorare*] este de 1:32,9:2,4 pentru un agent de colorare și respectiv 1:16,5:2,4 (mM) 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 sintetici 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 $FeSO_4$: 250,0, 350,0 și, respectiv, 500,0 mg/L cu raportul $[Fe^{2+}]:[H_2O_2]$=1:10. Drept rezultat, s-a obținut un grad înalt de decolorare de peste 97,0%, atât pentru concentrația $FeSO_4$ de 350,0 mg/L, cât și pentru 500,0 mg/L. Aceleași

concentrații de $FeSO_4$ s-au aplicat și pentru un efluent textil real la valoarea pH-ului 3,0. În cazul utilizării a 350,0 mg/L de $FeSO_4$ aproape nu s-a observat o reducere a culorii, iar pentru 500,0 mg/L de $FeSO_4$, a rezulta un grad de decolorare de 70,0% după 45 min de reacție. Aceste rezultate por 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 componenții prezenți în efluentul real.

În timpul POA, 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 (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 Fe(II) [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 H_2O_2 a prezentat o eficiență de eliminare de 93,7% față de 10,0% la oxidarea cu 30 mg/L de ioni Fe(II) [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, 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 concentraților 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(II) 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(II) 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 fotocatalitică 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 φ=0,21 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(II) (*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(II) prin fotoliza complecșilor formați între compușii organici sau intermediarii lor cu ionii Fe(III). Regenerarea speciilor de Fe(II) prin mai multe reacții reprezintă un alt motiv pentru o constantă de viteză mai înaltă a procesului foto-Fenton [37,38,220,224,229].

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO^{\cdot} + OH^{-} \qquad k = 63{,}0 \div 76{,}0\ M^{-1}s^{-1} \qquad (1.23)$$

$$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2\ HO^{\cdot} \quad (\lambda < 310\ nm) \qquad (1.24)$$

$$Fe^{3+} + H_2O_2 + h\nu \rightarrow Fe^{2+} + HO_2^{\cdot} + H^{+} \qquad (1.25)$$

$$Fe(OH)^{2+} + h\nu \rightarrow Fe^{2+} + HO^{\cdot} \qquad \varphi = 0{,}21\ mol\ Einstein^{-1} \qquad (1.26)$$

$$[Fe(RCO_2)]^{2+} + h\nu \rightarrow Fe^{2+} + CO_2 + R^{\cdot} \qquad (R = compus\ organic) \qquad (1.27)$$

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 complecșii 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 fotonic 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].

$$HO^{\bullet} + H^+ + e^- \rightarrow H_2O \qquad (1.28)$$

Din aceste motive, 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(II) 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(II) (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 fotocatalitică, 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(II) 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 fotocatalitic, 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 fier(II) 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 H_2O_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 Fe(III) și 441,2 mM H_2O_2. Valorile CBO după 28 de zile au fost diminuate doar cu 50,0%, ceea ce indică faptul că efluentul epurat prin oxidare cu regentul 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 acestoro 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 UV/Fe^{2+}/H_2O_2 a demonstrat o eficiență limitată în decolorarea apei reziduale, deoarece concentrația ionilor Fe(II) a fost destul de mică (2,0 mg/L). În aceste condiții, la concentrația scăzută a ionilor Fe(II) nu este posibilă suprimarea efectelor filtrului interior legate de alte specii prezente în soluții care pot absorbi lumina. În plus, complexul de ioni Fe(II) interacționează 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(II), 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 (λ=300÷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(II) care necesită separare, eliminare și/sau reutilizare. Mai mult, o creștere a concentrației ionilor Fe(II) 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(II), 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 a fost legată de compoziția instabilă a apelor uzate industriale textile și de interferențele chimice și fizice necunoscute dintre componenții săi.

1.3. Concluzie la Capitolul 1

Capitolul 1 înglobează o sinteză a datelor din studiile de specialitate referitoare la epurarea efluenților textili sintetici și reali cu compoziție diversă și complexă, prin aplicarea diferitor metode fizico-chimice. Conform studiului bibliografic s-a stabilit că parametrii de calitate a apelor reziduale textile 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 mgO/L), valorile CBO (de la 9,8 până la 1200,0 mgO_2/L), valorile TOC (de la 84,0 până la 700,0 mg/L), sulfații (de la 4,5 până la 2250,0 mg/L) etc. Au fost revizuite procesele de electroflotare, coagulare/floculare, oxidare/mineralizare Fenton și Fenton/UV.

Studiul surselor bibliografice referitoare la epurarea efluenților textili prin electroflotare a dus la următoarele concluzii: electroflotarea se realizează eficient la valori neutre ale pH-ului în prezența electrolitului Na_2SO_4; timpul de electroflotare depinde de compoziția efluentului textil; prin reglarea densității curentului electric se optimizează raportul dintre faza solidă și concentrația bulelor de gaze electrolitice, iar natura electrozilor determină mărimea bulelor de gaze. Pentru o eficiență de coagulare înaltă, procesul de coagulare depinde semnificativ de valoarea pH-ului; la un pH optim și în prezența sulfatului de aluminiu 18 hidrat, performanța procesului de coagulare este de 96,0÷100% pentru decolorare și 40,0÷76,0% pentru valorile CCO comparativ cu performanța procesului în prezența sărurilor de fier, unde valorile CCO scad cu 27,5÷45,0%, iar gradul de decolorare scade cu 5,0%. Deși, prezintă eficiențe scăzute, utilizarea sărurilor de fier(III) are anumite avantaje: fierul dizolvat rămas în sistem poate fi utilizat ulterior în procesul de oxidare Fenton sau Fenton/UV; se folosește ca metodă de concentrare a poluanților organici din apele reziduale textile; se aplică cu succes la pre-tratarea apelor uzate textile, înainte de a fi aplicate metodele POA sau tehnologia membranelor (în special, pentru reciclarea compușilor secundari din efluenții textili).

În subcapitolul 1.2 sunt descrise metodele de oxidare catalitică și foto-catalitică ce se folosesc atât ca metode de pre-tratare, cât și ca metode intermediare, în mediul acid cu participarea catalizatorilor (Fe(II) și TiO_2) și a peroxidului de hidrogen (H_2O_2) în calitate de oxidant, iar performanțele procesului de oxidare sunt influențate de raportul dintre reactanți *(H_2O_2 : poluant organic textil : Fe(II)*, raportul optim fiind în funcție de încărcătura efluentului textil. Metodele de epurare a efluenților textili prin aplicarea POA sunt utilizate pentru concentrații mai mici de poluanți comparativ cu metodele de concentrare. Dintre mecanismele proceselor de oxidare/mineralizare se relevă că radicalii hidroxil sunt acele particule radicalice care au potențial înalt de oxidare și care participă în oxidarea/mineralizarea poluanților. Conform investigațiilor bibliografice realizate, s-a constatat că există un număr limitat de lucrări care relevă mecanismele de înlăturare a agenților auxiliari prezenți în apele reziduale textile.

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.

Reactivii utilizați. Caracteristica efluenților textili sintetici și reali

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, aldehidă 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*".

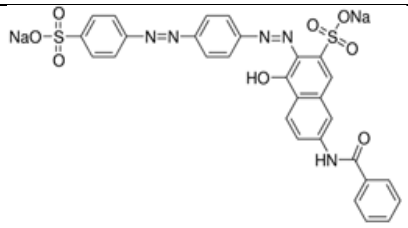
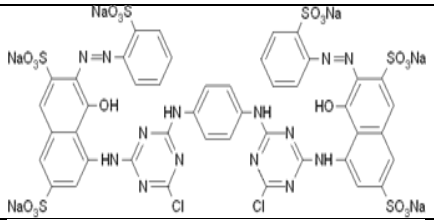
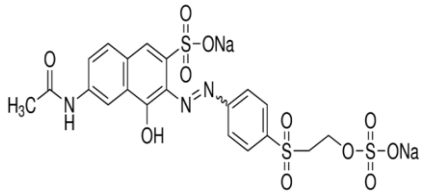
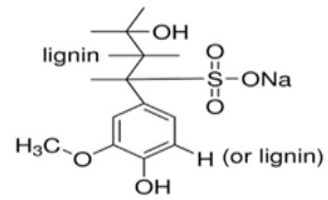
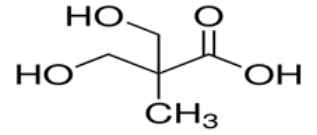
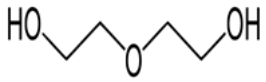
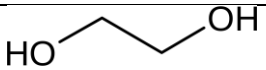
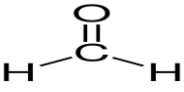
În Tabelul 2.1 este prezentată structura poluanților organici textili prezenți în efluenții sintetici, precum și alte caracteristici cum ar fi: denumirea comercială, formula empirică, lungimea de undă maximă la care absoarbe și masa moleculară [237].

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_0, 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 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	**λ_{max}, nm**	**Mr, g/mol**	**Structura chimică**
Agent de colorare- **Roșu direct 81** $C_{29}H_{19}N_5Na_2O_8S_2$	**505** **375**	**696,0**	
Agent de colorare- **Roșu reactiv 120** $C_{44}H_{24}Cl_2N_{14}O_{20}S_6Na_6$	**510**	**1470,0**	
Agent de colorare- **Portocaliu reactiv 16** $C_{20}H_{17}N_3Na_2O_{11}S_3$	**493**	**617,0**	
Agent de dispersie- **Sare de natriu a acidului lignosulfonic** $(C_{20}H_{24}Na_2O_{10}S_2)n$	**285**	**52000,0**	
Agent de emoliere- **Acidul 3,3-dihidroxi-2-2-metilpropionic** $C_4H_8O_4$	-	**134,1**	
Agent de fixare- **Dietilenglicol** $C_4H_{10}O_3$	-	**106,1**	
Agent de fixare- **Etilenglicol** $C_2H_6O_2$	-	**62,1**	
Agent de dezinfectare- **Aldehidă formică** CH_2O	-	**30,0**	

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

Parametri	**Efluent sintetic**	**Efluent real**
CCO_0, mgO/L	100,0÷700,0	9500÷10000
Conductivitate, mS/cm	18,0	23,2
Temperatura ^{0}C	25,0	36,0
pH	4,5÷6,0	10,5÷11,0
Concentrația agenților de colorare, mg/L	100,0÷400,0	200,0÷250,0
Concentrația agenților auxiliari, mg/L	10,0÷80,0	20,0÷80,0
Chimicale textile	-	Concentrația lor variază în funcție de natura fibrelor și a țesăturii
Maximul de absorbție UV-VIS	λ = 505 nm	λ = 528 nm

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

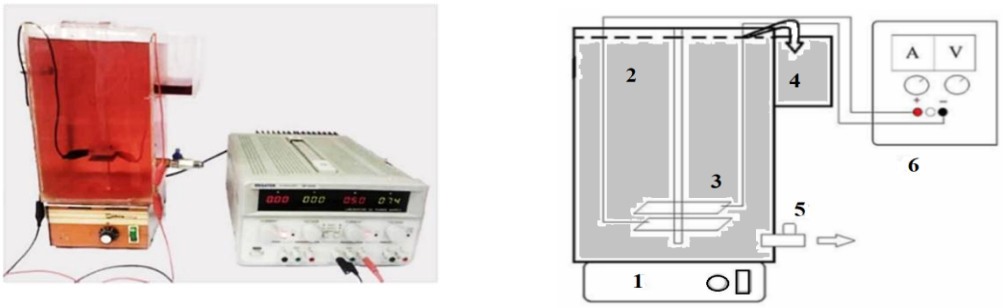
Metodologia procesului de electroflotare

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.

$$2\,H_2O \rightarrow 2\,H_2 + O_2 \qquad (2.1)$$

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) numită și celula de electroflotare care reprezintă un recipient dreptunghiular cu lungimea de $8{,}5\cdot10^{-2}$ m, lățimea sa fiind de $8{,}7\cdot10^{-2}$ m și înălțimea de $17{,}57\cdot10^{-2}$ m.



a **b**

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

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, $5\cdot10^{-2}$ m^2, 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÷9 μm [218], iar filtratul s-a supus ulterior altor procese fizico-chimice, în funcție de indicatorii de analiză obținuți (CCO_t și C_t).

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 (^0C). 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, 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].

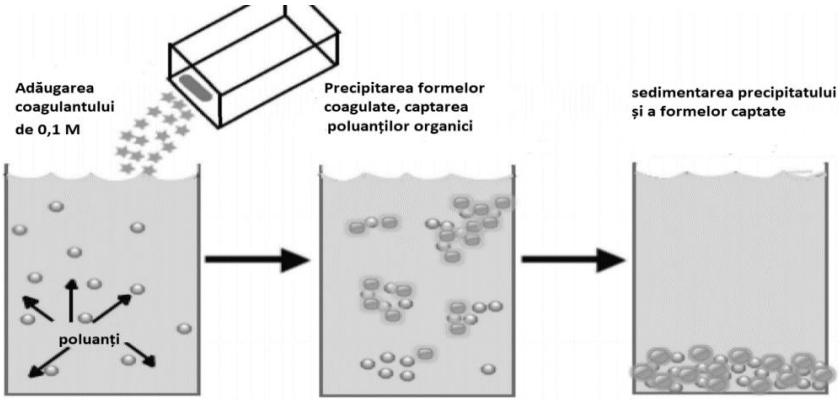


Fig. 2.2. Schema procesului de coagulare a poluanților organici textili prezenți în efluenții sintetici cu $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18\ H_2O$ [193]

S-au transferat probe alicote de agent textil din soluția stoc pentru a obține concentrația cuvenită 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 ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 18\ H_2O$) cu concentrația corespunzătoare. Imediat după aceasta, s-a ajustat pH-ul folosindu-se soluție de NaOH (1N) sau H_2SO_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 7-9 μm, iar filtratul s-a supus ulterior altor procese fizico–chimice, în funcție de indicatorii de analiză obținuți (consumul chimic de oxigen – CCO_t și concentrația remanentă – C_t).

Coagularea poluanților organici textili în prezența floculantului 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 floculilor, care sunt ulterior separați prin sedimentare.

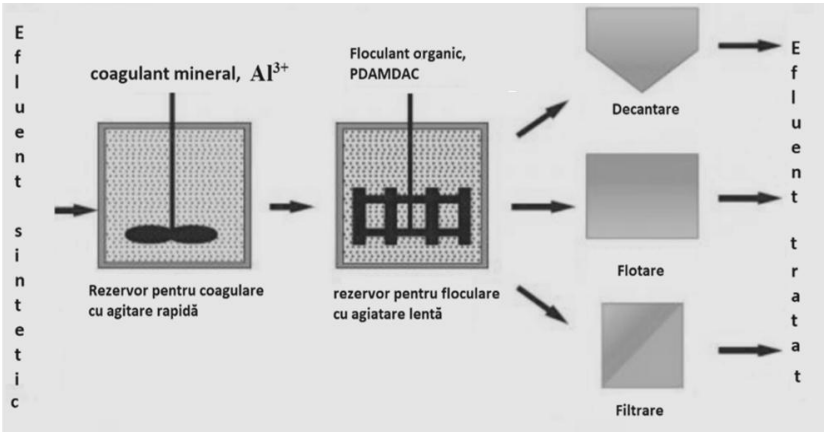


Fig. 2.3. Schema de coagulare/floculare a efluenților sintetici textili cu coagulant anorganic în prezența floculantului de tip cationic [80]

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 parametric 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÷100,0 g/m^3, concentrația optimă fiind în funcție de compoziția efluentului, adaosul de agenți de floculare etc. Conform Figurii 2.3, floculantul organic de tip cationic (Poli (dialil-dimetil-clorura de amoniu) s-a adăugatîn etapa de pregătire, înainte de începutul etapei de agitare lentă (50÷70 rpm). Această etapă a continuat timp de 15÷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 (electroflotoare/coagulare)

Spre deosebire de electrocoagulare, care implică generarea de coagulant *în situ* rezultat la

dizolvarea ionilor metalici din anodul consumabil cu formarea simultană a ionilor de hidroxid de 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

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 de Fe(II)), generând-se ioni de Fe(III) 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_0. 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 remanenți 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.

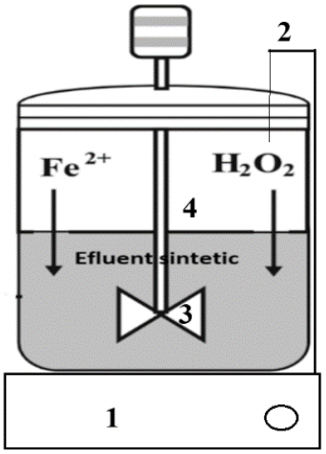


Fig. 2.4. **Schema reactorului deschis folosit pentru procesul de oxidare Fenton**
1-agitator magnetic, 2-electrod de temperatură, 3-bară magnetică pentru agitare, 4-reactor de tip deschis

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 Fe(II)=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 ^{0}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 aderare și adsorbție a poluanților textili pe suprafața particulelor de carbon prin intermediul forțelor intermoleculare. Ca rezultat al adsorbției pe suprafața cărbunelui activ, 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 μm 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 λ=200 până la λ=700 nm, folosindu-se cuve de cuarț 10 x 10 x 20 mm. Coloranția efluenților este un indicator important la deversarea apelor uzate. Acest indicator are doua aspecte: estetic și, cel mai important, coloranția 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 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 λ=505 nm. Coloraţia 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 coloraţia.

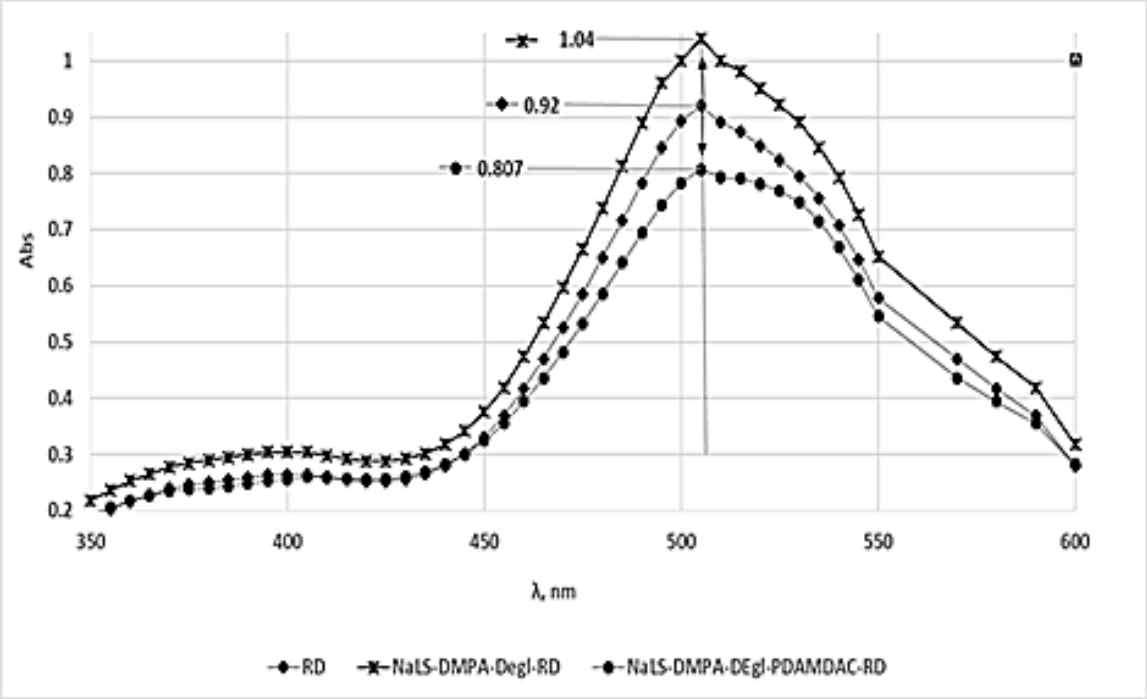


Fig. 2.5. Spectrele de adsorbție A = f(λ) a trei tipuri de efluenții sintetici textili cu conținut de agent de colorare direct RD, $[RD]_0$=200,0 mg/L, $[NaLS–DMPA–DEgl]_0$=60,0 mg/L, $[PDAMDAC]_0$=60,0 mg/L, l=1 cm, 25 ^{0}C

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_t) a fost determinată din curba de etalonare (Figura A2.1), unde ecuația dreptei este: y = 0,152 x concentrația (mg/L) + 0,0215, iar coeficientul de regresie este r^2 = 0,9996.

Valorile CCO_t s-au determinat prin măsurarea absorbanței la λ=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 mediu de acid sulfuric concentrat (H_2SO_4), timp de două ore la temperatura de 150 ^{0}C, conform reacției 2.2:

$$Substanțe\ oxidabile + Cr_2O_7^{2-} + 14\,H^+ \rightarrow Substanțe\ oxidate + 2\,Cr^{3+} + 7\,H_2O \quad (2.2)$$

Consumul chimic de oxigen al poluantului inițial (CCO_0) se calculează din curba de calibrare $A_{600\ nm}$= 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÷50,0 mg/L și/sau 20,0÷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 dreptei: 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 POA (procese de oxidare avansată), *R* exprimă cu cât s-a redus colorația ca rezultat al aplicării metodelor POA și de concentrare, iar *E* exprimă cu cât s-au redus valorile CCO după aplicarea metodelor de concentrare.

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

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

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

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 (Fe^{2+}/H_2O_2) și foto-Fenton ($Fe^{2+}/H_2O_2/UV$) și oxidarea fotocatalitică eterogenă sub acțiunea razelor UV prin activarea catalizatorului: dioxidul de titan (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 adsorbții 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 ^{0}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 regentul 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 ^{0}C

t, min	Fe^{2+}/H_2O_2	$Fe^{2+}/H_2O_2/UV$		$TiO_2/H_2O_2/UV$	
		λ = 254 nm	λ = 365 nm	λ = 254 nm	λ = 365 nm
	***NaLS–RD*, CCO_0=210,0 mgO/L**				
1	76,2	70,2	73,2	71,7	74,7
5	77,7	74,4	76,8	73,2	78,3
10	80,3	76,2	78,0	74,1	77,7
20	83,9	79,1	80,7	75,3	77,7
40	85,1	82,1	81,9	76,2	79,1
60	86,0	83,0	82,4	76,5	82,1
	***DMPA–RD*, CCO_0=280,0 mgO/L**				
1	90,6	91,3	90,6	91,5	91,3
5	90,6	91,4	90,9	91,5	91,3
10	90,9	91,5	91,1	91,8	91,5
20	92,6	91,8	91,3	92,0	91,5
40	92,7	91,6	91,2	91,8	91,8
60	93,0	91,6	91,5	91,5	92,0
	***DEgl–RD*, CCO_0=275,0 mgO/L**				
1	90,4	91,1	90,9	91,1	91,8
5	90,5	91,2	91,0	91,3	91,8
10	90,6	91,3	91,1	91,3	92,0
20	89,5	91,3	91,1	91,3	92,0
40	89,8	91,3	91,1	91,3	92,0
60	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 descompunere a a peroxidului de hidrogen este mare ($k=10^7 \div 10^8$ $M^{-1}s^{-1}$), astfel concentrația radicalilor OH formată la descompunerea H_2O_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 CCO_t s-au redus cu 50,0% din valoarea 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).

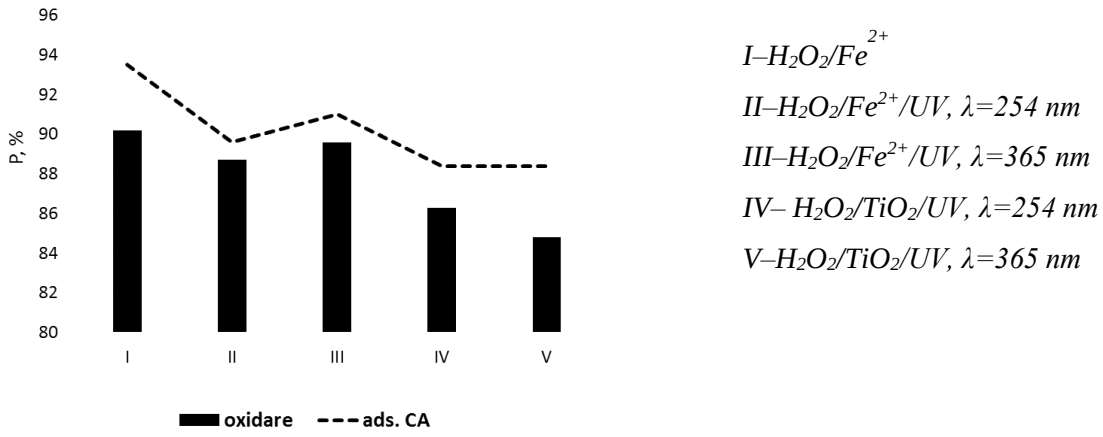


Fig. 3.1. Performanța de epurare a efluenților sintetici *NaLS–RD*; $[NaLS]_0$=60,0 mg/L, $[RD]_0$=200,0 mg/L, $[Fe^{2+}]_0$=0,3 mM, pH=2,5 (Fenton), $[TiO_2]_0$=0,5 g/L, pH=3,8 (dioxid de titan), $[H_2O_2]_0$=3,0 mM, t=10 min, 25 ^{0}C

La oxidarea cu reagentul Fenton a poluanților din efluentul sintetic *NaLS–RD* timp de 10 min, valorile 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 (λ=254 nm), are un grad de oxidare/mineralizare mai mic (88,7%), deoarece

complecșii acua ferici $[Fe(OH)]^{2+}$ formați la pH=2,5 (Ec. 1,18) absorb lumina în intervalul de lungimi de undă de la λ=290 până la λ=410 nm, iar la oxidarea omogenă cu reagentul Fenton și iradiere cu raze UV (λ=365 nm) speciile $[Fe(OH)]^{2+}$ absorb radiațiile cu λ=365 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 ((λ=254 nm și λ=365 nm) a acelorași poluanți (sistemele IV și V), reduce valorile CCO, în medie, cu 85,0%, deoarece 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. Astfel, se poate afirma că un grad mai mare de oxidare/mineralizare se obține la tratarea efluenților sintetici textili cu reagentul Fenton (H_2O_2/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=53-76 $M^{-1}s^{-1}$). Oxidarea poluanților organici are loc după următorul mecanism, conform ecuațiilor 3.1-3.7:

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + HO\bullet \qquad k=50\div70{,}0\ M^{-1}s^{-1} \qquad (3.1)$$

$$RH + HO\bullet \rightarrow R\bullet + H_2O \qquad k=10^9\ M^{-1}s^{-1} \qquad (3.2)$$

$$O_2 + R\bullet \rightarrow ROO\bullet \qquad (3.3)$$

$$ROO\bullet + RH \rightarrow ROOH + R\bullet \qquad (3.4)$$

$$R\bullet + Fe^{3+} \text{ - } oxidare \rightarrow R^+ + Fe^{2+} \qquad (3.5)$$

$$R\bullet + Fe^{2+} \text{ - } reducere \rightarrow R^- + Fe^{3+} \qquad (3.6)$$

$$2\ R\bullet \text{ - } dimerizare \rightarrow R - R \qquad (3.7)$$

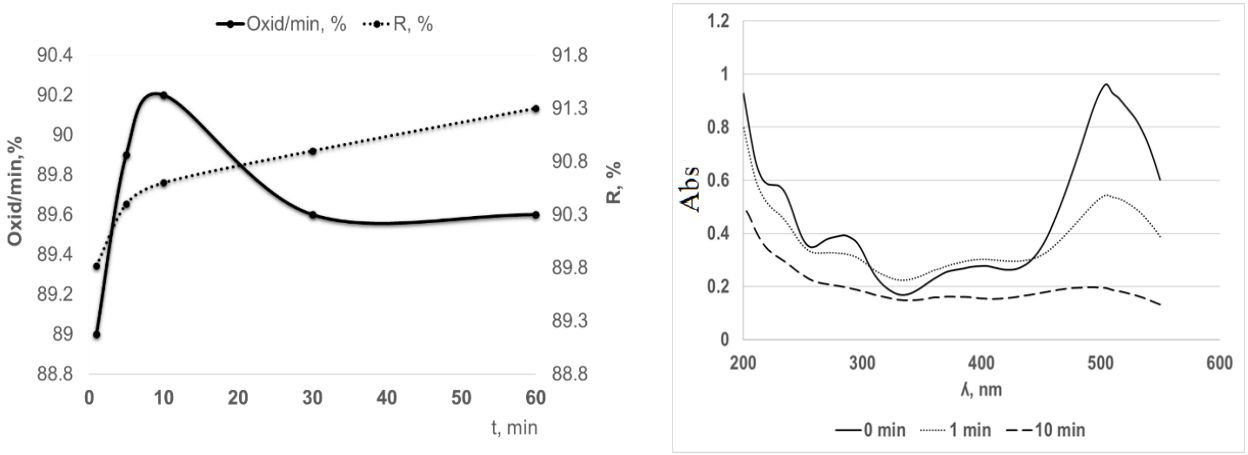
Conform rezultatelor experimentale obținute, s-a constatat că procesele de oxidare avansată omogene și eterogene nu sunt eficiente pentru oxidarea/mineralizarea poluanților cu concentrație mare prezenți în apele uzate, din cauza pătrunderii insuficiente a radiațiilor UV ca urmare a colorației intense. 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 Fe(III), dar acest ultim dezavantaj se înlătură în etapa de corectare a valorii pH-ului cu ajutorul soluției $Ca(OH)_2$. La interacțiunea $Ca(OH)_2$ cu ionii Fe(III) se formează hidroxizi insolubili, care se înlătură prin decantare sau prin filtrare.

Influența peroxidului de hidrogen și a ionilor Fe(II) 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 regentul Fenton. Se cunoaște [58] că pentru a spori gradul de oxidare/mineralizare al poluanților textili, este necesară optimizarea atât a concentrației oxidantului (H_2O_2), cât și a catalizatorului (ionii Fe(II)). 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 H_2O_2 și 20,0 mg/L ioni Fe(II), 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, %).



a **b**

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 ^{0}C
a–oxidarea/mineralizarea și decolorarea și b–spectrele de absorbție UV-Vis

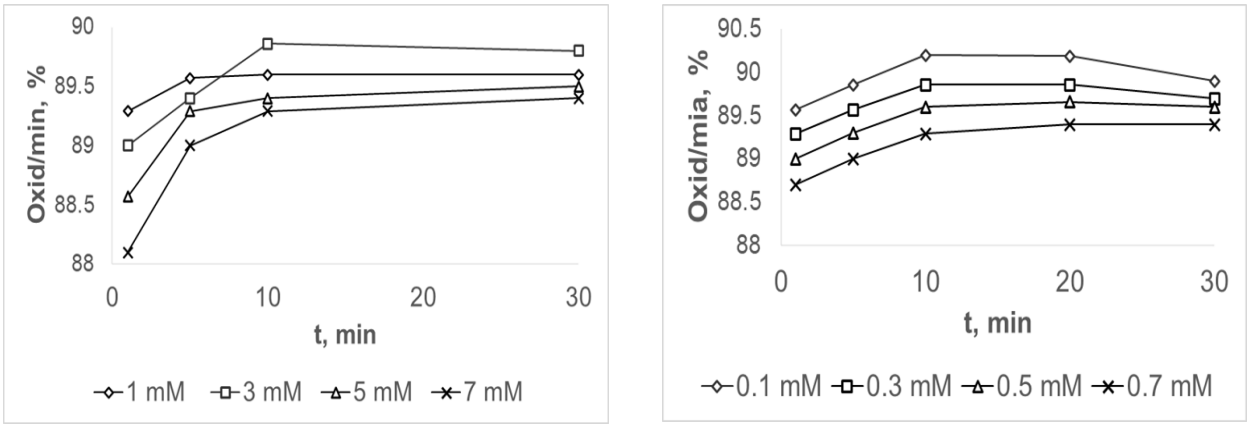
Din datele ilustrate în Figura 3.2, rezultă că la o concentrație mai mare de același agent de colorare roșu direct RD–200,0 mg/L și 60,0 mg/L de agent de dispersie, au fost oxidați până la 90,0% din produșii organici cu 1,0 mM de H_2O_2 și 0,3 mM de ioni Fe(II), iar decolorarea s-a realizat în proporție 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, maximul de absorbție a efluentului sintetic *NaLS–RD* este în regiunea vizibilă la λ=505 nm. Această bandă de absorbție se observă datorită tranziției electronice n → π* 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 λ=210 și λ=290 nm datorită tranziției electronice $\pi \rightarrow \pi^*$. Diminuarea densității optice în procesul de oxidare pentru picul de absorbție situat la λ=505 nm este mult mai mare comparativ cu absorbția la λ=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 λ = 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. Astfel, legăturile –N=N– din molecula agentului de colorare direct RD sunt oxidate mult mai rapid decât inelele benzenice reducând coloranția. 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 stoechiometrică necesară din 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(II) îmbunătățește generarea radicalilor hidroxil într-o perioadă scurtă de timp; cu toate acestea, ionii Fe(II), înșiși, pot fi consumatori de radicali OH. În general, reacția Fenton se caracterizează printr-o constantă de viteză înaltă ($k=53\div76$ $M^{-1}s^{-1}$), dar etapa de regenerare a ionilor Fe(II) este semnificativ mai lentă ($k=10^{-3}\div10^{-2}$ $M^{-1}s^{-1}$) *(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(II), Figura 3.3. Influența concentrației peroxidului de hidrogen, variat în intervalul 1,0÷7,0 mM asupra eficienței oxidării poluanților

textili a fost investigată la concentrația ionilor de Fe(II) egală cu 0,3 mM (Figura 3.3 a) și în funcție de concentrația ionilor Fe(II), menținându-se constantă concentrația oxidantului de 1,0 mM (Figura 3.3 b), unde valoarea CCO_0 a fost de 210,0 mg/L.



a **b**

Fig. 3.3. Eficiența de oxidare cu reagentului Fenton a efluenților sintetici *NaLS–RD*; $[RD]_0$=200,0 mg/L, $[RD]_0$=60,0 mg/L, pH=2,5, 25 ^{0}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 ^{0}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 ceea 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 1.20).* De asemenea, excesul de H_2O_2 reacționează cu ionii Fe(III) și formează radicalul HO_2•, care este un agent oxidant mai slab decât radicalul ·OH (*Ec. 1.22*). 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].

$$2\ H_2O_2 \rightarrow 2\ H_2O + O_2 \qquad (3.8)$$

La fel, a fost studiată și influența concentrației ionilor Fe(II) 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(II) (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(II) 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(II) 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(II) sunt de 89,5, 89,2, 89,0 și, respectiv, 88,0%. Astfel, se poate concluzionat că la concentrații ale ionilor Fe(II) mai mari de 0,1 mM, gradul de oxidare/mineralizare scade, iar acest lucru se explică prin reacția care duce la recombinarea ionilor Fe(II) 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(II) 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%.

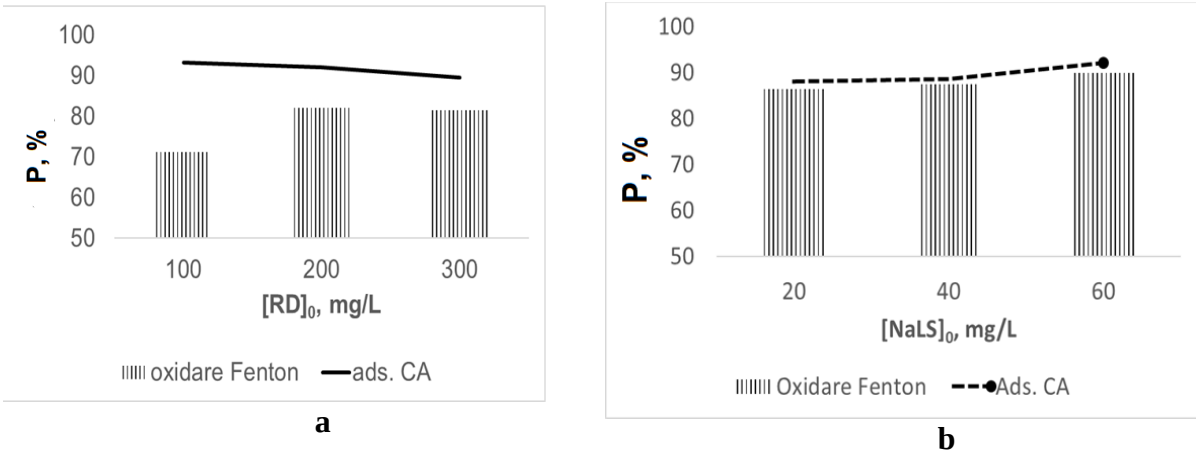
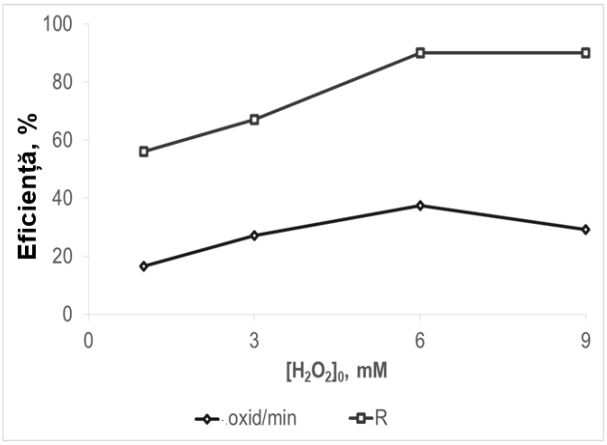


Fig. 3.4. Performanța de epurare a efluenților sintetici *NaLS–RD* în funcție de concentrația inițială a agenților textili; $[Fe^{2+}]_0$=0,3 mM, $[H_2O_2]_0$=3,0 mM, pH=2,5, t=10 min, 25 ^{0}C
a–în funcție de $[RD]_0$ și b–în funcție de $[NaLS]_0$

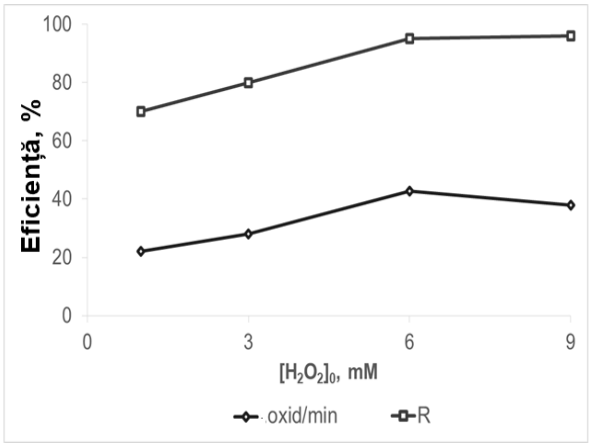
Creșterea concentrației agentului de colorare direct RD sporește semnificativ numărul de ciocniri dintre poluanți și radicalii OH, în timp ce concentrația lui din soluție nu se modifică. Prin urmare, gradul de decolorare scade odată cu creșterea concentrației de agent de colorare RD (300,0 mg/L), deoarece 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. 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

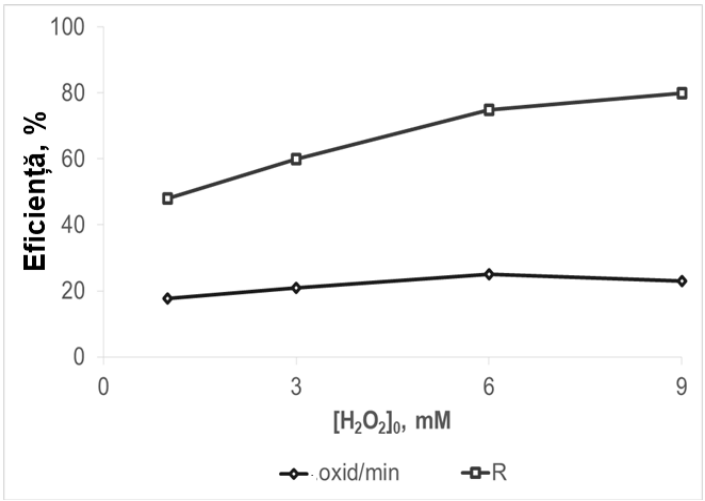
Condițiile de realizare a experimentului au fost stabilite, ținându-se cont de rezultatele obținute anterior la epurarea efluenților sintetici. Efluentul textil real (provenit de la fabrica de textile Tirotex) se caracterizează prin compoziție complexă (Tabelul A1.6), are valori mari ale consumului chimic de oxigen–9600 mgO/L (CCO), pH bazic (10,5), conductivitatea de 23 mS/cm, iar maximul de absorbție este la λ=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_0 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 (λ=365 nm) și TiO_2/H_2O_2/UV (λ=365 nm) (Figura 3.5).



a–reagentul Fenton



b–reagentul Fenton/UV (λ=365 nm)



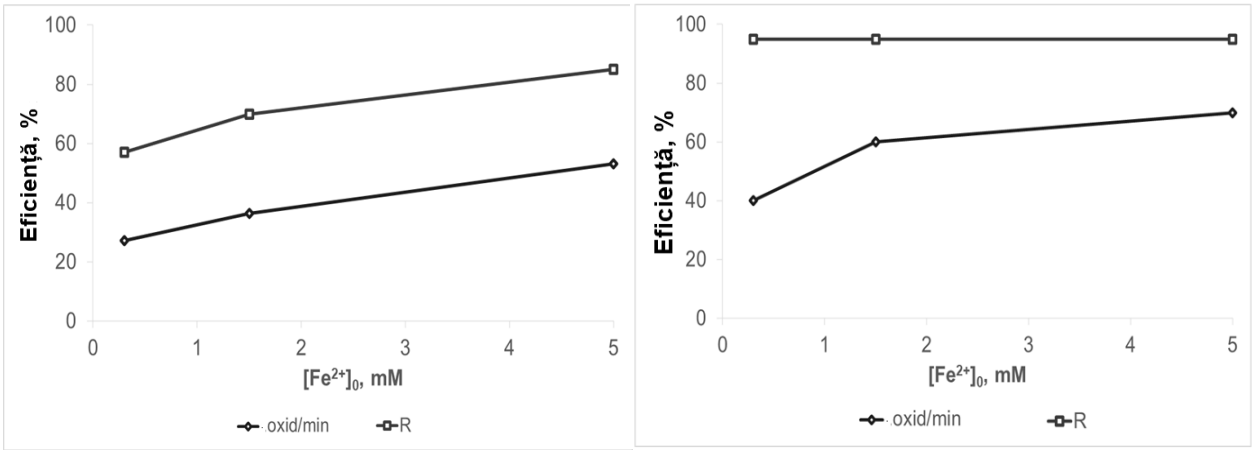
c–TiO_2/H_2O_2/UV (λ = 365 nm)

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_2), t=10 min, 25 ^{0}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(II) 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).



a–reagentul Fenton *b–reagentul Fenton/UV (λ=365 nm)*

Fig. 3.6. Influența catalizatorului asupra gradului de oxidare/mineralizare și asupra gradului de decolorare a apelor uzate industriale textile; $[H_2O_2]_0$=6,0 mM, pH=2,5, t=10 min, 25 ^{0}C

Astfel, la oxidarea cu regentul foto-Fenton, gradul de oxidare/mineralizare este de 40,0% la concentrația ionilor Fe(II) de 0,3 mM (concentrație optimă pentru efluentul sintetic) și ajunge la 70,0% la 5 mM ioni Fe(II), 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 coloraţia este mai redusă (Abs la λ=505 nm este de 0,9) și respectiv, ionii acua ferici adsorb razele UV, se accelerează regenerarea ionilor Fe(II) 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 acvatice. 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 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).

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 şi sărurile aferente, precum și esteri alifatici, dimerii ai acizilor carboxilici și compuși volatili cu masă moleculară mică ce conțin grupe OH^-, SO_4^{2-} etc. La fel, s-a constatat că în prezența unei concentrații mai mari de peroxid de hidrogen (10^{-2} M) se formează acidul oxalic și alți acizi carboxilici în cantități substanțiale [245]. Oxidarea fotocatalitică 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(II) și ioni Fe(III) transformă poluantul organic textil în acizi organici și aldehide [49,246,257]. În timpul procesului de oxidare fotocatalitică 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].

3.2. Concluzie la Capitolul 3

1. A fost studiat procesul de oxidare avansată a efluenților sintetici ce conțin agenți de colorare și agenți auxiliari textili prin utilizarea metodelor catalitice (reagent Fenton) și foto-catalitice (foto-Fenton și TiO_2) în scopul oxidării/mineralizării poluanților textili cercetați.
2. Performanța procesului de oxidare/mineralizare a poluanților textili (auxiliari: NaLS, DMPA, DEgl și agent de colorare direct RD) a fost studiată în funcție de diferiți parametri fizico-chimici: concentrația catalizatorilor, a oxidantului, a substratului, precum și pH-ul mediului.
3. În ambele sisteme catalitice (cu utilizarea reagentului Fenton și foto-Fenton) gradul de

oxidare/mineralizare al poluanților este înalt (în jur de 90,0%): în ambele sisteme, catalizatorii au promovat reacția Fenton cu formarea radicalilor OH în condiții de mediu acid (pH 2,5), însă o eficiență mai înaltă a procesului a fost obținută pentru sistemul Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2).

4. S-au determinat condițiile optime de oxidare/mineralizare a poluanților textili și s-a stabilit că raportul *H_2O_2 : poluant organic : (Fe^{2+})* influențează semnificativ performanțele procesului de oxidare catalitică, raportul optim fiind în funcție de natura și concentrația poluanților supuși degradării. Astfel, pentru oxidarea agenților auxiliari (NaLS, DMPA și DEgl) s-a stabilit un raport masic optim de *2,0 : 3,6 : 1,0* pentru *H_2O_2 : poluant organic : (Fe^{2+}).* La creșterea concentrației catalizatorului și a peroxidului de hidrogen față de concentrația optimă determinată în sistemul Fenton, eficiența procesului de oxidare/mineralizare scade, deoarece are loc interacțiunea atât a ionilor Fe^{2+}, cât și a oxidantului *H_2O_2* cu radicalii hidroxil și, respectiv, se formează radicalul superoxid care este mai puțin activ.
5. S-a determinat că prezența agenților auxiliari mărește gradul de oxidare/mineralizare cu 10,0÷15,0%, deoarece în timpul procesului de oxidare radicalică, în diferite etape se formează acidul formic și acidul oxalic, care regenerează surse suplimentare de radicali OH.
6. Datele experimentale obținute relevă că procesele de oxidare cu reagentul Fenton și Fenton/UV sunt mai promițătoare pentru oxidarea/mineralizarea agenților textili comparativ cu foto-oxidarea cu dioxid de titan în formă suspendată, însă eficiența epurării depinde de complexitatea sistemului studiat. La concentrații mari ale poluanților textili, prin aplicarea acestor metode nu se atinge CMA pentru deversarea în bazinele acvatice, din cauza pătrunderii insuficiente a radiațiilor UV.
7. Eficiența de epurare a apelor reziduale industriale textile prin oxidarea Fenton/UV este mai mare (70,0%) comparativ cu performanța procesului Fenton (50,0%) deoarece coloranția este mai redusă (Abs la λ = 505 nm este de 0,9 u.a.) și respectiv, ionii aqua ferici adsorb razele UV, se accelerează regenerarea ionilor Fe(II) și crește cantitatea de radicali OH disponibilă pentru oxidarea/mineralizarea poluanților textili.
8. În acest context, metoda de oxidare Fenton se utilizează ca metodă intermediară de oxidare a moleculelor mari de poluanți textili, care ulterior sunt transformați în compuși cu masă moleculară mai mică și sunt adsorbiți pe suprafața cărbunelui activ.

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 anozi 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.

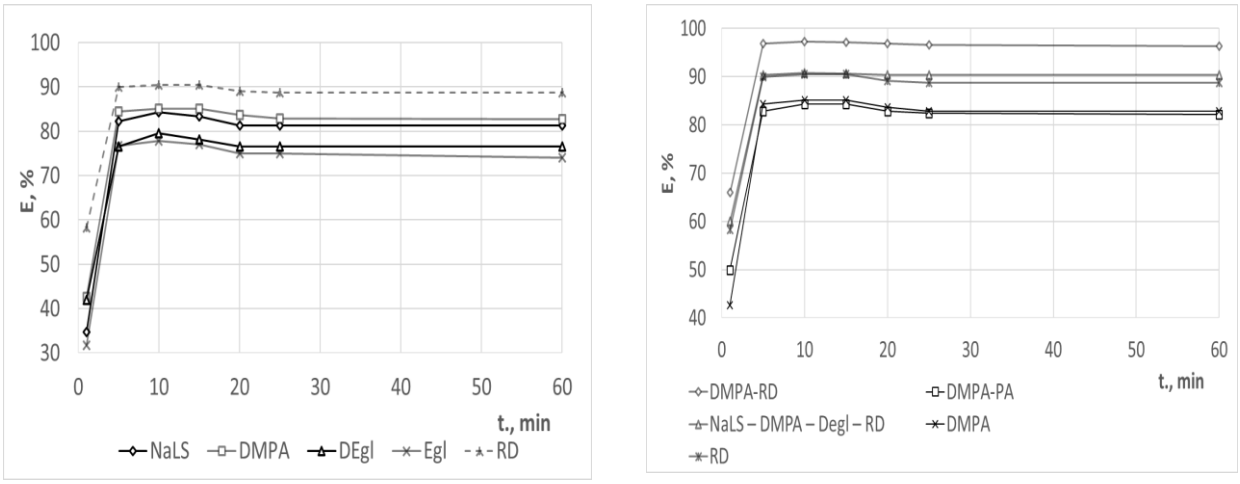
În vederea realizării sarcinilor propuse, s-au stabilit condițiile optime pentru cei mai importanți parametri fizico-chimici: intensitatea curentului electric (I, A) și timpul de electroliză (t, min) etc. Procesul de electroflotare propriu zis, s-a realizat cu scopul diminuării concentrației poluanților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



a **b**

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 ^{0}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 electrolitică, 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^2. 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 (t=1 min), eficiența de îndepărtare atât al sistemelor simple (conțin doar agenți auxiliari),

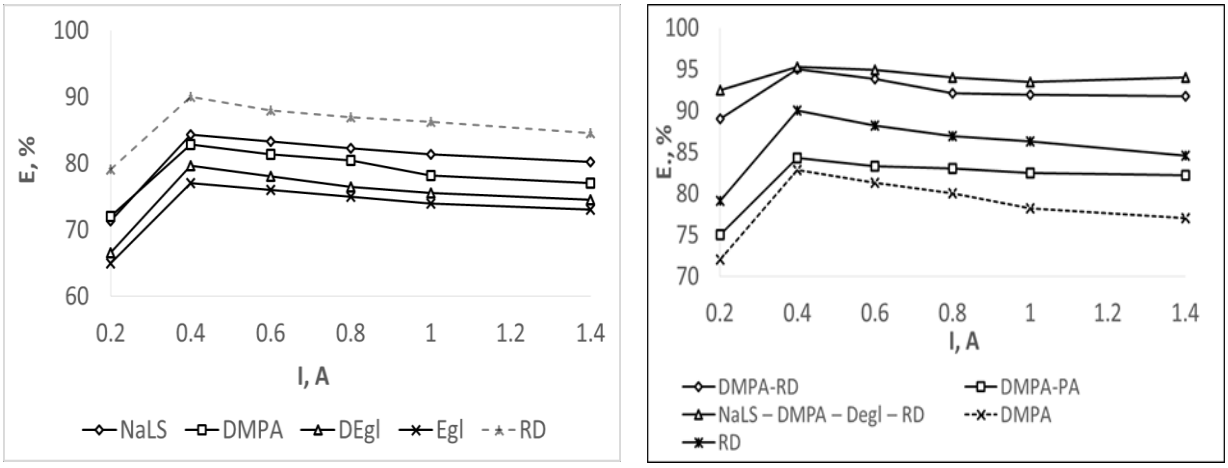
cât și al efluenților sintetici cu conținut de agenți auxiliari și agenți de colorare este destul de scăzută, iar performanța de epurare a atins 30,0÷50,0%. Creșterea timpului de electroliză până la 5 min duce la o îndepărtare semnificativă. Pentru dispersatul *NaLS* și emolientul *DMPA*, această valoare 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 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.



a **b**

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 ^{0}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 (*I*, A), timpul de electroflotare *(t*, min), s-a calculat densitatea de curent electric la catod (*i*, A·m^{-2}) în mediul de reacție de 5,5÷6,0 și cantitatea de electricitate care a trecut prin soluție *Q* (A·s).

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

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

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

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 10 min prin acțiunea a 54,1 A·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^{-2}, t=10 min, 25^0 C [266]

$[AUX]_0$, mg/L	*DMPA*	*DMPA–RD*	*DMPA–NaLS–RD*	*DMPA–NaLS–DEgl–RD*
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 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 $[AUX]_0$ și $[COL]_0$ și natura lor; $[COL]_0$=200,0 mg/L, i=54,1 A·m^{-2}, t=10 min, 25 ^{0}C [262]

$[AUX]_0$, mg/L	***AUX–RD***		***AUX–PA***	
	CCO_t, mgO/L	**E, %**	**CCO_t, 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 sintetic 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 înaltă de înlăturare 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 hidrofile și din contra, înregistrează un efect de înlăturare mai mic (77,0%). 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 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–de proprietățile hidrofile 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].

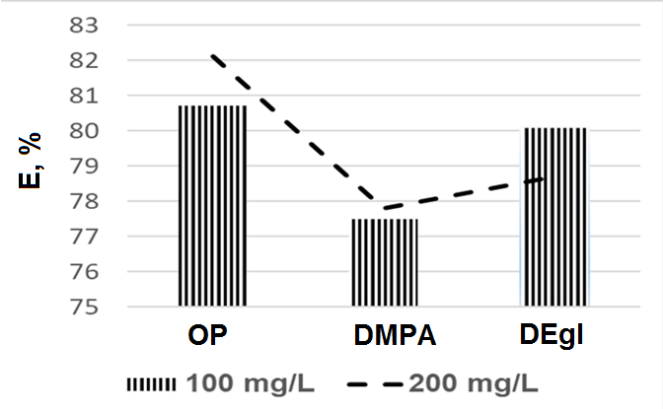


Fig. 4.3. Eficiența de electroflotare a poluanților (%) din efluenții sintetici *AUX–PA* în funcție de $[PA]_0$; $[AUX]_0$=60,0 mg/L, i=54,1 A·m^{-2}, t=10 min, 25 ^{0}C [262]

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.

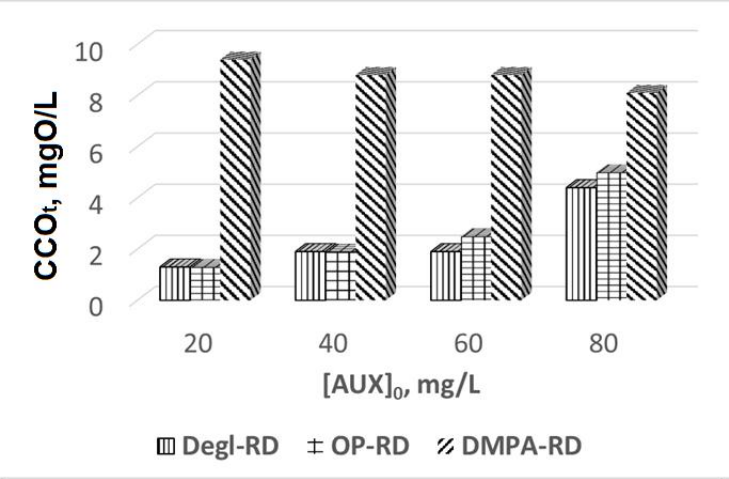


Fig. 4.4. Valorile CCO_t ale poluanților din efluenții sintetici *AUX–RD* obținute după procesului de electroflotare; CMA=6,9 mg/L, $[RD]_0$=100,0 mg/L, i=54,1 $A \cdot m^{-2}$, t=10 min, 25 ^{0}C [262]

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 inițiale înalte: *OP–RD* de 20,0÷80,0 mg/L și 200,0 mg/L, *DMPA–RD* de 20,0÷60,0 mg/L și 200,0 mg/L, *DEgl–RD și NaLS–RD* de 20,0÷40,0 mg/L și 200,0 mg/L, au, la fel, valori CCO remanente 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*. 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÷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÷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.

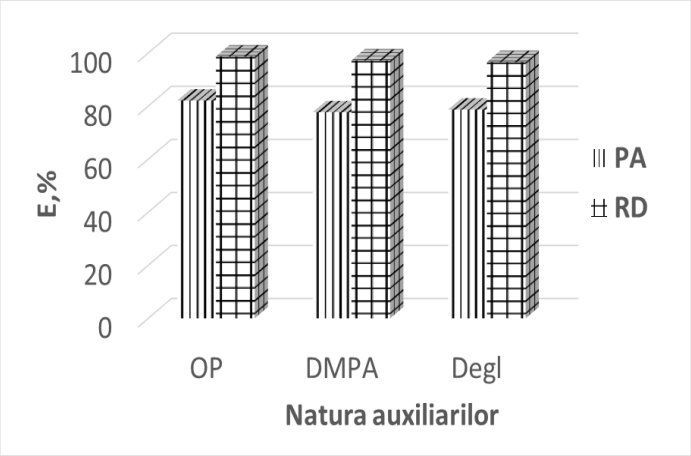


Fig. 4.5. Eficiența de electroflotare a efluenților sintetici *AUX–RD* și *AUX–PA* în funcție de natura agenților auxiliari; $[AUX]_0$=60,0 mg/L, $[COL]_0$=200,0 mg/L, i=54,1 A·m^{-2}, t=10 min, 25 ^{0}C [262]

Procesul de electroflotare este cel mai eficient și prezintă o 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. 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].

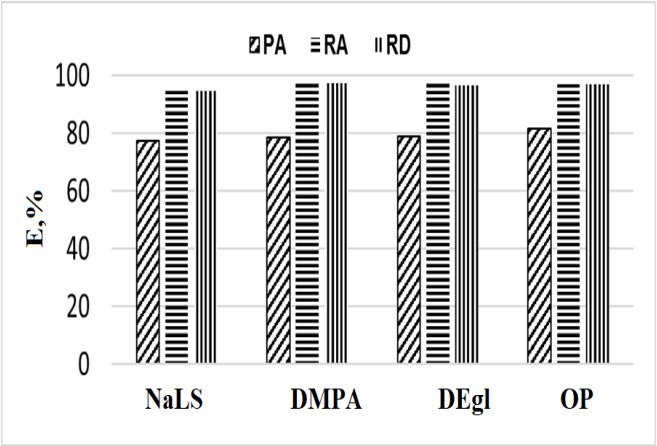


Fig. 4.6. Eficiența de electroflotare a efluenților sintetici în funcție de natura agenților textili *AUX–PA, AUX–RA și AUX–RD*; $[COL]_0$=200,0 mg/L, $[AUX]_0$=60,0 mg/L, i=54,1 A·m^{-2}, t=10 min, 25^0 C

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%.

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 alr acestor compuși de fixare asupra efectului de electroflotare a efluenților sintetici ce conțin și agent de colorare direct RD (Figura 4.7).

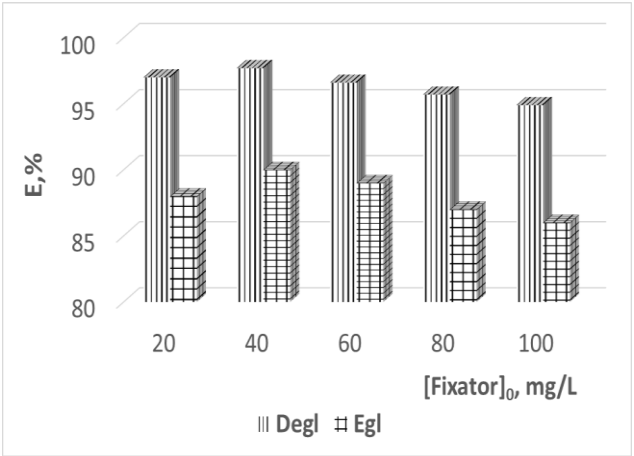


Fig. 4.7. Eficiența de electroflotare a efluenților sintetici *DEgl–RD* și *Egl–RD* în funcție de $[FIX]_0$; $[RD]_0$=200,0 mg/L, i=54,1 A·m^{-2}, t=10 min, 25 ^{0}C [270]

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 şi 200,0 mg/L. Proprietățile hidrofile ale etilenglicolului sunt mai pronunțate decât ale dietilenglicolului și, aceasta duce la o antrenare mai slabă a particulelor asociate de agent de colorare direct RD şi fixator (Egl) de către gazele electrolitice. Pentru efluenții sintetici ce conțin fixatori (DEgl şi Egl), eficiența depinde atât de proprietățile hidrofile ale fixatorului, cât şi 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 şi 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*. 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 hidrofile și a sarcinii electrice a particulelor asociate dintre agentul de colorare și fixator.

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^{-2}, t=10 min, 25 ^{0}C

[FIX], mg/L	*Egl–PA*		*DEgl–PA*	
	CCO_t, mgO/L	**E, %**	**CCO_t, mgO/L**	**E, %**
20,0	10,6	93,8	29,4	79,7
40,0	10,6	94,9	33,8	79,5
60,0	10,6	95,5	39,4	78,7
80,0	11,3	95,7	39,4	80,7
100,0	11,9	95,9	39,4	82,8

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: a) 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 b) 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^{-2}, t=10 min, $[Fe^{2+}]_0$=0,3 mM, $[H_2O_2]_0$=3,0 mM, pH=2,5, 25 ^{0}C [262]

Efluent sintetic	Electroflotare		Oxidare cu reagentul Fenton			Adsorbție pe CA	
	CCO_t, mgO/L	E, %	t, min	CCO_t, mgO/L	Oxid/min,%	CCO_t, 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_t sunt de trei ori mai mici față de valorile CCO_t 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 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 A·m^{-2}, t=10 min, 25 ^{0}C

[NaLS–DMPA–DEgl]$_0$, mg/L	Electroflotatare		Adsorbție pe CA	
	CCO$_t$, mgO/L	E, %	CCO$_t$, mg/OL	E, %
	[RD]$_0$=100,0 mg/L			
60,0	5,6	95,3	-	-
120,0	6,9	95,4	-	-
180,0	13,1	92,5	5,0	97,1
240,0	14,2	93,3	5,3	97,5
	[RD]$_0$=200,0 mg/L			
60,0	9,4	95,8	4,4	98,2
120,0	14,4	94,7	6,9	97,2
180,0	27,5	90,8	7,5	97,5
240,0	28,7	90,0	8,1	-
	[RD]$_0$=300,0 mg/L			
60,0	13,8	95,9	6,9	98,3
120,0	21,9	94,1	7,5	98,0
180,0	22,5	94,3	8,8	97,7
240,0	25,0	91,7	9,4	97,8
	[RD]$_0$=400,0 mg/L			
60,0	10,7	97,3	7,5	98,1
120,0	15,8	96,2	8,1	98,0
180,0	25,0	94,0	8,8	98,0
240,0	30,6	93,4	10,3	97,8

Prin urmare, efluenții sintetici *NaLS–DMPA–DEgl–RD* se epurează prin combinarea metodelor de electroflotare şi 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^{-2}, t=10 min, $[Fe^{2+}]_0$=0,3 mM, $[H_2O_2]_0$=3,0 mM, pH=2,5, 25 ^{0}C

[NaLS-DMPA-DEgl]$_0$, mg/L	Electroflotare		Oxidare catalitică		Adsorbție pe CA	
	CCO$_t$, mgO/L	E, %	CCO$_t$, mgO/L	Oxid/min, %	CCO$_t$, mgO/L	E, %
60,0	6,9	97,5	-	-	6,3	97,7
90,0	13,1	96,4	-	-	5,6	98,5
120,0	13,8	96,6	-	-	7,5	98,2
180,0	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.

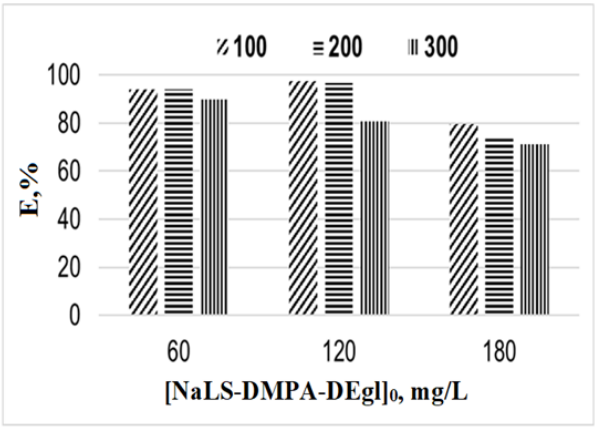


Fig. 4.8. Eficiența de electroflotare a efluenților sintetici *NaLS–DMPA–DEgl–RA* în funcție de $[NaLS–DMPA–DEgl]_0$ și $[RA]_0$; i=54,1 A·m^{-2}, t=10 min, 25 ^{0}C

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 aderare 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%.

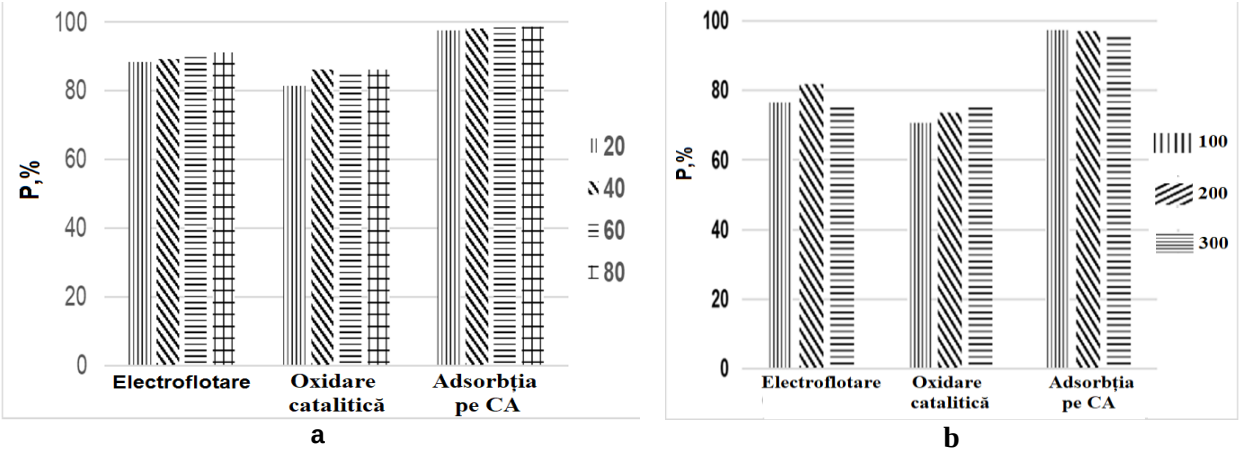


Fig. 4.9. Performanța de epurare a efluenților sintetici *NaLS–DMPA–DEgl–RD–Egl* prin aplicarea metodelor fizico-chimice combinate; [NaLS-DMPA-DEgl]$_0$=60,0 mg/L, i=54,1 A·m^{-2}, t=10 min, [Fe^{2+}]$_0$=0,3 mM, [H_2O_2]$_0$=3,0 mM, pH=2,5, 25 ^{0}C
a–în funcție de [Egl]$_0$ la [RD]$_0$=200,0 mg/L și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

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.

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 după procesul de electroflotare (Tabelul 4.7), comparativ cu efluenții sintetici fără aldehidă 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^{-2}, t=10 min, $[Fe^{2+}]_0$=0,3 mM, $[H_2O_2]_0$=3,0 mM, pH=2,5, 25 ^{0}C [261]

$[AF]_0$, mg/L	Electroflotare		Oxidare catalitică		Adsorbție pe CA	
	CCO_t, mgO/L	E, %	CCO_t, mgO/L	Oxid/min, %	CCO_t, mgO/L	E, %
	$[RD]_0$=100,0 mg/L					
20,0	16,9	96,0	10,6	97,5	3,8	99,1
40,0	26,3	94,5	9,4	98,0	2,5	99,5
60,0	37,5	92,5	10,6	97,9	1,3	99,7
	$[RD]_0$=200,0 mg/L					
20,0	42,5	92,9	18,1	97,0	3,8	99,4
40,0	62,5	90,4	23,1	96,4	2,5	99,6
60,0	65,0	90,7	25,0	96,4	1,9	99,7
	$[RD]_0$=300,0 mg/L					
20,0	95,6	87,3	48,1	93,6	3,1	99,6
40,0	102,5	87,2	38,8	95,2	2,5	99,7
60,0	143,8	83,1	41,3	95,1	1,9	99,8

Electroflotarea efluenților sintetici în prezența floculantului 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. Ca rezultat al cercetărilor de laborator (Tabelul 4.8), s-a constatat că prezența floculantului are un rol important ăn formarea conglomeratelor dintre agentul de colorare și agenții auxiliari prezenți în sistemele studiate, deoarece poli(dialildimetilclorura de amoniu)–PDAMDAC 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]$_0$=60,0 mg/L, i=54,1 A·m^{-2}, t=10 min, [Fe^{2+}]$_0$=0,3 m M, [H_2O_2]$_0$=3,0 mM, pH=2,5, 25 ^{0}C [261]

[AF]$_0$ - [PDMDAC]$_0$, mg/L	Electroflotare		Oxidare catalitică		Adsorbție pe CA	
	CCO_t, mgO/L	E, %	CCO_t, mgO/L	Oxid/min, %	CCO_t, mgO/L	E, %
[RD]$_0$=100,0 mg/L						
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	-	-	-	-
[RD]$_0$=200,0 mg/L						
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
[RD]$_0$=300,0 mg/L						
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
[RD]$_0$=400,0 mg/L						
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_f, 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 şi adsorbție pe cărbune activ, respectiv, se elimină etapa intermediară, care presupune oxidarea catalitică cu reagentul Fenton. Acest 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 aldehidă 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.

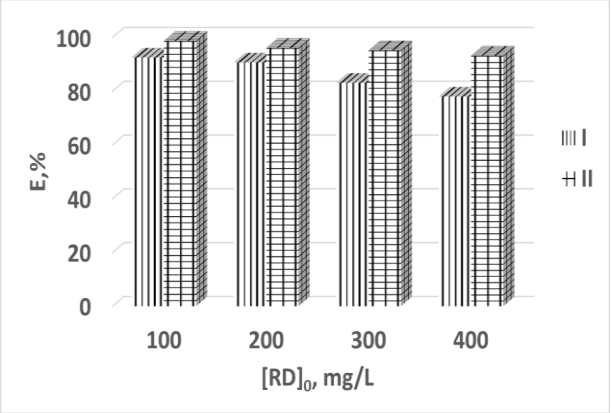


Fig. 4.10. Eficiență de electroflotare a efluenților sintetici *NaLS–DMPA–DEgl–AF–RD* în lipsa și în prezența PDADMAC; $[NaLS–DMPA–DEgl–AF]_0$=60,0 mg/L, $[PDADMAC]_0$=60,0 mg/L, i=54,1 A·m^{-2}, t=10 min, 25^0 C [261]
I–NaLS –DMPA–DEgl–AF–RD și II–NaLS–DMPA–DEgl–AF–RD–PDAMDAC

Influența aldehidei 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 aldehidei formice, iar la concentrația agentului de colorare direct RD de 300,0 mg/L și 40,0 mg/L pentru aldehidă 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 ($[NaLS–DMPA–DEgl]_0$). În concluzie, 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).

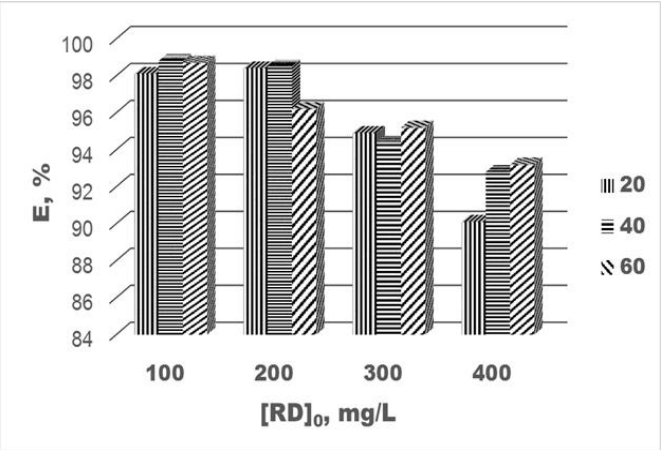
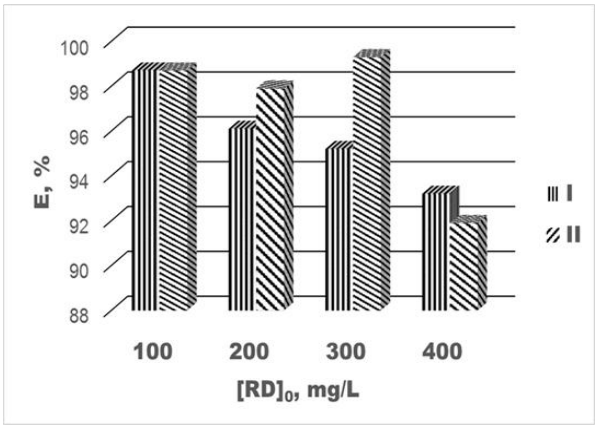


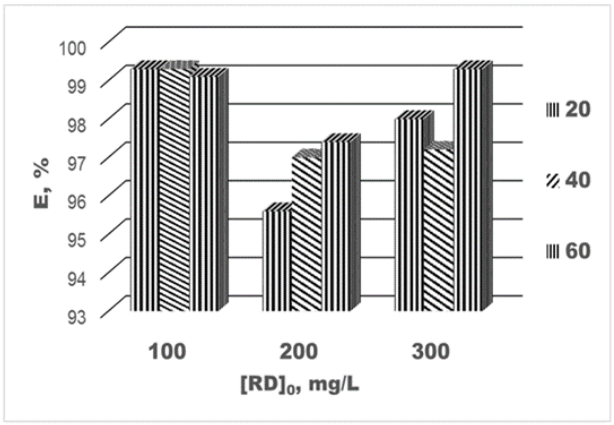
Fig. 4.11. Eficiență de electroflotare a efluenților sintetici *NaLS–DMPA–DEgl–AF–RD–PDADMAC* în funcție de $[AF]_0$; $[NaLS–DMPA–DEgl]_0$=60,0 mg/L, $[PDAMDAC]_0$=60,0 mg/L i=54,1 A·m^{-2}, t=10 min, 25^0 C [261]

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 % (Tabelul 4.7). 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 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]. 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 şi 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 şi adsorbție.





a - **în funcție de $[RD]_0$ și $[NaLS–DMPA–DEgl]_0$**
I–$[NaLS–DMPA–DEgl]_0$=60,0 mg/L,
II–$[NaLS–DMPA–DEgl]_0$=120,0 mg/L,
$[AF]_0$=60,0 mg/L

b - **în funcție de $[RD]_0$ și $[AF]_0$**
$[NaLS–DMPA–DEgl]_0$=120,0 mg/L

Fig. 4.12. Eficiența de electroflotare a efluenților sintetici *NaLS–DMPA–DEgl–AF–RD–PDAMDAC*; $[PDADMAC]_0$=60,0 mg/L, i=54,1 A·m^{-2}, t=10 min, 25 ^{0}C [261]

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 şi a floculantului. Conform rezultatelor experimentale, efectul de electroflotare al amestecului de agent de colorare RA cu substanțele auxiliare și aldehidă formică în prezența floculantului 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 componenților organici după procesul de oxidare catalitică și adsorbție pe CA, iar în lipsa floculantului, 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 nesemnificativ și epurarea se realizează eficient chiar și la concentrația agentului de colorare reactiv RA de 400,0 mg/L. Concentrația floculantului 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 floculantului 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 floculantului, Figura 4.13, 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 şi adsorbție pe CA, fie prin electroflotare, oxidare catalitică și adsorbție pe CA la concentrația agentului de colorare direct RD de 400,0 mg/L.

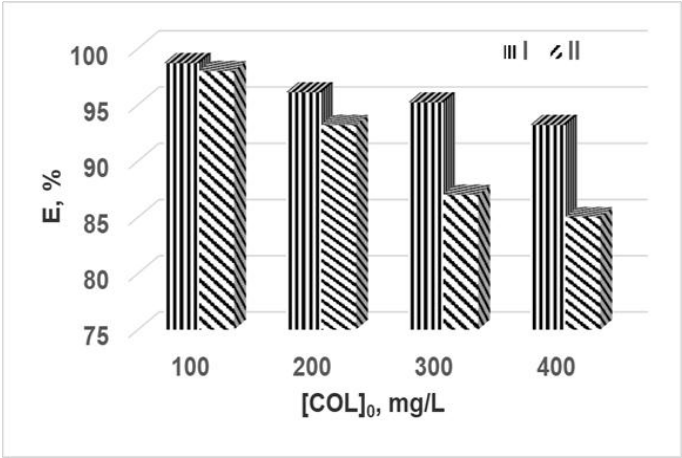
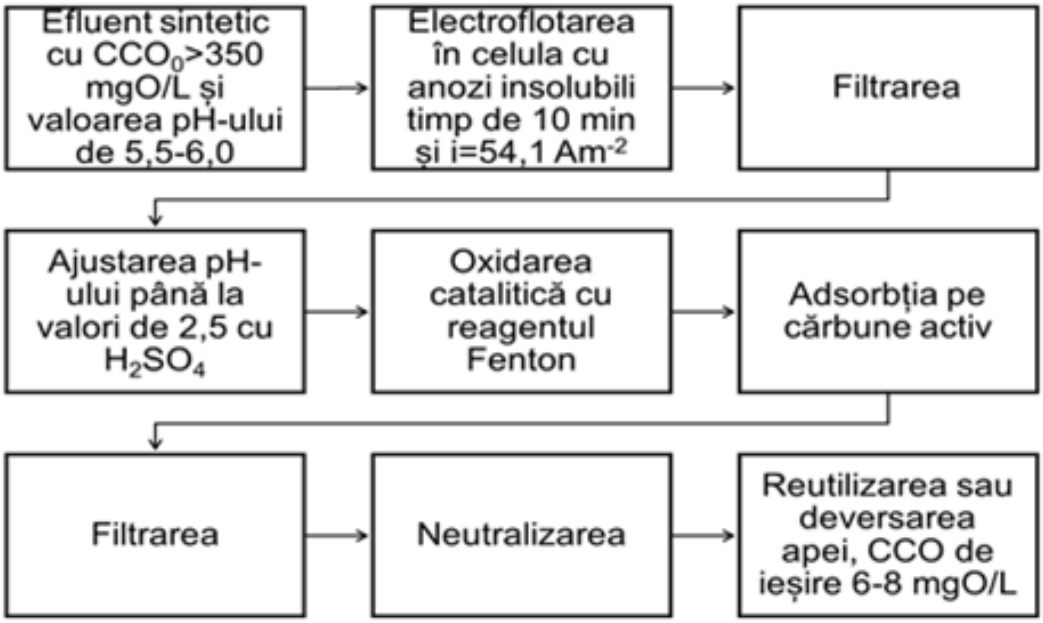


Fig. 4.13. Eficiența de electroflotare a efluenților sintetici în funcție de natura agentului de colorare; $[NaLS–DMPA–DEgl]_0$=120,0 mg/L, $[AF]_0$=60,0 mg/L, $[PDAMDAC]_0$=60,0 mg/L, i=54,1 A·m^{-2}, t=10 min, 25 ^{0}C
I–NaLS–DMPA–DEgl–AF–RD–PDADMAC și
II–NaLS–DMPA–DEgl–AF–RA–PDADMAC

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 floculant 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 floculantului PDAMDAC **c**rește 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 floculantului, procesul de epurare decurge cu o eficiență mai scăzută, 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 procedeului tehnologic elaborat 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 electroflorare, oxidarea catalitică cu regentul 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.

Tabelul 4.9. Electroflotarea apelor uzate industriale textile; i=54,1 A·m^{-2}, t=10 min, 25^0 C

Diluția, ori	CCO_0, mgO/L	CCO_t, 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.

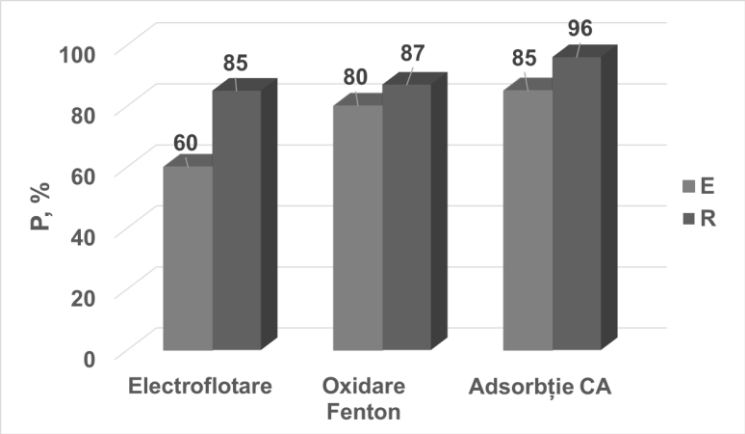


Fig. 4.14. Performanța de epurare a apelor uzate industriale textile prin aplicarea metodelor fizico-chimice combinate; CCO_0 de 650,0 mgO/L în condiții optime prestabilite

Ca rezultat al aplicării procedeului de electroflotare, s-au obținut valori ale CCO_t de 145,0 mgO/L, cu o eficiență de înlăturare de 84,0% și un grad de decolorare de 96,0% după procesul de absorbție 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 A/m^2) și un timp de electroliză triplu comparative 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.

4.3. Concluzie la Capitolul 4

1. A fost studiat procesul de electroflotare a efluenților sintetici ce conțin agenți de colorare (RD, RA și PA) și agenți auxiliari textili (NaLS, OP, DMPA, DEgl, Egl) în funcție de concentrația inițială a poluanților textili și de prezența floculantului PDAMDAC.
2. S-au stabilit parametrii fizico-chimici optimi care determină eficiența maximă a procesului de electroflotare: valori neutre ale pH-ului; prezența electrolitului Na_2SO_4 (0,1M); timp de electroliză de 10 min; densitatea curentului electric de 54,1 $A \cdot m^{-2}$.
3. S-a constatat că performanța procesului de electroflotare depinde de dimensiunile și sarcina particulelor asociate ale agenților de colorare, care prin legăturile de hidrogen interacționează cu agenții auxiliari, astfel agenții de colorare direcți (RD) se epurează prin electroflotare în proporție de 96,0÷99,0%, deoarece au un număr mai mare de grupe polare care asigură creșterea gradului de asociere, iar efluenții sintetici textili cu conținut de agenți de colorare reactivi (PA) au un grad de asociere mai mic și, respectiv, se atestă o eficiență de înlăturare mai mică cu 16,0÷18,0%.
4. Pornind de la rezultatele obținute la studierea epurării efluenților sintetici ce conțin agenți auxiliari și agenți de colorare reactivi (PA) sau direcți (RD) s-a elaborat șirul eficienței procesului la electroflotare: *OP–COL > DEgl–COL > DMPA–COL,* determinat de descreșterea proprietăților hidrofobe ale auxiliarilor.
5. S-a determinat că prezența agenților auxiliari cu proprietăți hidrofobe (NaLS și OP) mărește cu 5,0-10,0% performanța de epurare a efluenților sintetici cu compoziție complexă, comparativ cu efluenții ce conțin doar agenți de colorare.
6. Prezența floculantului de tip cationic PDAMDAC mărește semnificativ eficiența de electroflotare, în special, pentru efluenții sintetici cu conținut de agent de colorare direct RD până la 99,0% în baza interacțiunii electrostatice.
7. Procesul de electroflotare este eficient pentru efluenții textili cu compoziție complexă care conțin agenți de colorare insolubili reactivi – PA, RA și agenți auxiliari cu proprietăți puternic hidrofobe.
8. Reducerea valorii CCO până la CMA poate fi atinsă doar prin combinarea proceselor de electroflotare, oxidare catalitică și adsorbție pe cărbune activ.
9. În baza legităților obținute pe efluenții sintetici s-a realizat extrapolarea lor pe ape uzate industriale cu CCO_0 de 650,0 mgO/L. Prin aplicarea metodelor fizico-chimice combinate, valorile CCO s-au redus cu 85,0%, iar decolorarea cu 96,0%.

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*, ^{0}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(III) 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(III) 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

Din cercetările 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 ºC, în timp ce variabilele anterioare au fost fixate la 500 rpm și 5 min de agitare [14].

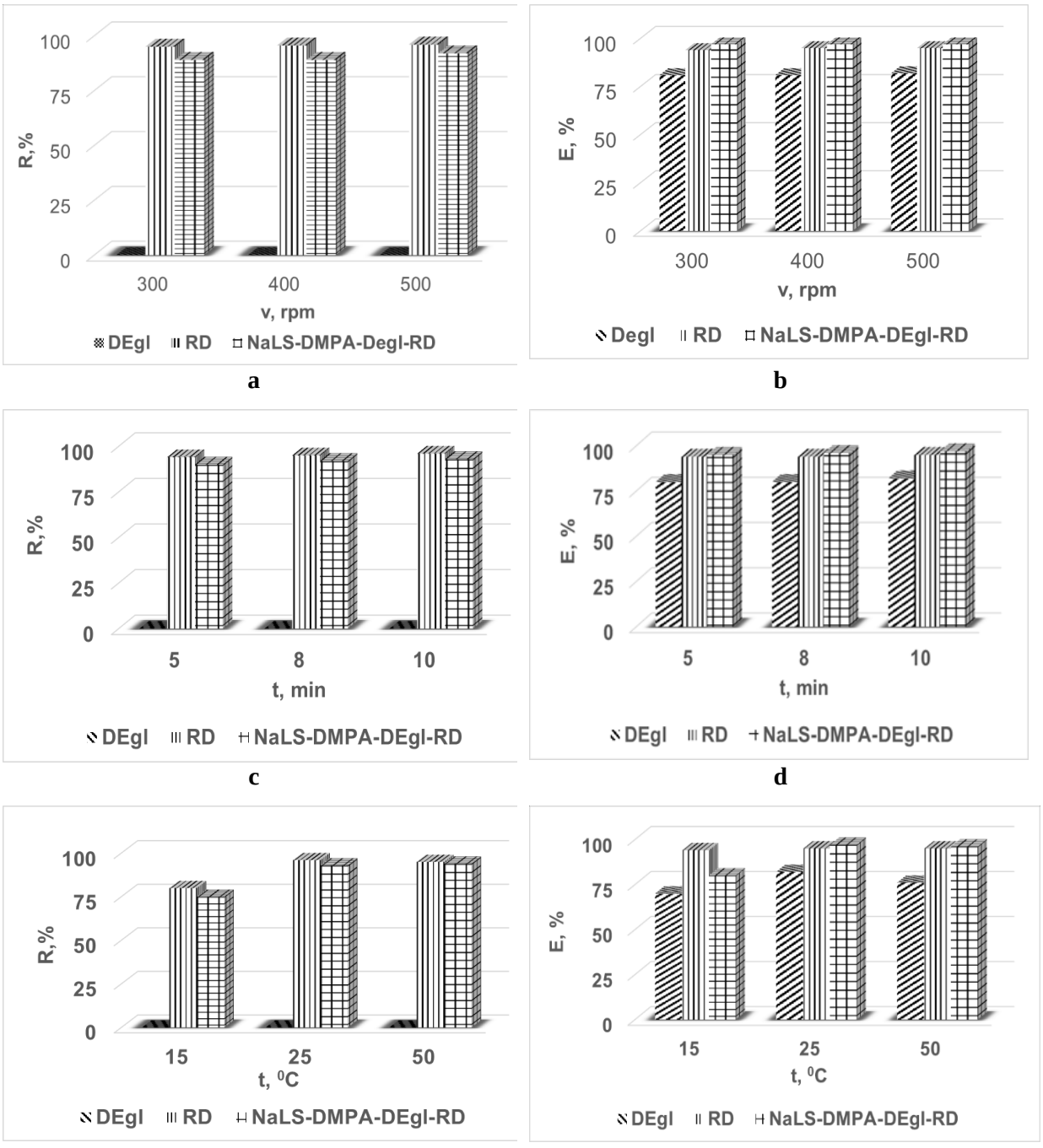


Fig. 5.1. Influența parametrilor fizico-chimici asupra gradului de decolorare (R, %) (a, c, e) și eficienței de coagulare (E, %) (b, d, f) asupra efluenților sintetici; $[RD]_0$=200,0 mg/L, $[AUX]_0$=60,0 mg/L, $[NaLS–DMPA–DEgl]_0$=60,0 mg/L, $[Al^{3+}]_0$=5,4 mg/L, pH=5,5

Conform diagramelor prezentate în Figura 5.1 e și Figura 5.1 f, se observă că gradul de decolorare este mai scăzut la 15 ^{0}C, iar pentru temperaturi mai ridicate (> 25 ^{0}C) rămâne aproape constant (~95,0%). Astfel, cercetările ulterioare au fost efectuate la temperatura camerei (25 ^{0}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 viscozitate, 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 sintetic 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. ~~A~~genții 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 monomerice 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 monomerice 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 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].

$$\textit{agent de colorare} + \textit{Al monomeric} \rightarrow [\textit{agent de colorare–Al monomeric}]_s \quad (5.1)$$

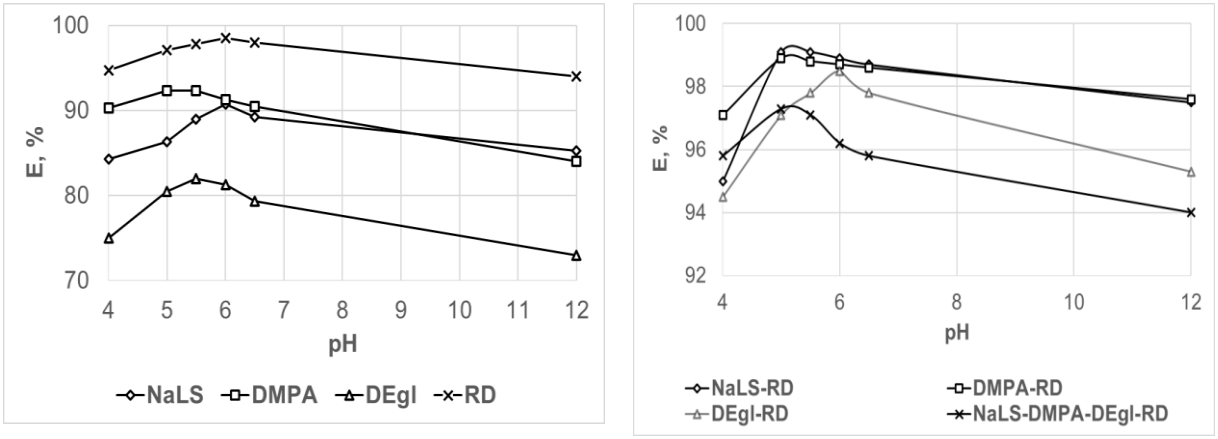
$$\textit{agent de colorare} + \textit{Al polimeric} \rightarrow [\textit{agent de colorare–Al polimeric}]_s \quad (5.2)$$

$$\textit{agent de colorare} + Al(OH)_{3(s)} \rightarrow \textit{particule} \quad (5.3)$$

$$[\textit{agent de colorare} + \textit{Al polimeric} + Al(OH)_{3(s)}] \rightarrow \textit{particule} \quad (5.4)$$

Pentru a studia efectul pH-ului asupra eficienței de îndepărtare a poluanților textili, s-a menținut constantă concentrația ionilor Al(III), 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. 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)%.



a **b**

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 ^{0}C

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

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 inițială 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).

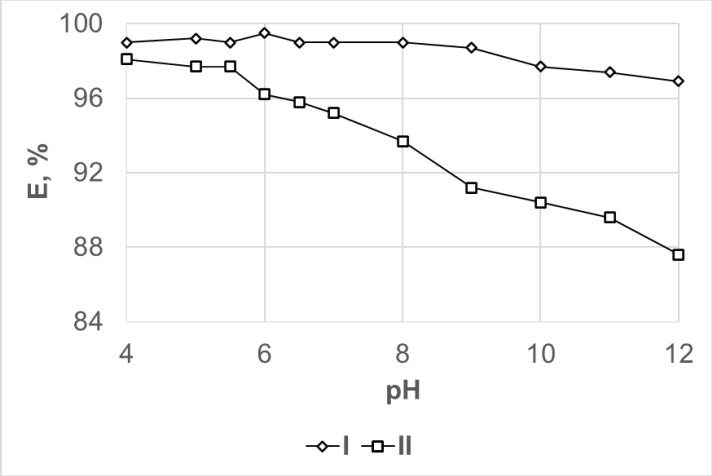


Fig. 5.3. Influența pH-ului asupra eficienței de coagulare a efluenților sintetici *NaLS–DMPA–DEgl–RD* în funcție de [NaLS–DMPA–DEgl]$_0$; [Al^{3+}]$_0$=2,16 mg/L, v=500 rpm, t=5 min, 25 ^{0}C

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 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 $1H^+$ 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 încărcați 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.

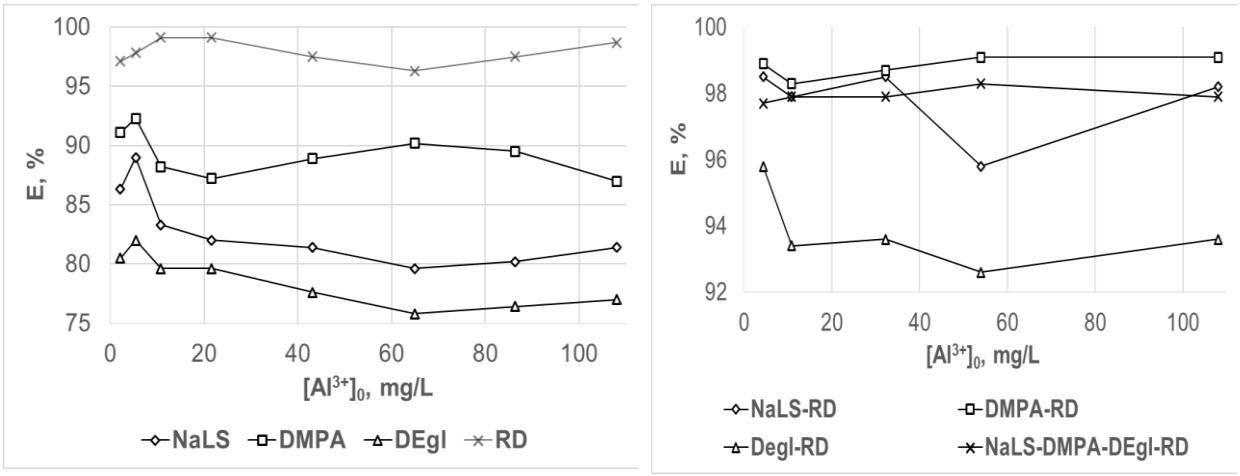
Ca urmare a rezultatelor obținute, în continuare, se va opera cu valorile optime de pH 5,0÷6,0 care vor fi aplicate în procesul de coagulare a efluenților sintetici cu compoziție complexă. Însă, trebuie remarcat că valoarea pH-ului optim este influențată atât de natura, cât și de compoziția efluenților 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(III), valorile au variate 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 încărcați 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).



a **b**

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 ^{0}C

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

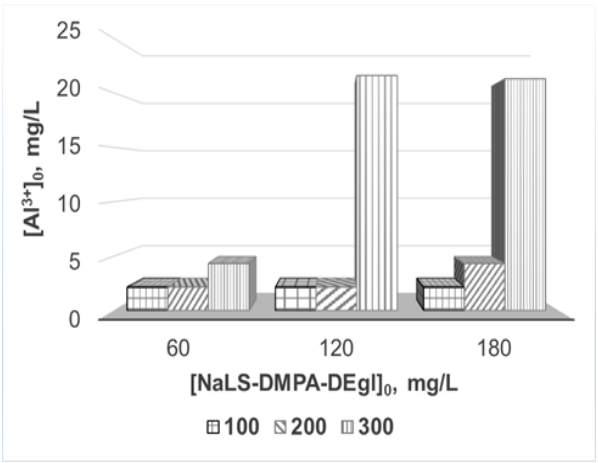
Mărirea concentrației coagulantului pentru efluentul sintetic ce conține *NaLS–RD* duce la creșterea concentrației ionilor Al(III) astfel încât efectul de înlăturare a amestecului de agent de colorare direct RD și dispersat se mărește până la o anumită concentrație optimă a ionilor de aluminiu (32,4 mg/L), iar cu mărirea, în continuare, a concentrației ionilor Al(III), performanța scade deoarece excesul de coagulant poate duce la încărcarea pozitivă a suprafeței coloizilor (apare un 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(III) 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(III) 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 inițială medie 120,0÷175,0 mg/L. Astfel, la concentrația de 2,16 mg/L pentru ioni Al(III), 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*

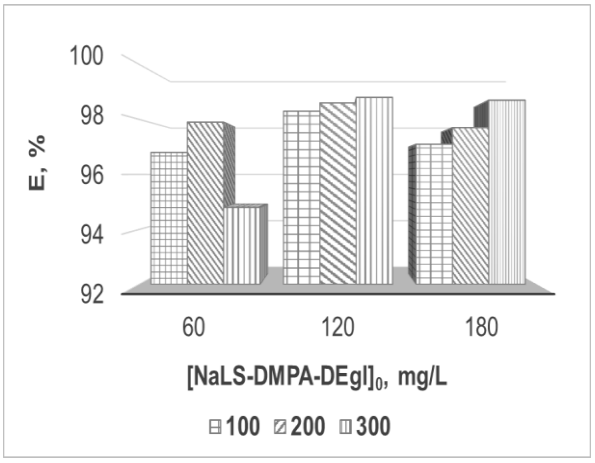
(raport 1:1:1) diferă prin concentrația inițială sumară a agenților auxiliari $[NaLS–DMPA–DEgl]_0$ în raport 1:1:1 (Tabelul 5.1).

Tabelul 5.1. Eficiența de coagulare a efluenților sintetici *NaLS–DMPA–DEgl–RD* în funcție de $[NaLS–DMPA–DEgl]_0$ și $[Al^{3+}]_0$; $[RD]_0$=300,0 mg/L, pH=5,5, v=500 rpm, t=5 min, 25 ^{0}C

$[Al^{3+}]_0$, mg/L	$[NaLS–DMPA–DEgl]_0$, mg/L					
	60,0		120,0		180,0	
	CCO_t, mgO/L	E, %	CCO_t, mgO/L	E, %	CCO_t, 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
10,80	5,0	98,5	33,1	91,3	33,1	91,6
21,60	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
64,80	5,6	98,4	3,8	99,0	5,0	98,7
86,40	6,3	98,1	4,4	98,8	10,6	97,3
100,80	6,3	98,1	4,4	98,8	5,6	98,6

Prin urmare, creșterea consumului ionilor Al(III) este direct proporțională cu mărirea concentrației componenților 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(III) 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.





a **b**

Fig. 5.5. Dependența concentrației ionilor Al(III) *(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 ^{0}C**

Concentrația optimă a Al(III) depinde și de natura agentului de colorare (direct sau reactiv), Figura 5.6. Astfel, concentrația ionilor Al(III) 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(III) 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).

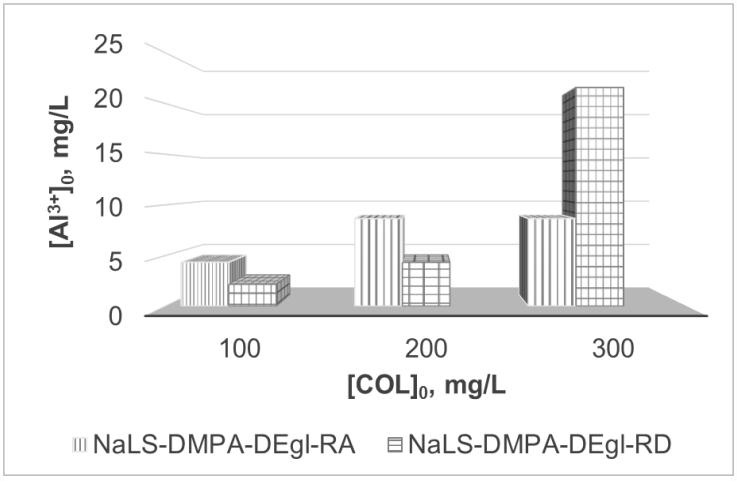


Fig. 5.6. Stabilirea $[Al^{3+}]_0$ pentru efluenții sintetici *NaLS–DMPA–DEgl–COL* în funcție de $[COL]_0$ și natura lui; $[NaLS–DMPA–DEgl]_0$=180,0 mg/L, pH=5,5, v=500 rpm, t=5 min, 25 ^{0}C

S-a constatat că concentrația optimă de ioni Al(III) se determină individual pentru fiecare efluent sintetici textil, iar pentru o performanță ridicată nu se recomandă a mări concentrația ionilor Al(III), deoarece din punct de vedere economic este nerentabil tratarea deșeurilor rezultate la aplicarea procesului de coagulare. Însă este mai eficient ca efluenții sintetici textili cu compoziție mai complexă, cum ar fi *NaLS–DMPA–DEgl–RD* și valori CCO inițiale mai mari de 350,0 mg/L, să fie epurate prin combinarea metodei de coagulare urmată de adsorbție pe CA sau prin coagulare/floculare.

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 reactivi (PA și RA), caracteristic efluenților rezultați la colorarea țesăturilor acrilice (4,32÷8,64 mg/L). Atunci când efluentul sintetic textil are valori CCO inițiale ce depășesc 400,0÷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(III) [141,277-283]. A fost stabilită concentrația optimă de coagulant (ioni Al(III)), 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 μg/L.

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

Prezența floculanților este necesară atunci când efluenții sintetici au valori ale $CCO_{0\ ce}$ depășesc 350,0÷400,0 mgO/L și compoziție complexă, iar acțiunea coagulantului este ineficientă 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(III), 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 flocul 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 ^{0}C

$[Al^{3+}]_0$, mg/L	Lipsa floculantului		Prezența floculantului	
	CCO_t, mgO/L	E, %	CCO_t, mgO/L	E, %
2,16	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

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 2-3 ori și eficiența de înlăturare este de 93,0÷96,0%, iar la concentrația de 60,0 mg/L, valoarea CCO_t 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 ($-SO_3Na$). 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 sintetic 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).

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 ^{0}C

$[Al^{3+}]_0$, mg/L	NaLS–DMPA–DEgl–RD–PDAMDAC					
	[PDAMDAC]$_0$=20,0 mg/L, CCO=500,0 mgO/L		[PDAMDAC]$_0$=40,0 mg/L, CCO=510,0 mgO/L		PDAMDAC]$_0$=60,0 mg/L, CCO=530,0 mgO/L	
	CCO_t, mgO/L	**E, %**	**CCO_t, mgO/L**	**E, %**	**CCO_t, mgO/L**	**E, %**
0,00	32,5	93,05	24,4	95,2	18,8	96,5
4,32	8,8	98,02	5,6	98,9	3,8	99,3

Potrivit datelor din 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(III), 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 floculate și sedimentate [286].

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 fixatorilor.

Tabelul 5.4. Eficiența de coagulare (E,%) a efluenților sintetici *AUX* în funcție de $[AUX]_0$; $[Al^{3+}]_0$=10,8 mg/L, pH=5,5, v=500 rpm, t=5 min, 25 ^{0}C

$[AUX]_0$, 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(III) de 5 ori mai mică, Tabelul 5.5.

Tabelul 5.5. Eficiența de coagulare a efluenților sintetici *AUX–RD* în funcție de $[AUX]_0$ și $[RD]_0$; $[Al^{3+}]_0$=2,16 mg/L, pH=5,5, v=500 rpm, t=5 min, 25 ^{0}C

$[AUX]_0$, mg/L	*NaLS–RD*		*DMPA–RD*		*DEgl–RD*	
	CCO_t, mgO/L	E, %	CCO_t, mgO/L	E, %	CCO_t, mgO/L	E, %
	$[RD]_0$=100,0 mg/L					
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
	$[RD]_0$=200,0 mg/L					
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
60,0	1,9	99,1	1,9	99,3	8,1	97,5
80,0	1,3	99,4	13,1	95,7	15,0	95
	$[RD]_0$=300,0 mg/L					
20,0	2,5	99,2	20,6	92,8	3,1	98,9
40,0	27,5	91,1	19,4	93,9	8,1	97,6
60,0	31,3	90,2	11,9	96,7	14,4	96,0
80,0	34,4	89,7	23,1	93,9	26,3	93,3

Aceasta se datorează faptului că atât agenții de colorare, cât și agenții auxiliari disociază în cationi de Na^+ (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 $-SO_3H$ și alte patru grupe $-CH_3$,

ceea ce-i conferă posibilitatea să se comporte atât ca auxiliar hidrofob, cât și hidrofil. În baza efectului electrostatic, ionii Al(III) 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. Potrivit 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 remanente. 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 auxiliarii 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 complecșilor 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 aplicat de mărit dozei de coagulant sau de adsorbit compușii remanenți pe cărbune activ, ambele soluții sunt eficiente [270].

Conform datelor din Tabelul 5.6, efectul de coagulare depinde de concentrația ionilor Al(III), a agentului de colorare direct RD şi a agenților auxiliari (NaLS, DMPA, 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 şi, 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(III) (Tabelul A5.4). Odată cu 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 şi, pentru a atinge performanța de epurare până la normele admisibile, se folosește o cantitate mai

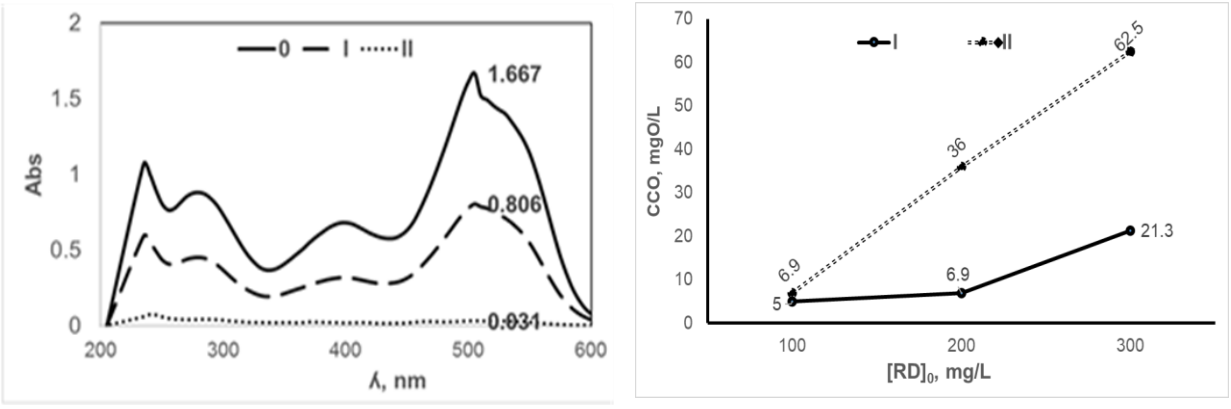
mare de coagulant (Tabelul A5.5). Concentrația ionilor Al(III) se mărește considerabil de la 4,32 până la 21,6 mg/L odată cu mărirea concentrației agenților auxiliari de la 60,0 până la 180,0 mg/L și a agentului de colorare RD până la 300,0 mg/L (Tabelul A5.6). Mărirea concentrației ionilor Al(III) este direct proporțională cu mărirea concentrației componenților organici, ceea ce poate fi explicat prin formarea unei cantități mai mari de particule asociate care necesită o concentrație mai mare de ioni Al(III).

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 ^{0}C

NaLS–DMPA–DEgl–RD						
$[NaLS–DMPA–DEgl]_0$, mg/L	**$[RD]_0$, mg/L**					
	100,0		**200,0**		**300,0**	
	CCO_t, mgO/L	**E, %**	**CCO_t, mgO/L**	**E, %**	**CCO_t, mgO/L**	**E, %**
60,0	3,8	96,8	5,0	97,9	5,6	98,4
90,0	3,8	97,2	4,5	98,2	11,2	97,1
120,0	2,5	98,3	3,8	98,6	26,3	93,1
180,0	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(III) s-a redus de două ori, iar la concentrații de agenți auxiliari ce depășesc 60,0 mg/L, concentrația ionilor Al(III) se micșorează de cinci comparativ cu datele din Figura 5.7 [276].



a b

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 ^{0}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 hidrofile 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(III) este mai mare pentru cel din urmă sistem.

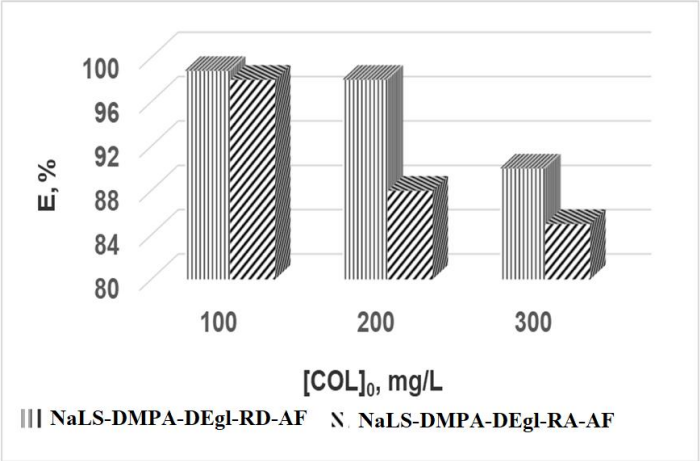


Fig. 5.8. Eficiența de coagulare efluenților sintetici în funcție de [COL]$_0$; [NaLS–DMPA–DEgl]$_0$=60,0 mg/L, [AF]$_0$=60,0 mg/L, [Al^{3+}]$_0$=4,32 mg/L, pH=5,0-5,5, 25 ^{0}C

Pentru a epura efluenții sintetici NaLS–DMPA–DEgl–AF–RD până la valorile CMA trebuie mărită concentrația ionilor Al(III) 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 mărește și concentrația ionilor Al(III) 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(III) 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(III) 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). 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(III) 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(III).

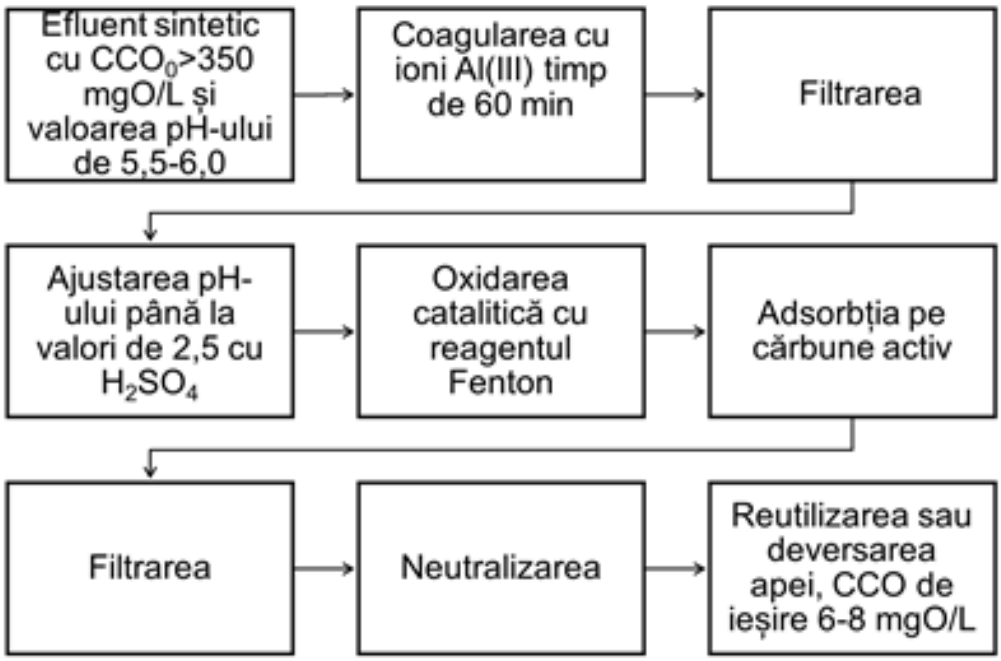
Mărirea concentrației sumare a agenților auxiliari ce se conțin atât în efluenții sintetici rezultați de la colorarea bumbacului *NaLS–DMPA–DEgl–AF–RD* (Tabelul A5.7 și A5.8*)*, cât și în efluenții sintetici rezultați de la colorarea poliesterului *NaLS–DMPA–DEgl–AF–RA*, scade semnificativ performanța 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 ^{0}C

$[AF]_0$, mg/L	Coagulare		Oxidare catalitică		Adsorbție pe CA	
	CCO_t, mgO/L	E, %	CCO_t, mgO/L	Oxid/min, %	CCO_t, mgO/L	E, %
$[RD]_0$=100,0 mg/L, $[Al^{3+}]_0$=8,64 mg/L						
20,0	13,8	97,6	-	-	25,0	95,7
	13,8	97,6	3,8	99,3	-	-
40,0	10,0	98,3	-	-	31,3	94,7
	10,0	98,3	5,0	99,2	-	-
60,0	6,9	98,9	-	-	-	-
$[RD]_0$=200,0 mg/L, $[Al^{3+}]_0$=8,64 mg/L						
20,0	46,3	93,0	-	-	23,8	96,4
	46,3	93,0	6,3	99,0	-	-
40,0	42,5	93,8	-	-	20,0	97,1
	42,5	93,8	4,4	99,4	-	-

60,0	62,5	91,2	-	-	25,0	96,5
	62,5	91,2	3,1	99,6	-	-
$[RD]_0$=300,0 mg/L, $[Al^{3+}]_0$=8,64 mg/L						
20,0	55,6	92,8	12,5	98,4	25,0	96,8
40,0	63,0	92,1	14,4	98,2	31,3	96,1
60,0	38,8	95,2	9,4	98,8	-	-
$[RD]_0$=400,0 mg/L, $[Al^{3+}]_0$=17,28 mg/L						
20,0	55,0	93,7	6,9	99,2	-	-
40,0	62,5	93,0	8,8	99,0	-	-
60,0	65,0	92,9	12,5	98,6	-	-

Agenții de colorare RD, RA și PA au grupe funcționale -OH, $-SO_3Na$, -Cl și -NH- care coordinează cu ioni metalici (Al^{3+}) 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-, $-NH_2$ și $-SO_3H$, 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

5.3. Concluzie la Capitolul 5

1. A fost studiat procesul de coagulare a efluenților sintetici ce conțin agenți de colorare (RD, RA și PA) și agenți auxiliari textili (NaLS, DMPA, DEgl) în funcție de concentrația poluanților textili, a aldehidei formice, și de prezența floculantului PDAMDAC.

2. S-au stabilit parametrii fizico-chimici optimi: viteza de agitare de 500 rpm și timpul de agitare de 5 min; temperatura de 25 ^{0}C; valoarea pH-ului de 5,0÷5,5 pentru toate tipurile de efluenți sintetici studiați: deplasarea pH-ului spre valori neutre are ca rezultat micșorarea performanței de coagulare cu 10,0%, concomitent cu creșterea concentrației remanente a compușilor organici peste limita admisibilă (6,0÷8,0 mgO/L).

3. S-a determinat că concentrația optimă a ionilor Al(III) depinde de natura agenților de colorare prezenți în sistemele studiate: 2,16 mg/L pentru efluenții sintetici ce conțin agent de colorare direct RD și de la 4,32 până la 8,64 mg/L pentru efluenții sintetici ce conțin agenți de colorare reactivi PA și RA.

4. S-a constatat că prezența agenților auxiliari cu proprietăți hidrofile (DMPA, DEgl, Egl) facilitează procesul de coagulare, deoarece are loc intensificarea procesului de asociere între coloranți și agenți auxiliari prin formarea legăturilor de hidrogen intramoleculare între grupele -OH ale agenților auxiliari și -NH_2 ale agenților de colorare. Ca rezultat, se obțin valori CCO care se încadrează în limitele CMA, în special, pentru efluenții sintetici care au în compoziția lor agenți de colorare cu masă moleculară mare (RD și RA).

5. Prezența floculantului PDAMDAC cu concentrația inițială de 40,0 mg/L în efluenții sintetici, a dus la o înlăturare aproape completă a agenților textili (96,0%) și la valori CCO de 7,4 mgO/L. ceea ce permite evacuarea apelor tratate în bazinele acvatice.

6. Procesul de coagulare este eficient pentru concentrarea şi înlăturarea agenților textili din efluenții sintetici, deoarece aceştia conțin grupe funcționale -OH, -SO_3Na, -Cl și -NH_2, prezente în structura agenților textili.

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

Conform cercetărilor experimentale realizate în capitolele 4 si 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 ($FeSO_4 \cdot H_20$ și $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18\ H_2O$)) 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 floculare, la fel, a fost studiată, în vederea epurării efluenților sintetici caracterizați prin valori CCO inițiale ridicate. Agenții floculanți 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 floculi 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 Al(III), 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 Al(III) 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 colorare disperși (roșu direct-RD) și agenți auxiliari cu proprietăți hidrofile 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 hidrofile 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 ridicate 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(III) 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 floculant.

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^{-2}, t=10 min (electroflotare), 25 ^{0}C

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

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 (Mr=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 nesemnificativ atât 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 până 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 atât a dimensiunilor, cât și a sarcinii electrice în prezența ionilor Al(III). Ca rezultat, se reduce concentrația remanentă până 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, %).

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^{-2}, t=10 min (electroflotare), 25 ^{0}C [292]

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

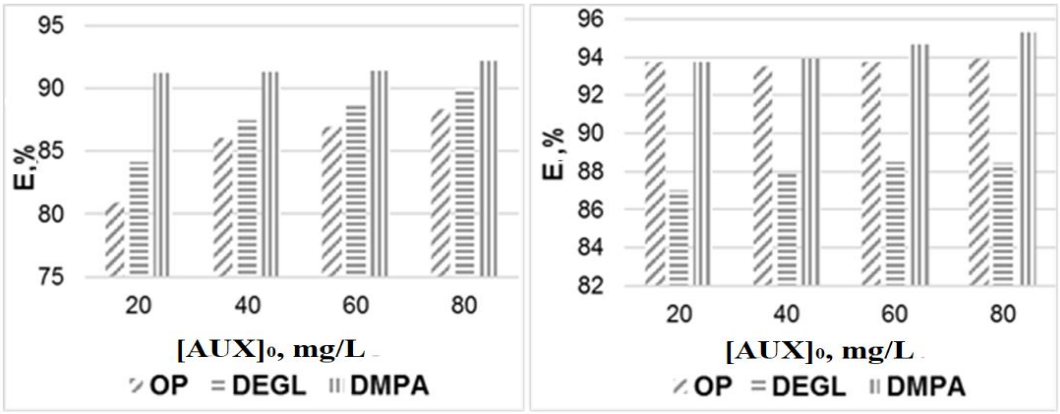
Astfel, s-au studiat efluenții sintetici *AUX–RD* ce conțin agent de colorare direct cu concentrația inițială de 100,0 și 200,0 mg/L și care au fost epurați prin electroflotare și prin electroflotare/coagulare. S-a constatat că eficiența de epurare prin electroflotare este mai mică pentru efluentul *NaLS–RD* (93,0%), iar gradul de epurare al procesului depinde atât 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 când concentrația dispersatului se mărește de la 20,0 până 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.

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 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 micelelor asociate. Pentru agentul de colorare direct RD, concentrația critică de formare a micelelor 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.



a **b**

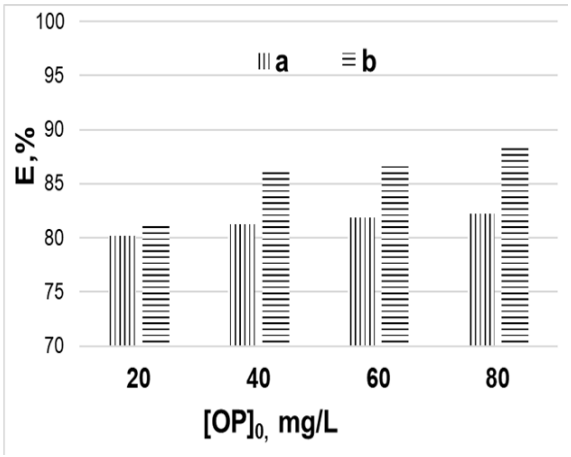
Fig. 6.1. Performanța de epurare a efluenților sintetici *AUX–PA* în funcție de $[AUX]_0$; $[PA]_0$=200,0 mg/L, $[Al^{3+}]_0$=10,8 mg/L, pH=5,5, v=500 rpm, t=5 min (coagulare), i=54,1 A·m^{-2}, t=10 min (electroflotare), 25 ^{0}C

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

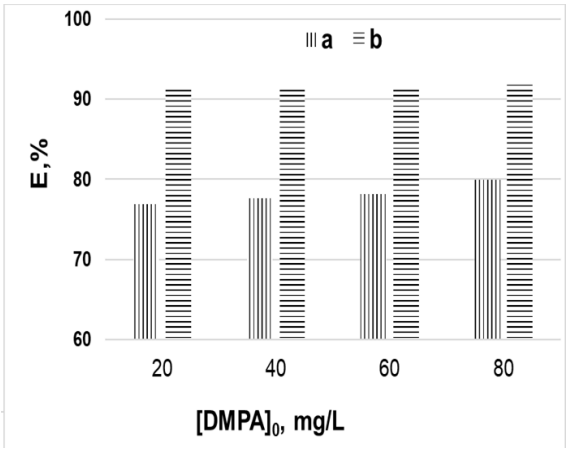
Potrivit rezultatelor obținute, efluentul sintetic *DMPA–PA*, în prezența ionilor Al(III), are o performanță de epurare de 93,0% față de 75,0% după procesul de electroflotare, însă valorile CCO depășesc limitele admisibile în intervalul de concentrație a agentului auxiliar de la 40,0 până 80,0 mg/L și, 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 hidrofile ale fixatorului *DEgl* și gradului de asociere cu agentul de colorare reactiv *PA*. Acest agent de colorare are mai puține gupe -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 performanța mai mare de 90,0% este necesar ca compușii remanenți să fie oxidați, iar ulterior se impune adsorbția pe CA (Tabelul A6.7).

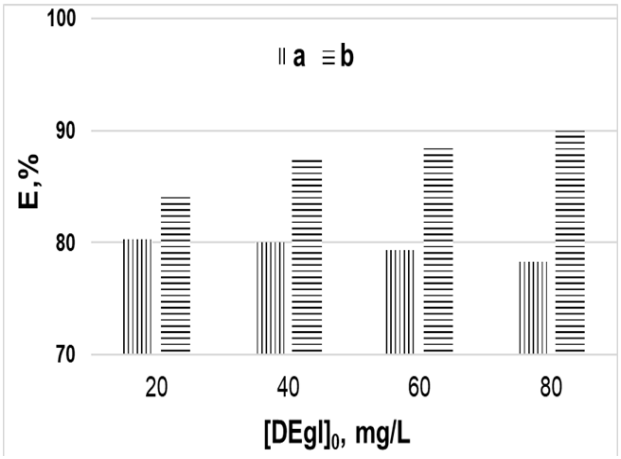
Pentru efluentul sintetic *OP–PA*, se observă o diferență de rezultate între procesul de electroflotare și electroflotare/coagulare la concentrația dispersatului OP în intervalul de la 40 până la 80,0 mg/L. Performanța de epurare după aplicarea procesului de electroflotare/coagulare se mărește odată 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.



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^{-2}, t=10 min (electroflotare), 25 ^{0}C

Dacă se 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/coagulare 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.

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^{-2}, t=10 min (electroflotare), 25 ^{0}C

[NaLS–DMPA–DEgl]$_0$, mg/L	**[Al^{3+}]$_0$, mg/L**	**Electroflotare/coagulare**		**Adsorbție pe CA**	
		CCO_t, mgO/L	**E, %**	**CCO_t, mgO/L**	**E, %**
	[RD]$_0$=100,0 mg/L				
60,0	2,2	4,4	96,3	-	-
120,0	2,2	5,0	96,7	-	-
180,0	2,2	8,1	95,4	-	-
240,0	10,8	11,3	94,6	6,9	96,7
	[RD]$_0$=200,0 mg/L				
60,0	10,8	6,3	97,4	-	-
120,0	10,8	9,4	96,5	5,6	97,9
180,0	10,8	11,9	96,0	6,9	97,7
240,0	10,8	11,9	96,5	7,5	97,8
	[RD]$_0$=300,0 mg/L				
60,0	10,8	18,8	94,5	6,3	98,1
120,0	21,6	11,9	96,9	6,3	98,3
180,0	21,6	11,9	97,0	6,9	98,3
240,0	21,6	16,9	96,0	9,4	97,8
	[RD]$_0$=400,0 mg/L				
60,0	42,1	14,4	96,4	6,3	98,4
120,0	42,1	11,9	97,2	5,0	98,8
180,0	42,1	18,8	95,8	5,6	98,8
240,0	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 la 180,0 mg/L, iar o concentrație de 2,2 mg/L ioni Al(III) 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(III) 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(III) pentru concentrația agentului de colorare reactiv RA cu concentrația inițială de 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).

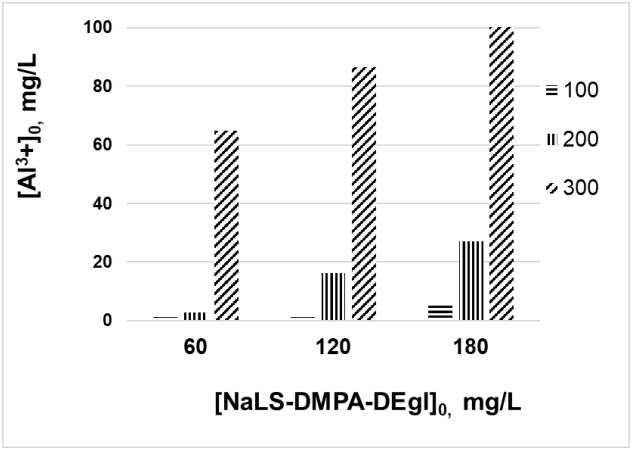


Fig. 6.3. Concentrația ionilor Al(III) utilizați necesari efluenților sintetici *NaLS–DMPA–DEgl–RA* în funcție de [NaLS–DMPA–DEgl]$_0$ și [RA]$_0$; pH=5,5, v=500 rpm, t=5 min (coagulare), i=54,1 A·m^{-2}, t=10 min (electroflotare), 25 ^{0}C

Pentru mărirea performanței de epurare prin aplicarea procesului de electroflotare/coagulare în etapa primară și reducerea consumului ionilor Al(III), 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(III) 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(III)) 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). Agentul de colorare reactiv RA are masă moleculară mare (Mr=1470,0 g/mol) comparativ cu agentul de colorare direct RD (Mr=696,0 g/mol) și agentul de colorare reactiv PA (Mr=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, 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).

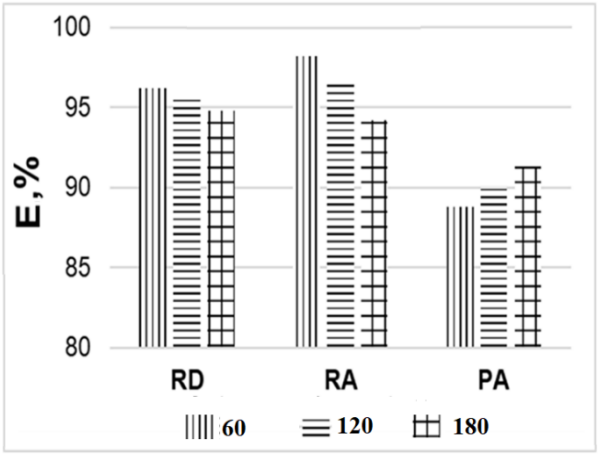


Fig. 6.4. Eficiența de electroflotare/coagulare a efluenților sintetici *NaLS–DMPA–DEgl–COL* în funcție de natura agentului de colorare și [NaLS–DMPA–DEgl]$_0$; [COL]$_0$=200,0 mg/L, [Al^{3+}]$_0$=2,7 mg/L, pH=5,5, v=500 rpm, t=5 min (coagulare), i=54,1 A·m^{-2}, t=10 min (electroflotare), 25 ^{0}C

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]$_0$=60,0 mg/L, pH=5,5, v=500 rpm, t=5 min (coagulare), i=54,1 A·m^{-2}, t=10 min (electroflotare), 25 ^{0}C

Natura agentului de colorare	Electroflotare/coagulare		Oxidare catalitică		Adsorbție pe CA	
	CCO_t, mgO/L	E, %	CCO_t, mgO/L	Oxid/min, %	CCO_t, mgO/L	E, %
***NaLS–DMPA–DEgl–COL*, [COL]=100,0 mg/L**						
RD	4,4	98,3	-	-	-	-
RA	5,6	98,1	-	-	-	-
PA	10,1	90,0	-	-	8,1	91,9
***NaLS–DMPA–DEgl–COL*, [COL]=200,0 mg/L**						
RD	6,3	97,4	-	-	-	-
RA	11,9	96,3	-	-	6,3	98,1
PA	20,6	88,9	20,6	88,9	8,1	95,6
***NaLS–DMPA–DEgl–COL*, [COL]=300,0 mg/L**						
RD	18,8	94,5	-	-	6,3	98,1
RA	43,8	87,1	18,1	94,9	7,5	97,9
PA	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 hidrofile 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(III): 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(III), iar pentru o concentrație de 300,0 mg/L–86,4 mg/L.

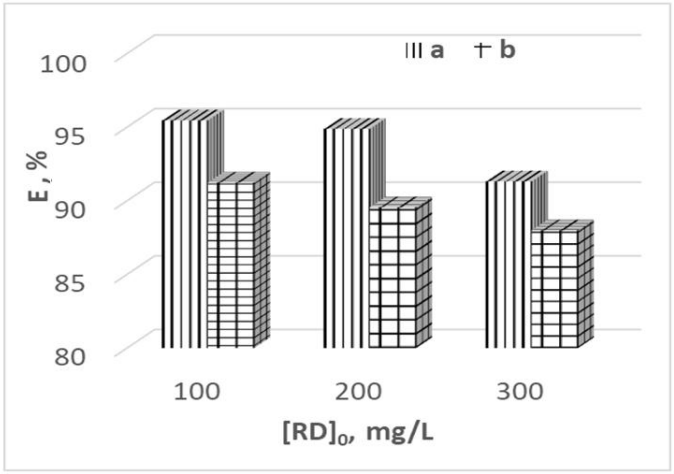


Fig. 6.5. Eficiența de electroflotare/coagulare a efluenților sintetici *NaLS–DMPA–DEgl–RD* în funcție de $[RD]_0$; $[NaLS–DMPA–DEgl]_0$=180,0 mg/L, $[Egl]_0$=60,0 mg/L, $[Al^{3+}]_0$=2,2 mg/L, pH=5,5, v=500 rpm, t=5 min (coagulare), i=54,1 A·m^{-2}, t=10 min (electroflotare), 25 ^{0}C

a–în lipsa etilenglicolului și b–în prezența etilenglicolului

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(III) 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).

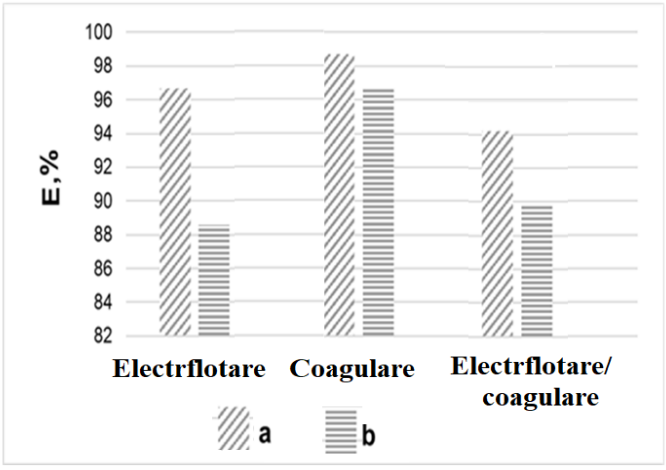


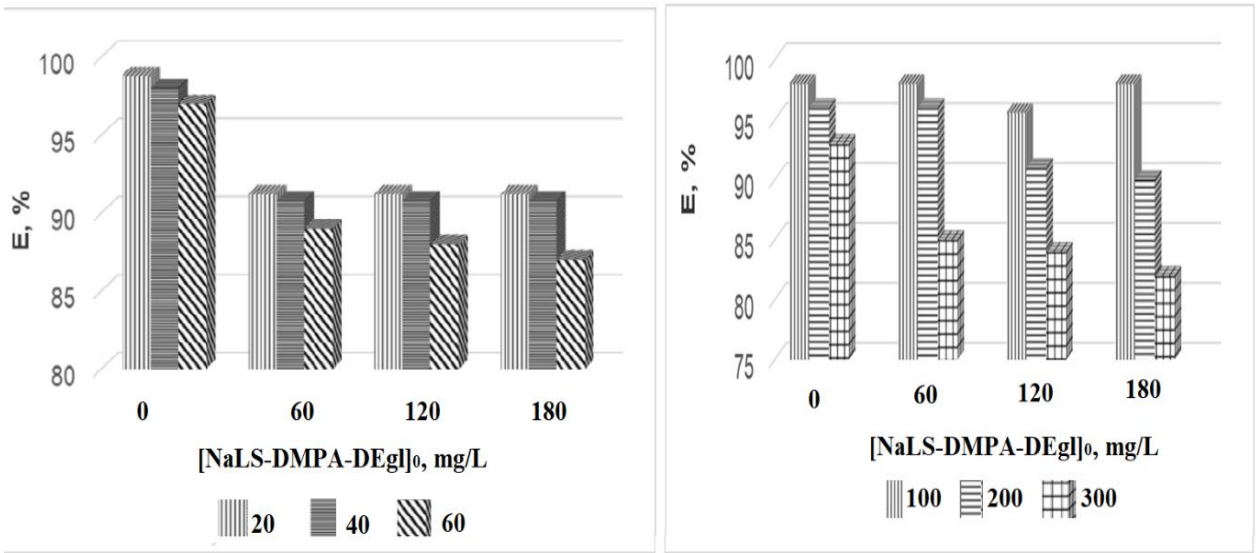
Fig. 6.6. Eficiența de epurare a efluenților sintetici *NaLS–DMPA–DEgl–RA* în funcție de metoda de concentrare aplicată; $[RA]_0$=200,0 mg/L, $[NaLS–DMPA–DEgl]_0$=180,0 mg/L, $[Egl]_0$=60,0 mg/L, $[Al^{3+}]_0$=8,6 mg/L, pH=5,5, v=500 rpm, t=5 min (coagulare), i=54,1 A·m^{-2}, t=10 min (electroflotare),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



a **b**

Fig. 6.7. Eficiența de electroflotare/coagulare a efluenților sintetici *NaLS–DMPA–DEgl–COL–AF* în funcție de [NaLS–DMPA–DEgl]$_0$; pH=5,5, v=500 rpm, t=5 min (coagulare), i=54,1 A·m^{-2}, t=10 min (electroflotare), 25 ^{0}C

a–NaLS–DMPA–DEgl–RD–AF; [RD]$_0$=300,0 mg/L, [Al^{3+}]$_0$=4,3 mg/L

b–NaLS–DMPA–DEgl–RA–AF; [AF]$_0$=60,0 mg/L, [Al^{3+}]$_0$=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 [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] 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 (2-30 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] ce variază în intervalul de la 60,0 până la 180,0 mg/L, practic, nu este influențată de prezența AF (Figura 6.8). Conform studiilor referitoare la efluenți sintetici *NaLS–DMPA–DEgl–COL–AF* ce conțin AF, rezultă că efectul diminuării concentrației amestecului de agent de colorare și aldehidă 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 aldehidei formice (AF). Odată ce concentrația inițială a AF crește, gradul de înlăturare al compușilor organici din amestecul de agent de colorare RA, aldehida formică și agenți auxiliari se micșorează. Însă, o cantitate de 17,28 mg/L a ionilor Al(III) este suficientă pentru neutralizarea unei mari cantități de poluanți organici textili, astfel ca compușii organici remanenți 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.

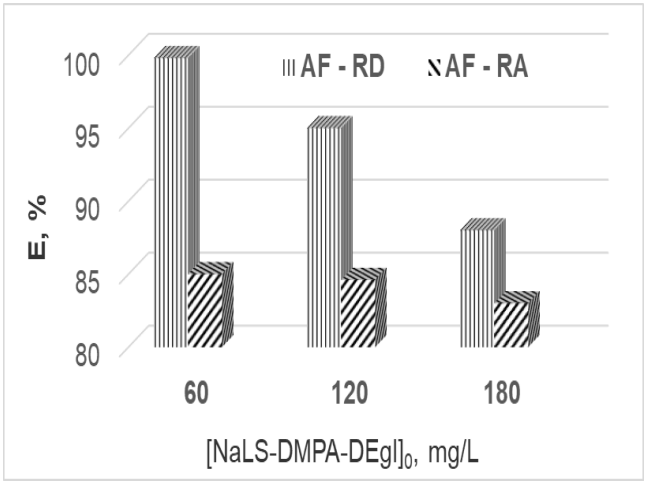


Fig. 6.8. Eficiența de electroflotare/coagulare a efluenților sintetici *NaLS–DMPA–DEgl–RD–AF* și *NaLS–DMPA–DEgl–RA–AF* în funcție de [NaLS–DMPA–DEgl]$_0$; [COL]$_0$=300,0 mg/L, [AF]$_0$=60,0 mg/L, [Al^{3+}]$_0$=8,6 mg/L, pH=5,5, v=500 rpm, t=5 min (coagulare), i=54,1 A·m^{-2}, t=10 min (electroflotare), 25 ^{0}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 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). 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).

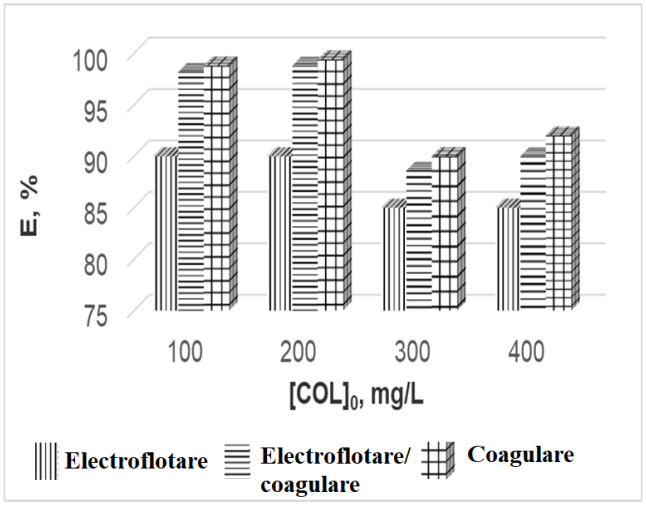


Fig. 6.9. Eficiența de epurare a efluenților sintetici *NaLS–DMPA–DEgl–COL–AF* în funcție de [COL]$_0$ metodele de concentrare aplicate; [NaLS–DMPA–DEgl]$_0$=60,0 mg/L, [AF]$_0$=60,0 mg/L, [Al^{3+}]$_0$=4,32 mg/L, pH=5,5, , pH=5,5, v=500 rpm, t=5 min (coagulare), i=54,1 A·m^{-2}, t=10 min (electroflotare),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

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(III) este aceeași (4,32 mg/L) pentru agentul de colorare direct RD.

Influența floculantului cationic (PDAMDAC) asupra epurării efluenților sintetici NaLS–DMPA–DEgl–COL studiați

Cu scopul intensificării eficienței de înlăturare a poluanților din sistemele complexe model *NaLS–DMPA–DEgl–RD* prin utilizarea metodelor electrochimice, în timpul procesului de electroflotarere/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 floculant, 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(III) 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 floculantului 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.

Tabelul 6.5. Epurarea efluenților sintetici *NaLS–DMPA–DEgl–RD* cu compoziție complexă în prezența PDAMDAC în funcție de metodele de concentrare aplicate; $[RD]_0$=200,0 mg/L, $[NaLS–DMPA–DEgl]_0$=180,0 mg/L, pH=5,5, v=500 rpm, t=5 min (coagulare), i=54,1 A·m^{-2}, t=10 min (electroflotare), 25 ^{0}C

Metode fizico-chimice	$[Al^{3+}]_0$, mg/L	*NaLS–DMPA–DEgl–RD–PDAMDAC*					
		$[PDAMDAC]_0$= 20,0 mg/L		$[PDAMDAC]_0$= 40,0 mg/L		$[PDAMDAC]_0$= 60,0 mg/L	
		CCO_0=500,0 mg/L		CCO_0=510,0 mg/L		CCO_0=530,0 mg/L	
		CCO_t, mgO/L	E, %	CCO_t, mgO/L	E, %	CCO_t, 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

Prezența floculantului PDADMAC reduce valorile CCO și mărește eficiența de înlăturare atât prin electroflotare, cât și prin electroflotare/coagulare. Aceasta se datorează faptului că floculantul este un electrolit de tip cationic care are rolul de a flocula particulele asociate și facilitează concentrarea lor. Astfel că, dacă procesul de electroflotare/coagulare a efluenților sintetici complecși se realizează în prezența floculantului PDADMAC, atunci eficiența crește

comparativ cu eficiența electroflotării fără adaos de ioni Al(III). La adăugarea floculantului, 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 floculant. În Tabelul A6.11 sunt prezentate, prin comparație, valorile CCO rezultate după patru metode de pre-tratare aplicate individual. Se observă că metoda de elctroflotare/coagulare respectă aceleași legități, caracteristice procesului de coagulare, însă obținute într-un interval de timp de șase ori mai mic.

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 λ=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(III) 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.

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

Diluția, ori	CCO_0, mgO/L	$[Al^{3+}]_0$, mg/L	Coagulare		Electroflotare /coagulare	
			CCO_t, mgO/L	E, %	CCO_t, 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

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 mgL). Însă, pentru a atinge o performanță de 80,0% după coagularea efluenților textili reali, a fost necesar o 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.

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^+ și OCl^- 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.

$$Cl_2 + H_2O \rightarrow HOCl + HCl \quad (6.1)$$

$$HOCl \rightarrow H^+ + OCl^- \quad (6.2)$$

$$NH_3 + HClO \rightarrow NH_2Cl + H_2O \quad (6.3)$$

$$NH_2Cl + HClO \rightarrow NHCl_2 + H_2O \quad (6.4)$$

$$NHCl_2 + HClO \rightarrow NCl_3 + H_2O \quad (6.5)$$

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]:

Agent de colorare RD + $ClO^- \rightarrow$ *produși intermediari* $\rightarrow CO_2 + H_2O + Cl^-$ (6.6)

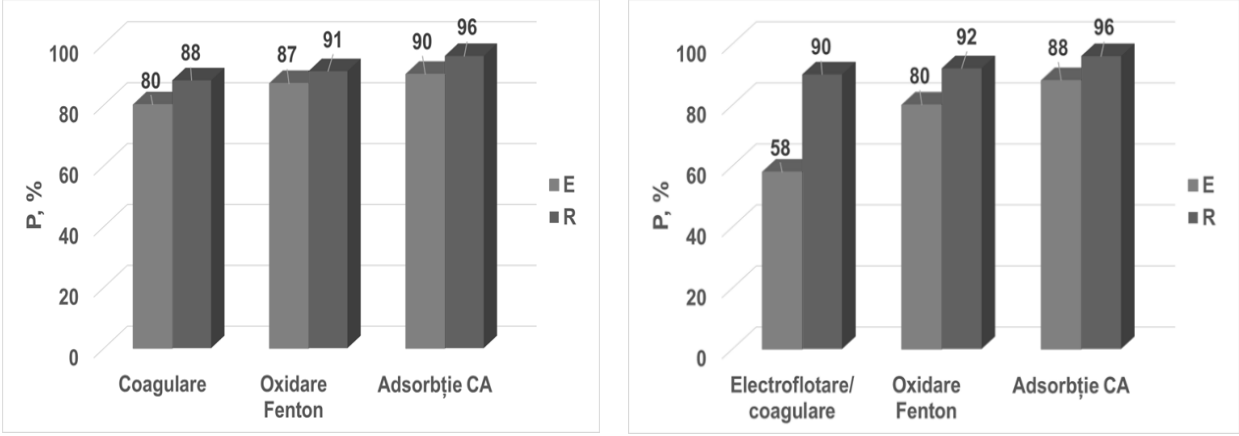
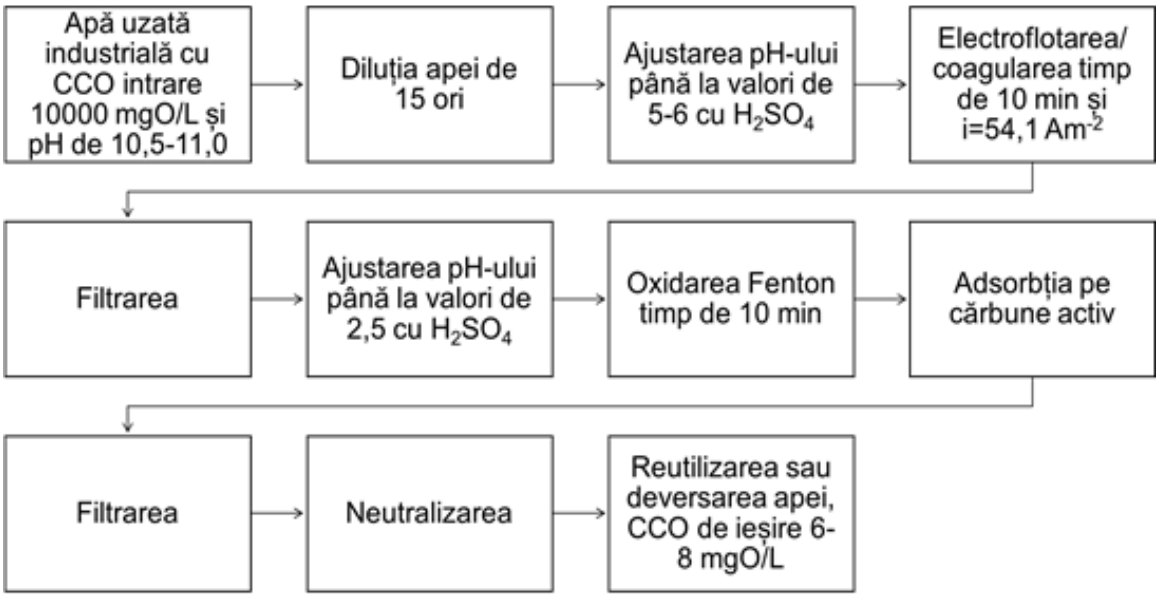


Fig. 6.10. Epurarea apelor uzate industriale textile prin aplicarea metodelor fizico-chimice combinate în condiții prestabilite experimental

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 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 teritoriu 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_0 - 650 mgO/L

6.2. Concluzie la Capitolul 6

1. A fost studiat procesul de electroflotare/coagulare a efluenților sintetici ce conțin agenți de colorare (RD, RA și PA) și agenți auxiliari textili (NaLS, DMPA, DEgl) și s-a stabilit că eficiența procesului de îndepărtare a poluanților textili prin electroflotare/coagulare depinde de concentrația agentului de colorare, a agenților auxiliari și a aldehidei formice, precum și de prezența floculantului PDAMDAC.

2. S-au stabilit parametrii fizico-chimici care influențează procesul de electroflotare/coagulare: valoarea pH-ului de 5,0÷5,5, concentrația ionilor Al(III) optimă este de 2,16 mg/L pentru efluenții sintetici ce conțin agent de colorare direct (RD) și variază în intervalul de la 2,27 până la 27,0 mg/L pentru efluenții sintetici ce conțin agenți de colorare reactivi (PA și RA). S-a constatat că prezența dispersatului NaLS mărește efectul de electroflotare/coagulare până la 97,0% pentru efluenții cu conținut de agenții de colorare direcți și până la 93,0% pentru efluenții cu conținut de agenții de colorare reactivi, comparativ cu efluenții sintetici *DMPA–RD* și *DEgl–RD*.

3. S-a determinat șirul eficienței de epurare în procesul de electroflotare/coagulare pentru trei tipuri de agenți de colorare prezenți în efluenții sintetici: *NaLS–DMPA–DEgl–RD* > *NaLS–DMPA–DEgl–RA* > *NaLS–DMPA–DEgl–PA:*

- efluentul sintetic *NaLS–DMPA–DEgl–RD* se epurează prin aplicarea metodei de electroflotare/coagulare cu o eficiență de 95,0%;

- efluentul sintetic *NaLS–DMPA–DEgl–RA* se epurează 98,0% prin combinarea metodelor de electroflotare/coagulare urmată de adsorbția pe cărbune activ;
- efluentul sintetic *NaLS–DMPA–DEgl–PA* se epurează 96,0% prin combinarea metodelor de electroflotare/coagulare – oxidare directă sau indirectă și adsorbție pe cărbune activ.

4. Prezența etilenglicolului în efluenții sintetici *NaLS–DMPA–DEgl–COL* duce la scăderea preformației de epurare, în medie, cu 5,0÷10,0%. Astfel, epurarea *NaLS–DMPA–DEgl–RA–Egl* și *NaLS–DMPA–DEgl–RD–Egl* până la CMA se realizează prin combinarea metodelor de electroflotare/coagulare – oxidare catalitică și adsorbție pe cărbune activ, iar performanța de epurare ajunge la 87,0 și respectiv, 89,0%.

5. Prezența floculantului de tip cationic PDAMDAC reduce valorile CCO și mărește eficiența de înlăturare prin electroflotare/coagulare până la 99,1%.

6. **S**-a determinat că prin adăugarea a 194,4 mg/L Al(III), valorile CCO s-au redus cu 80,0% pentru coagulare și 60,0% electroflotare/coagulare și un grad de decolorare de 88,0÷90,0%.

7. S-a elaborat schema de epurare a efluenților textili care are ca etapă primară procesele electrochimice

CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI

Cercetările în domeniul chimiei ecologice realizate în cadrul prezentei teze de doctorat 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.

Au fost selectate metodele de cercetare și analiză, precum și s-a efectuat adaptarea acestora pentru realizarea proceselor de oxidare/mineralizare și concentrare a poluanților textili prezenți în efluenții sintetici și apele uzate industriale.

Înlăturarea și oxidarea poluanților organici textili greu biodegradabili prezenți în efluenții reziduali a fost realizată prin aplicarea POA 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, iar ca rezultat, pe de-o parte se reduce consumul de apă industrială de până la 70,0%, iar pe de altă parte, apa epurată evacuată în corpurile de apă nu provocă daune florei și faunei acvatice.

Au fost utilizată metoda de extrapolare a rezultatelor obținute asupra procesului de epurare a apelor uzate industriale textile, iar rezultatele științifice 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;

1. Rezultatele originale obținute în cadrul prezentei lucrări au permis formularea următoarelor concluzii, care se bazează, în totalitate, pe contribuția proprie a autorului și demonstrează realizarea scopului și obiectivelor expuse la inițierea temei de cercetare.
2. S-a demonstrat că procesul de oxidare cu reagentul Fenton este un tratament promițător 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 ineficient 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 unor compuși intermediari *(Capitolul 3).*
3. Pentru prima dată, s-a stabilit că performanța de înlăturare 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) *(Capitolul 4, subcapitolul 1).*

4. Pentru prima dată, s-a determinat că performanța de înlăturare a 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_2 ale agenților de colorare (*Capitolul 5*).
5. Pentru întâia oară, s-a demonstrat că masa moleculară şi 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 (*Capitolul 6*):
   - efluenții sintetici textili ce conțin agent de colorare roșu direct RD (care are masă moleculară şi 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 *(Subcapitolul 6.1)*;
   - 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 *(Subcapitolul 5.1).*
6. S-a confirmat că prezența floculantului PDAMDAC duce la o înlăturare aproape completă a agenților textili (96,0%) din efluenții sintetici, prin utilizarea metodelor de concentrare și la o mărire a vitezei de sedimentare – ceea ce reduce cantitatea de coagulant *(Capitolul 4, 5, 6).*
7. Epurarea efluentului real a fost realizată datorită extrapolării legităților 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 ale apelor epurate, s-a utilizat procesul de oxidare/mineralizare a compușilor remanenți, iar produșii intermediari au fost adsorbiți pe suprafața cărbunelui activ, reducând semnificativ valorile CCO_0, în medie, cu 90,0% și coloraţia cu 96,0% *(Capitolul 6, Subcapitolul 6.2).*

Recomandări practice

pentru S.A Apă-Canal Chișinău, Universitatea Tehnică Gheorghe Asachi, Iași și Departamentul Chimie industrială și ecologică „Academician Gheorghe Duca", USM

1. Se recomandă aplicarea metodelor fizico-chimice combinate la înlăturarea poluanților textili din soluții apoase astfel ca efluentul epurat sa fie reutilizat în procesele tehnologice de vopsire, economisindu-se astfel până la 70,0% din consumul de apă. Efluenții epurați până la CMA, conform standardelor în vigoare, pot fi deversați în corpurile de apă naturală.
2. Se recomandă epurarea apelor reziduale textile prin aplicarea procedeului care combină metoda de electroflotare cu cea de coagulare în etapă primară, deoarece se reduce timpul de coagulare de la o oră la 5÷10 min în funcție de compoziția efluenților și concentrația ionilor Al(III) necesari procesului de coagulare, precum și cantitatea deșeurilor formate.
3. Se recomandă aplicarea metodei de oxidare catalitică ca metodă intermediară de oxidare a moleculelor cu masă moleculară mare de agenți textili care, ulterior, sunt transformați în compuși cu masă moleculară mai mică și sunt mai ușor adsorbiți pe suprafața cărbunelui activ.
4. Se recomandă ca efluenții textili cu conținut de agent de colorare reactiv să fie epurați prin aplicarea procedeului tehnologic care are ca etapă primară metoda de electroflotare iar efluenții textili cu conținut de agent de colorare direct să fie epurați prin aplicarea procedeului tehnologic care are ca etapă primară metoda de coagulare.

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
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. GONŢA, M., LIS, A., **MOCANU, L**. Apeducte, sisteme de canalizare şi staţii de epurare în Republica Moldova. *STUDIA UNIVERSITATIS, seria „Ştiinţe 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 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. Diponibil: 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 accesat la 20.11.2020
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., POSYNIAK, 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. α-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.org10.1021/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
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. E*cological 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., DEHGHANI, 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://jhsss.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_2: 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: 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 concentratiei

amestecului de coloranţi şi surfactanţi in soluţiile model la oxidarea lor catalitică şi fotocatalitică cu peroxidul de hidrogen. *STUDIA UNIVERSITATIS, seria „Ştiinţe reale ale naturii*", 2013, 1(61), pp. 143-153. ISSN 1814-3237

52. MOHAMMADREZA-MIRABOUTALEBI, S., PEYDAYESH, M., BAGHERI, M., MOHAMMADI, T. Polyacrylonitrile/α-Fe_2O_3 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 Researc*h, 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
57. PAKDEHI, S.G., SHAVEISI, Y. Photocatalytic degradation of dimethyl aminoethyl azido in water via TiO_2/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_2/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., GONŢA, M., IAMBARŢEV, V., ISAC, T., **MOCANU, L**. Studierea procesului de diminuare a concentraţiei coloranţilor activi din soluţiile model prin aplicarea metodelor fizico – chimice. *STUDIA UNIVERSITATIS, seria „Ştiinţe 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. September 4-7, 2013, Sinaia, Romania, p. 54. ISSN: 2344-1895.
66. DUCA, GH., MATVEEVICI, V., GONŢA, M., IAMBARŢEV, 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
67. MATVEEVICI, V., DUCA, GH., GONŢA, M., IAMBARŢEV, V., ISAC, T., **MOCANU, L.** The photolysis of some direct azo – colorants in homogenous systems. *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. 184. ISBN 9975-62-133-3
68. MATVEEVICI, V., GONTA, M., IAMBARTEV, V., **MOCANU, L.** Diminuarea concentrației amestecului de coloranți textili si surfactant cationic din soluțiile model la oxidarea fotocatalitica cu peroxid de hidrogen. *Integrare prin cercetare si inovare. Rezumate ale comunicărilor științifice. Științe naturale, exacte si inginerești*., 2013, pp. 80-83. ISBN 978-9975-71-417-4

69. MATVEEVICI, V., **MOCANU, L**. Studiul diminuării conținutului de coloranți activi din soluţiile model prin combinarea metodelor de oxidare şi adsorbție. *Cercetare şi inovare – perspective de evoluție şi 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 natriu. *Perspectivele şi 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 şi eterogenă cu TiO_2/H_2O_2 si Fe^{2+}/H_2O_2 (reagentul Fenton) a surfactantului cationic bromură de cetiltrimetilamoniu. *Studia Universitatis (Seria Ştiinţe Reale şi ale Naturii)*, 2020, 6(133), pp. 167-176. ISSN 1814-3237, ISSNe 1857-498X.
72. PORUBIN–SCHIMBATOR, V., GONȚA, M., **MOCANU, L.** Oxidarea foto-catalitică cu reagentul Fenton a surfactantului anionic 2-etil-hexil sulfat de sodiu. *Buletinul Academiei de Ştiinţe a Moldovei. Ştiinţele vieţii*, 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, Lv*ov, 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
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., ŞIMŞEK, 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., REZAEE, 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
83. MOREIRA, F.C., BOAVENTURA, R.A.R., BRILLAS, E., VILAR, V.J.P. Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application 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^{2+} 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 astraglus 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
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 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 electrodialysis. *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

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. Chişinău: Îep Ştiinţa, 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

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, 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 aple reziduale textile. *Monografie* CEP USM, 2019, - 162 p. ISBN 978-9975-71-980-3

125. MATVEEVICI, V., GONȚA, M., **MOCANU, L.,** IAMBARTEV, V. Înlăturarea coloranților textili și a surfactanților din soluțiile model prin utilizarea metodelor fizico-chimice. *STUDIA UNIVERSITATIS MOLDAVIAE, seria „Ştiinţe 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.,** IAMBARTEV, 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., IAMBARTEV, V. Studiul procesului de înlaturare a compuşilor organici din sisteme model prin electroflotare si adsorbtie. *Integrare prin cercetare si inovare. Rezumate ale comunicărilor științifice, sectia științe naturale, exacte si inginerești,* 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

137. NEVSKY, A., SUN, L., ZHAO, H., ZHONG, H., XIA, D. Изучение механизма действия композиционных коагулянтов-флоккулянтов. 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

141. ZHOU, S., CHIANG, P.C., KINJAL J. SHAH. Evaluation and 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., TANGOU, 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., GONŢA, M., DUCA, GH., **MOCANU, L**. Studiul influenţiei substanţelor surfactante anionice asupra procesului de înlăturare a coloranţilor din soluţiile model la tratarea lor prin metode fizico-chimice. *STUDIA UNIVERSITATIS, seria „Ştiinţe reale ale naturii*", 2012, 1(51), pp. 169- 178. ISSN 1814-3237

145. MATVEEVICI, V., DUCA, GH., GONŢA, M., IAMBARŢEV, V., **MOCANU, L.**

Studierea procesului de diminuare a concentratiei colorantilor directi din solutiile model prin aplicarea metodelor fizico – chimice. *STUDIA UNIVERSITATIS, seria „Ştiinţe reale ale naturii”,* 2011. 1(41), pp. 147-160. ISSN 1857-1735

146. GONŢA, 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 international Prioritatile chimiei pentru o dezvoltare durabila, PRIOCHEM, ediţia a VIII-a,* 2012, p. 80. Disponibil: https://www.yumpu.com/en/document/read/7882810/volum-de-rezumate-icechim

147. MATVEEVICI, V., GONŢA, M., **MOCANU, L.,** IAMBARŢEV, V. The decreasing of concentration of active dyes in the presence of anionic surfactant by applying physicochemical methods. *V International Conference-Symposium ECOLOGICAL CHEMSTRY*, 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 industy” SIMI, Bucharest,* 2011, pp**.** 105-106. ISSN 2344-3898.

149. DUCA, GH., MATVEEVICI, V., GONŢA, M., IAMBARŢEV, V., **MOCANU, L.** Decrease of the direct colorants concentration in the textile wastewaters. Book of abstracts. International *Conference dedicated to the 50th 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 floculareа -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., GONŢA, 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 inginerești*, 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., DASSAA1, 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 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

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.** Studierea procesului de diminuare a concentrației coloranților activi din soluțiile model prin aplicarea metodelor fizico – chimice. *STUDIA UNIVERSITATIS, seria „Ştiinţe ale naturii*", 2010, 1(31), pp. 162-172. ISSN 1857-1735.

166. MATVEEVICI, V., DUCA, GH., GONȚA, M., IAMBARȚEV, V., **MOCANU, L.** Studierea procesului de diminuare a concentrației coloranților direcți din soluțiile model prin aplicarea metodelor fizico – chimice. *STUDIA UNIVERSITATIS, seria „Ştiinţe 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 coloranţilor din soluţiile model la tratarea lor prin metode fizico-chimice. *STUDIA UNIVERSITATIS, seria „Ştiinţe 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

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., COUPERTHWAITE, S. J., MILLAR, G. J. Influence of operating parameters during electrocoagulation of sodium chloride and sodium bicarbonate solutions using aluminum electrodes. *Journal of Water 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

182. CHEN, X., CHEN, G., YUE, P. Stable Ti/IrOx−Sb_2O_5−SnO_2 anode for O_2 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://bosaljournals.com/chemint/images/pdffiles/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_2O_5-Iron2 anodes for the application of electrolysis process. *Material Science and Applications,* 2011, 2, pp. 237-243. Disponibil: 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: 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

197. TALAIEKHOZANI, A., REZA MOSAYEBI, M., FULAZZAKY, M. A., ESKANDARI, Z. Combination of TiO_2 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. Disponil 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 MZOUGHI, 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

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. Diponibl: 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

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

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)/$NaHCO_3$/H_2O_2 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. NAŞCU, H.I., JÄNTSCHI, L. Chimie Analitică şi Instrumentală. *Academic Pres & Academic Direc*t, 2009, 256 p. ISBN (10) 973-744-046-3, ISBN (13) 978-973-744-046-4, ISBN (10) 973-86211-4-3, ISBN (13) 978-973-86211-4-5

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., BILIŃSKA, 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

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

232. NAVARRO, R.R., ICHIKAWA, H., TATSUM,I 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: 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

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.cscee.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

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 „Ştiinţe 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_{81}-DEG with Fenton process. *20th International Symposium "The Environment and The Industry", SIMI-2017*. Book of Abstracts Bucharest, 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. 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

254. CHANDERIA, K., KUMAR, S., SHARMA, J., et.al. Degradation of Sunset Yellow FCF using copper loaded bentonite and H_2O_2 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., GHAHREMANI, 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 Ştiinţă, Inovare, Cultură şi Artă „Akademos*". **2021**, 3(62), pp. 33-40. Disponibil: https://doi.org/10.52673/18570461.21.3-62.04

262. DUCA, GH., MATVEEVICI, V., GONŢA, M., **MOCANU, L.** Epurarea efluentului textil prin aplicarea metodelor de electroflotare, oxidare catalitică şi de adsorbție pe cărbune activ. *Studia Universitatis (Seria Ştiinţe Reale şi ale Naturii).* 2019, 6(126), pp. 48-58. I Disponibil: ISSN 1814-3237 ISSNe 1857-498X

263. MATVEEVICI, V., GONŢA, M., **MOCANU, L,** PORUBIN, V. Înlăturarea coloranților textili şi a substanțelor auxiliare prin electroflotare la prima etapă. *Studia Universitatis (Seria Ştiinţe Reale şi 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. Academicanul 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 şi adsorbţie. *STUDIA UNIVERSITATIS MOLDAVIAE, seria „Ştiinţe 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. *19TH 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

269. PORUBIN-SCHIMBĂTOR, V., GONȚA, M., **MOCANU, L.,** MATVEEVICI, V. Combinarea metodelor chimice şi fizico-chimice în procesul de epurare a colorantului activ şi a agenţilor auxiliari din sisteme model. *Conferința științifică națională cu participare internațională Integrare prin Cercetare și Inovare*, 2019, pp. 206-209. ISBN 978-9975-149-46-4.

270. PORUBIN-SCHIMBĂTOR, V., GONȚA, M., **MOCANU, L.** Elaborarea procedeelor de înlăturare a coloranților direcți în prezență de dietilenglicol din apele reziduale textile. *Conferința Științifică națională cu participare internațională 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. *Conferința științifica națională cu participare internațională „Integrare prin cercetare si 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 si electroflotare. *Conferinta*

științifica națională cu participare internațională Integrare prin cercetare si 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. *Conferința științifica națională cu participare internațională Integrare prin cercetare si 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. *Conferința științifică națională cu participare internațională „Integrare prin cercetare si 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

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. *Conferința Științifică națională cu participare internațională" 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. *Conferința științifica naționala cu participare internațională „Integrare prin cercetare si inovare”*, 2017, pp. 161-165. ISSN 978-9975-71-930-8

282. **MOCANU, L.,** GONTA, M., MATVEEVICI, V., IMBARTEV, V. Influența compușilor auxiliari textili asupra procesului de coagulare. *Conferința științifică națională cu participare internațională Integrare prin cercetare si 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., САВЛУК 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: 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

293. MATVEEVICI, V., GONŢA, M., **MOCANU, L**, IAMBARTEV, V. Înlăturarea amestecului de coloranţi şi dispersaţi din soluţii prin aplicarea metodelor de electroflotocoagulare şi adsorbţie. *STUDIA UNIVERSITATIS MOLDAVIAE, seria „Ştiinţe reale ale nat*urii", 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 auxiliarilor textili în prezența poli(dialildimetilclorura de amoniu). *Conferința științifică națională cu participare internațională, 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. SOUROUR BOUZNIF, MAHMOUD BALI; 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 β-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

ANEXA 1

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

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

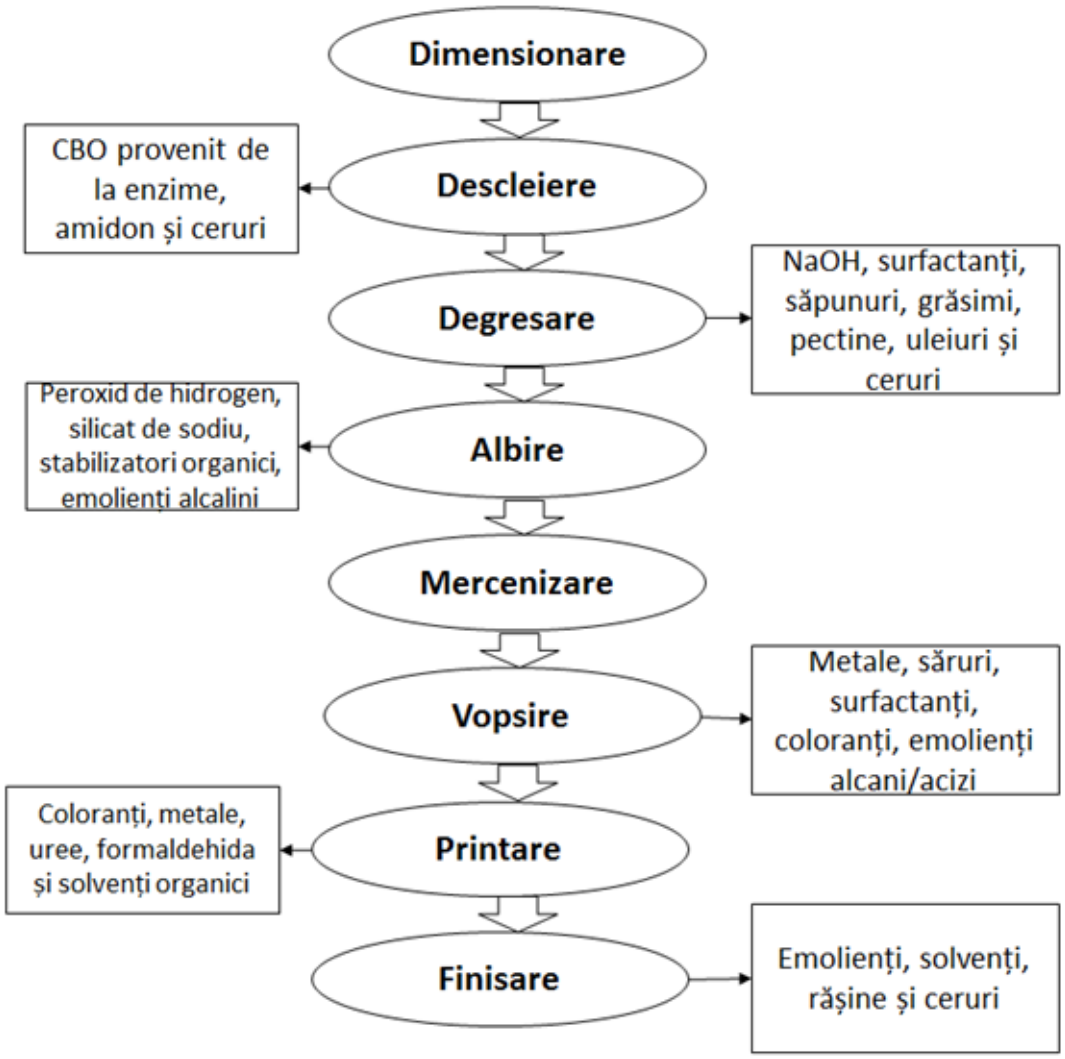


Fig. A1.1. Principalii poluanți evacuați la fiecare etapă tehnologică

Tabelul A1.2. Încărcătura efluenților textili rezultațiîn etapa de umectare

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

Tabelul A1.3. Poluanți textili rezultațiîn etapa de spălare

Etapa de prelucrare / Fibre	Substanțe		
	Anorganice		**Organice**
Descleiere Lână Bumbac Viscoză Mătase Acetați	Na^+ Ca^{2+} NH_4^+	SO_4^{2-} Cl^-	Celuloză carboximetilică (SD), enzime (B), grăsimi (SD), hemiceluloza (D), surfactanți neionogeni (D), uleiuri (SD), amidon (B), ceruri (SD)
	Na^+ NH_4^+	CO_3^{2-} PO_4^{3-}	Celuloză carboximetilică (SD), enzime (B), grăsimi (SD), gelatină (D), uleiuri (SD), polimeri (NB), alcool polivinilic (D), amidon (B), ceruri (SD)
Degresare Bumbac	Na^+	CO_3^{2-} PO_4^{3-}	Surfactanți anionici (D), ceruri cotonice (NB), grăsimi (SD), glicerol (B), hemiceluloza (D), surfactanți neionogeni (D), substanțe peptidice (D), amidon (B), ceruri (SD)
Viscoză Acetați	Na^+	CO_3^{2-} PO_4^{3-}	Detergenți anionici (D), grăsimi (SD), detergenți neionogeni (B), uleiuri (SD), săpunuri (B), ceruri (SD)
	Na^+	CO_3^{2-} PO_4^{3-}	Detergenți anionici (D), glicol (SD), uleiuri minerale (SD), detergenți neionogeni (B), săpunuri (B)
Lână Materiale sintetice	Na^+	CO_3^{2-} PO_4^{3-}	Surfactanți anionici (D), agenți antistatici (NB), grăsimi (SD), surfactanți neionogeni (D), uleiuri (SD), spirt petrochimic (D), săpunuri (B), ceruri (SD)
Vopsire Bumbac Viscoză In	 Na^+ Cr^{3+} Cu^{2+} Sb^{3+} K^+ NH_4^+	Cl^- CO_3^{2-} F^-, S^{2-} NO_2^{2-} O_2^{2-} $S_2O_3^{2-}$ SO_3^{2-}	Naftol (D), acetați (B), amide și acizi naftolici (B), agenți de dispersie anionici (D), surfcatanți anionici (D), agenți de dispersie canionici (NB), amine clorurate (SD), aldehidă formică (D), formiați (B), nitroamnine (SD), surfactanți neionogeni (NB), coloranți reziduali (NB), săpunuri (B), uleiuri solubile (D), uleiuri sulfate (D), acid tanic (D), tartrați (B), uree (B)
Lână	Na^+ K^+ NH_4^+ Cr^{3+} Cu^{2+} Al^{3+}	SO_3^{2-} SO_4^{2-} $S_2O_3^{2-}$ CO_3^{2-} Cl^-	Acetați (B), agenți de dispersie (B), formiați (B), coloranți reziduali (NB), uleiuri sulfonate (D), tartrați (B),
	Na^+	Cl^- CO_3^{2-}	Acetați (B), formiați (B), poliamide oligocene (N), coloranți reziduali (NB), uleiuri sulfonate (D)
	Na^+ Cu^{2+} NH_4^+	SO_4^{2-}	Acetați (B), amine aromatice (D), formiați (B), agenți de emoliere (N), compuși fenolici (D), coloranți reziduali (NB), agenți de încetinire (N), surfactanți (D), oxid tioureic (D)
Poliamidă Acril Poliester	Na^+ NH_4^+	$S_4O_6^{2-}$ ClO^- NO_3^- Cl^- SO_3^{2-}	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*

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

t, ^{0}C	5-45	21-62	33-45	35-45	5-45	-	35-45	-
pH	6-10	6,9-11,8	5,5-10,5	6-10	7-9	-	6-10	-
CCO, mg/L	50-12000	150-30000	150-10000	150-10000	50-10000	150-12000	1000-1500	100
CBO_5, mg/L	0-6000	80-6000	100-4000	100-4000	100-4000	80-6000	300-500	-
ST, mg/L	-	6000-7000	-	-		-	-	-
SST, mg/L	5-8000	15-8000	100-5000	100-5000	0-5000	100-8000	200-400	-
SDT, mg/L	900-3100	2900-3000	150-6000	1800-6000	800-6000	2900-3100	8000-1200	- -
Clor, mg/L	1000-6000	-	-	-		1000-1600	-	-
Cloruri, mg/L	-	-	200-6000	1000-6000	1000-6000	-	3000-6000	-
AT vs $CaCO_3$, mg/L	-	17-22	500-800	500-800	500-800	-	-	-
NNT, mg/L	70-80	70-80	70-80	70-80	70-80	70-80	70-80	70-80
Sulfați, mg/L	600-1000	-	500-700	-	500-800	-	600-1000	-
Uleiuri și grăsimi, mg/L	10-30	5-6	10-50	-	10-40	-	10-30	-
Zinc, mg/L	<10	4-5	3-6	-		<10	<10	-
Sodiu, mg/L	7000		400-2175	610-2175	610-2175	-	700	-

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

Substanțe auxiliare	**Funcțiile lor în procesul tehnologic**
Agenți de calibrare	Îmbunătățesc rezistența mecanică a fibrelor
Agenți de albire	Îndepărtează culoarea naturală a fibrelor
Agenți de suprafață	Micșorează tensiunea superficială a fibrelor la contactul cu apa
Emolienți	Înmuierea fibrelor
Sechestranți	Formează complexe cu ioni metalici pentru a preveni interferența lor în proces
Sare (NaCl, Na_2SO_4)	Neutralizează sarcinile electrice (electrolit)
NaOH	Curăță și mercerizează bumbacului; ajustează pH-ul în baia de vopsire
Acizi și Baze	Ajustează pH-ului

Tabelul A1.6. Agenții auxiliarii din baia de vopsire

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

ANEXA 2

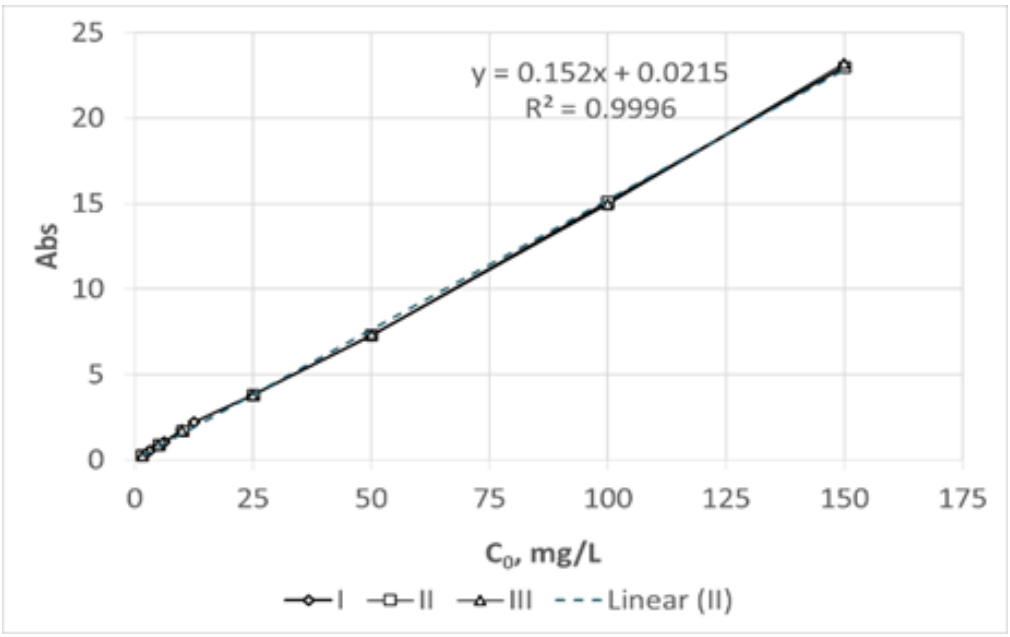
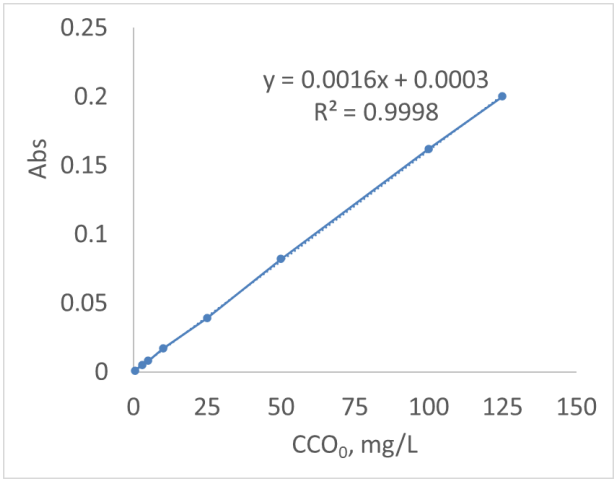
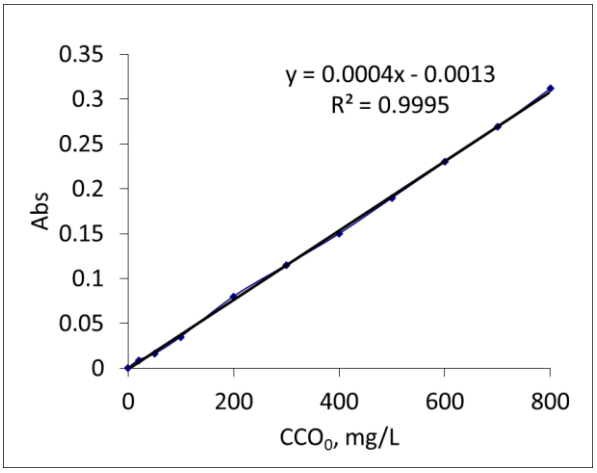


Fig. A2.1. Curba de etalonare pentru agentul de colorare RD (C), λ=505 nm

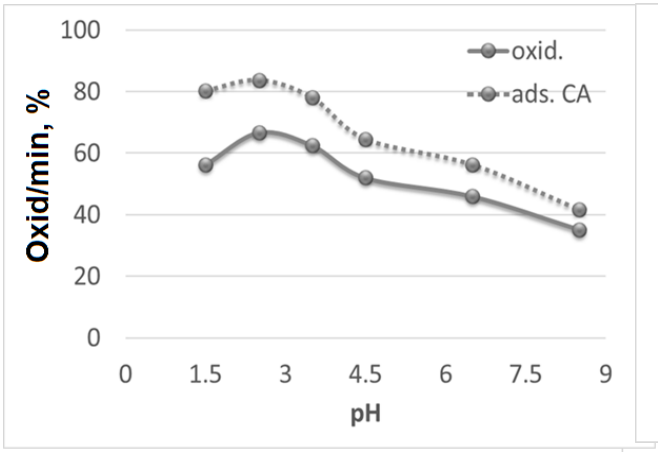


CCO remanent

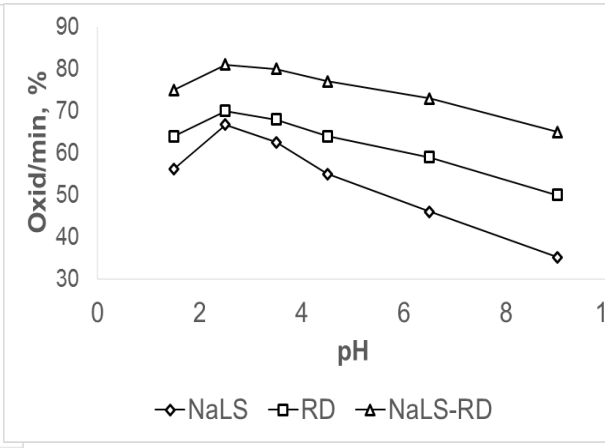


CCO inițial

Fig. A2.2. Curba de etalonare pentru valorile CCO măsurate la λ=600 nm



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 efluenți sintetici; *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 ^{0}C
oxid – procesul de oxidare catalitică
ads.CA – procesul de adsorbție pe cărbune activ după oxidarea catalitică

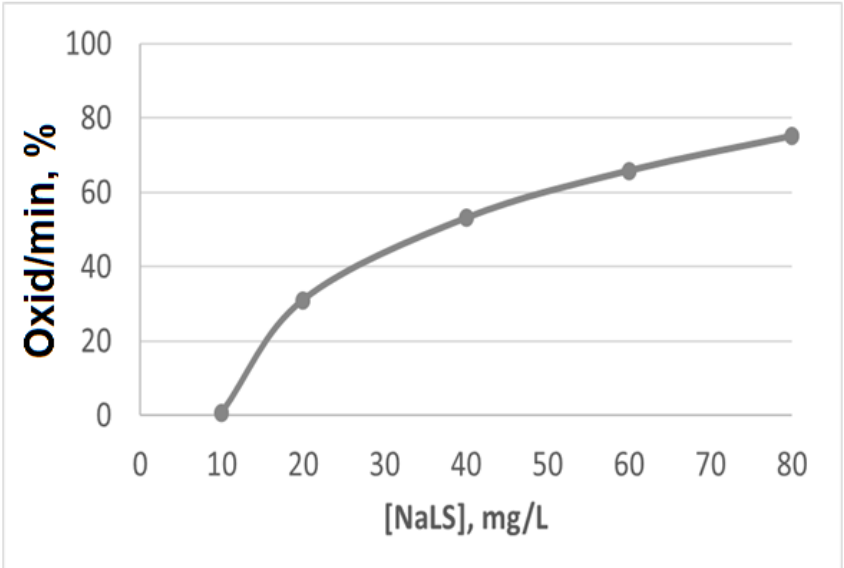
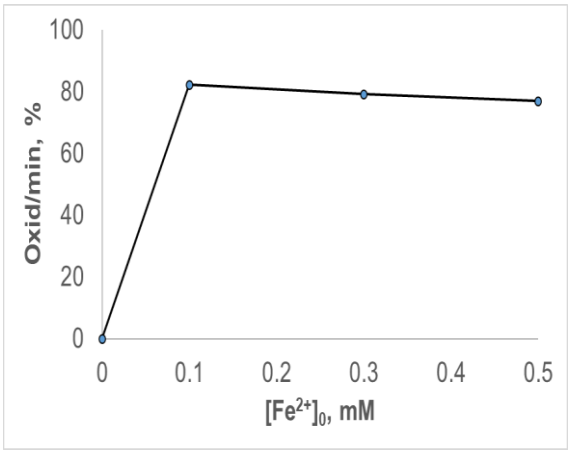


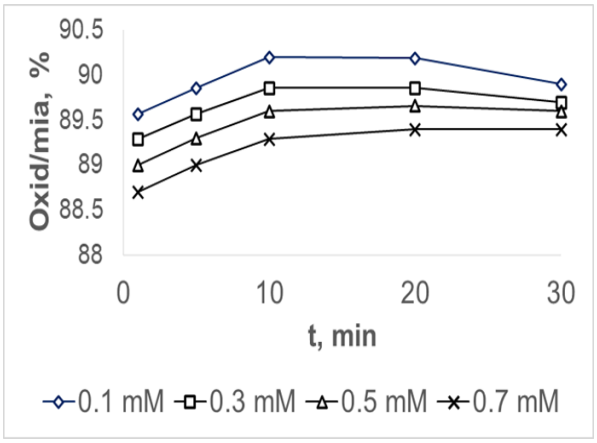
Fig. A3.2. Gradul de oxidare /mineralizare (%) a dispersatului în funcție de concentrația lui inițială; $[Fe^{2+}]_0$=0,3 mM, $[H_2O_2]_0$=3,0 mM, t=10 min, 25 ^{0}C

Tabelul A3.1. Oxidarea/mineralizarea (%) efluentului sintetic textil *DEgl-RD* în funcție de raportul dintre reactanți;
pH=2,5, $[H_2O_2]_0$=102,0 mg/L, t=10 min, t=25 ^{0}C

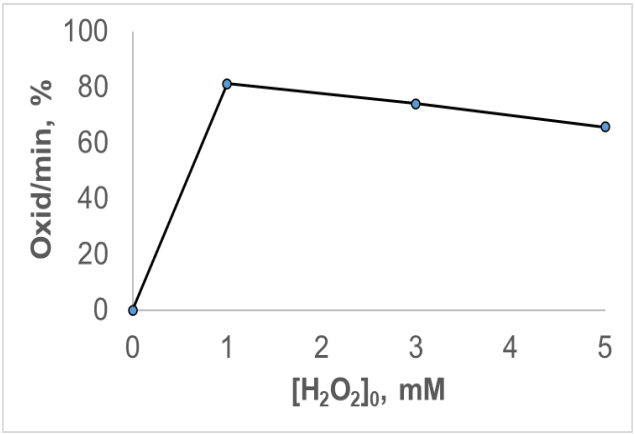
Reagentul Fenton		1 min	10 min	60 min	Adsorbția pe CA
Ioni Fe(II), mM	H_2O_2, mM				
0,3	**1,0**	90,0	90,7	90,2	91,3
	3,0	89,5	89,8	90,4	91,6
	5,0	87,1	87,1	87,1	92,3
0,1	**3,0**	89,1	89,3	90,0	92,0
0,3		89,5	89,8	90,4	91,6
0,5		90,2	90,2	91,1	91,1



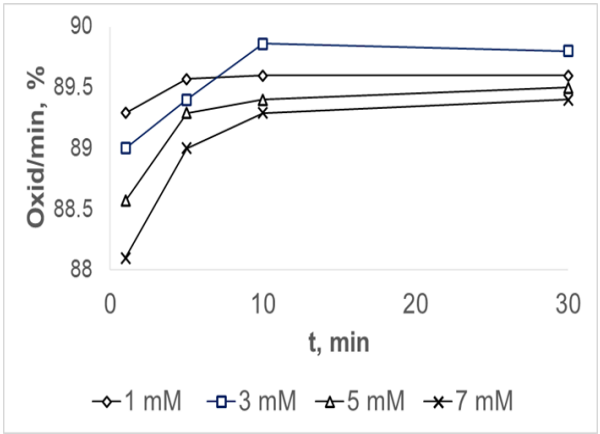
NaLS



NaLS-RD



NaLS



NaLS-RD

Fig. A3.3. Oxidarea/mineralizarea (%)a 2 tipuri de efluenți sintetici în funcție de raportul dintre reactanți; pH=2,5, $[H_2O_2]_0$=102,0 mg/L, t=10 min, t=25 ^{0}C

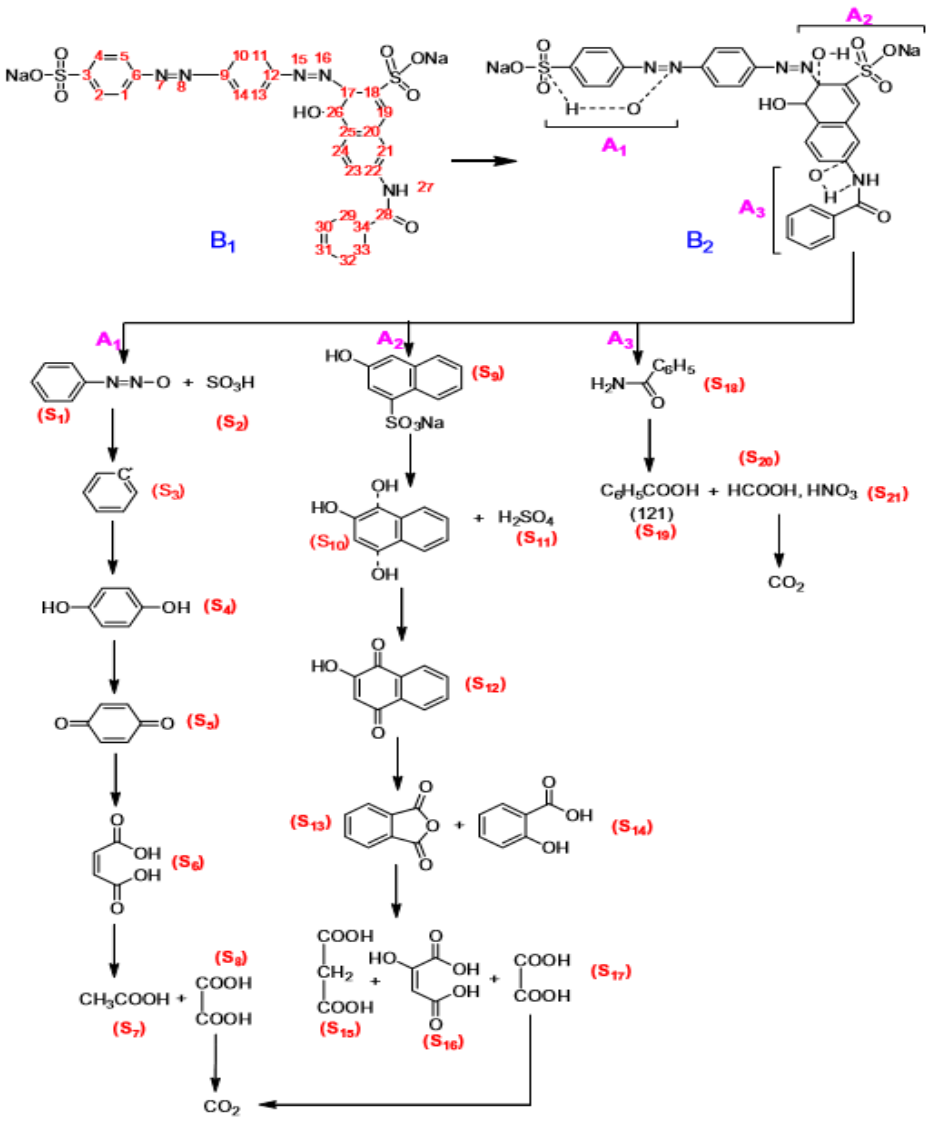


Fig. A3.4. Mecanismul de oxidare sono-Fenton a agentului de colorare direct RD

ANEXA 4

Tabelul A4.1. Înlăturarea poluanților textili din efluenții sintetici *AUX –PA* prin procesul de electroflotare urmat de adsorbția pe CA;
$[PA]_0$=100,0 mg/L, I=0,4 A, t=10 min, t=25 ^{0}C

$[AUX]_0$, mg/L	Electrtoflotare		Adsorbția pe CA	
	CCO_t, mgO/L	E, %	CCO_t, mgO/L	E, %
	OP – PA			
20,0	12,5	78,3	7,5	86,9
40,0	13,8	80,4	8,1	88,4
60,0	15,0	80,7	9,4	87,9
80,0	16,3	80,9	10,0	88,2
	DMPA – PA			
20,0	18,8	73,2	21,9	68,8
40,0	20,6	74,2	25,0	68,8
60,0	22,5	77,5	26,3	73,8
80,0	25,0	79,2	28,8	76,0
	DEgl – PA			
20,0	16,3	76,8	3,1	97,8
40,0	22,5	78,6	5,0	97,0
60,0	26,9	80,1	6,3	96,6
80,0	36,3	77,3	7,5	96,3

Tabelul A4.2. Concentrația compușilor remanenți (CCO_0, mgO/L) rezultați la epurarea efluenților sintetici *AUX –COL* prin combinarea metodelor fizico-chimice; $[COL]_0$ =200,0 mg/L, i=54,1A·m^{-2}, t=10 min, 25 ^{0}C

$[AUX]_0$, mg/L	AUX –PA			AUX –RD		
	CCO_0, mgO/L	Electroflotare	Adsorbție pe CA	CCO_0, mgO/L	Electroflotare	Adsorbție pe CA
	OP – PA			OP – RD		
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	-
	DMPA – PA			DMPA – RD		
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
	DEgl – PA			DEgl – RD		
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

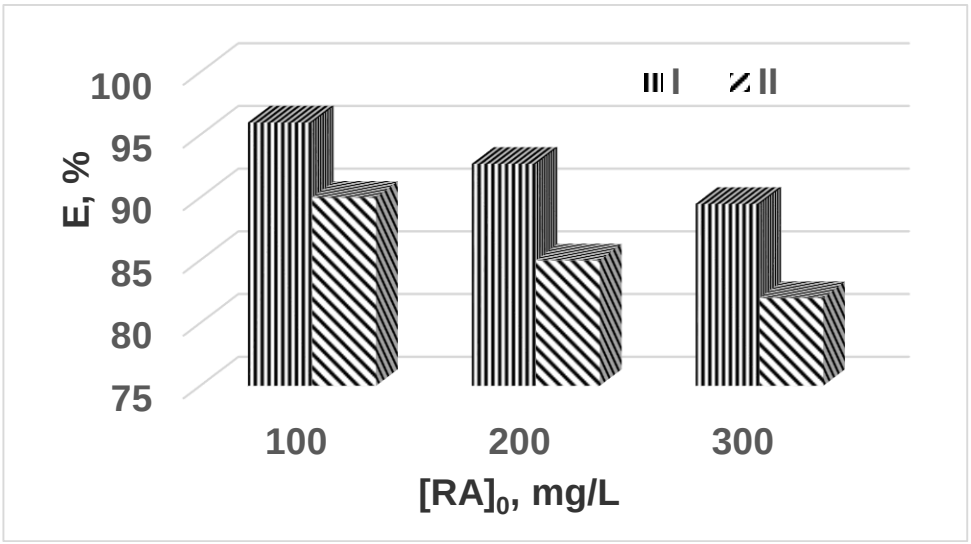


Fig. A4.1. Eficiența procesului de electroflotare a efluenților sintetici *AF–RA (I)* și *NaLS–DMPA–Degl–RA–AF (II)*; $[NaLS–DMPA–DEgl]_0$=60,0 mg/L, $[AF]_0$=60,0 mg/L, i=54,1 A·m^{-2}, A t=10 min, 25 ^{0}C

Tabelul A4.3. Epurarea efluenților sintetici *NaLS–DMPA–Degl–RD–AF–PDAMDAC* prin aplicarea procesului de electroflotare în etapa primară; [NaLS–DMPA–DEgl]$_0$=120,0 mg/L, i=54,1A·m^{-2}, [Fe^{2+}]$_0$=0,3 mM, [H_2O_2]$_0$=3,0 mM, pH=2,5, t=10 min, 25 ^{0}C

[AF]$_0$ - [PDMDAC]$_0$, mg/L	CCO$_0$, mgO/L	Electroflotare		Oxidare catalitică		Adsorbție pe CA	
		CCO$_t$, mgO/L	E, %	CCO$_t$, mgO/L	Oxid/ min, %	CCO$_t$, mgO/L	E, %
[RD]$_0$=100,0 mg/L							
20,0-40,0	**415,0**	3,1	99,3	-	-	-	-
40,0-40,0	**430,0**	3,1	99,3	-	-	-	-
60,0-20,0	**425,0**	7,5	98,2	-	-	-	-
60,0-40,0	**450,0**	3,8	99,2	-	-	-	-
60,0-60,0	**475,0**	6,3	98,7	-	-	-	-
[RD]$_0$=200,0 mg/L							
20,0-40,0	**520,0**	23,1	95,6	15,0	97,1	5,6	98,9
40,0-40,0	**550,0**	16,3	97,0	12,5	97,7	4,8	99,1
60,0-40,0	**575,0**	15,0	97,4	-	-	6,9	98,8
60,0-60,0	**600,0**	12,5	97,9	-	-	6,3	98,9
[RD]$_0$=300,0 mg/L							
20,0-60,0	**650,0**	13,1	98,0	-	-	5,6	99,1
40,0-60,0	**680,0**	18,8	97,2	-	-	8,1	98,8
60,0-60,0	**700,0**	5,0	99,3	-	-	-	-
60,0-80,0	**730,0**	5,6	96,6	-	-	-	-
60,0-100,0	**750,0**	6,3	99,2	-	-	-	-
60,0-120,0	**785,0**	7,5	99,0	-	-	-	-
[RD]$_0$=400,0 mg/L							
20,0-60,0	**735,0**	53,1	92,8	29,4	96,0	10,0	98,6
40,0-60,0	**750,0**	62,5	91,7	35,0	95,3	12,5	98,3
60,0-60,0	**775,0**	65,0	91,9	37,5	95,3	15,0	98,1
60,0-80,0	**800,0**	56,9	92,9	32,5	96,0	17,5	97,8
60,0-100,0	**825,0**	23,8	97,1	15,0	98,8	6,3	99,2
60,0-120,0	**855,0**	37,5	95,6	17,5	97,9	5,0	99,4

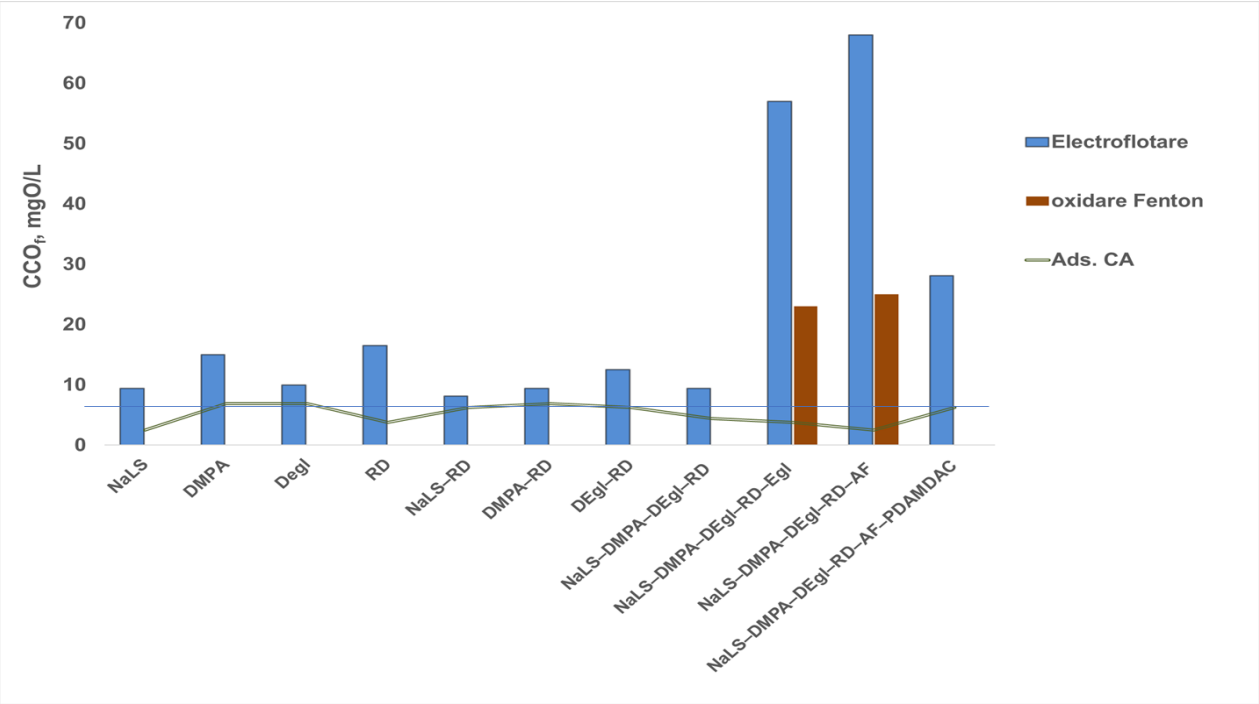


Fig. A4.2. Valorile CCO_0 după aplicarea consecutivă a metodelor fizico-chimice pe efluenții sintetici cu diferită compoziție chimică; $[RD]_0$=200,0 mg/L, $[AUX]_0$=60,0 mg/L, $[NaLS-DMPA-DEgl]_0$=60,0 mg/L, i=54,1 $A \cdot m^{-2}$, t=10 min, 25 ^0C

ANEXA 5

Tabelul A5.1. Coagularea efluenților sintetici simpli la variația valorii pH-ului; $[AUX]_0$ =60,0 mg/L, $[Al^{3+}]_0$ =2,16 mg/L, v= 500 rpm, t=5 min, t=25 ^{0}C

pH	NaLS		DMPA		DEgl		RD	
	CCO_t, mgO/L	E, %	CCO_t, mgO/L	E, %	CCO_t, mgO/L	E, %	CCO_t, 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;
$[RD]_0$ =200,0 mg/L, $[AUX]_0$ =60,0 mg/L, $[Al^{3+}]_0$ =2,16 mg/L, $[Al^{3+}]_0$ =2,16 mg/L, v= 500 rpm, t=5 min, 25 ^{0}C

pH	*NaLS–RD*		*DMPA–RD*		*DEgl–RD*		*NaLS–DMPA–DEgl–RD*	
	CCO_t, mgO/L	E, %	CCO_t, mgO/L	E, %	CCO_t, mgO/L	E, %	CCO_t, 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 ^{0}C

$[Al^{3+}]_0$, mg/L	NaLS–RA CCO_0 =290,0 mgO/L		DMPA–RA CCO_0 =300, mgO/L		DEgl–RA CCO_0 =295,0 mgO/L	
	CCO_t, mgO/L	CCO_t, mgO/L	CCO_t, mgO/L	E, %	CCO_t, 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_t, 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, $[NaLS–DMPA–DEgl]_0$=60,0-180,0 mg/L, pH=5,5, v=500 rpm, t=5 min, 25 ^{0}C

	[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
$[Al^{3+}]_0$. mg/L	CCO_0=120,0 mgO/L	CCO_0=135,0 mgO/L	CCO_0=150,0 mgO/L	CCO_0=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

Tabelul A5.5. Epurarea efluenților sintetici *NaLS–DMPA–DEgl–RD* în funcție de concentrația ionilor Al(III); $[RD]_0$=200,0 mg/L, pH=5,5, v=500 rpm, t=5 min, 25 ^{0}C

$[Al^{3+}]_0$. mg/L	$[NaLS–DMPA–DEgl]_0$ =60,0 mg/L		$[NaLS–DMPA–DEgl]_0$ =120,0 mgO/L		$[NaLS–DMPA–DEgl]_0$ =180,0 mgO/L	
	CCO_t, mgO/L	E, %	CCO_t, mgO/L	E, %	CCO_t, 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); $[RD]_0$ =300,0 mg/L, pH=5,5, v=500 rpm, t=5 min, 25 ^{0}C

$[Al^{3+}]_0$. mg/L	$[NaLS–DMPA–DEgl]_0$ =60,0 mg/L		$[NaLS–DMPA–DEgl]_0$ =120,0 mg/L		$[NaLS–DMPA–DEgl]_0$ =180,0 mg/L	
	CCO_t, mgO/L	E, %	CCO_t, mgO/L	E, %	CCO_t, 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 ^{0}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_t, mgO/L	E, %	CCO_t, mgO/L	E, %	CCO_t, mgO/L	E, %	CCO_t, mgO/L	E, %
	$[RD]_0$=100,0 mg/L							
20,0	3,1	99.3	-	-	-	-	-	-
40,0	4,4	99,0	-	-	-	-	-	-
60,0	5,6	98,8	-	-	-	-	-	-
	$[RD]_0$=200,0 mg/L							
20,0	6,3	98,8	-	-	-	-	-	-
40,0	8,8	98,4	-	-	-	-	-	-
60,0	11,9	97,9	6,9	98,8	7,5	99,2	3,1	99,5
	$[RD]_0$=300,0 mg/L							
20,0	43,8	93,2	7,5	98,8	-	-	-	-
40,0	53,1	92,0	8,8	98,7	-	-	-	-
60,0	62,5	90,8	10	98,5	8,1	98,8	2,5	99,6
	$[RD]_0$=400,0 mg/L							
20,0	81,3	89,2	15,6	97,9	8,1	98,9	5,0	99,3
40,0	81,3	89,4	18,8	97,5	8,8	98,8	7,5	99,0
60,0	110	86,1	21,9	97,2	10,3	98,7	8,8	98,8

Tabelul A5.8. Epurarea efluenților sintetici complecși *NaLS–DMPA–Degl–RA–AF 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 ^{0}C

$[AF]_0$, mg/L	Coagulare		Coagulare		Adsorbție pe CA	
	CCO_t, mgO/L	E, %	CCO_t, mgO/L	E, %	CCO_t, mgO/L	E, %
$[RA]_0$=100,0 mg/L, $[Al^{3+}]_0$=8,64 mg/L						
20,0	6,9	98,5	-	-	-	-
40,0	6,9	98,6	-	-	-	-
60,0	6,9	98,7	-	-	-	-
$[RA]_0$=200,0 mg/L						
	$[Al^{3+}]_0$=8,64 mg/L		**$[Al^{3+}]_0$=13,5 mg/L**			
20,0	8,8	98,4	6,9	98.7	-	-
40,0	9,4	98,4	7,5	98.7	-	-
60,0	10,8	98,1	8,1	98.7	-	-
$[RA]_0$=300,0 mg/L						
	$[Al^{3+}]_0$=13,5 mg/L		**$[Al^{3+}]_0$=25,92 mg/L**			
20,0	9,4	98,5	8,1	98,7	-	-
40,0	11,2	98,3	8,1	98,8	-	-
60,0	12,2	98,2	8,1	98,8	-	-
$[RA]_0$=400,0 mg/L						
	$[Al^{3+}]_0$=13,5 mg/L		**$[Al^{3+}]_0$=25,92 mg/L**			
20,0	14,7	98,0	8,8	98,8	-	-
40,0	14,2	98,1	9,4	98,8	5,0	99,3
60,0	13,6	98,3	13,1	98,4	6,9	99,1

Notă: Procesul de absorbție pe cărbune activ a precedat procesul de coagulare

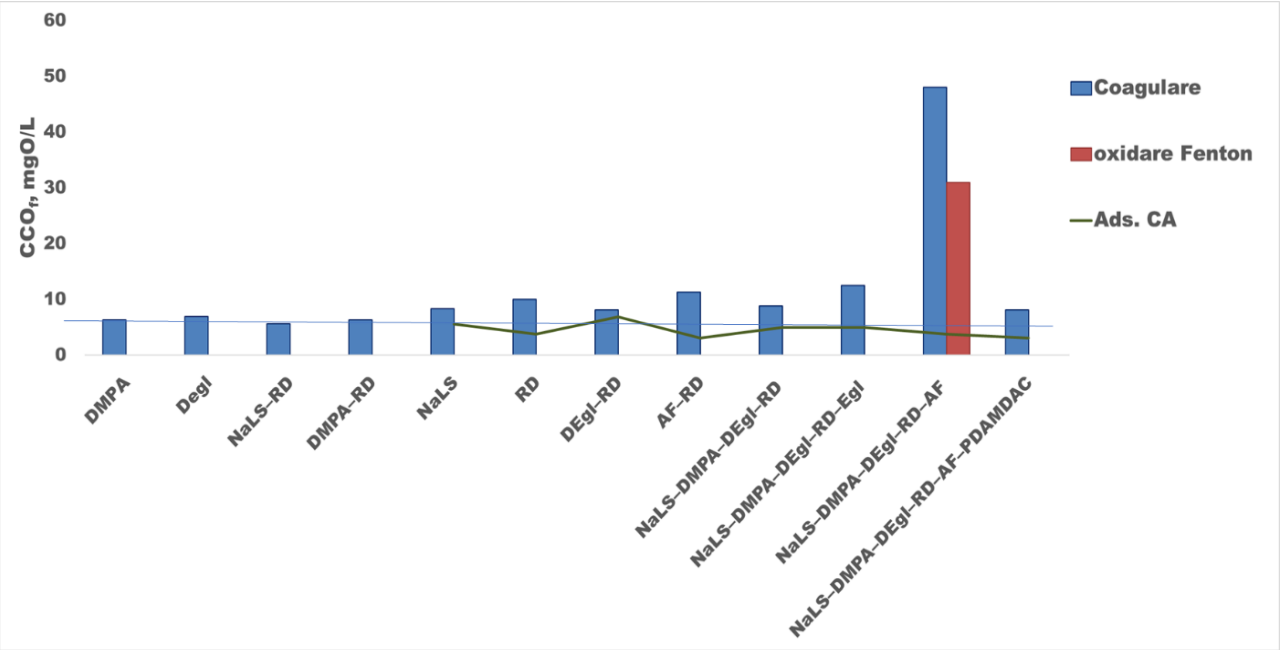


Fig. A5.1. Valorile CCO_0 după aplicarea consecutivă a metodelor fizico-chimice; $[RD]_0$=200,0 mg/L, $[AUX]_0$=60,0 mg/L, $[NaLS\text{-}DMPA\text{-}DEgl]_0$=60,0 mg/L, $[Al^{3+}]_0$=4,32 mg/L, pH=5,5, t=5 min, 25 ^{0}C

ANEXA 6

Tabelul A6.1. Valorile compușilor remanenți (CCO, mgO/L) a efluenților sintetici simpli în funcție valoarea pH-ului; $[AUX]_0$=60,0 mg/L, $[Al^{3+}]_0$=10,8 mgL, pH=5,5, t=5 min (coagulare), v=500 rpm, i=54,1 A·m^{-2}, t=10 min (electroflotare), 25 ^{0}C

pH	*NaLS*	*DMPA*	*DEgl*	*Egl*
	CCO_0=60,0 mgO/L	CCO_0=80,0 mgO/L	CCO_0=60,0 mgO/L	CCO_0=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*; $[COL]_0$=200,0 mg/L, $[AUX]_0$ =60,0 mg/L, pH=5,5, t=5 min (coagulare), v=500 rpm, i=54,1 A·m^{-2}, t=10 min (electroflotare), 25 ^{0}C

$[Al^{3+}]_0$, mgL	AUX–RD		AUX–PA	
	Electroflotare/coagulare	Adsorbție pe CA	Electroflotare/coagulare	Adsorbție pe CA
	NaLS–RD		OP – PA	
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
	DMPA–RD		DMPA–PA	
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
	DEgl–RD		DEgl–PA	
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

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

t, min	AUX–RD		AUX–PA	
	Electroflotare/ coagulare	Adsorbție pe CA	Electroflotare/ coagulare	Adsorbție pe CA
	NaLS–RD		OP–PA	
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
	DMPA–RD		DMPA–PA	
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
	DEgl–RD		DEgl–PA	
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 electroflotre/coagulare a efluenților sintetici simpli; $[Al^{3+}]_0$=10,8 mgL, pH=5,5, t=5 min (coagulare), v=500 rpm, i=54,1 A·m^{-2}, t=10 min (electroflotare), 25 ^{0}C

$[AUX]_0$, mg/L	NaLS	DMPA	DEgl	Egl
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

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^{-2}, t=10 min (electroflotare), 25 ^{0}C

$[AUX]_0$, mg/L	*AUX – RD*					
	$[RD]_0$=100,0 mg/L		$[RD]_0$=200,0 mg/L		$[RD]_0$=300,0 mg/L	
	CCO_t, mgO/L	E, %	CCO_t, mgO/L	E, %	CCO_t, mgO/L	E, %
	NaLS–RD					
20,0	2,5	96,9	1,9	99,1	2,5	99,2
40,0	2,5	97,2	4,4	97,9	5,6	98,2
60,0	2,5	97,5	4,4	97,9	6,3	98,0
80,0	2,5	97,9	4,4	98	15,6	95,3
	DMPA–RD					
20,0	6,3	95	8,1	96	4,4	98,5
40,0	8,8	94,1	3,1	98,8	5,6	98,3
60,0	8,1	95,4	5,0	98,2	9,4	97,4
80,0	8,1	96,0	3,8	98,8	9,4	97,5
	DEgl–RD					
20,0	2,5	97,9	3,8	98,2	5,6	98,1
40,0	3,1	98,1	4,4	98,2	5,6	98,4
60,0	3,1	98,3	4,4	98,4	5,6	98,4
80,0	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 $[AUX]_0$ și $[PA]_0$; $[Al^{3+}]_0$=10,8 mg/L, pH=5,5, t=5 min (coagulare), v=500 rpm, i=54,1 A·m^{-2}, t=10 min (electroflotare), 25 ^{0}C

$[AUX]_0$, mg/L	AUX – PA			
	$[PA]_0$=100,0 mg/L		$[PA]_0$=200,0 mg/L	
	Eletroflotare/ coagulare	Adsorbție pe CA	Eletroflotare/ coagulare	Adsorbție pe CA
	OP – PA			
20,0	81,5	91,3	80,9	93,8
40,0	83,9	92,0	86,1	93,5
60,0	84,2	91,1	87,0	93,8
80,0	85,3	90,2	88,4	93,9
	DMPA – PA			
20,0	89,3	90,2	91,3	93,8
40,0	89,1	90,6	91,3	93,9
60,0	90,0	91,9	91,4	94,6
80,0	91,2	92,7	92,2	95,3
	DEgl – PA			
20,0	75,0	83,6	84,2	87,0
40,0	81,3	86,4	87,7	87,9
60,0	84,7	86,1	88,9	88,5
80,0	85,8	85,8	90,0	88,5

Notă: Metodele au fost aplicate consecutiv

Tabelul A6.7. Epurarea efluenților sintetici complecși *AUX – PA* prin aplicarea metodelor fizico-chimice combinate în funcție de de $[AUX]_0$ și $[RD]_0$; $[PA]_0$=200,0 mg/L, $[Al^{3+}]_0$=10,8 mg/L, pH=5,5, t=5 min (coagulare), v=500 rpm, i=54,1A·m^{-2}, 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 ^{0}C

$[AUX]_0$, mg/L	Electroflotare/coagulare		Oxidare catalitică		Adsorbție pe CA	
	CCO_t, mgO/L	E, %	CCO_t, mgO/L	Oxid/min, %	CCO_t, mgO/L	E, %
	OP–PA					
20,0	22,5	80,9	8,75	92,7	3,1	97,4
40,0	23,8	86,1	8,75	93,5	3,8	97,1
60,0	25,7	86,9	9,37	93,8	4,4	97,0
80,0	26,9	88,4	10,67	93,6	5,0	96,9
	DMPA–PA					
20,0	13,1	91,25	6,25	95,8	1,87	98,8
40,0	14,4	91,29	7,50	95,5	2,50	98,5
60,0	15,0	91,43	8,75	95,0	3,75	97,7
80,0	15,6	92,19	8,75	95,6	3,12	98,4
	DEgl–PA					
20,0	20,6	84,2	15,0	88,5	7,5	94,2
40,0	20,0	87,5	21,3	86,7	6,9	95,7
60,0	20,6	88,9	22,6	87,8	8,1	95,6
80,0	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 eleectroflotare/coagulare urmată de adsorbția pe CA în funcție de $[NaLS–DMPA–DEgl]_0$; $[RA]_0$=200 mg/L, pH=5,5, t=5 min (coagulare), v=500 rpm, i=54,1 A·m^{-2}, t=10 min (electroflotare), 25 0C

$[Al^{3+}]_0$, mg/L	$[NaLS–DMPA–DEgl]_0$=120,0 mg/L				$[NaLS–DMPA–DEgl]_0$=180,0 mg/L			
	Electroflotare/coagulare		Adsorbție pe CA		Electroflotare/coagulare		Adsorbție pe CA	
	CCO_t, mgO/L	E, %	CCO_t, mgO/L	E, %	CCO_t, mgO/L	E, %	CCO_t, mgO/L	E, %
1,35	14,1	95,6	8,1	97,5	19,4	94,4	6,9	98,0
2,7	11,9	96,3	6,3	98,0	21,3	93,9	8,1	97,7
5,4	9,4	97,1	6,3	98,0	14,4	95,9	5,6	98,4
16,2	7,5	97,6	6,3	98,0	12,5	96,4	5,6	98,4
27,0	6,3	98,0	6,3	98,0	8,1	97,7	6,3	98,2

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 $A \cdot m^{-2}$, 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 ^{0}C

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

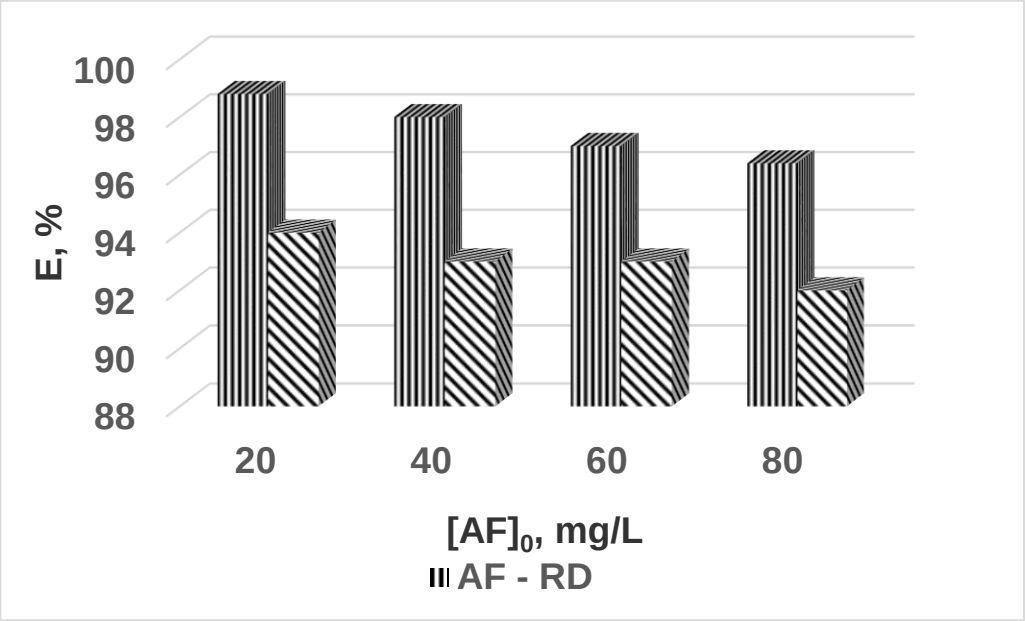


Fig. A6.1. Eficiența de coagulare în funcție de natura agentului de colorare în prezența aldehidei formice; $[COL]_0$=300 mg/L, $[Al^{3+}]_0$=4,32 mg/L, pH=5,5, t=5 min (coagulare), v=500 rpm, i=54,1 A·m^{-2}, t=10 min (electroflotare), 25 ^{0}C

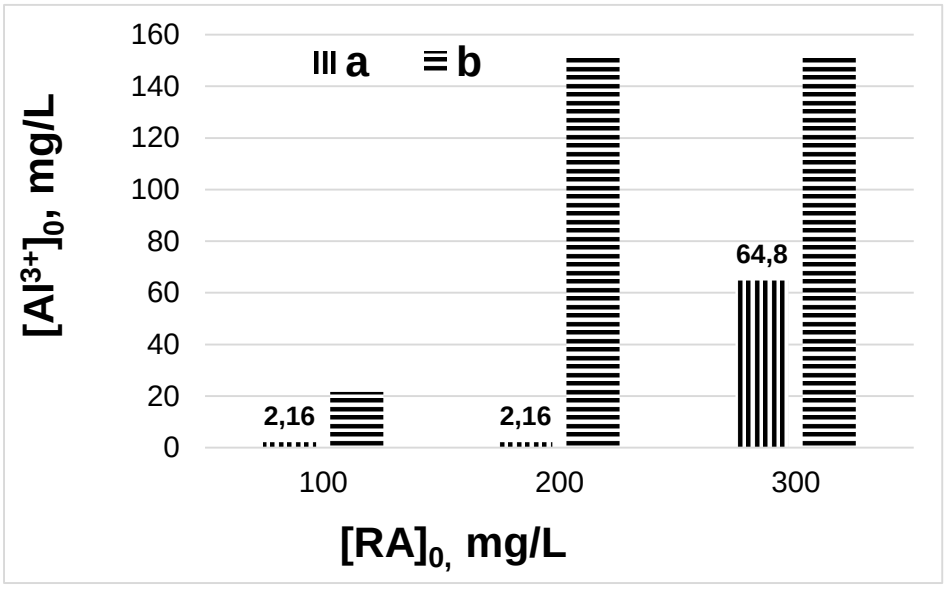


Fig. A6.2. Consumul de coagulant în timpul procesului de electroflotare/coagulare a eficienților sinteticii *NaLS–DMPA– DEgl–RA* la variația concentrației inițiale a agentului de colorare reactiv RA; pH=5,5, t=5 min (coagulare), v=500 rpm, i=54,1A·m^{-2}, t=10 min (electroflotare), 25 ^{0}C

a – NaLS–DMPA–DEgl–RA şi 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]$_0$, [RA]$_0$ și [AF]$_0$; pH=5,5, t=5 min (coagulare), v=500 rpm, i=54,1A·m^{-2}, 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 ^{0}C

[AF]$_0$, mg/L	Electroflotare/coagulare		Oxidare catalitică		Adsorbție pe CA	
	CCO$_t$, mgO/L	E, %	CCO$_t$, mgO/L	Oxid/min, %	CCO$_t$, mgO/L	E, %
	[NaLS–DMPA–Degl]$_0$=60,0 mg/L [RA]$_0$=300,0 mg/L [Al^{3+}]$_0$ =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]$_0$=180,0 mg/L [RA]$_0$=400,0 mg/L [Al^{3+}]$_0$ =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$_0$, 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

SOCIETATEA PE ACȚIUNI
„APĂ-CANAL CHIȘINĂU"
str. Albișoara nr. 38, MD 2005,
mun. Chișinău, Republica Moldova
tel. 022 25-69-01, tel/fax: 022 22-23-49,
e-mail: acc@acc.md, web: www.acc.md

Titulară a Ordinului „Gloria Muncii" 12.12.2012

ISO 9001 Certificat nr.032C
ISO 14001 Certificat nr.0027H
ISO 45001 Certificat nr.01985
ISO 50001 Certificat nr.1028.0
ISO 37001 Certificat 001AM

№ 01-9966 от 11.05.2022

Dnei Maria Gonța dr. hab., prof. univ.
Departamentul Chimie Industrială și Ecologică
Facultatea de Chimie și Tehnologie Chimică
Universitatea de Stat din Moldova

APRECIERE
cu privire la importanța aplicativă a metodelor fizico-chimice combinate la înlăturarea poluanților textili din soluții apoase

Supravegherea calității apelor uzate recepționate în sistemul public de canalizare, precum și determinarea calității apelor uzate epurate la stațiile de epurare înainte de deversarea acestora în emisar, este efectuată prin intermediul încercărilor de laborator de către **Laboratorul Central ape uzate (LCAU)**, care este parte integră a Departamentului Investigații de laborator și management din cadrul S.A. „Apă-Canal Chișinău". Activitatea de bază a LCAU este efectuarea permanentă a încercărilor fizico-chimice de laborator a apelor uzate colectate, epurate și celor deversate în apele naturale, în conformitate cu prevederile HG 950 din 25.11.2013. Astfel, prin protejarea calității resurselor de apă LCAU abordează un scop asemănător cercetărilor prezentate în lucrarea de doctorat a Doamnei Larisa MOCANU.

Scopul principal al tezei de doctorat elaborată de D-na Larisa Mocanu constă în stabilirea parametrilor optimi de epurare a efluenților sintetici/reali textili ce conțin agenți de colorare și agenți auxiliari prin aplicarea metodelor fizico-chimice (electroflotare, coagulare, oxidare catalitică avansată), elaborarea schemelor și aplicarea acestora în procesul de epurare. Un accent deosebit în lucrarea dată a fost atribuit influenței agenților auxiliari (surfactanți, etilenglicol, dietilenglicol, aldehida formică și alt.) ce se conțin în apele reziduale textile asupra proceselor de epurare a efluenților sintetici ce conțin agenți de colorare.

Valoarea aplicativă a lucrării constă în extrapolarea legităților obținute la epurarea efluenților sintetici asupra epurării apelor uzate industriale textile și în propunerea unor scheme de epurare a acestor ape pentru reutilizarea lor în procesele tehnologice de vopsire. Rezultatele științifice obținute la scară de laborator, garantează o performanță înaltă de epurare (96% pentru apele uzate industriale textile și până la 99% pentru efluenții sintetici). Calitatea apelor epurate permite atât deversarea lor în receptorii naturali, cât și reutilizarea în procesele industriale.

În acest context, consider că rezultatele științifice obținute în teza de doctorat a D-nei Larisa MOCANU aduc contribuții importante cu valoare aplicativă pentru procesul de epurare al apelor uzate textile prin utilizarea metodelor fizico-chimice combinate în condiții optime stabilite.

Director tehnic **Anatolie Lichii**

Tel: Arcadie Rusnac

Cod IBAN MD12PR002251166792001498, BC „PrivCredBank", CF 1003600015876, Cod TVA 0600923, capitalul social 611915300 lei

Atenție! Documentul conține date cu caracter [illegible] poluării în cadrul sistemului de evidență, înregistrare în Registrul de evidență al operatorilor de date cu caracter personal www.registru.datepersonale.md. Prelucrarea ulterioară a acestor date poate fi efectuată numai în condițiile prevăzute de Legea nr.133 din 08.07.2011 privind protecția datelor cu caracter personal.

Fig. A6.3. Apreciere cu privire la importanța aplicativă a metodelor fizico-chimice combinate la înlăturarea poluanților textili din soluții apoase de la Apa-Canal Chișinău

APRECIERE
cu privire la importanța aplicativă a metodelor fizico-chimice combinate utilizate la înlăturarea poluanților textili din soluții apoase

Departamentul de *Ingineria şi Managementul Mediului,* din cadrul Facultatii de Inginerie Chimică si Protectia Mediului "Cristofor Simionescu", Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi" din Iaşi, are o mare experienţă în domeniul ingineriei chimice și a mediului. În cadrul Centrului de Cercetare *Ingineria Mediului şi Evaluarea Impactului* printre direcţiile de cercetare se regăsesc: Tehnologii de tratare a apei și Tehnologii avansate de epurare a apelor uzate.

În prezent, în cadrul departamentului sunt în derulare 2 proiecte de cercetare in acest domeniu:1) *Solutii inovative si sustenabile pentru eliminarea poluanților prioritari și emergenti prin procese de epurare avansată a apelor uzate* și 2) *Procese integrate și sustenabile de depoluare a mediului, reutilizare a apelor uzate si valorificare a deseurilor,* care abordează o tematică asemănătoare cercetărilor prezentate în lucrarea de doctorat a **Doamnei Larisa MOCANU**.

Scopul principal al tezei de doctorat elaborată de D-na Larisa MOCANU constă în stabilirea condițiilor optime de epurare a efluenților sintetici/reali textili ce conțin agenți de colorare și agenți auxiliari prin aplicarea metodelor fizico-chimice, elaborarea schemelor și aplicarea acestora în procesul de epurare. Pentru prima dată s-a determinat influența agenților auxiliari asupra epurării efleunților sintetici ce conțin agenți de colorare.

Valoarea aplicativă a lucrării constă în extrapolarea legităților obținute la epurarea efluenților sintetici asupra apelor uzate industriale textile și în propunerea unor scheme de epurare a unor astfel de ape uzate, astfel încat sa permita reutilizarea lor în procesele tehnologice de vopsire. Rezultatele științifice obținute la scară de laborator, au permis atingerea unor performanțe ridicate de epurare (96 % pentru apele uzate industriale textile și până la 99% pentru efluenții sintetici). Calitatea apelor epurate permite atât deversarea lor în receptorii naturali, cât și reutilizarea în procesele industriale.

In concluzie, consider că **D-na Larisa MOCANU** aduce contributii importante cu valoare aplicativă la eliminarea poluanților textili din soluții apoase prin utilizarea metodelor fizico-chimice studiate in cadrul tezei de doctorat.

Prof.Dr IGOR CRETESCU
1640321221134

Prof.univ.dr.ing. Igor CREȚESCU
Facultatea de Inginerie Chimică și Protecția Mediulu

26 aprilie 2022

Bulevardul Prof. Dimitrie Mangeron nr. 67, 700050, Iași
Tel: 40 0232 212 321 | Fax: 40 232 211 667 | www.tuiasi.ro | rectorat@tuiasi.ro

Fig. A6.4. Apreciere cu privire la importanța aplicativă a metodelor fizico-chimice combinate la înlăturarea poluanților textili din soluții apoase de la Universitatea Tehnică Gheorghe Asachi, Iași

Act

de implementare a activităţii ştiinţifice în practică

mun. Chişinău „21 „ septembrie 2022

Universitatea de Stat din Moldova

Facultatea de Chimie şi Tehnologie chimică

Departamentul Chimie Industrială şi Ecologică "*Academician Gheorghe DUCA*"

în persoana şefului de departament, dnei dr., conf. Elena BUNDUCHI, pe de o parte, şi dna Larisa MOCANU, canditat la titlul ştiinţific de doctor în ştiinţe cu tema tezei "*Aplicarea metodelor fizico-chimice combinate la înlăturarea poluanţilor textili din soluţii apoase*", specialitatea 145.01 – Chimie ecologică, pe de altă parte, au întocmit prezentul act şi menţionează că rezultatele cercetării au fost impelementate la pregătirea profesională a studenţilor de la programul de studii

Tehnologie chimică industrială:

- disciplina de studii *"Chimie ecologică"* (an. III), 2 unităţi de conţinut (4 ore curs) cu temele: "Chimia şi ecologia apelor naturale", „Chimia ecologică a apelor reziduale" şi 8 ore laborator;
- disciplina de studii *"Tehnologii de epurare a apelor reziduale"* (an. IV), 2 unităţi de conţinut cu tema: *Metode fizico-chimice de tratare a apelor* cu 4 ore curs şi 24 ore laborator;
- disciplina de studii *"Economia produselor industriale durabile"* (an. IV), 2 unităţi de conţinut cu 8 ore curs şi 12 ore seminar: "Resursele şi deşeurile de producere - probleme ale eco-economiei şi industriei durabile", „Dezvoltarea durabilă a sistemului socio-economic şi producerea industrială bazată pe principiile prevenţiei, dematerializării şi îmbunătăţirii continue".

În corespundere cu cele menţionate mai sus ambele părţi au convenit că departamentul Chimie industrială şi ecologică "*Academician Gheorghe DUCA*" a implementat şi în continuare va implementa, în scopul formării profesionale a studenţilor de la programul de studii *Tehnologie chimică industrială*, rezultatele cercetărilor ştiinţifice obţinute în cadrul temei de cercetare.

Şef Departament Chimie industrială şi ecologică "Academician Gheorghe DUCA",
dr., conf.univ., Elena BUNDUCHI

Fig. A6.5. Act de implementare a activităţii ştiinţifice în practică, USM

DECLARAȚIA PRIVIND ASUMAREA RĂSPUNDERII

Subsemnata, Mocanu LARISA, declar pe propria răspundere că materialele prezentate în teza de doctorat sunt rezultatul propriilor cercetări și realizări științifice. Conștientizez că, în caz contrar, urmează să suport consecințele în conformitate cu legislația în vigoare.

Mocanu LARISA

29.09.2022



Cv-ul candidatului



Larisa MOCANU
Str. Trandafirilor 37/3, ap. 50, municipiul Chişinău,
MD-2038 Republica Moldova
+373 69916796
lmdordea@gmail.com
Moldoveanca
04.02.1986
Feminin

LOCUL DE MUNCĂ	LCŞ Chimie ecologică şi tehnologii chimice moderne
DOMENIU OCUPATIONAL	Chimie ecologică, protecţia mediului ambiant, materiale, tehnologii şi produse inovative, biotehnologie, biomedicină
SFERA INTERESELOR ŞTIINŢIFICE	Tratarea apelor, calitatea apelor de suprafaţă, epurarea apelor uzate industriale
TIPUL DE ACTIVITATE	**Cercetare şi inovare**
2013 – prezent	Cercetător ştiinţific
2011 – 2013	Cercetător ştiinţific stagiar
2008 – 2010	Inginer coordonator
Numele şi adresa angajatorului	Universitatea de Stat din Moldova, str. A. Mateevici 60, Chişinău, MD-2009, www.usm.md
Monografie editată în ţară	1 (coautor)
Capitole în monografii:	Naţionale – 1 Internaţionale – 4
Articole stiintifice naţionale şi internaţionale	categoria A – 1 categoria B – 15 categoria C – 4
Articole în culegeri naţionale	4
Teze şi rapoarte prezentate la conferinţe:	Naţionale – 23 Internaţionale – 33
Brevet de invenţie	1
TIPUL DE ACTIVITATE	**Învăţământ şi educaţie**
2011-2013	Profesor de chimie la clasele liceale, Liceul „Perspectiva-Prim”
Numele şi adresa angajatorului	Universitatea Persperctiva, str. Alba Iulia 75, Chişinău, MD-2071, www.perspectiva.md

EDUCAŢIE ŞI FORMARE

Mai 2022- Iunie 2022	Programul de formare continuă Exerciţiu de învăţare prin colaborare intrauniversitară, USM
20-21 iulie 2017	Academic Skills Café. Training-ul realizat în cadrul programului guvernamental de granturi tematice Diaspora Engagement Hub, subprogramul.”Granturi inovatoare ale diasporei”, implementat în colaborare cu Organizaţia Internaţională pentru Migraţie (OIM), misiunea în Moldova,

finanțat de Agenția Elvețiană pentru Dezvoltare și Cooperare (SDC). Chșinău, Republica Moldova

18 octombrie 2016 Seminarul privind „STRATEGIA DE RESURSE UMANE PENTRU CERCETĂTORI (HRS4R), Chșinău, Republica Moldova

12-14 septembrie 2016 École d'été. La recherche sscientifique en sciences sociales. Approche méthodologique et institutionnelle. Chșinău, Republica Moldova

Septembrie 2015 Masa rotundă. CIS Wastewater - Continuous improvement strategy for increasing the efficiency of wastewaters treatment facilities in the Black Sea coastal states. Chșinău, Republica Moldova

20–21 iunie 2016 Séminaire doctoral Développement durable, Université Technique de Moldova. Chșinău, Republica Moldova

2-3 aprilie 2015 Seminar de informare. Moldo – Estonian Project "Moldova – Research Horizon Plus", Chșinău, Republica Moldova

21-24 octobrie 2014 Regional Workshop: Network on dual-use concerns, Kiev, Ukraine.

Noiembrie 2014 – Octombrie 2017 Studii de doctorat la specialitatea chimie ecologică, Departamentul Chimie Industrială și Ecologică, USM

Februarie 2014 – Septembrie 2016 Programul de formare continuă Modulul Psihopedagogic, USM

Februarie 2010 Master în Protecția mediului, USM

Iunie 2008 Licențiat în Tehnologie chimică, USM

ACTIVITATE CIVICĂ

2015 – 2019 Membru al Senatului universitar, USM

2017 – 2021 Membru al Consiliului Facultății, USM

2019 - prezent Membru al Biroului Sindical al Facultății de Chimie și Tehnologie chimică, USM

APTITUDINI ȘI COMPETENȚE PERSONALE

- Abilități analitice, de identificare a soluțiilor, de planificare și auto-organizare;
- gândire științifică și rapidă;
- viziune strategică;
- nivel înalt de responsabilitate și disciplină;
- capacitate de a lucra calitativ;
- priotizarea independentă a sarcinilor și respectarea termenilor limită;
- abilități excelente de scriere și raportare;
- abilități de întreținere a dialogurilor la nivel multi-cultural, respectând principiile de bază a incluziunii sociale, echității sociale și diversității pe bază de gen, religie, grup etnic,

Limba maternă Limba română

Autoevaluare	**Înțelegere**		**Vorbire**		**Scriere**
Nivel european (*)	Ascultare	Citire	Exprimare	Discurs oral	Exprimare scrisă
Rusă	C2	B1	B2	B1	B1
Franceză	B1	C2	B1	B1	C2
Engleză	B1	B2	B1	A2	B2

COMPETENȚE DOBÂNDITE LA LOCUL DE MUNCĂ

- Spirit de echipă;
- spirit de inițiativă și angajament față de valorile instituției;
- participare activă la activitățile colectivului;
- participare la activități științifice;
- însușirea metodicelor de lucru în laboratorul de cercetări;
- calibrarea aparatelor de măsurare performante;
- utilizarea metodelor spectrofotometrice, potențiometrice etc.;
- optimizarea metodelor de epurare, cum ar fi: metodele redox – catalitice;

- oxidarea Fenton, Fenton/UV, cataliza eterogenă cu TiO_2, coagulare, electrocoagulare, flotare, electroflotare si adsorbția cărbune activ;
- utilizarea metodelor chimice, fizice şi fizico-chimice de epurare a apelor reziduale provenite de la industria textilă;
- sinteza literaturii de specialitate;
- coordonarea şi efectuarea experienţelor de laborator,
- analiza şi sinteza datelor primare şi expunerea lor grafică;
- scrierea, tehnoredactarea publicaţiilor ştiinţifice;
- elaborarea posterelor şi prezentărilor orale;
- participare la elaborarea propunerilor de proiecte naţionale şi internaţionale;
- etc.

COMPETENȚE INFORMATICE Cunoașterea instrumentelor Microsoft Office™: Word, Excel, Power Point, Paint, platformele de stocare a publicațiilor, Moodle, Zoom, Google Team, Internet browser

PARTICIPARE ÎN PROIECTE NAȚIONALE

2020 - prezent Mecanisme fizico-chimice a proceselor redox cu transfer de electroni implicate în sistemele vitale, tehnologice și de mediu

2015 – 2019 Elaborarea procedeelor de epurare a apelor reziduale de poluanți greu biodegradabili şi compoziția, autopurificarea chimică, posibilități de valorificare a apelor din bazinul Nistrului de jos

2018 – 2020 Elaborarea noilor produse pentru inhibiție în sinteza endogenă a compușilor cancerigeni, formați la nitrozarea medicamentelor

2011 – 2014 Studierea proceselor ecochimice si elaborarea tehnologiilor de tratare a mediului ambiant

2011 – 2012 Influența surfactanților asupra proceselor de tratare a apelor reziduale de coloranți textili

2009 – 2010 Tratarea apelor reziduale textile de coloranți prin aplicarea metodelor de oxidare cu apa oxigenata in combinare cu metoda de coagulare – electroflotare

2008 – 2010 Studierea şi elaborarea metodelor de diminuare a substanţelor organice refractare si a acizilor humici din apele reziduale şi naturale

PARTICIPARE ÎN PROIECTE INTERNAȚIONALE

Proiect STCU 2018 – 2020 Development of innovative products for inhibition of endogen synthetic of carcinogenic compounds obtained after nitrosation of drugs

Proiect FMS 2016 – 2017 The study of the processes of removing the non-biodegradable textile compounds by coagulation and oxidation

Black Sea 2014 – 2015 Continuous improvement strategy for increasing the efficiency of wastewaters treatment facilities in the Black Sea coastal states

Proiect bilateral Moldova – Romania 2013 – 2014 Surse de cromofori naturali pentru dispozitive cu aplicaţii în biofotonică pe bază de structuri supramoleculare de ADN funcţionalizat

DISTINCȚII

2016 – 2017 Bursa oferită de World Federation of Scientists cu sediul în Geneva, Elveția http://www.akademos.asm.md/files/11Bursele%20Federatiei%20Mondiale%20a%20Savant

2016 – 2017 Burse nominală Anton Ablov oferită de Guvernul R. Moldova http://lex.justice.md/index.php?action=view&view=doc&lang=1&id=362937

Lista lucrărilor științifice

la tema tezei de doctor „Aplicarea metodelor fizico-chimice combinate la înlăturarea poluanților textili din soluții apoase”

ale dnei Larisa MOCANU, cercetător științific, Universitatea de Stat din Moldova

1. **Monografie şi capitol în monografie**
   1. MATVEEVICI, V., GONŢA, M., **MOCANU, L**., IAMBARŢEV, V., DUCA, Gh. Înlăturarea coloranților şi surfactanţilor din apele reziduale textile. Chișinău: CEP-USM, 2017. -162 p. ISBN 978-9975-71-980-3.
   2. GONTA, M., DUCA, GH., MATVEEVICI, V., **MOCANU, L.,** IAMBARTEV, V. Textile wastewater treatment of dyes by combining the coagulation and catalytic oxidation with hydrogen peroxide methods. In: *Management of water quality in MOLDOVA. SPRINGER*, 2014, Part IV, Chapter 10, 197-208. ISSN 0921-092x.
   3. GONŢA, M., **MOCANU, L**., MATVEEVICI, V., PORUBIN-SCHIMBATOR, V. Procese de epurare a apelor reziduale de poluanți greu biodegradabili. În: *Chimie ecologică: istorie și realizări. Academicanul Gheoghe Duca, 70 ani de la naștere*, 2022, pp. 176-199. ISBN 978-9975-15905-0

2. **Articole în reviste ştiinţifice** *din bazele de date Web of Science şi SCOPUS*
   1. MATVEEVICH, V., DUKA, G, GONTSA, M., YAMBARTSEV, V., **MOKANU, L**. Removal of direct dyes from textile wastewater by means of combined methods. In: *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2009, 45, pp. 312-317. 10.3103/S1068375509040115.
   2. GONTA, M., DUCA, GH., MATVEEVICI, V., **MOCANU, L.** The diminishing of the content of textile direct dyes and auxiliary compounds during their catalytic oxidation. In: *Chemistry Journal of Moldova*, 2014, 9(1), pp. 85-92. ISSN 1857-1727

   *în reviste din alte baze de date acceptate de către ANACEC (*https://link.springer.com/
   3. МАТВЕЕВИЧ, В.А., ДУКА, Г.Г., ГОНЦА, М.В., ЯМБАРЦЕВ, В.Ф., **МОКАНУ, Л.В**. Удаление прямых красителей из текстильных сточных вод комбинированными методами. В. *Электронная обработка материалов*. 2009, 45(4), pp. 69-75. ISSN 0013–5739.

   în reviste din Registrul Naţional al revistelor de profil (categoria B şi C) https://ibn.idsi.md/
   4. **MOCANU, L.** Înlăturarea poluanților textili din sisteme model prin aplicarea proceselor electrochimice. În: *Revista de Știință, Inovare, Cultură și Artă „Akademos*”, 2021, 3(62), pp. 33-40. ISSN 1857-0461, DOI:10.52673/18570461.21.3-62.04
   5. PORUBIN–SCHIMBATOR, V., GONŢA, M., **MOCANU, L**. Oxidarea foto-catalitică cu reagentul Fenton a surfactantului anionic 2-etil-hexil sulfat de sodiu. În: *Buletinul Academiei de Ştiinţe a Moldovei. Ştiinţele vieţii*, 2021, 1(343), pp. 166-173. ISSN 1857-064X.
   6. PORUBIN–SCHIMBATOR, V., GONŢA, M., **MOCANU, L**. Oxidarea fotocatalitică omogenă și eterogenă cu TiO_2/H_2O_2 si Fe^{2+}/H_2O_2 (reagentul Fenton) a surfactantului

cationic bromură de cetiltrimetilamoniu. În: *Studia Universitatis (Seria Ştiinţe Reale şi ale Naturii).* 2020, 6(133), pp. 167-176. ISSN 1814-3237 ISSNe 1857-498X.

7. DUCA, GH., MATVEEVICI, V., GONŢA, M., **MOCANU, L.** Epurarea efluentului textil prin apilcarea metodelor de electroflotare, oxidare catalitică şi de adsorbție pe cărbune activ. În: *Studia Universitatis (Seria Ştiinţe Reale şi ale Naturii),* 2019, 6(126), pp. 48-58. ISSN 1814-3237 ISSNe 1857-498X.
8. MATVEEVICI, V., GONŢA, M., **MOCANU, L.**, PORUBIN, V. Înlăturarea coloranților textili şi a substanţelor auxiliare prin electroflotare la prima etapă. În: *Studia Universitatis (Seria Ştiinţe Reale şi ale Naturii*), 2018, 1(111), pp. 170-178. ISSN 1814-3237 ISSNe 1857-498X.
9. **MOCANU, L.,** GONŢA, M., DUCA, GH. Parametrii fizico-chimici care influenţează rata de oxidare/mineralizare a sării de natriu a acidului lignosulfonic cu reagentul Fenton. În: *STUDIA UNIVERSITATIS MOLDAVIAE, seria „Ştiinţe reale ale naturii",* 2017, 6(106), pp. 78-85. ISSN 1814-3237.
10. GONŢA, 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 şi adsorbție. În: *STUDIA UNIVERSITATIS MOLDAVIAE, seria „Ştiinţe reale ale naturii"*, 2017, 6(106), pp. 68-77. ISSN 1814-3237.
11. MATVEEVICI, V., GONŢA, M., **MOCANU, L.**, IAMBARTEV, V. Înlăturarea amestecului de coloranți şi dispersați din soluții prin aplicarea metodelor de electroflotocoagulare şi adsorbție. În: *STUDIA UNIVERSITATIS MOLDAVIAE, seria „Ştiinţe reale ale naturii*", 2016, 6(96), pp. 142-152. ISSN 1814-3237.
12. MATVEEVICI, V., GONŢA, M., **MOCANU, L.,** IAMBARTEV, V. Înlăturarea coloranților textili și a surfactanților din soluțiile model prin utilizarea metodelor fizico-chimice. În: *STUDIA UNIVERSITATIS MOLDAVIAE, seria „Ştiinţe reale ale naturii*", 2015, 1(81), pp. 164-172. ISSN 1814-3237.
13. GONŢA, M., LIS, A., **MOCANU, L.** Apeducte, sisteme de canalizare şi staţii de epurare în Republica Moldova. În: *STUDIA UNIVERSITATIS, seria „Ştiinţe reale ale naturii*", 2014, 6(76), pp. 137-144. ISSN 1814-3237.
14. MATVEEVICI, V., GONŢA, M., DUCA, GH., **MOCANU, L.** Diminuarea concentratiei amestecului de coloranţi şi surfactanţi in soluţiile model la oxidarea lor catalitică şi fotocatalitică cu peroxidul de hidrogen. În: *STUDIA UNIVERSITATIS, seria „Ştiinţe reale ale naturii*", 2013, 1(61), pp. 143-153. ISSN 1814-3237.
15. MATVEEVICI, V., GONŢA, 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. În: *STUDIA UNIVERSITATIS, seria „Ştiinţe reale ale naturii"*, 2012, 1(51), pp. 169-178. ISSN 1814-3237.
16. MATVEEVICI, V., DUCA, GH., GONŢA, M., IAMBARŢEV, V., **MOCANU, L.** Studierea procesului de diminuare a concentratiei colorantilor directi din solutiile model prin aplicarea metodelor fizico – chimice. În: *STUDIA UNIVERSITATIS, seria „Ştiinţe reale ale naturii"*, 2011, 1(41), pp. 147-160. ISSN 1857-1735.
17. MATVEEVICI, V., DUCA, GH.; GONŢA, M., IAMBARŢEV, V., ISAC, T., **MOCANU, L.** Studierea procesului de diminuare a concentrației coloranților activi din soluțiile model

prin aplicarea metodelor fizico – chimice. În: *STUDIA UNIVERSITATIS, seria „Ştiinţe ale naturii”*, 2010, 1(31), pp. 162-172. ISSN 1857–1735

3. **Articole în culegeri ştiinţifice**

incluse în alte baze de date acceptate de către ANACEC

1. PORUBIN–SCHIMBATOR, V., GONŢA, M., **MOCANU, L**. Procesele avansate de foto-oxidare (reagentul Fenton) pentru mineralizarea surfactantului anionic 2-etil-hexil sulfat de natriu. În: *Perspectivele şi Problemele Integrării în Spaţiul European al Cercetării şi Educaţiei*, Cahul, 2021, 8(1), pp. 319-326. ISSN 2587-3563.
2. PORUBIN–SCHIMBATOR, V., GONŢA, M., **MOCANU, L**. Procesele avansate de oxidare (reagentul Fenton) pentru mineralizarea surfactantului cationic cetil-trimetil-amoniu bromide. În: *Perspectivele şi Problemele Integrării în Spaţiul European al Cercetării şi Educaţiei,* Cahul, 2020, 7(1), pp. 332-337. ISBN 978-9975-88-040-4.

4. **Teze în culegeri ştiinţifice**

incluse în Registrul materialelor publicate în baza manifestărilor ştiinţifice organizate din Republica Moldova

1. PORUBIN-SCHIMBĂTOR, V., GONŢA, M., **MOCANU, L.** Oxidarea catalitică cu reagentul Fenton a surfactantului anionic 2-etil-hexil sulfat de sodiu. În: *Conferinţă ştiinţifică naţională cu participare internaţională „Integrare prin Cercetare şi Inovare” Ştiinţe ale naturii şi exacte, dedicată aniversării a 75-a a Universităţii de Stat din Moldova*, Chişinău, 2021, pp. 136-139. ISBN 978-9975-152-48-8. ISBN 978-9975-152-50-1.
2. PORUBIN-SCHIMBĂTOR, V., GONŢA, M., **MOCANU, L.** Foto-oxidarea catalitică a surfactantului cationic CTAB. În: *Conferinţă ştiinţifică naţională cu participare internaţională „Integrare prin Cercetare şi Inovare” Ştiinţe ale naturii şi exacte, Chişinău, 2020*, pp. 246-220. ISBN 978-9975-152-48-8. ISBN 978-9975-152-50-1.
3. **MOCANU, L.,** GONŢA, M., MATVEEVICI, V., PORUBIN-SCHIMBĂTOR, V. Electroflotocoagularea colorantului roşu direct şi a auxiliarilor textili în prezenţa poli (dialildimetilclorura de amoniu). În: *Conferinţa ştiinţifică naţională cu participare internaţională „Integrare prin Cercetare şi Inovare*" Chişinău, 2019, pp. 199-202. ISBN 978-9975-149-46-4.
4. PORUBIN-SCHIMBĂTOR, V., GONŢA, M., **MOCANU, L.,** MATVEEVICI, V. Combinarea metodelor chimice şi fizico-chimice în procesul de epurare a colorantului activ şi a agenţilor auxiliari din sisteme model. În: *Conferinţa ştiinţifică naţională cu participare internaţională „Integrare prin Cercetare şi Inovare"* Chişinău, 2019, pp. 206-209. ISBN 978-9975-149-46-4.
5. **MOCANU, L.**, GONŢA, M., PORUBIN-SCHIMBĂTOR, V. Coagularea auxiliarilor textili în prezenţa colorantului roşu direct. În: *Conferinţa Ştiinţifică naţională cu participare internaţională „Integrare prin cercetare şi inovare*”, Chişinău, 2018, pp. 215-217. ISBN 978-9975-142-49-6.
6. PORUBIN-SCHIMBĂTOR, V., GONŢA, M., **MOCANU, L**. Elaborarea procedeelor de înlăturare a coloranţilor direcţi în prezenţă de dietilenglicol din apele reziduale textile. În: *Conferinţa Ştiinţifică naţională cu participare internaţională „Integrare prin cercetare şi inovare*”, Chişinău, 2018, pp. 202-205. ISSN 978-9975-142-49-6.
7. **MOCANU, L.** Coagularea chimică a sistemelor model ce conţin colorant roşu direct şi agenţi

auxiliari. În: *Conferința științifica națională cu participare internațională „Integrare prin cercetare si inovare*", Chișinău, 2017, pp. 161-165. ISSN 978-9975-71-930-8

8. 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. În: *Conferința științifica națională cu participare internațională „Integrare prin cercetare si inovare*", Chișinău, 2017, pp. 154-157. ISSN 978-9975-71-930-8.
9. GONTA, M., DUCA, GH., MATVEEVICI, V., IAMBARTEV, V., **MOCANU, L**. Metode de înlăturare a agenților de emoliere prin coagulare si electroflotare. În: *Conferința științifică națională cu participare internațională „Integrare prin cercetare si inovare*", Chișinău, 2016, pp. 187-190. ISBN 978-9975-71-814-1.
10. **MOCANU, L**., GONTA, M., MATVEEVICI, V., IAMBARTEV, V. Influența compușilor auxiliari textile asupra procesului de electroflotare. În: *Conferința științifica națională cu participare internațională „Integrare prin cercetare si inovare"*, Chișinău, 2016, pp. 202-205. ISBN 978-9975-71-814-1.
11. **MOCANU, L.,** GONTA, M., MATVEEVICI, V., IMBARTEV, V. Influența compușilor auxiliari textili asupra procesului de coagulare. În: *Conferința științifica națională cu participare internațională „Integrare prin cercetare si inovare*", Chișinău, 2015, pp. 99-102. ISBN 978-9975-71-705-2.
12. 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. În: *Conferința științifică națională cu participare internațională „Integrare prin cercetare si inovare*", Chișinău, 2015, pp. 93-96. ISBN 978-9975-71-705-2.
13. **MOCANU, L**., GONȚA, M., MATVEEVICI, V., IAMBARTEV, V. Studiul procesului de înlăturare a compușilor organici din sisteme model prin electroflotare si adsorbție. În: *Integrare prin cercetare si inovare. Rezumate ale comunicărilor științifice, Secția Științe naturale, exacte si inginerești*, Chișinău, 2014, pp. 70-73. ISBN 978-9975-71-571-3.
14. MATVEEVICI, V., GONTA, M., IAMBARTEV, V., **MOCANU, L**. Diminuarea concentrației amestecului de coloranți textili și surfactant cationic din soluțiile model la oxidarea fotocatalitica cu peroxid de hidrogen. În: *Integrare prin cercetare si inovare. Rezumate ale comunicărilor științifice. Științe naturale, exacte si inginerești*, Chișinău, 2013, pp. 80-83. ISBN 978-9975-71-417-4.
15. MATVEEVICI, V., **MOCANU, L**. Studiul diminuării conținutului de coloranți activi din soluțiile model prin combinarea metodelor de oxidare și adsorbție. În: *Cercetare și inovare – perspective de evoluție și integrare europeană, conferința științifică a masteranzilor și doct*oranzilor, Chișinău, 2009, pp. 67-68. ISBN 978-9975-70-863-0.
16. 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. In: *6th International Youth Congress "Sustainable development: Environmental protection. Energy saving. Sustainable environmental management*, Lvov, Ukraine, 2021, p. 127. ISBN 978-617-655-206-2. https://science.lpnu.ua/sites/default/files/attachments/2021/jan/23053/youthcongressproceedings2021.pdf
17. **MOCANU, L.,** GONTA, M. Coagulation direct red dye and textile auxiliary agents in the presence of free formaldehyde. In: *22st International Symposium "The Environment and The*

Industry", Book of Abstracts Bucharest, Romania, 2019, pp. 20-21. DOI: http://doi.org/10.21698/simi.2019.

18. GONTA, M., PORUBIN, V., **MOCANU, L**. Méthodes combinées pour enlever et minéraliser le colorant réactive orange 16. În „*Dixième colloque franco-roumain de chimie appliquee-COFrRoCA*, Bacau, Romania, 2018, p. 101. ISSN 1582-540X.
19. **MOCANU, L.,** GONTA, M., MATVEEVICI, V., PORUBIN, V. Electroflotation of 2,2-Bis (hydroxymethyl) propionic acid from aqueous systems. In*: 21st International Symposium "The Environment and The Industry*", Book of Abstracts, Bucharest, Romania, 2018, pp. 25-26. ISSN-L: 1843-5831. https://ibn.idsi.md/vizualizare_articol/105981
20. **MOCANU, L**., GONTA, M., MATVEEVICI, V., PORUBIN, V. The catalytic oxidation of sodium lignosulfonate and direct red dye in the presence of hydrogen peroxide. В: *5-й міжнародний конгрес Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування*. Львів, Ukraine, 2018, p. 16. https://ena.lpnu.ua/handle/ntb/52361
21. **MOCANU, L.,** GONTA, M. Coagulation-flocculation process of direct red 81 dye and diethylene glycol fixing agent. In: *The International Symposium "Priorities of Chemistry for A Sustainable Development*" Priochem. 13th Edition, Bucharest, Romania, 2017, p. 119. ISSN 2285 – 8334. https://icechim.ro/wp-content/uploads/summary2017.pdf
22. GONTA, M., MATVEEVICI, V., **MOCANU, L.,** IAMBARTEV, V. Removing the mixture of dyes and dispersants by applying the methods of coagulation-electrofloatation and adsorbtion. In: *IVTH International Congress Environment protection. Energy saving. Sustainable environmental management EPESSEM'*, Lvov, Ukraine, 2016, p. 177. https://science.lpnu.ua/sites/default/files/attachments/2018/aug/14051/abstracts2016.pdf
23. GONTA, M., **MOCANU, L**., DUCA, GH., MATVEEVICI, V. Electrofloatation of textile wastewaters from dispersants and emollients. In: *19th International Symposium "The Environment and The Industry",* SIMI-2016. Book of Abstracts, Bucharest, Romania, 2016. pp. 85-86. https://ibn.idsi.md/sites/default/files/imag_file/2016_Book_of_Abstracts_SIMI.pdf
24. GONTA, M., DUCA, GH., MATVEEVICI, V., **MOCANU, L**., IAMBARTEV, V. Removal of colorants, surfactants and ethylene glycol by means electrofloatation, photocatalytic oxidation and adsorption. In: *18th International Symposium „The Environment and the Industry*", Book of Abstracts, Bucharest, Romania, 2015, pp. 47-48. ISSN 2344-3898.
25. GONTA, M., MATVEEVICI, V., DUCA, GH., **MOCANU, L.,** IAMBARTEV, V. Catalytic oxidation of textile dyes mixture and auxiliary compounds in mod solutions. In: *16th International Symposium „The Environment and the Industry*", Book of Abstracts, Bucharest, Romania, 2013, pp. 50-51. ISSN 2344-3898. https://ibn.idsi.md/vizualizare_articol/130081
26. GONŢA, 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. În: *Simpozionul international Prioritatile chimiei pentru o dezvoltare durabila, PRIOCHEM, ediţia a VIII-a*, Bucureşti, ROMÂNIA, 2012, p. 80. https://www.yumpu.com/en/document/read/7882810/volum-de-rezumate-icechim
27. GONTA, M., DUCA, GH., MATVEEVICI, V., **MOCANU, L.** Treatment of textile wastewater containing direct dyes in presence of anionic surfactants. In: *14TH International Symposium „The Environment and the Industry*", Book of Abstracts, Bucharest, Romania, 2011, pp. 105-106. ISSN-L:1843-5831.

28. **MOCANU, L**., GONȚA, M., MATVEEVICI, V., PORUBIN-SCHIMBĂTOR, V. Treatment direct red dye and free-formaldehyde system by electroflotation. In: *International Conference ICICH60*, Book of Abstracts, Chisinau, 2019, p. 181. ISBN 978-9975-62-428-2
29. PORUBIN-SCHIMBĂTOR, V., GONȚA, M**., MOCANU, L**. The diethylene glycol influence in the coagulation process of active and direct dyes. In: *International Conference ICICH60*, Book of Abstracts, Chisinau, 2019, p. 173. ISBN 978-9975-62-428-2
30. **MOCANUL, L**., GONTA, M., DUCA, GH. Catalytic oxidation of 2,2 di(hydroxymethyl) propionic acid. In: *The6th International Conference Ecological and Environmental Chemistry*, Book of Abstracts, Chisinau, 2017, p. 230. ISBN 978-5-00189-092-8.
31. **MOCANU, L**. Coagularea si floculare – etape distincte ale procesului de tratare fizico – chimica a apelor reziduale. În: *Chimie ecologica si estimarea riscului chimic, ed. XIII-XIV-a*, Chișinău, 2014, pp. 82-84. ISBN 978-9975-71-594-2.
32. GONTA, M., MATVEEVICI, V., **MOCANU, L**., IAMBARTEV, 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. In: *The International Conference Dedicated the 55 th Anniversaries from the Foundation of the Institute of Chemistry of the Academy of Sciences of Moldova*. Abstracts of Communications. Chisinau, Moldova, 2014, p. 35. ISBN 978-9975-62-371-1.
33. GONȚA, M., MATVEEVICI, V., IAMBARȚEV, V., **MOCANU, L**. Catalytic oxidation of ethylene glycol in the presence of direct textiles dyes. In: *The V International Conference-Symposium ECOLOGICAL CHEMSTRY, Book of Abstracts*, Chisinau, 2012, p. 43. ISBN 978-9975-71-097-8.
34. 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. In: *The V International Conference-Symposium ECOLOGICAL CHEMISTRY*, Book of Abstracts, Chisinau, 2012, p. 49. ISBN 978-9975-71-097-8.
35. **MOCANU, L**., MATVEEVICI, V. Diminuarea concentrației amestecului de coloranți direcți și activi și a surfactantilor din soluțiile model la tratarea lor prin metode fizico-chimice. În: *Chimie ecologica si estimarea riscului chimic, ediția XII, dedicata 20 ani de activitate a catedrei CIE*, Chișinău, 2012, pp. 51-52. ISBN 978-9975-71-324-5.
36. DUCA, GH., MATVEEVICI, V., GONTA, M., IAMBARTEV, V., ISAC, T., **MOCANU, L**. Catalytic Oxidation of active colorants. In: *The International Conference dedicated to the 50th anniversary from the foundation of the Institute of Chemistry of the Academy of Sciences of Moldova, Book of abstracts*, Chisinau, 2009, p. 227. ISBN 9975-62-133-3.
37. DUCA, GH., MATVEEVICI, V., GONTA, M., IAMBARTEV, V., **MOCANU, L**. Decrease of the direct colorants concentration in the textile waste waters. In: *The International Conference dedicated to the 50th anniversary from the foundation of the Institute of Chemistry of the Academy of Sciences of Moldova*, Book of abstracts, Chisinau, 2009, p. 226. ISBN 9975-62-133-3.
38. MATVEEVICI, V., DUCA, GH., GONȚA, M., IAMBARȚEV, V., ISAC, T., **MOCANU, L.** The photolysis of some direct azo – colorants in homogenous systems. In: *The International Conference dedicated to the 50th anniversary from the foundation of the Institute of Chemistry of the Academy of Sciences of Moldova*, Book of abstracts, Chisinau, 2009, p. 184. ISBN 9975-62-133-3.