

**MINISTERUL EDUCAȚIEI ȘI CERCETĂRII  
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**

Rezumatul tezei de doctor în științe chimice

**CHIȘINĂU, 2022**

Teza a fost elaborată în LCȘ Chimie ecologică și tehnologii chimice moderne, Departamentul Chimie Industrială și Ecologică "Academician Gheorghe DUCA", Facultatea de Chimie și Tehnologie chimică, Universitatea de Stat din Moldova

**Conducător științific:**

DUCA Gheorghe, doctor habilitat în științe chimice, profesor universitar, academician AȘM

**Consultant științific:**

GONȚA Maria, doctor habilitat în științe chimice, profesor universitar

**Referenți oficiali:**

COVALIOVA Olga, doctor habilitat, conferențiar cercetător, Institutul de Chimie

CIOBANU Mihail, doctor habilitat, conferențiar cercetător, Institutul de Chimie

**Componenta consiliului științific specializat:**

BOBEICĂ Valentin, președinte al CȘS, doctor habilitat, conferențiar universitar

BUNDUCHI Elena, secretar Științific al CȘS, doctor, conferențiar universitar

POVAR Igor, membru al CȘS, doctor habilitat, conferențiar universitar

GLADCHI Viorica, membru al CȘS, doctor, conferențiar universitar

NASTAS Raisa, membru al CȘS, doctor, conferențiar cercetător

Susținerea va avea loc la 31 octombrie 2022, ora 13.00 în ședința Consiliului științific specializat D 145.01-22-25 din cadrul *Universității de Stat din Moldova*, str. A. Mateevici 60, blocul 4, aula 222, or. Chișinău, MD-2009.

Teza de doctor și rezumatul pot fi consultate la Biblioteca Universității de Stat din Moldova și pe pagina web a ANACEC (<http://www.cnaa.md>).

Rezumatul a fost expedit la 29 septembrie 2022

Secretar științific al Consiliului științific specializat,  
doctor, conferențiar universitar



BUNDUCHI  
Elena

Conducător științific,  
doctor habilitat, profesor universitar, academician



DUCA Gheorghe

Consultant științific,  
doctor habilitat, profesor universitar



GONȚA Maria

Autor MOCANU Larisa



## CUPRINS

|                                                                                                                                                    |           |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>REPERELE CONCEPTUALE ALE CERCETĂRII .....</b>                                                                                                   | <b>4</b>  |
| <b>1 METODE FIZICO-CHIMIE DE EPURARE A APELOR REZIDUALE TEXTILE .....</b>                                                                          | <b>6</b>  |
| <b>2 MATERIALE ȘI METODE DE CERCETARE .....</b>                                                                                                    | <b>7</b>  |
| <b>3 ÎNLĂTURAREA POLUANȚILOR TEXTILI DIN EFLUENȚII SINTETICI/APE UZATE INDUSTRIALE TEXTILE PRIN APLICAREA PROCESELOR DE OXIDARE AVANSATĂ .....</b> | <b>9</b>  |
| <b>4 ELECTROFLOTAREA POLUANȚILOR TEXTILI DIN EFLUENȚII SINTETICI ÎN CELULA ELECTROCHIMICĂ CU ANOZI INSOLUBILI.....</b>                             | <b>14</b> |
| <b>5 COAGULAREA/FLOCULAREA POLUANȚILOR TEXTILI DIN EFLUENȚII SINTETICI CU UTILIZAREA SULFATULUI DE ALUMINIU ÎN CALITATE DE COAGULANT .....</b>     | <b>18</b> |
| <b>6 APLICAREA METODELOR FIZICO-CHIMICE COMBinate LA ÎNLĂTURAREA POLUANȚILOR TEXTILI DIN SOLUȚII APOASE.....</b>                                   | <b>21</b> |
| <b>CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI .....</b>                                                                                                     | <b>26</b> |
| <b>REFERINȚE BIBLIOGRAFICE .....</b>                                                                                                               | <b>28</b> |
| <b>LISTA LUCRĂRIILOR ȘTIINȚIFICE.....</b>                                                                                                          | <b>30</b> |
| <b>ADNOTARE .....</b>                                                                                                                              | <b>32</b> |
| <b>АННОТАЦИЯ .....</b>                                                                                                                             | <b>33</b> |
| <b>ANNOTATION .....</b>                                                                                                                            | <b>34</b> |

### LISTA ABREVIERILOR

|                                                                              |                                                  |                                                                              |
|------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|
| AF – aldehidă formică                                                        | PDAMDAC – poli (dialildimetil-clorura de amoniu) | ПК – прямой красный краситель                                                |
| AUX – auxiliar                                                               | POA – procese de oxidare avansată                | ПДК – предельно допустимая концентрация в сточных водах загрязняющих веществ |
| CBO <sub>5</sub> – consumul biochimic de oxigen 5 zile                       | RA – agent de colorare roșu reactiv 120          | ПОА – усовершенствованных процессов окисления                                |
| CCO – consumul chimic de oxigen                                              | RD – agent de colorare roșu direct 81            | ХПК – химическое потребление кислорода                                       |
| CMA – concentrație maximă admisibilă în apele uzate a substanțelor poluante  | rpm- rotații pe minut                            | Эгл – этиленгликоль                                                          |
| COL – agent de colorare                                                      | Tab. – tabel                                     | Bis-MPA – dihydroxy methyl propionic acid                                    |
| DEgl – dietilenglicol                                                        | TOC – carbon organic total                       | COD – chemical oxygen demand                                                 |
| DMPA – acid dihidroximetilpropionic                                          | UV – ultraviolet                                 | D – dyes                                                                     |
| Egl – etilenglicol                                                           | UV-Vis – ultraviolet-vizibil                     | DEG – diethylene glycol                                                      |
| Fig. – figură                                                                | TOC – carbon organic total                       | DR – direct red dye                                                          |
| NaLS – sare de natriu a acidului lignosulfonic                               | UV – ultraviolet                                 | EG – ethylene glycol                                                         |
| P – performanța de epurare prin aplicarea metodelor fizico-chimice combinate | UV-Vis – ultraviolet-vizibil                     | LASS - sodium salt of lignosulfonic acid                                     |
| PA – agent de colorare portocaliu reactiv 18                                 | Кр – красителей                                  | MAC – maximum admissible concentration                                       |
| PDAMDAC – poli dialildimetil-clorura de amoniu                               | КФХМ – комбинированных физико-химических методов | PO – propylene oxide                                                         |
|                                                                              | PK – реактивный красный краситель                | RO – reactive orange dye                                                     |
|                                                                              | PO – реактивный оранжевый краситель              | RR – reactive red dye                                                        |
|                                                                              | ДМПА – гидроксиметилпропионовая кислота          |                                                                              |
|                                                                              | ДЭгл – диэтиленгликоль                           |                                                                              |
|                                                                              | ЛСТНа – натриевая соль лигносульфокислоты        |                                                                              |

## REPERE CONCEPTUALE ALE CERCETĂRII

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

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

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

### Actualitatea și importanța temei abordate

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%, în sistemele de canalizare urbană sau sunt evacuate în bazinele acvatice naturale. Concentrația remanentă a agenților de colorare fiind de 200÷300 mg/L, iar a agenților auxiliari de 10÷60 mg/L. Acești poluanți textili sunt substanțe chimice sintetice greu biodegradabile, stabile din punct de vedere biochimic, destul de toxice pentru microorganismele din bazinele acvatice, iar limita lor admisibilă de deversare în bazinele acvatice variază de la 0,05 până la 0,5 mg/L.

Unul dintre efectele negative care rezultă din deversarea apelor uzate industriale textile este colorația intensă, care este asociată cu reducerea penetrării razelor solare în bazinele acvatice naturale, ceea ce, la rândul său, afectează procesul de fotosinteză și de autopurificare a apelor naturale.

Evacuarea apelor uzate industriale în mediului ambiant conduce la schimbarea compoziției chimice a apelor naturale. Din acest considerent, sunt necesare noi metode combinate pentru tratarea mai eficientă a apelor reziduale cu conținut de agenți auxiliari și agenți de colorare, ceea ce ar putea rezolva problema principală a chimiei ecologice – asigurarea unei compoziții chimice adecvate valorii biologice a sistemelor acvatice. Ca rezultat, este necesară atingerea valorilor limită admisibile de calitate pentru a nu provoca schimbarea compoziției chimice a apelor naturale, respectându-se *Legea apelor (Directiva 2000/60/ CE, Decretul-lege nr. 236/98 din 1 august 1998 și Hotărârea nr. 950 din 25.11.2013)*. Parametrii caracteristici apelor reziduale, care variază cel mai mult, sunt valorile pH-ului (de la 4,3 până la 11,9), valorile CCO (de la 195 până la 4400 mg/L), valorile CBO (de la 9,8 până la 1200 mg/L), valorile TOC (de la 84 până la 700 mg/L), sulfatii (de la 4,5 până la 2250 mg/L) etc. În timpul proceselor de epurare este important să se monitorizeze și alți parametri, cum ar fi: azotul amoniacal ( $\text{NH}_4^+$ ), nitrat ionul ( $\text{NO}_3^-$ ) și ortofosfat ionul ( $\text{PO}_4^{3-}$ ).

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

Pentru realizarea scopului au fost înaintate următoarele **obiective**:

- selectarea metodelor de cercetare și analiză, precum și adaptarea acestora la realizarea proceselor de oxidare/mineralizare și concentrare a poluanților textili prezenți în efluenții sintetici și apele uzate industriale;
- stabilirea condițiilor optime de realizare a proceselor de decontaminare și evaluarea performanței de înlăturare a poluanților textili din efluenții sintetici și apele uzate industriale;

- aplicarea metodelor de concentrare și a proceselor de oxidare avansată cu utilizarea reacțiilor catalitice și foto-catalitice;
- elaborarea schemelor de epurare a efluenților sintetici/reali ce conțin poluanți textili;
- extrapolarea rezultatelor obținute privind tratarea sistemelor model asupra procesului de epurare a apelor uzate industriale textile.

**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÷8 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.

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, 80 și, respectiv, 60% 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<sub>0</sub>, în medie, cu 90% și colorația cu 96%.

**Ipooteza 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 surfactanților în efluenții sintetici ce conțin și agenți de colorare mărește performanța de înlăturare a poluanților textili. În baza acestor constatări, s-au înaintat următoarele ipoteze:

**Ipooteza 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)).

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

**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) în sistemele studiate 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) în sistemele studiate 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<sub>2</sub> 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: pentru apele uzate industriale textile-90% și pentru efluenții sintetici până la 99%.

**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 *Chimie 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.** Cercetările au fost raportate și discutate la finele fiecărui an de studii de doctorat (2014-2017) la ședințele departamentului Chimie Industrială și Ecologică „Academician Gheorghe DUCA”, USM. Rezultatele cercetării au fost publicate în 60 de lucrări științifice și au fost prezentate la diferite manifestări științifice naționale (16) și internaționale (22).

#### ***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.

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 autorului și lista publicațiilor.

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

În Republica Moldova industria textilă deține un rol important economia națională [1]. Una dintre problemele importante asociate fabricilor de textile este calitatea efluenților textili deversați în sistemele de canalizare, râuri sau bazine acvatice, deoarece aceste ape nu corespund normelor sanitare și dezechilibrează procesele de autopurificare în corpurile acvatice [2]. Efluenții textili, în general, sunt caracterizați prin volume mari de apă și compoziție variată.

Deversarea necontrolată, fără epurarea prealabilă a efluenților contaminanți generează efecte negative asupra mediului ambiant: crește pH-ului apei receptoare, cauzând daune faunei și florei acvatice; se mărește turbiditatea; se micșorează concentrația de oxigen dizolvat în apă astfel, provocând moartea organismelor acvatice, iar ca rezultat se obțin compuși mirositori și toxici [3]. Principalele probleme determinate de apele reziduale sunt legate de valorile ridicate ale CCO, CBO, prezența colorației intense, a ionilor metalici ( $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ), precum și a electroliților. Se estimează că o mare parte dintre întreprinderile de finisare chimică textilă evacuează efluenți care sunt caracterizați de un grad de toxicitate peste normele existente [1]. Astfel, această situație s-a transformat într-o problemă ecologică care necesită rezolvare prin elaborarea unor scheme de epurare a apelor reziduale potrivite compoziției efluenților textili evacuați în mediul acvatic și ar asigura valoarea biologică a ecosistemelor.

În *capitolul 1* este prezentată succint caracteristica generală a apelor uzate industriale textile și impactul lor asupra mediului ambiant ca rezultat al deversării efluenților textili neepurați. În baza investigațiilor bibliografice studiate, s-a constatat că compoziția efluenților textili este foarte diversă și complexă, iar pentru înlăturarea poluanților textili se utilizează diferite procedee fizico-chimice [3-26]. În acest scop, au fost studiate principiile următoarelor metode fizico-chimice de epurare a efluenților textili: 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 (POA) omogene și eterogene. Studiile de specialitate relevă că radicalii OH sunt particule care au un potențial înalt de oxidare ( $E^0=2,8$  V) și care participă în reacțiile de oxidare/mineralizare a poluanților, transformându-i în produși cu masă moleculară mai mică și toxicitate scăzută. S-a constatat că un număr limitat de lucrări relevă mecanismele de înlăturare a agenților auxiliari prezenți în apele reziduale textile. Ca rezultat, pentru epurarea efluentului rezidual textil au fost selectate și studiate atât metodele fizico-chimice nedistructive (coagularea/flocularea), cât și metodele distructive (procesele de oxidare catalitică cu reagentul Fenton și foto-Fenton, procesele de electroflotare și electroflotare/coagulare), în vederea obținerii unor concluzii pertinente, care ulterior au permis formularea scopului și a principalelor obiectivelor.

Studiul bibliografic referitor la epurarea efluenților textili prin aplicarea metodei de electroflotare a condus la următoarele concluzii: electroflotarea efluenților textili se realizează la valori neutre ale pH-ului, în prezența electrolitului  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; timpul de electroflotare depinde de compoziția efluentului textil; prin adaptarea densității curentului electric se optimizează raportul dintre faza solidă și concentrația bulelor de gaze electrolitice, iar natura electrozilor determină mărimea bulelor de gaze. Eficiența procesului 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  $96\pm 100\%$  pentru decolorare și  $40\pm 76\%$  pentru valorile CCO, comparativ cu performanța procesului în prezența sărurilor de fier, unde valorile CCO se reduc cu  $27\div 45\%$ , iar gradul de decolorare scade cu 5% (coagularea cu săruri de fier(III) are anumite avantaje: fierul dizolvat rămas în sistem utilizează, ulterior, în procesul de oxidare Fenton sau Fenton/UV); se aplică cu succes la pre-tratarea apelor uzate textile, înainte de a fi aplicate POA sau tehnologia de separare cu membrane (în special, se utilizează pentru reciclarea compușilor secundari din efluenții textili). Procesele de oxidare avansată se folosesc atât ca metode de pre-tratare a efluenților textili, cât și ca metode intermediare care se realizează în mediul acid cu participarea catalizatorilor ( $\text{Fe}^{2+}$  și  $\text{TiO}_2$ ) și a peroxidului de hidrogen ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) în calitate de oxidant, iar performanțele procesului de oxidare sunt influențate de raportul dintre reactanți, iar raportul optim se stabilește 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 electroflotare, coagulare/floculare, electroflotocoagulare. Conform investigațiilor bibliografice realizate [2-24], s-a constatat că există un număr neînsemnat de lucrări care relevă mecanismele de înlăturare a agenților auxiliari prezenți în apele reziduale textile.

## 2. MATERIALE ȘI METODE DE CERCETARE

Cercetările au fost realizate în cadrul LCȘ *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 și anorganică de calitate „puriss” (97-99%), procurăți de la companiile „Sigma-Aldrich”, „Acros Organics”, „Alfa Aesar”: agenți de colorare roșu direct 81, RD ( $\text{C}_{29}\text{H}_{19}\text{N}_5\text{Na}_2\text{O}_8\text{S}_2$ ), roșu reactiv 120, RA ( $\text{C}_{44}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{N}_{14}\text{O}_{20}\text{S}_6\text{Na}_6$ ), portocaliu reactiv 18, PA ( $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{Na}_2\text{O}_{11}\text{S}_3$ ), agent de dispersie – sare de sodiu a acidului lignosulfonic, NaLS ( $(\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{Na}_2\text{O}_{10}\text{S}_2)_n$ ), agent de emoliere – acid 3,3-dihidroxil-2-2-metilpropionic, DMPA ( $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4$ ), agenți de fixare – dietilenglicol, DEgl ( $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_3$ ), etilenglicol, Egl ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ ), agent de dezinfectare – aldehidă formică, AF ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), agent de floculare – poli (dialildimetil-clorură de amoniu), PDAMDAC ( $(\text{C}_8\text{H}_{16}\text{ClN})_n$ ), agent de coagulare – sulfat de aluminiu hidrat ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ ), agenți de oxidare – dicromat de potasiu ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) și peroxid de hidrogen ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), agent de reducere – sulfat de argint

(Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), agenți catalitici – sulfat de fier(II) și amoniu hidrat ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6 H<sub>2</sub>O) și dioxid de titan (TiO<sub>2</sub>), electrolit – sulfat de natriu (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Pentru ajustarea valorii pH-lui s-a folosit hidroxidul de natriu (NaOH) și acidul sulfuric (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

Apele uzate industriale textile se formează ca rezultat al procesării fibrelor și a țesăturilor textile din diferite etape tehnologice de prelucrare [4] și se caracterizează prin compoziție chimică destul de complexă. Însă, o atenție sporită a fost îndreptată către principalii componenți ai băilor de vopsire – agenții de colorare direcți și reactivi, agenții auxiliari de dispersie și chimicalele textile de bază. Din cauza naturii lor sintetice, atât agenții de colorare, cât și o mare parte din agenții auxiliari, sunt greu sau chiar nebiodegradabili. Agenții de colorare, care sunt principalii componenți în băile de vopsire, au concentrația remanentă de zece ori mai mare (după valorile CCO<sub>0</sub>) comparativ cu concentrația agenților auxiliari [3]. Pentru modelarea efluenților sintetici textile cu compoziție chimică diferită, în lucrare dată au fost utilizate substanțe organice de bază (agenți de colorare textile), precum și auxiliare (agenți auxiliari textile) conform specificațiilor de calitate prevăzute de ISO 9001:2015. În tabelul 2.1, este redată, prin comparație, caracteristica unui efluent sintetic și a unui efluent real rezultat la vopsirea fibrelor de bumbac.

Din investigațiile bibliografice [2-16], s-a constatat ca performanța de epurare a apelor reziduale textile depinde de natura poluanților organici prezenți în efluentul textil, concentrația lor inițială determinată de valorile CCO<sub>0</sub>, (mgO/L), precum și de metodele de pre-tratare aplicate. Conform obiectivelor tezei de doctorat, efluenții sintetici au fost epurați atât prin aplicarea individuală a metodelor de electroflotare, coagulare, electroflotare/coagulare, POA, cât și prin aplicarea metodelor fizico-chimice combinate. Cercetările de laborator s-au realizat pe efluenți sintetici cu diferită compoziție, modelându-se sisteme (de la simplu la compus), cât mai apropiate de compoziția apelor uzate industriale textile

**Tabelul 2.1. Caracteristica efluenților sintetici și reali textile ce conțin agent de colorare roșu direct 81**

| Parametri               | CCO <sub>0</sub> ,<br>mgO/L | σ,<br>Sm <sup>-1</sup> | t, °C | pH      | [COL] <sub>0</sub> ,<br>mg/L | [AUX] <sub>0</sub> ,<br>mg/L | λ <sub>max</sub> , nm |
|-------------------------|-----------------------------|------------------------|-------|---------|------------------------------|------------------------------|-----------------------|
| <b>Efluent sintetic</b> | 100÷700                     | 18                     | 25    | 4,5÷6   | 100÷400                      | 10÷80                        | 505                   |
| <b>Efluent real</b>     | 9500÷1000                   | 23,2                   | 36    | 10,5÷11 | 200÷250                      | 20÷80                        | 528                   |

Principiul metodei de electroflotare se bazează pe formarea bulelor mici de oxigen și hidrogen la electroliza apei, ca rezultat al reacțiilor electrochimice care au loc la electrozi în celula electrochimică [5]. La etapa primară, bulele de gaz aderă la particulele de poluanți, iar la etapa a doua are loc coliziunea acestor bule cu particulele de poluanți prin scăderea densității grupului de particule-bule, până la valori mai mici ca densitatea apei și ridicarea lor la suprafața lichidului. Pentru studiul procesului de electroflotare, s-a realizat modelarea efluenților sintetici *substrat-H<sub>2</sub>O-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*, în funcție de diferiți parametri fizico-chimici. Celula electrochimică reprezintă sistemul format prin cuplarea a doi electrozi monopolari, așezați paralel în partea de jos a celei, cu distanța dintre electrozi de 5·10<sup>-2</sup> m<sup>2</sup>. Astfel de amplasare a electrozilor conduce la o eficiență sporită de înlăturare. Astfel, procesul de electroflotare s-a studiat în funcție de valoarea intensității curentului electric *I* (A), timpul de electroflotare *t* (min), volumul soluției *V* (L), concentrația inițială a floculantului [*PDAMDAC*]<sub>0</sub> (mg/L), concentrația inițială a agenților textile [*COL*]<sub>0</sub> și [*AUX*]<sub>0</sub> (mg/L).

Principiul metodei de coagulare 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 [14]. Pentru realizarea procesului de coagulare, s-a modelat următoarele tipuri de sisteme: *substrat-H<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>* și *substrat-H<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>-PDAMDAC*. S-a stabilit experimental parametrii



fizico-chimici care influențează eficiența de coagulare: viteza și timpul de agitare  $v$  (rpm) și  $t$  (min); pH-ul de coagulare; temperatura  $t$  ( $^{\circ}\text{C}$ ); concentrația coagulantului  $[\text{Al}^{3+}]_0$  (mg/L), concentrația floculantului  $[\text{PDAMDAC}]_0$ , concentrația inițială a agenților textili  $[\text{COL}]_0$  și  $[\text{AUX}]_0$ .

Metoda de electroflotare/coagulare este una combinată ce include procese de coagulare și de electroflotare. Principiul de bază constă în introducerea manuală a ionilor  $\text{Al(III)}$ , iar gazele rezultate în urma reacției de electroliză a apei formează bule fine ce se asociază cu poluanții coagulați, fiind inițiată eliminarea acestora prin flotație [6]. Pentru realizarea procesului de electroflotocoagulare s-au modelat diferite sisteme, în baza condițiilor optime prestabilite la electroflotare și coagulare: *substrat*– $\text{H}_2\text{O}$ – $\text{Na}_2\text{SO}_4$ – $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  și *substrat*– $\text{H}_2\text{O}$ – $\text{Na}_2\text{SO}_4$ – $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ – $\text{PDAMDAC}$ .

Procesele de oxidare avansată (POA) sunt cunoscute ca procese distructive, care se realizează prin interacțiunea radicalilor OH cu poluanții textili [16]. Metoda se bazează pe acțiunea dintre peroxid de hidrogen cu un catalizator, iar ca rezultat, se generează radicalii OH extrem de activi și non-selectivi, capabili să oxideze agenții textili și să-i transforme în produse intermediare necolorate cu masă moleculară mică sau până la  $\text{CO}_2$  și  $\text{H}_2\text{O}$ . Concentrația radicalilor OH generați depinde de natura catalizatorului, iar eficiența POA depinde, atât de raportul molar dintre reactanți  $\text{H}_2\text{O}_2$ : *catalizator*, cât și de valorile  $\text{CCO}_0$ . Pentru realizarea POA, s-au modelat atât sisteme omogene (*substrat*– $\text{H}_2\text{O}$ – $\text{H}_2\text{O}_2$ – $\text{Fe}^{2+}$ , *substrat*– $\text{H}_2\text{O}$ – $\text{H}_2\text{O}_2$ – $\text{Fe}^{2+}$ – $\text{UV}$  ( $\lambda=254\text{ nm}$ ), *substrat*– $\text{H}_2\text{O}$ – $\text{H}_2\text{O}_2$ – $\text{Fe}^{2+}$ – $\text{UV}$  ( $\lambda=365\text{ nm}$ )), cât și sisteme eterogene (*substrat*– $\text{H}_2\text{O}$ – $\text{H}_2\text{O}_2$ – $\text{TiO}_2$ – $\text{UV}$  ( $\lambda=254\text{ nm}$ ) și *substrat*– $\text{H}_2\text{O}$ – $\text{H}_2\text{O}_2$ – $\text{TiO}_2$ – $\text{UV}$  ( $\lambda=365\text{ nm}$ )).

Cercetările spectrofotometrice au fost realizate cu ajutorul spectrofotometrului UV/Vis T80+ dotat cu soft de înregistrare a spectrelor și de prelucrare a datelor. În baza rezultatelor obținute, s-a calculat gradul de decolorare ( $R$ , %), gradul de oxidare/mineralizare (Oxid/min, %) și performanța de înlăturare ( $E$ , %) (Ec. 2.1-2.3) a poluanților textili prezenți în efluenții sintetici și în apele uzate industriale [27].

$$R (\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot 100\% \quad (2.1)$$

$$E (\%) = \frac{\text{CCO}_0 - \text{CCO}_t}{\text{CCO}_0} \cdot 100\% \quad (2.2)$$

$$\text{Oxid/min} (\%) = \frac{\text{CCO}_0 - \text{CCO}_t}{\text{CCO}_0} \cdot 100\% \quad (2.3)$$

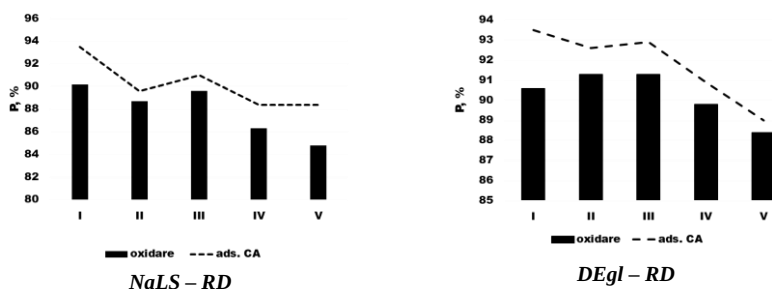
Concentrația de lucru a poluanților textili a fost exprimată prin concentrația masică, iar concentrația reactanților a fost exprimată prin concentrația molară. Gradul de precizie s-a determinat prin repetabilitatea experimentelor în aceeași zi, pentru trei sisteme, respectându-se aceleași condiții și analizându-se aceiași indicatori.

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

În acest capitol se prezintă succint rezultatele cercetărilor referitoare la oxidarea catalitică în fază omogenă cu reagentul Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) și foto-Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ) și oxidarea foto-catalitică eterogenă sub acțiunea razelor UV prin activarea catalizatorului: dioxidul de titan ( $\text{TiO}_2$ ). Procesele de oxidare avansată sunt recomandate pentru epurarea apelor reziduale cu o încărcare de până la aproximativ 300 mgO/L după valorile  $\text{CCO}_0$  la pH acid (2,5). 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 cum ar fi: acidul acetic, sulfonic, oxalic, sulfuric, nitric, sulfuric și clorhidric (cantități mici), 2-butendiodic, benzoic, formic, benzamida, aldehidă formică, care sunt adsorbți pe suprafața cărbunelui activ [18-24].

Obiectivul principal al studiului POA a fost stabilirea eficienței procesului de oxidare/mineralizare în funcție de natura catalizatorilor. Astfel, două tipuri de efluenți sintetici care diferă

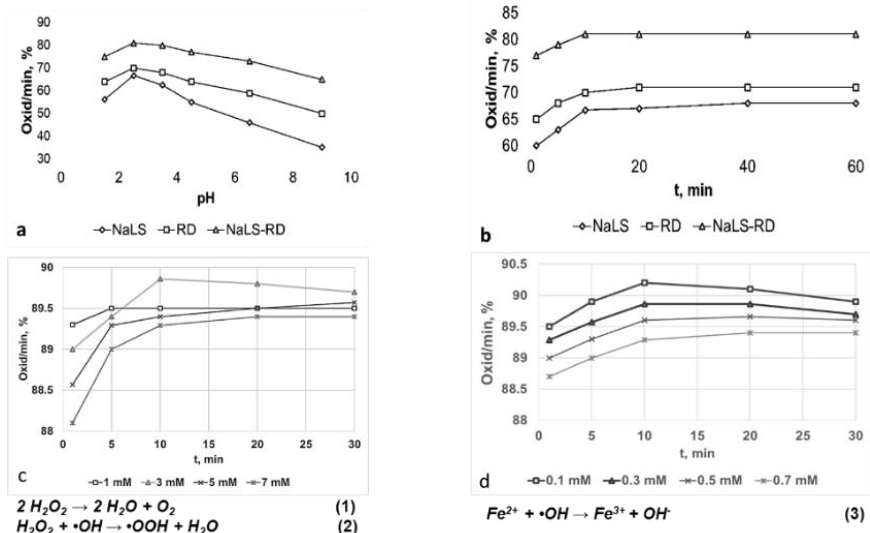
prin natura auxiliarului, au fost oxidate cu reagentul Fenton, Fenton/UV și  $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  (Fig. 3.1) și s-a determinat că gradul de oxidare/mineralizare este cuprins în limitele de 85–90%. La oxidarea Fenton a poluanților din efluentul sintetic *NaLS–RD* timp de 10 min, valorile  $\text{CCO}_0$  s-au redus cu 90% (sistemul I), iar în prezența reagentului Fenton/UV ( $\lambda=254$  nm) s-a obținut un grad de oxidare/mineralizare mai mic-88,7%, deoarece complexii aqua ferici  $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ , formați la pH 2,5 absorb lumina în intervalul de lungimi de undă de la 290 până la 410 nm. La oxidarea cu reagentul Fenton/UV ( $\lambda=365$  nm), speciile  $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$  absorb radiațiile cu  $\lambda=365$  nm, dar din cauza colorației intense, penetrarea luminii este redusă și gradul de oxidare/mineralizare este de 89,7% [16]. La oxidarea eterogenă  $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  ( $\lambda=254$  și 365 nm) a sistemelor IV și V, valorile  $\text{CCO}_0$  s-au redus, doar, cu 85%, deoarece  $\text{TiO}_2$  care este în stare suspendată, reduce intensitatea razelor și mărește dispersia luminii [21].



**Fig. 3.1. Oxidarea avansată a poluanților din efluenții sintetici *NaLS–RD* și *DEgl–RD* urmată de adsorbția pe CA;  $[\text{RD}]_0=200$  mg/L,  $[\text{NaLS}]_0=60$  mg/L,  $[\text{DEgl}]_0=60$  mg/L,  $[\text{Fe}^{2+}]_0=0,3$  mM,  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0=3$  mM, pH=2,5 (Fenton),  $[\text{TiO}_2]_0=0,5$  g/L, pH=3,5 ( $\text{TiO}_2$ ),  $t=10$  min, 25 °C**  
**I– $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ , II– $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  ( $\lambda=254$  nm), III– $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  ( $\lambda=365$  nm),**  
**IV– $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  ( $\lambda=254$  nm), V– $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  ( $\lambda=365$  nm)**

În baza rezultatelor obținute, în continuare, a fost studiată oxidarea Fenton a poluanților textili prezenți în efluenții sintetici studiați. Pentru obținerea unui grad înalt de oxidare/mineralizare a poluanților textili cu reagentul Fenton, s-au stabilit experimental parametrii fizico-chimici care ar putea influența pozitiv sau negativ oxidarea/mineralizarea poluanților grei biodegradabili (Fig. 3.2). Valoarea pH-lui influențează puternic gradul de oxidare, deoarece în funcție de pH-ul mediului de reacție, se formează diferite specii a ionilor de fier (Fig. 3.2 a). Astfel, la pH de 2,5 se formează ioni aqua ferici în cantități mari, care la interacțiunea cu  $\text{H}_2\text{O}_2$  generează radicalii OH cu o constantă de viteză de  $70 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ , ceea ce a dus la reducerea valorilor  $\text{CCO}_0$  cu 60, 70 și, respectiv, 80%, în funcție de compoziția efluentului sintetic. La pH>2,5, ionii  $\text{Fe}^{2+}$  hidrolizează și formează complexi ai fierului cu activitate catalitică redusă astfel, valorile  $\text{CCO}_0$  se reduc doar cu 40, 50 și, respectiv, 70%. Pentru a determina influența concentrațiilor inițiale a reactanților, la început, s-a variat concentrația  $\text{H}_2\text{O}_2$ , în intervalul  $1 \div 7$  mM, menținându-se constantă concentrația ionilor  $\text{Fe}^{2+}$  de 0,3 mM (Fig. 3.2 c), apoi s-a variat concentrația ionilor  $\text{Fe}^{2+}$ , în intervalul  $0,1 \div 0,7$  mM, păstrându-se constantă concentrația oxidantului de 1 mM (Fig. 3.2 d). S-a constatat că formarea radicalilor OH are loc în primul minut de reacție (Fig. 3.2 b), iar creșterea timpului de oxidare mărește eficiența procesului de epurare. Prin urmare, odată cu creșterea concentrației peroxidului de hidrogen de la 1 până la 7 mM, conform reacției Fenton, se produce o concentrație mai mare de radicali OH și gradul 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. Concentrația inițială de

$H_2O_2$  în intervalul 1÷5 mM influențează nesemnificativ eficiența epurării. La concentrații mai mari, în intervalul 5÷7 mM, peroxidul de hidrogen poate fi recombinat cu radicalii OH (Fig. 3.2 c, Ec. 2) și formează radicalul hidroperoxil ( $HO_2\bullet$ ,  $E^0=1,46$  V), care este un agent oxidant mai slab decât radicalul hidroxil ( $\bullet OH$ ,  $E^0=2,8$  V). Mai mult decât atât, cantitatea mare de oxidant (7 mM) duce la mărirea valorilor CCO<sub>1</sub> cu 2÷5% față de restul concentrațiilor. Pe de altă parte, 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. La variația concentrației ionilor  $Fe^{2+}$ , cele mai mari rate de oxidare/mineralizare s-au obținut în intervalul de concentrații ale ionilor  $Fe^{2+}$  de 0,1÷0,3 mM după 10 min. Gradul de oxidare/mineralizare la concentrațiile de 0,1, 0,3, 0,5 și 0,7 mM ioni  $Fe^{2+}$  sunt de 89,5, 89,2, 89 și, respectiv, 88%. Astfel, la concentrații ale ionilor  $Fe^{2+}$  mai mari de 0,1 mM, gradul de oxidare/mineralizare scade, din cauza recombinației ionilor  $Fe^{2+}$  cu radicalii OH (Fig. 3.2 d, Ec. 1) [26].

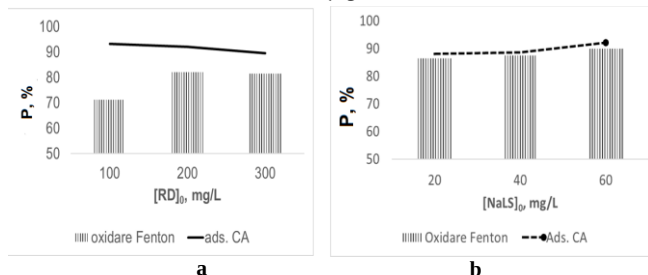


**Fig. 3.2. Dinamica schimbării parametrilor fizico-chimici în oxidarea Fenton a poluanților textili prezenți în efluenții sintetici studiați;  $[NaLS]_0=60$  mg/L,  $[RD]_0=200$  mg/L, 25 °C**  
a—valoarea pH-ului, b—timpul de reacție, c—concentrația oxidantului (NaLS–RD),  
d—concentrația ionilor  $Fe^{2+}$  (NaLS–RD)

Un alt parametru important al proceselor de epurare în aplicarea practică este concentrația inițială a poluanților textili studiați (Fig. 3.3). Influența concentrațiilor inițiale ale agentului de colorare direct RD în intervalul 100÷300 mg/L și ale dispersatului NaLS în intervalul 20÷60 mg/L asupra gradului de oxidare/mineralizare și a performanței de adsorbție pe cărbune activ au fost evaluate la concentrația de 0,3 mM a ionilor  $Fe^{2+}$  și 3 de mM a  $H_2O_2$ . Datele experimentale au arătat că odată cu creșterea concentrației inițiale de agent de colorare RD în efluentul sintetic analizat (de la 100 până la 200 mg/L), gradul de oxidare/mineralizare se mărește de la 71 până la 82%, deoarece creșterea concentrației mărește coliziunea dintre contaminanții organici și radicalii OH, în timp ce concentrația lui din soluție nu se modifică. Cu toate acestea creșterea, în continuare, a concentrației agentului de colorare mai înaltă decât

nivelul optim (300 mg/L), a adus la reducerea eficienței de degradare (80%). Acest lucru se datorează indisponibilității unui număr suficient de radicali OH. Prin urmare, și gradul de decolorare scade odată cu creșterea concentrației de agent de colorare RD (300 mg/L), deoarece produșii intermediari formați, la fel, consumă radicalii OH.

Conform rezultatelor experimentale, creșterea concentrației de agent de colorare RD a dus la o concurență între produșii intermediari (amine aromatice) formați și



**Fig. 3.3. Performanța de epurare a efluenților sintetici NaLS-RD în funcție de concentrația inițială a agenților textili;  $[Fe^{2+}]_0=0,3$  mM,  $[H_2O_2]_0=3$  mM, pH=2,5, t=10 min, 25 °C**  
a – în funcție de  $[RD]_0$  și b – în funcție de  $[NaLS]_0$

moleculele agentului de colorare inițial. Astfel, atunci când concentrația agentului de colorare direct RD crește, anihilează catalizatorul, formând o cantitate mai mare de compuși complecși. Mărirea concentrației inițiale a dispersatului de la 20 până la 60 mg/L, a mărit gradul de oxidare/mineralizare de la 85 până la 90%. Moleculele dispersatului se oxidează parțial, deoarece ele conțin radicali ai hidrocarburilor saturate neramificate, ceea ce le conferă stabilitate. Însă, prezența lui în efluenții sintetici, poate mări gradul de oxidare/mineralizare, deoarece radicalii OH se pot regenera din compușii intermediari rezultați la oxidarea NaLS. După stabilirea parametrilor optimi de oxidare Fenton, s-a realizat epurarea a unsprezece tipuri de efluenți sintetici, modelate de la simplu la complex (Tab. 3.1).

**Tabelul 3.1. Oxidarea Fenton a poluanților textili din efluenții sintetici studiați;**

$[COL]_0=200$  mg/L,  $[AUX]_0=60$  mg/L,  $[NaLS-DMPA-DEgl]_0=60$  mg/L, pH=2,5, t=10 min, 25 °C

| Sisteme model studiate       | CCO <sub>6</sub> ,<br>mgO/L | CCO <sub>6</sub> ,<br>mgO/L | Oxid/min,<br>% | $k \cdot 10^{-2}$ ,<br>s <sup>-1</sup> | $W \cdot 10^{-4}$ ,<br>g/L · s <sup>-1</sup> | $\tau_{1/2}$ ,<br>s |
|------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|----------------|----------------------------------------|----------------------------------------------|---------------------|
| NaLS                         | 60                          | 20,6                        | 65,7           | 1,8                                    | 6,6                                          | 38,9                |
| DMPA                         | 80                          | 20,6                        | 65,7           | 2,3                                    | 9,9                                          | 30,7                |
| DEgl                         | 95                          | 21,3                        | 58,8           | 2,5                                    | 12,3                                         | 27,8                |
| RD                           | 150                         | 20,1                        | 73,6           | 3,4                                    | 21,7                                         | 20,7                |
| NaLS-RD                      | 210                         | 33,1                        | 78,0           | 3,1                                    | 29,5                                         | 22,5                |
| DMPA-RD                      | 280                         | 52,0                        | 75,0           | 2,8                                    | 38,0                                         | 24,7                |
| DEgl-RD                      | 275                         | 34,0                        | 88,0           | 3,5                                    | 40,0                                         | 19,9                |
| NaLS-DMPA-DEgl-RD            | 240                         | 71,3                        | 76,2           | 2,4                                    | 38,1                                         | 29,0                |
| NaLS-DMPA-DEgl-RD-Egl        | 350                         | 48,6                        | 86,1           | 3,3                                    | 50,2                                         | 21,1                |
| NaLS-DMPA-DEgl-RD-PDAMDAC    | 550                         | 160,0                       | 75,0           | 2,1                                    | 65,0                                         | 33,6                |
| NaLS-DMPA-DEgl-RD-AF-PDAMDAC | 530                         | 62,5                        | 88,2           | 3,6                                    | 77,9                                         | 19,5                |

Din rezultatele experimentale, s-a observat că prezența agenților auxiliari în efluenții sintetici, care au în compoziția lor agent de colorare RD, mărește gradul de oxidare/mineralizare, în medie, cu 10÷20%. În timpul oxidării, în diferite etape, se formează acidul formic și acidul oxalic, care, la rândul lor, în condiții aerobe, se regenerează surse suplimentare de radicali OH și la interacțiunea cu poluanții, îi transformă în compuși în alți compuși mai puțin toxici [26]. La fel, conform datelor tabelare (Tab. 3.1),

se observă că pe măsură ce efluenții sintetici au compoziție mai complexă, se mărește gradul de oxidare/mineralizare, constanta de viteză și viteza de reacție. În acest context, metoda Fenton poate fi utilizată ca metodă intermediară de oxidare a moleculelor de poluanți textili cu masă moleculară mare, care sunt transformați în compuși cu masă moleculară mică și pot fi adsorbiți pe suprafața cărbunelui activ.

Epurarea apelor uzate industriale textile a fost studiată prin extrapolarea rezultatelor obținute în baza studiului epurării realizate prin aplicarea POA asupra efluenților sintetici. Efluentul textil real, provenit din baia de vopsire a bumbacului, (fabrica de textile Tirotex) se caracterizează prin compoziție complexă (Tab. 2.1), iar la nivel de laborator, studiile pentru un asemenea tip de efluent real s-au realizat doar după o diluție preliminară, astfel ca valorile  $\text{CCO}_0$  să nu fie mai mari de 650 mgO/L. Oxidarea omogenă și eterogenă a fost aplicată în etapa de pre-tratare, în baza rezultatelor obținute pe efluenți sintetici. Astfel, 0,25 L efluent real cu valori  $\text{CCO}_0$  de 650 mg/L s-a oxidat cu reagentul Fenton, Fenton/UV ( $\lambda=365$  nm) și  $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  ( $\lambda=365$  nm). 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 experimental pentru efluenții sintetici, iar pentru efluentul real, gradual s-a mărit concentrația  $\text{H}_2\text{O}_2$  în intervalul 1÷9 mM, în vederea creșterii eficacității de epurare atât după valorile  $\text{CCO}_0$ , cât și după gradul de decolorare. Restul variabilelor s-au menținut constante: concentrația ionilor  $\text{Fe}^{2+}$  de 0,3 mM, concentrația  $\text{TiO}_2$  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 de 3,8 la temperatura camerei. După aplicarea POA odată cu creșterea concentrației de oxidant de la 1 până la 6 mM, s-a observat că atât gradul de decolorare a crescut, în medie, de la 50 până la 90%, cât și gradul de oxidare/mineralizare de la 18 până la 40%. La o creștere suplimentară a concentrației de oxidant de la 6 până la 9 mM, gradul de oxidare/mineralizare a scăzut, fiindcă au loc reacții paralele între excesul de peroxid de hidrogen și radicalii OH, rezultând specii  $\text{HO}_2^\cdot$  cu un potențial de oxidare mai mic sau este legată cu faptul că  $\text{H}_2\text{O}_2$  are proprietăți reducătoare, care la interacțiunea cu  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (0,25 N), mărește valorile  $\text{CCO}_0$ . Astfel, s-a constatat că concentrația optimă a oxidantului este de 6 mM, dublă comparativ cu efluentul sintetic (3 mM). Aceasta se datorează faptului că apele reziduale textile au compoziție complexă, care pe lângă compușii de bază includ, de obicei și anioni ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ) precum și materii organice (ex. acidul humic). Acești compuși reacționează cu radicalii OH (dar nu cu  $\text{HO}_2^\cdot$ ), iar ca rezultat, are loc consumul lor prin reacții radicale [26]. La variația ionilor  $\text{Fe}^{2+}$  se observă că eficiența de epurare a crescut pe măsură ce a crescut concentrația catalizatorului, însă o cantitate mai mare de ioni  $\text{Fe}^{2+}$  duce la încălcarea normelor de deversare a apelor evacuate (CMA pentru ioni  $\text{Fe}^{2+}$  este 12 mg/L) [9]. Astfel, la oxidarea poluanților textili cu reagentul foto-Fenton, gradul de oxidare/mineralizare este de 40% la concentrația ionilor  $\text{Fe}^{2+}$  de 0,3 mM (concentrație optimă pentru efluentul sintetic) și ajunge la 70% la 5 mM ioni  $\text{Fe}^{2+}$ , iar gradul de decolorare nu este influențat de concentrația catalizatorului. Performanța de epurare a apelor reziduale industriale textile prin aplicarea metodei de oxidare Fenton/UV este mai înaltă comparativ cu performanța procesului Fenton, fiindcă colorația este mai redusă (Abs la  $\lambda=505$  nm este de 0,9 u.a.) și respectiv, ionii aqua ferici adsorb razele UV, ceea ce accelerează regenerarea ionilor  $\text{Fe}^{2+}$  și duce la creșterea cantității de radicali OH disponibilă pentru oxidarea/mineralizarea poluanților textili. Deși, metodele de oxidare avansată sunt caracterizate prin constante mari de viteză  $10^7\div10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ , ele s-au dovedit a fi ineficiente în etapa primară, pentru atingerea standardelor la deversarea apelor în bazinele acvatice, iar efluenții se încarcă cu diferite produse secundare rezultate în urma reacțiilor de oxidare chimică, care necesită tratare suplimentară.

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

În vederea realizării sarcinilor propuse pentru acest capitol, s-au stabilit condițiile optime pentru principalii parametri fizico-chimici care influențează eficiența de electroflotare: intensitatea curentului electric  $I$  (A) și timpul de electroliză  $t$  (min). Procesul de electroflotare al efluenților sintetici luați în studiu, s-a realizat cu scopul diminuării concentrației poluanților textili greu degradabili (agenți auxiliari și agenți de colorare textili) prin determinarea valorilor  $CCO_0$ , a performanței de înlăturare  $E$  (%) și a gradului de decolorare  $R$  (%).

Unul dintre obiectivele de bază al 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),  $t$  (min), s-a calculat densitatea curentului electric la catod  $i$  ( $A \cdot m^{-2}$ ) la pH de  $5,5 \div 6,0$  și cantitatea de electricitate care a trecut prin soluție  $Q$  (A·s).

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

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

unde,  $I$ —intensitatea curentului electric (A) unde,  $S_c$ —suprafața catodului ( $m^2$ ) 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, s-a realizat în condițiile optime prestabilite experimental: un volum de 0,25 L de soluție modelată s-a electroflotat timp de 10 min prin acțiunea a  $54,1 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$  la valorile pH-ului de  $5,5 \div 6,0$ . Ca rezultat al cercetărilor de laborator, s-a constatat că concentrația compușilor organici se micșorează, în medie, cu  $80 \div 90\%$ , în funcție de concentrația agenților auxiliari, a agenților de colorare, dar și de complexitatea efluenților sintetici. S-a observat că eficiența de înlăturare a *DMPA* este cu 10% mai mică decât a *NaLS*, deoarece conform structurii chimice a *DMPA*, emolientul are mai multe grupe hidrofile față de restul agenților auxiliari prezenți în efluenții sintetici studiați, ceea ce mărește solubilitatea și împiedică ridicarea lui la suprafața lichidului de către bulele de oxigen și hidrogen generate la electroliza apei. Pentru cercetare, s-au modelat efluenți sintetici textili ce diferă prin compoziție chimică și valori  $CCO_0$  (Tab. 4.1), dar care au în compoziția sa diferite concentrații inițiale de emolient *DMPA*.

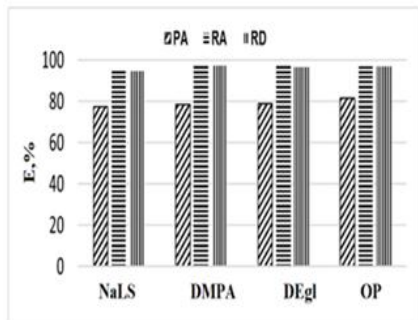
**Tabelul 4.1. Valorile  $CCO_t$  (mgO/L) obținute după procesul de electroflotare pentru efluenții sintetici textili studiați;  $[RD]_0 = 200 \text{ mg/L}$ ,  $i = 54,1 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ ,  $t = 10 \text{ min}$ ,  $25^\circ \text{C}$**

| $[AUX]_0$ , mg/L | <i>DMPA</i> | <i>DMPA–RD</i> | <i>DMPA–NaLS–RD</i> | <i>DMPA–NaLS–DEgl–RD</i> |
|------------------|-------------|----------------|---------------------|--------------------------|
| 20               | 14,4        | 5,6            | 6,9                 | 9,4                      |
| 40               | 15,0        | 6,9            | 11,4                | 14,4                     |
| 60               | 15,6        | 8,1            | 14,4                | 27,5                     |
| 80               | 16,3        | 11,9           | 16,3                | 28,7                     |

Conform rezultatelor obținute după aplicarea procesului de electroflotare în sistemele studiate, s-a observat că odată cu mărirea concentrației emolientului de la 20 până la 80 mg/L, s-au mărit și valorile  $CCO_0$ , fiindcă s-au mărit numărul grupelor hidrofile care au influențat electroflotarea poluanților. În prezența agentului de colorare direct RD, valorile  $CCO_0$  pentru efluentul sintetic *DMPA–RD* s-au redus semnificativ, datorită faptului că molecula de colorant direct RD are în structura sa și grupe polare, care asigură creșterea gradului de asociere dintre poluanți. În cazul efluenților sintetici care au în compoziția lor mai multe clase de agenți auxiliari (*DMPA–NaLS–RD* și *DMPA–NaLS–DEgl–RD*), s-a observat o creștere a valorilor  $CCO_0$ , deoarece odată cu adăugarea dispersatului *NaLS* și al fixatorului *DEgl*, se modifică atât dimensiunile, cât și sarcina electrică a particulelor asociate formate la interacțiunea

agentului de colorare direct RD și agenții auxiliari studiați. Ca rezultat, bulele de  $O_2$  și  $H_2$  aderă diferit la particulele asociate formate, în funcție de proprietățile hidrofobe sau hidrofile ale agenților textili [9].

În urma rezultatelor experimentale, s-a concluzionat că eficiența de electroflotare a efluenților sintetici studiați depinde, în mare parte, de natura agentului de colorare prezent în sistemul analizat: agent de colorare direct RD sau reactiv PA și RA. Astfel, s-a constatat că eficiența de electroflotare depinde direct de structura agenților de colorare: odată cu mărirea masei moleculare a agenților de colorare ( $M(PA)=605 \text{ g/mol} < M(RD)=696 \text{ g/mol} < M(RA)=1381 \text{ g/mol}$ ) și mărirea factorului de asociere dintre moleculele agenților de colorare, efectul de electroflotare se mărește pentru efluenții sintetici textili studiați *AUX-COL* (Fig. 4.1). Procesul de electroflotare este cel mai eficient și prezintă o performanță



**Fig. 4.1. Eficiența de electroflotare a efluenților sintetici *AUX-PA*, *AUX-RA* și *AUX-RD* în funcție de natura agenților textili;  $[COL]_0=200 \text{ mg/L}$ ,  $[AUX]_0=60 \text{ mg/L}$ ,  $i=54,1 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ ,  $t=10 \text{ min}$ ,  $25^\circ \text{C}$**

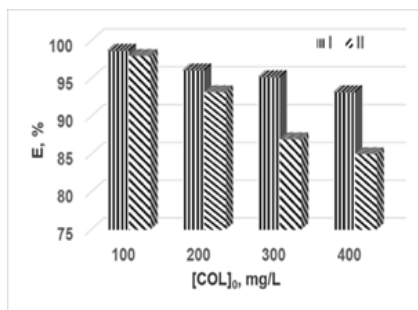
de epurare înaltă (în medie, 97%) pentru efluenții sintetici *AUX-RA* și *AUX-RD*, iar efluentul sintetic *AUX-PA*, unde agentul de colorare are masa moleculară și factor de asociere mic, se supune electroflotării cu o eficiență de 80% și, în acest caz, este necesară adsorbția, ulterioară, a compuşilor remanenți pe suprafața cărbunelui activat [7,8]. Reducerea valorilor  $CCO_0$ , după aplicarea procesului de electroflotare este determinată de mărirea sarcinilor electrice ale particulelor de poluanți textili: atunci când mărirea sarcinilor electrice ale bulelor de gaz sunt egale cu cele ale particulelor agenților de colorare, bariera electrostatică care apare datorită forțelor electrostatice de repulsie împiedică deplasarea particulelor una către cealaltă, legitate

caracteristică efluentului sintetic *AUX-PA*. Pentru efluentul sintetic ce conține *AUX-RD* și *AUX-RA*, bulele de gaz și particulele poluantului au sarcini opuse astfel, are loc conglomerarea poluanților și ridicarea lor la suprafață. S-a stabilit că performanța de înlăturare a poluanților textili din efluenții sintetici *AUX-COL* prin procesul de electroflotare este facilitată de formarea particulelor asociate ale agenților de colorare, care prin legături de hidrogen interacționează cu agenții auxiliari. Urmare a rezultatelor obținute pentru procesul de epurare a efluenților sintetici ce conțin agenți auxiliari și de colorare, a fost elaborat șirul eficienței procesului de electroflotare: *NaLS-COL > OP-COL > DEgl-COL > DMPA-COL*, determinat de descreșterea proprietăților hidrofobe ale agenților auxiliari [3,9].

Efluenții sintetici cu compoziție complexă ce conțin concomitent un agent de colorare și trei agenți auxiliari de natură diferită *NaLS-DMPA-DEgl-COL*, se electroflorează în funcție de natura agentului de colorare. Efluenții sintetici *NaLS-DMPA-DEgl-RD* se epurează prin combinarea metodelor de electroflotare și adsorbție pe CA, în comparație cu efluenții sintetici *NaLS-DMPA-DEgl-PA*, care se epurează prin combinarea metodelor de electroflotare, oxidare catalitică și adsorbție pe cărbune activ. Performanța de epurare a efluenților sintetici *NaLS-DMPA-DEgl-RD* este mai mare (în medie, 95%) comparativ cu performanța de epurare a efluenților sintetici *NaLS-DMPA-DEgl-PA* (variază de la 79 până la 84%, în funcție de natura agenților auxiliari). Aceasta se datorează faptului că particulele asociate formate la interacțiunea agentului de colorare direct RD cu agenții auxiliari, sunt după dimensiuni mai mari decât particulele asociate a agentului 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 redusă decât a efluenților sintetici *NaLS-DMPA-DEgl-RD*, însă se respectă aceeași legitate: odată cu creșterea concentrației inițiale a agenților auxiliari, performanța de electroflotare scade. În prezența aldehidei formice, efluenții sintetici cu compoziție complexă *NaLS-DMPA-DEgl-COL-AF* au valori  $CCO_0$  ridicate 500÷650 mgO/L și se epurează mult mai dificil comparativ cu efluenții sintetici *NaLS-DMPA-DEgl-COL*. În acest caz, decontaminarea acestor efluenți și reducerea valorii  $CCO_0$  până la CMA poate fi atinsă doar prin aplicarea metodelor fizico-chimice combinate. Astfel, inițial, efluenții sintetici s-au electroflotat și valorile  $CCO_0$  s-au redus cu 90%, ulterior, compușii remanenți cu masă moleculară mare s-au oxidat cu reagentul Fenton conform mecanismului Fenton: radicalul OH atacă, mai întâi, grupările azo ale moleculelor agentului de colorare, deoarece pentru tranziția  $n \rightarrow \pi^*$  este nevoie de energie mai mică decât pentru tranzițiile electronice  $\pi^* \rightarrow \pi^*$ , caracteristice inelelor benzenice și de naftalen. Însă, în timp are loc și oxidarea compușilor benzenici și de naftalen, transformându-i în compuși cu masă moleculară mai mică care se adsorb pe suprafața cărbunelui activ [24].

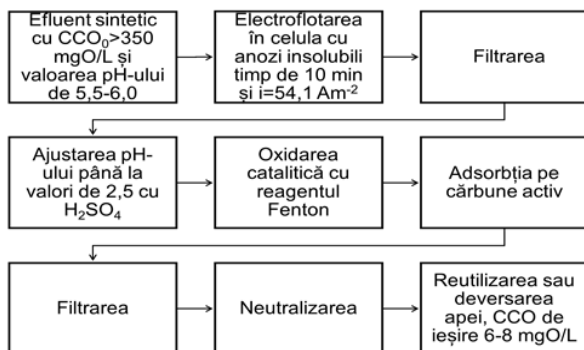
Se cunoaște că eficiența proceselor de electroflotare poate fi mărită cu ajutorul polielectroliților, deoarece particulele de poluanți din efluenții sintetici studiați *NaLS-DMPA-DEgl-COL-AF*, cu dimensiunile de la 10÷7  $\mu m$  până la 1,0  $\mu m$  pot fi separate prin sedimentare cu atât mai ușor cu cât dimensiunile lor sunt mai mari [5,9]. În cazul particulelor foarte fine, cu viteze de sedimentare foarte mici, se recurge la agregarea acestora în particule mai mari cu ajutorul poli-electroliților care, ulterior, sunt îndepărtate prin electroflotare. Ca rezultat al cercetărilor (Fig. 4.2), s-a constatat că prezența floculantului are un rol important în formarea conglomeratelor dintre agentul de colorare și agenții auxiliari prezenți în sistemele de cercetare, deoarece PDAMDAC este încărcat pozitiv, iar agentul de colorare are sarcină negativă. Astfel, are loc interacțiunea electrostatică și mărirea dimensiunilor particulelor formate în efluenții sintetici studiați. La mărirea concentrației de două și trei ori, epurarea se realizează prin combinarea metodelor de electroflotare și adsorbție pe cărbune activ. Acest procedeu optimizat determină reducerea etapelor de epurare, iar din punct de vedere economic, minimalizarea cheltuielilor. Se observă că prezența floculantului mărește eficiența cu 7% la concentrația agentului de colorare de 100 mg/L și cu 16% pentru concentrația inițială a RD de patru ori mai mare. La concentrația de 400 mg/L a agentului de colorare RA, efectul de electroflotare a efluentului sintetic complex *NaLS-DMPA-DEgl-AF-RA-PDADMAC* se micșorează, concentrația compușilor remanenți crește, iar reducerea valorii  $CCO_0$  până la CMA 6÷8 mgO/L poate fi atinsă doar prin combinarea metodelor fizico-chimice, conform schemei 4.1 [9].



**Fig. 4.2. Eficiența de electroflotare a efluenților sintetici în funcție de natura agentului de colorare;  $[NaLS-DMPA-DEgl]_0=120$  mg/L,  $[AF]_0=60$  mg/L,  $[PDAMDAC]_0=60$  mg/L,  $i=54,1$  A·m<sup>-2</sup>,  $t=10$  min, 25 °C**

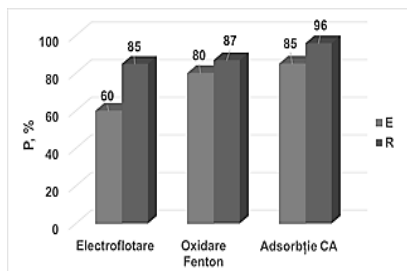
*I-NaLS-DMPA-DEgl-AF-RD-PDADMAC*  
*II-NaLS-DMPA-DEgl-AF-RA-PDADMAC*





**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)**

Cercetările experimentale din acest subcapitol au avut ca obiectiv principal stabilirea parametrilor fizico-chimici care influențează procesul de electroflotare a efluenților sintetici, evaluarea performanței de înlăturare, precum și aplicarea procedurii elaborat în epurarea efluentului real. Pentru efluenții sintetici s-a stabilit că procesul de electroflotare se realizează cu o eficiență înaltă la densitatea curentului electric de  $54,1 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ , timpul de electroliză 10 min, la pH de  $5,0 \div 6,5$ . În baza acestor rezultate, a fost realizată extrapolarea legităților obținute pe efluenții sintetici asupra efluentului real cu scopul reducerii valorilor  $\text{CCO}_0$  până la valori care corespund limitelor de deversare sau de reutilizare a apelor epurate, impuse de legislația în vigoare. Deoarece efluentul textil real luat în studiu se caracterizează prin compoziție complexă, la nivel de laborator, studiile pentru un asemenea tip de efluent s-au realizat doar după o diluție preliminară, astfel ca valorile  $\text{CCO}_0$  să nu fie mai mari de  $650 \text{ mgO/L}$ . Conform datelor obținute, diluția optimă este de  $10 \div 15$  ori, iar eficiența de înlăturare după aplicarea procesului de electroflotare a fost de 60%. În continuare, efluentul real s-a epurat conform schemei 4.1.



**Fig. 4.3. Performanța de epurare a apelor uzate industriale textile prin aplicarea metodelor fizico-chimice combinate;**  
*E-gradul de înlăturare după valorile  $\text{CCO}$  și R-gradul de decolorare*

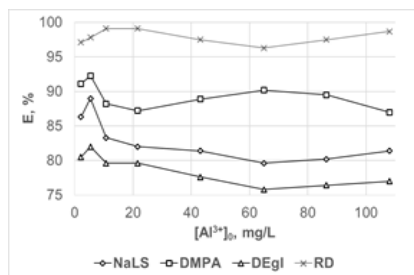
S-a evaluat performanța de înlăturare prin combinarea metodei de electroflotare utilizată în etapa primară, unde valorile  $\text{CCO}_0$  s-au redus cu 60%, iar colorația cu 85%. În etapa de oxidare cu reagentul Fenton, compușii remanenti au fost oxidați până la compuși anorganici cu masă moleculară mică, astfel după procesul de adsorbție pe suprafața cărbunelui activ, valorile  $\text{CCO}_0$  s-au redus cu 85%, iar colorația cu 96% (Fig. 4.3). Aceste valori permit deversarea efluentului epurat în corpurile de apă, fără a fi perturbată dezvoltarea florei și faunei acvatice. 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, în special, pentru efluenții textili cu compoziție complexă care conțin agenți de colorare insolubili reactivi – PA, RA și agenți auxiliari cu proprietăți puternic hidrofobe.

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

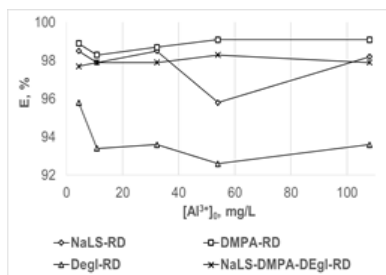
Metoda de coagulare se bazează pe mecanismul de neutralizare a sarcinilor formate la hidroliza sulfatului de aluminiu și interacțiunea lor cu poluanții prezenți în sistemele studiate. În vederea realizării sarcinilor propuse și pentru a obține valori CCO, ce se încadrează în CMA, inițial s-au optimizat parametrii fizico-chimici care influențează direct eficiența de coagulare. S-a evaluat influența vitezei  $v$  (rpm) și a timpului de agitare  $t$  (min), a temperaturii  $t$  ( $^{\circ}\text{C}$ ), a valorii pH-ului, a cantității coagulantului (sulfat de aluminiu 18 hidrat) și a floculantului (PDAMDAC).

Ca rezultat al cercetărilor, s-a stabilit ca viteza și timpul de agitare influențează viteza de destabilizare a poluanților textili și formarea flocoanelor, iar temperatura influențează gradul de vâscozitate, viteza ratelor de transport și de coliziune. Pe de altă parte, temperatura acționează asupra reacțiilor de hidroliză, precipitare și solubilitate a sărurilor de aluminiu 18 hidrat [137,138]. În timp ce viteza și timpul de agitare au fost fixate la 500 rpm și 5 min de agitare, temperatura a fost variată de la 15 până la 50  $^{\circ}\text{C}$ . Conform rezultatelor obținute, s-a observat că gradul de decolorare este mai mic la 15  $^{\circ}\text{C}$  (75%), deoarece viteza de hidroliza sărurilor de aluminiu este mai mică, iar la temperaturi mai ridicate ( $50 > t > 15$   $^{\circ}\text{C}$ ), rămâne aproape constant (~95%). Astfel, creșterea eficienței de coagulare în funcție de temperatură este determinată de cinetica reacțiilor chimice explicate prin ecuația lui Arrhenius.

Concentrația ionilor  $\text{Al(III)}$  este principalul parametru care influențează procesul de destabilizare a poluanților textili în procesul de coagulare, iar valoarea pH-ului contribuie la transformarea sulfatului de aluminiu 18 hidrat în diferite specii ionice. Concentrația de cationi  $\text{H}^{+}$  determină specia ionilor de aluminiu formați în soluție și, prin urmare, are o influență semnificativă asupra procesului de decolorare și de înlăturare a poluanților textili. Modificarea valorilor pH de la 4 până la 12 duce, influențează performanța de coagulare și gradul de decolorare prin destabilizarea particulelor coloidale. La un pH de 5,5 coagularea agenților auxiliari se realizează cu o performanță maximă de  $82 \div 92\%$  și până la 98%, pentru efluenții sintetici cu compoziție complexă. Deplasarea pH-lui spre valori neutre are ca rezultat micșorarea eficienței de coagulare cu 10%, concomitent cu creșterea concentrației remanente a compușilor organici peste limita admisibilă (CMA  $6 \div 8$  mg/O/L). Doza de coagulant necesară pentru epurarea efluenților textili prin coagulare depinde, în mare parte, de caracteristicile inițiale ale apelor uzate [3,4]. Prin urmare, pentru obținerea unei performanțe înalte de epurare este necesar optimizarea concentrației ionilor  $\text{Al(III)}$  atât pentru efluenții sintetici ce conțin agenți auxiliari, cât și pentru efluenții sintetici cu o compoziție complexă (Fig. 5.1).



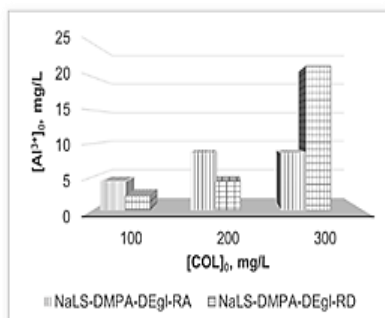
a-efluenți sintetici ce conțin doar un agent textil



b-efluenți sintetici complecși

**Fig. 5.1. Influența concentrației coagulantului asupra eficienței de coagulare;  $[\text{RD}]_0 = 200$  mg/L,  $[\text{AUX}]_0 = 60$  mg/L,  $[\text{NaLS-DMPA-DEgl}]_0 = 60$  mg/L, pH=5,5,  $v=500$  rpm,  $t=5$  min, 25  $^{\circ}\text{C}$**

Doza optimă de coagulant se determină în funcție de caracteristicile efluentului textil, precum și de cerințele de calitate ale apei epurate. Fiecare component textil are sarcină electrică diferită: agenții de colorare și dispersatul *NaLS* sunt încărcări negativ prin prezența grupării sulfonice  $-\text{SO}_3\text{Na}$ , care facilitează sedimentarea lor (98%), însă dispersatul *NaLS* este un polimer cu masă moleculară mare și, practic, se coagulează cu 5% mai puțin față de emolientul *DMPA* și cu 5% mai mult față de fixatorul *DEgl*. Aceeași legitate se respectă și pentru efluenții sintetici cu compoziție complexă, care au în compoziția lor auxiliarii studiați, la aceeași concentrație a ionilor  $\text{Al(II)}$ . Creșterea consumului ionilor  $\text{Al(III)}$  este direct proporțională cu mărirea concentrației componentelor organici din efluenții sintetici studiați. În momentul când agentul de colorare interacționează cu agenții auxiliarii are loc formarea unui strat electric dublu care poate modifica sarcina și dimensiunile agentului de colorare, iar ca rezultat valorile  $\text{CCO}_t$  cresc de  $10\div 15$  ori (Fig. 5.2). Mai mult, o creștere a concentrației inițiale a agentului de colorare de la 200 până la 300 mg/L poate accelera auto-coagularea și, acest fapt duce la scăderea performanței de îndepărtare prin coagulare. Aceasta se explică prin formarea unei cantități mai mari de particule asociate, care necesită o doză mai mare de coagulant anorganic [10]. Pe de altă parte [3], s-a determinat că concentrația optimă a ionilor  $\text{Al(III)}$  depinde de natura agenților de colorare și este de 2,16



**Fig. 5.2. Stabilirea  $[\text{Al}^{3+}]_0$  pentru efluenții sintetici *NaLS-DMPA-DEgl-COL* în funcție de  $[\text{COL}]_0$  și natura lor;  $[\text{NaLS-DMPA-DEgl}]_0 = 180 \text{ mg/L}$ ,  $\text{pH} = 5,5$ ,  $v = 500 \text{ rpm}$ ,  $t = 5 \text{ min}$ ,  $25^\circ\text{C}$**

mg/L pentru efluenții sintetici ce conțin agent de colorare direct RD și variază de la 4,32 până la 8,64 mg/L pentru efluenții sintetici ce conțin agenți de colorare reactivi PA și RA, iar natura și concentrația agenților auxiliarii determină speciile de aluminiu formate [11,13]. Excesul de coagulant pe de-o parte duce la formarea sedimentului, care necesită tratare ulterioară, iar pe de altă parte, duce la încărcarea pozitivă a suprafeței coloizilor (apare un potențial zeta pozitiv), iar, ca rezultat, are loc restabilizarea coloidului.

Pentru diminuarea valorilor  $\text{CCO}_0$  până la concentrația maximă admisibilă și de reutilizare a acestor ape în procesele tehnologice se poate de mărit concentrația coagulantului sau de adsorbit, ulterior, compușii remanenți pe cărbune activ [3,12].

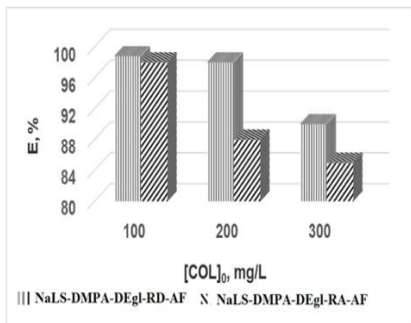
Performanța procesului de coagulare chimică depinde atât de numărul sarcinilor electrice formate, concentrația agenților de colorare, cât și de concentrația inițială a agenților auxiliarii prezenți în efluenții sintetici. Inițial, s-au coagulat efluenții sintetici ce conțin doar agenți auxiliarii (*NaLS*, *DMPA*, *DEgl*, *Egl*), în vederea însușirii mecanismelor de interacțiune a coagulantului cu agenții auxiliarii cu proprietăți diferite (hidrofile și hidrofobe). Eficiența de înlăturare a fost influențată de natura și proprietățile agenților auxiliarii. Agenții auxiliarii de fixare *DEgl* și *Egl* au proprietăți puternic hidrofile, care duc la obținerea unei performanțe ridicate de înlăturare (82%) la concentrația de 10 mg/L a agentului auxiliar și, se mărește, în medie, cu  $8\div 12\%$  odată cu mărirea concentrației inițiale a fixatorilor. Dacă pentru efluenții sintetici cu conținut de agenți auxiliarii se adaugă agent de colorare direct RD, performanța de epurare crește semnificativ de la 78% pentru efluentul sintetic ce conține doar *NaLS* la 99% pentru efluentul *NaLS-RD*, la o concentrație a ionilor  $\text{Al(III)}$  de cinci ori mai mică (2,16 mg/L). Aceasta se datorează faptului că atât agenții de colorare, cât și agenții auxiliarii disociază în cationi de  $\text{Na}^+$  (RD, PA, RA și *NaLS*) și anioni organici în diferite concentrații, iar prezența agenților auxiliarii duce la dispersia

particulelor asociate de agenți de colorare direcți și reactivi [3]. 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 conțin câte două grupe hidroxil, iar NaLS are de patru ori mai multe grupe -OH, o grupă sulfonică -SO<sub>3</sub>H și alte patru grupe -CH<sub>3</sub>, ceea ce-i conferă posibilitatea să se comporte atât ca auxiliar cu proprietăți hidrofobe, cât și hidrofile. 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.

A fost studiat procesul de coagulare a efluenților sintetici *NaLS-DMPA-DEgl-COL* în prezența aldehidei formice (AF), care are proprietăți hidrofile pronunțate (Fig. 5.3). Eficiența de înlăturare prin coagulare rezultată în prima etapă depinde de concentrația inițială a agenților auxiliari  $[NaLS-DMPA-DEgl]_0$ , de concentrația agentului de colorare RD, RA și a aldehidei formice. Ca rezultat, efluenții sintetici *NaLS-DMPA-DEgl-RD-AF* și *NaLS-DMPA-DEgl-RA-AF* au o performanță de înlăturare, în medie, 97%, însă concentrația ionilor Al(III) este mai mare pentru cel din urmă sistem. Mărirea, în continuare, a concentrației agentului de colorare până la 400 mg/L duce la scăderea eficienței de la 98 până la 93% pentru RD și 88% pentru RA, pentru aceeași concentrație a ionilor Al(III). Pentru a epura efluenții sintetici *NaLS-DMPA-DEgl-COL-AF* până la valorile CMA trebuie mărită concentrația ionilor Al(III) de două ori (8,64 mg/L), atunci când concentrația agentului de colorare este de 200 și 300 mg/L și de (3-4) ori atunci când concentrația este de 400 mg/L, la concentrația  $[NaLS-DMPA-DEgl]_0$  de 60 mg/L. Mărirea concentrației sumare a agenților auxiliari ce se conțin atât în efluenții sintetici rezultați de la colorarea bumbacului *NaLS-DMPA-DEgl-AF-RD*, cât și în efluenții sintetici rezultați de la colorarea poliesterului *NaLS-DMPA-DEgl-AF-RA*, scade performanța de epurare de două ori. Prin urmare, odată cu mărirea concentrației agenților textili, valorile CCO<sub>i</sub> cresc de aproape cinci ori (de la 3,1 până la 15 mgO/L), iar eficiența de epurare a efluenților sintetici *NaLS-DMPA-DEgl-COL-AF* se micșorează. Pentru a reduce valorile CCO<sub>0</sub> până la CMA, epurarea efluenților textili cu compoziție complexă se realizează prin aplicarea metodelor fizico-chimice (schema 5.1) sau prin utilizarea floculantului.

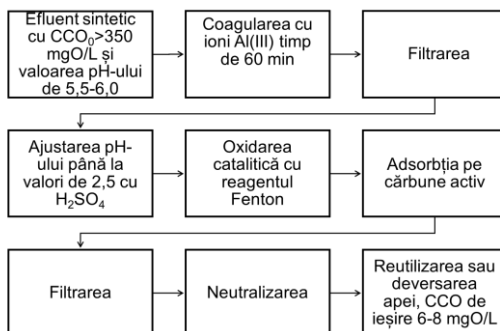
Prezența floculantului de tip cationic PDAMDAC (concentrația inițială de 40 mg/L) în efluenții sintetici cu compoziție complexă *NaLS-DMPA-DEgl-COL-AF*, a condus la o înlăturare aproape completă a agenților textili (96%) și s-au obținut valori CCO<sub>i</sub> de 7,4 mgO/L, ceea ce permite evacuarea apelor tratate în bazinele acvatice fără a provoca daune ecologice.

În baza rezultatelor obținute după coagularea poluanților textili prezenți în efluenții sintetici, s-a demonstrat că prezența agenților auxiliari cu proprietăți hidrofile (DMPA, DEgl, Egl) facilitează procesul de coagulare, deoarece are loc intensificarea procesului de asociere între agenți de colorare și auxiliari, prin formarea legăturilor de hidrogen intramoleculare între grupele -OH ale agenților auxiliari și -NH<sub>2</sub> ale agenților de colorare. Ca rezultat, se obțin valori CCO<sub>i</sub> care se încadrează în limitele CMA, în special,



**Fig. 5.3. Eficiența de coagulare a efluenților sintetici în funcție de  $[COL]_0$ ;  $[NaLS-DMPA-DEgl]_0=60$  mg/L,  $[AF]_0=60$  mg/L,  $[Al^{3+}]_0=4,32$  mg/L, pH=5-5,5, 25 °C**

pentru efluenții sintetici care au în compoziția lor agenți de colorare cu masă moleculară mare (RD și RA) și grupe funcționale acide (-OH, -SO<sub>3</sub>Na, -Cl și -NH<sub>2</sub>).



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

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

Obiectivul principal al acestui capitol a fost stabilirea condițiilor optime în procesul de epurare a efluenților sintetici textili ce conțin agenți auxiliari și agenți de colorare prin aplicarea metodelor combinate – electroflotare/coagulare. Agentul de coagulare (Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·18 H<sub>2</sub>O) are 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 formate la electroliza apei în procesul de electroflotare [13]. În baza cercetărilor, s-a stabilit că coagularea este eficientă pentru efluenții sintetici complecși ce conțin agenți de colorare dispersi (roșu direct RD) și agenți auxiliari cu proprietăți hidrofile, care împreună formează conglomerate mici ce pot fi ușor sedimentate. 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 ale 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.

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, s-au epurat prin aplicarea metodei electroflotare/coagulare efluenții sintetici cu compoziție simplă, 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) [14,15]. Conform rezultatelor, performanța de epurare se mărește pe măsură ce crește concentrația inițială a agenților auxiliari de la 10 până la 80 mg/L. Cea mai semnificativă creștere a fost obținută pentru efluentul sintetic ce conține NaLS (de la 53 până la 94%) și mai puțin semnificativă pentru efluentul ce conține Egl (de la 83 până la 89%). În tabelul 6.1 sunt redate, prin comparație, valorile CCO<sub>i</sub> rezultate după aplicarea individuală a celor patru metode de pre-tratare. Astfel, efluenții sintetici ce conțin NaLS și DMPA se

caracterizează printr-o eficiență înaltă de epurare după procesul de electroflotare/coagulare, iar efluenții sintetici ce conțin *DEgl* și *Egl*, dimpotrivă, au eficiențe de epurare mai reduse. Se observă că la metoda de electroflotare/coagulare se respectă aceleași legități caracteristice procesului de coagulare, însă timpul de reacție s-a redus de șase ori.

**Tabelul 6.1. Valorile CCO, a poluanților prezenți în efluenții sintetici rezultate în funcție de metoda de epurare aplicată în etapa primară;  $[Al^{3+}]_0=10,8$  mg/l, pH=5,5, v=500 rpm, t=5 min (coagulare), i=54,1 A·m<sup>-2</sup>, t=10 min (electroflotare), 25 °C**

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

În comparație cu efluenții sintetici cu compoziție simplă, performanța de epurare a efluenților sintetici *AUX–COL* a crescut semnificativ de la 70 până la 95÷99% la concentrația agenților auxiliari de 20 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 (6÷8 mgO/L) doar printr-o singură etapă. În aceste sisteme, particulele de agent de colorare direct RD se asociază cu cele ale dispersatului *NaLS* și ale fixatorului *DEgl*, iar ca rezultat, are loc modificarea atât a dimensiunilor, cât și a sarcinii electrice.

În baza rezultatelor obținute, se poate concluziona că prezența *NaLS* în efluenții sintetici mărește efectul de electroflotare/coagulare comparativ cu efluenții sintetici ce conțin *DMPA*, *DEgl*, deoarece *NaLS* duce la dispersia și micșorarea dimensiunilor particulelor asociate de agent de colorare, ceea ce facilitează procesul de coagulare. Efluenții sintetici textili *DEgl–RD* și *DMPA–RD* se pot epura eficient atât prin electroflotare, cât și prin electroflotare/coagulare, deoarece prezența auxiliarelor *DMPA* și *DEgl*, practic, nu modifică dimensiunile particulelor, însă modifică semnificativ sarcina electrică [15]. În soluții apoase, agenții de colorare textili se asociază cu agenții auxiliari 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) încărcat pozitiv. Gradul de asociere al moleculelor de agent de colorare depinde de concentrația lui inițială. Odată cu mărirea concentrației inițiale se atinge o concentrație critică de formare a micelilor asociate. Pentru agentul de colorare direct RD, concentrația critică de formare a micelilor este în jur de 125÷130 mg/L [6]. Efluenții sintetici cu

concentrații ale agentului de colorare direct RD mai mare de 200 mg/L au valori CCO<sub>i</sub> de 10÷15 ori mai mari față de aceiași efluenți sintetici cu concentrația agentului de colorare de 100 și 200 mg/L. Această creștere a valorilor CCO<sub>i</sub> este proporțională cu mărirea concentrației particulelor asociate ale agentului de colorare direct RD la interacțiunea lui cu agenții auxiliari, deoarece are loc formarea unui strat electric dublu de protecție care are proprietatea de a modifica sarcina și dimensiunile agentului de colorare direct RD. Pentru epurarea efluenților sintetici *AUX–RD* până la concentrația maximă admisibilă 6÷8 mgO/L, procesul de coagulare poate fi urmat de procesul de oxidare Fento sau adsorbție pe cărbune activ.

Pentru efluenții sintetici *AUX–PA* care conțin agent de colorare reactiv PA, epurarea s-a realizat în două etape: electroflotare/coagulare urmată de adsorbția pe CA, comparativ cu efluentul sintetic *AUX–RD*, care se epurează doar prin coagulare la concentrația inițială a agentului de colorare RD mai mică de 200 mg/L. Dacă se compară procesul de electroflotare și procesul electroflotare/coagulare, atunci se constată că efluenții sintetici *AUX–PA* au o eficiență de concentrare mult mai ridicată după procesul de electroflotare/coagulare. Prin urmare, efectul de epurare după electroflotare/coagulare a efluenților sintetici cu conținut de agenți auxiliari și agent de colorare reactiv PA s-a mărit, comparativ cu eficiența de electroflotare, deoarece se măresc dimensiunile particulelor asociate, care sunt neutralizate și coagulate de către particulele coloidale de aluminiu încărcate pozitiv. Cu mărirea concentrației agentului de colorare reactiv PA, se formează particule asociate cu dimensiuni mai mari, care cu ajutorul gazelor electrolitice sunt ridicate la suprafața lichidului și sunt, ulterior, înlăturate [15].

În baza rezultatelor de mai sus, s-a stabilit că efluenții sintetici care conțin și agenți de colorare reactivi se epurează eficient prin aplicarea procesului de electroflotare, iar efluenții sintetici care conțin și agenți de colorare direcți se epurează eficient prin aplicarea procesului de coagulare în etapa primară. Astfel, pentru epurarea efluenților sintetici cu compoziție complexă, dar care diferă prin natura agentului de colorare, s-a aplicat procesul de electroflocoagulare ca etapă primară (Tab. 6.2). S-a stabilit șirul eficienței de epurare în procesul de electroflotare/coagulare: *NaLS–DMPA–DEgl–RD* > *NaLS–DMPA–DEgl–RA* > *NaLS–DMPA–DEgl–PA*.

**Tabelul 6.2. Epurarea efluenților sintetici *NaLS–DMPA–DEgl–COL* prin aplicarea metodelor fizico-chimice combinate; [NaLS–DMPA–DEgl]<sub>0</sub>=60 mg/l, pH=5,5, v=500 rpm, t=5 min (coagulare), i=54,1 A·m<sup>-2</sup>, t=10 min (electroflotare), 25 °C**

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

Conform rezultatelor obținute, efluentul sintetic *NaLS–DMPA–DEgl–RD* s-a epurat până la CMA doar prin aplicarea metodei de electroflotare/coagulare cu o eficiență de 97,4% pentru concentrația agentului de colorare de 200 mg/L [3]. Epurarea efluenților sintetici *NaLS–DMPA–DEgl–RA* și *NaLS–DMPA–DEgl–PA*, s-au epurat până la CMA prin aplicarea metodelor fizico-chimice combinate.

Cercetările experimentale realizate pe efluentul real s-au realizat la temperatura camerei 23÷25 °C. Efluentul real s-a diluat 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: valoarea pH-ului 5,5+6,5 și concentrația ionilor Al(III) de 4,32 mg/L. Pornind de la aceste valori, s-a realizat procesul de coagulare și electroflotare/coagulare a efluentului real în funcție de concentrația ionilor Al(III). Analizând valorile CCO, din tabelul 6.3, se poate concluziona că la adăugarea a 194,4 mg/L ioni Al(III), eficiența procesului de coagulare este de 80%, iar a procesului de electroflotare/coagulare de 60% după ce soluția a fost diluată de 10 ori. Volumul de coagulant adăugat în soluția analizată a fost raportat la diluție, astfel că rezultatele obținute demonstrează că concentrația ionilor Al(III) a fost stabilită corect experimental pe efluenții sintetici (4,32 mg/L). Însă, pentru a atinge o performanță de 80% după coagularea efluenților textili reali, a fost necesară o cantitate mai mare de coagulant pentru neutralizarea și sedimentarea colorizilor, 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 în stare coloidală sau sub formă suspendată.

Tabelul 6.3. Eficiența de coagulare și electroflotare/coagulare a apelor uzate industriale prin diluție la condiții optime prestabilite experimental

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

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–oxidarea catalitică urmată de adsorbția pe cărbune activ. Diagramele prezentate în figura 6.1 reflectă rezultatul epurării aceluiași tip de efluent prin coagulare și electroflotare/coagulare aplicate în etapa primară.

Conform rezultatelor experimentale obținute, s-a stabilit că performanța procesului de coagulare este mai mare (80%) comparativ cu performanța procesului de electroflotare/coagulare (58%). Însă în timpul procesului de electroflotare/coagulare

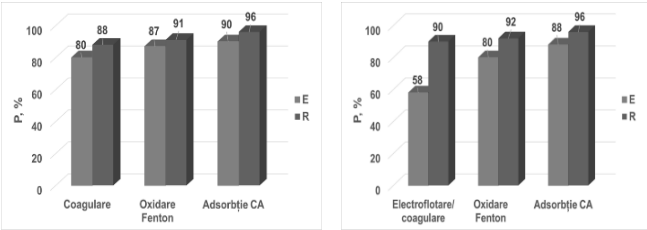


Fig. 6.1. Epurarea apelor uzate industriale textile prin aplicarea metodelor fizico-chimice combinate în condiții prestabilite experimental

E-gradul de înlăturare după valorile CCO și R-gradul de decolorare

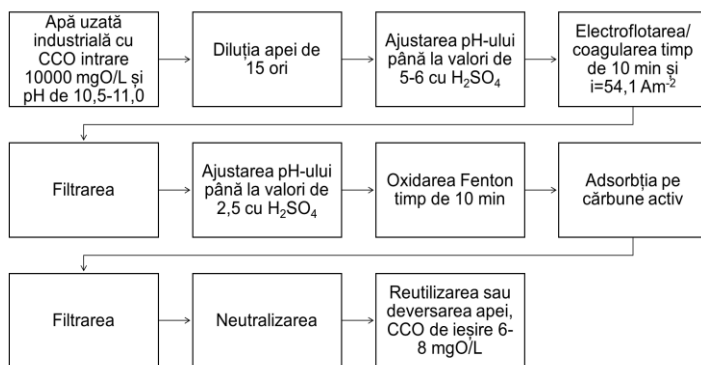
are loc reducerea agentului de colorare RD datorită reacției de electroliză a apei [10,13]. Astfel, hidrogenul format *in situ* interacționează cu agentul de colorare adsorbit pe suprafața electrodului și duce la un grad sporit de decolorare. Pe de altă parte, în timpul electrolizei apelor reziduale textile, se formează compuși sub formă de HCl și HOCl (ultimul, are rol atât de dezinfectant, cât și de agent de oxidare (Ec. 6.1 și 6.2)), concentrația cărora depinde de valoarea pH-ului. La un pH acid, cantitatea de HOCl este mai mare, iar clorul sub formă de ion hipoclorit are putere maximă de dezinfectare a efluentului real studiat. Interacțiunea acidului hipocloros cu amoniacul și cu substanțele organice care conțin azot,



contribuie la dezinfectarea apei epurate: aceste reacții au ca rezultat formarea de monocloramină, dicloramină, tricloramină etc. (Ec. 6.3-6.5). În calitate de agent oxidant, ionul hipoclorit reacționează cu poluanții organici prezenți în efluentul analizat, degradând parțial agenții de colorare (Ec. 6.6). Inițial, are loc 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 ( $R_1-NH_2+NH_2-R_2$ ) [13].



Ca urmare a aplicării procesului electrochimic, pe de o parte, are loc decolorarea soluției prin coagulare: înlăturarea poluanților textili de către coagulant se explică prin schimbul de ligand între monomerii, dimerii sau polimerii metalici de tip cationic și materia organică prezentă în soluție de lucru, iar, pe de altă parte, poluanții textili greu biodegradabili sunt parțial oxidați până la compuși biodegradabili prin electro-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 70% și cantitatea de sare cu 60%.



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

În concluzie, efluentul real epurat prin aplicarea metodelor chimice și electrochimice în etapa primară are o performanță de 60, 80 și, respectiv, 60% pentru procedeul de electroflotare, coagulare și electroflotare/ coagulare realizat independent în condițiile optime prestabilite. Însă oxidarea directă și indirectă realizată ulterior a dus la reducerea parțială a agenților de colorare și a celor auxiliari, astfel, produșii intermediari au fost adsorbiți pe suprafața cărbunelui activ. Această ultimă etapă mărește semnificativ performanța de epurare până la 96% pentru toate cele trei procese aplicate. Rezultatele obținute la epurarea efluentului real relevă faptul că cercetările realizate în această lucrare permit determinarea condițiilor optime în procesului de epurare a apelor reziduale textile. În baza rezultatelor obținute, s-a elaborat o schemă pentru epurarea efluenților textili rezultați de la fabricile textile de pe teritoriul Republicii Moldova, care are ca etapă primară procese electrochimice (schema 6.1).

## 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%, iar pe de altă parte, apa epurată evacuată în corpurile de apă nu provoacă daune florei și faunei acvatice.

A fost utilizată metoda de extrapolare a rezultatelor obținute asupra procesului de epurare a apelor uzate industriale textile, iar rezultatele științifice obținute la scară de laborator, pot garanta o performanță înaltă de epurare de 90% pentru apele uzate industriale textile și până la 99% pentru efluenții sintetici;

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.

1. S-au obținut rezultate importante pentru epurarea apelor reziduale din industria textilă folosindu-se metodele fizico-chimice combinate, care permit deversarea lor în apele naturale fără a schimba esențial compoziția chimică și care nu vor influența valoarea biologică a mediului aquatic.
2. S-a demonstrat că procesul de oxidare cu reagentul Fenton este un tratament obiectiv pentru oxidarea/mineralizarea agenților textili la un pH de 2,5, timp de 10 min și raport molar dintre  $H_2O_2:(Fe^{2+}) - 1:10$ , comparativ cu oxidarea Fenton/UV și  $TiO_2/H_2O_2/UV$ , însă inefficient având în vedere standardele de calitate pentru deversarea apelor în bazinele acvatice. S-a constatat că prezența agenților auxiliari (DEgl, Egl) mărește gradul de oxidare/mineralizare cu 10÷25%, datorită formării compușilor intermediari ce regenerează surse suplimentare de radicali OH (*Capitolul 3*).
3. Pentru prima dată, s-a stabilit că înlăturarea mai eficientă a poluanților textili prin electroflotare este determinată de prezența agenților auxiliari cu proprietăți puternic hidrofobe (NaLS, OP) și a agenților de colorare cu mai puține grupe polare (PA, RA) (*Capitolul 4*).
4. Pentru întâia oară, s-a determinat că înlăturarea poluanților textili prin coagulare este influențată de prezența agenților auxiliari cu proprietăți puternic hidrofile (DMPA, DEgl și Egl) și a agenților de colorare cu mai multe grupe polare (RD), care asigură creșterea gradului de asociere prin formarea legăturilor de hidrogen intramoleculare între grupele -OH ale agenților auxiliari și grupele funcționale -NH<sub>2</sub> ale agenților de colorare (*Capitolul 5*).
5. Experimental, s-a demonstrat că masa moleculară și factorul de asociere al moleculelor agenților de

colorare în prezența agenților auxiliari sunt în corelație directă cu eficiența de epurare prin aplicarea metodelor de concentrare (*Capitolul 6*):

- efluenții sintetici textili ce conțin agent de colorare roșu direct RD (care are masă moleculară și factor de asociere mare) și agenți auxiliari (NaLS–DMPA–DEgl) se epurează până la CMA prin metode de concentrare (electroflotare, coagulare) aplicate independent;
  - efluenții sintetici textili ce conțin agent de colorare roșu reactiv RA (care are masă moleculară mare, iar factor de asociere mai mic comparativ cu agentul de colorare RD) și agenți auxiliari (NaLS–DMPA–DEgl) se epurează până la CMA prin combinarea metodelor de concentrare (electroflotare, coagulare) și adsorbție pe cărbune activ;
  - efluenții sintetici textili ce conțin agent de colorare portocaliu reactiv PA (care are masă moleculară și factor de asociere mic) și agenți auxiliari (NaLS–DMPA–DEgl) se epurează până la CMA prin combinarea metodelor de concentrare (electroflotare, coagulare) urmată de oxidarea cu reagentul Fenton și adsorbția pe cărbune activ.
6. S-a confirmat că prezența floculantului PDAMDAC duce la o înlăturare aproape completă a agenților textili (96%) 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 rezultatelor obținute în baza studiului epurării efluenților sintetici. Prin aplicarea metodelor fizico-chimice la epurarea apelor uzate industriale textile, în etapa primară rezultă o performanță de 60, 80 și, respectiv, 60% pentru electroflotare, coagulare și electroflotare/coagulare realizate independent în condiții optime prestabilite experimental. Pentru atingerea CMA ( $6\div 8$  mgO/L) 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<sub>0</sub>, în medie, cu 90% și colorația cu 96% (*Capitolul 6*).

### ***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 și reutilizarea efluentului epurat în procesele tehnologice de vopsire, economisindu-se astfel până la 70% 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 procedului 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 ce conțin agenți de colorare reactivi să fie epurați prin aplicarea procedului care are ca etapă primară metoda de electroflotare, iar cei cu conținut de agenți de colorare direcți – prin aplicarea procedului care are ca etapă primară metoda de coagulare.

## REFERINȚE BIBLIOGRAFICE

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> 2
3. GONȚA, M., MOCANU, L., MATVEEVICI, V., PORUBIN-SCHIMBATOR, V. Proces de epurare a apelor reziduale de poluanți greu biodegradabili. *Chimie ecologică: istorie și realizări. Academicianul Gheoghe Duca, 70 ani de la naștere*, 2022, pp. 176-199. ISBN 978-9975-15905-0
4. 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>
5. SIGMORELLI, S.C.M., COSTA, J.M., DE ALMEIDA NETO, A.F. Electroflocculation for wastewater treatment of textile industry: overview and process variables effects. *Advanced Oxidation Processes in Dye-Containing Wastewater. Sustainable Textiles: Production, Processing, Manufacturing & Chemistry*, 2022. Disponibil: [https://doi.org/10.1007/978-981-19-0882-8\\_11](https://doi.org/10.1007/978-981-19-0882-8_11)
6. 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>
7. 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>
8. MATVEEVICI, V., GONȚA, M., MOCANU, L., DUCA, GH., IAMBARTEV, V. Înlăturarea coloranților și surfactanților din apele reziduale textile. *Monografie CEP USM*, 2019, 162 p. ISBN 978-9975-71-980-3
9. DUCA, GH., MATVEEVICI, V., GONȚA, M., MOCANU, L. Epurarea efluentului textil prin aplicarea metodelor de electroflotare, oxidare catalitică și de adsorbție pe cărbune activ. *Studia Universitatis (Seria Științe Reale și ale Naturii)*. 2019, 6(126), pp. 48-58. Disponibil: ISSN 1814-3237 ISSN 1857-498X
10. 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>
11. 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>
12. 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>
13. 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>
14. 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>

15. MOCANU, L. Înlăturarea poluanților textili din sisteme model prin aplicarea proceselor electrochimice. *Revista de Știință, Inovare, Cultură și Artă „Akademos”*, 2021, 3(62), pp. 33-40. Disponibil: <https://DOI:10.52673/18570461.21.3-62.04>
16. JAVAJD, 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>
17. 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>
18. 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>
19. 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>
20. OUYANG, XIN-PING, TAN YOU-DAN, QIU XUE-QING. Oxidative degradation of lignin for producing monophenolic compounds. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2014, 42(6), pp. 677-682. Disponibil: [https://doi.org/10.1016/S1872-5813\(14\)60030-X](https://doi.org/10.1016/S1872-5813(14)60030-X)
21. PAKDEHI, S.G., SHAVEISI, Y. Photocatalytic degradation of dimethyl aminoethyl azido in water via TiO<sub>2</sub>/light expanded clay aggregate catalyst. *Chem. Eng. Technol.*, 2019, 42(12), pp. 2631-2640. Disponibil: <https://DOI:10.1002/ceat.201900185>
22. TURAN-ERTAS, T., GUROL, M.D. Oxidation of diethylene glycol with ozone and modified Fenton processes. *Chemosphere*, 2002, 47(3), pp. 293-301. Disponibil: [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(01\)00312-5](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(01)00312-5)
23. 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>
24. BAGHAPOUR, M.A., DEGHANI, M. Evaluation of Fenton process in removal of direct red 81. *Journal of Health Sciences and Surveillance System*, 2016, 4, pp. 14-21. Disponibil: [https://jhsss.sums.ac.ir/article\\_42797.html](https://jhsss.sums.ac.ir/article_42797.html)
25. 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>
26. 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>
27. 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](#)

## LISTA LUCRĂRILOR ȘTIINȚIFICE

### 1. Monografie și capitol în monografie

1. MATVEEVICI, V., GONȚA, M., **MOCANU, L.**, IAMBARȚEV, V., DUCA, GH. Înlăturarea coloranților și surfactanților din apele reziduale textile. Chișinău: CEP-USM, 2017. -162 p. ISBN 978-9975-71-980-3.
2. GONȚA, M., **MOCANU, L.**, MATVEEVICI, V., PORUBIN-SCHIMBATOR, V. Procese de epurare a apelor reziduale de poluanți greu biodegradabili. În: *Chimie ecologică: istorie și realizări. Academicianul Gheoghe Duca, 70 ani de la naștere*, 2022, pp. 176-199. ISBN 978-9975-15905-0.
3. GONTA, M., DUCA, GH., MATVEEVICI, V., **MOCANU, L.**, IAMBARȚEV, 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.

### 2. Articole în reviste științifice

în reviste științifice din bazele de date Web of Science și 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 Național al revistelor de profil (categoria B și 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., GONȚA, M., **MOCANU, L.** Oxidarea foto-catalitică cu reagentul Fenton a surfactantului anionic 2-etil-hexil sulfat de sodiu. În: *Buletinul Academiei de Științe a Moldovei. Științele vieții*, 2021, 1(343), pp. 166-173. ISSN 1857-064X.
6. PORUBIN-SCHIMBATOR, V., GONȚA, M., **MOCANU, L.** Oxidarea fotocatalitică omogenă și eterogenă cu  $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$  și  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  (reagentul Fenton) a surfactantului cationic bromură de cetiltrimetilamoniu. În: *Studia Universitatis (Seria Științe Reale și ale Naturii)*. 2020, 6(133), pp. 167-176. ISSN 1814-3237 ISSN 1857-498X.
7. DUCA, GH., MATVEEVICI, V., GONȚA, M., **MOCANU, L.** Epurarea efluentului textil prin aplicarea metodelor de electroflotare, oxidare catalitică și de adsorbție pe cărbune activ. În: *Studia Universitatis (Seria Științe Reale și ale Naturii)*, 2019, 6(126), pp. 48-58. ISSN 1814-3237 ISSN 1857-498X.
8. MATVEEVICI, V., GONȚA, M., **MOCANU, L.**, PORUBIN, V. Înlăturarea coloranților textili și a substanțelor auxiliare prin electroflotare la prima etapă. În: *Studia Universitatis (Seria Științe Reale și ale Naturii)*, 2018, 1(111), pp. 170-178. ISSN 1814-3237 ISSN 1857-498X.
9. **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. În: *STUDIA*

*UNIVERSITATIS MOLDAVIAE, seria „Științe reale ale naturii”, 2017, 6(106), pp. 78-85. ISSN 1814-3237.*

10. GONȚA, M., MATVEEVICI, V., IAMBARTEV, V., **MOCANU, L.**, DUCA, GH. Studiul de înlăturare a colorantului portocaliu activ și a acidului 2, 2-dihidroximetil propionic prin metode de concentrare, la prima etapă, urmate de oxidare și adsorbție. În: *STUDIA UNIVERSITATIS MOLDAVIAE, seria „Științe reale ale naturii”, 2017, 6(106), pp. 68-77. ISSN 1814-3237.*
11. MATVEEVICI, V., GONȚA, M., **MOCANU, L.**, IAMBARTEV, V. Înlăturarea amestecului de coloranți și dispersanți din soluții prin aplicarea metodelor de electroflotocoagulare și adsorbție. În: *STUDIA UNIVERSITATIS MOLDAVIAE, seria „Științe reale ale naturii”, 2016, 6(96), pp. 142-152. ISSN 1814-3237.*
12. MATVEEVICI, V., GONȚA, M., **MOCANU, L.**, IAMBARTEV, V. Înlăturarea coloranților textili și a surfactanților din soluțiile model prin utilizarea metodelor fizico-chimice. În: *STUDIA UNIVERSITATIS MOLDAVIAE, seria „Științe reale ale naturii”, 2015, 1(81), pp. 164-172. ISSN 1814-3237.*
13. GONȚA, M., LIS, A., **MOCANU, L.** Apeducte, sisteme de canalizare și stații de epurare în Republica Moldova. În: *STUDIA UNIVERSITATIS, seria „Științe reale ale naturii”, 2014, 6(76), pp. 137-144. ISSN 1814-3237.*
14. MATVEEVICI, V., GONȚA, M., DUCA, GH., **MOCANU, L.** Diminuarea concentrației amestecului de coloranți și surfactanți în soluțiile model la oxidarea lor catalitică și foto-catalitică cu peroxidul de hidrogen. În: *STUDIA UNIVERSITATIS, seria „Științe reale ale naturii”, 2013, 1(61), pp. 143-153. ISSN 1814-3237.*
15. MATVEEVICI, V., GONȚA, M., DUCA, GH., **MOCANU, L.** Studiul influenței substanțelor surfactante anionice asupra procesului de înlăturare a coloranților din soluțiile model la tratarea lor prin metode fizico-chimice. În: *STUDIA UNIVERSITATIS, seria „Științe reale ale naturii”, 2012, 1(51), pp. 169-178. ISSN 1814-3237.*
16. MATVEEVICI, V., DUCA, GH., GONȚA, M., IAMBARTEV, V., **MOCANU, L.** Studiarea procesului de diminuare a concentrației coloranților direcți din soluțiile model prin aplicarea metodelor fizico-chimice. În: *STUDIA UNIVERSITATIS, seria „Științe reale ale naturii”, 2011, 1(41), pp. 147-160. ISSN 1857-1735.*
17. MATVEEVICI, V., DUCA, GH., GONȚA, M., IAMBARTEV, V., ISAC, T., **MOCANU, L.** Studiarea procesului de diminuare a concentrației coloranților activi din soluții model prin aplicarea metodelor fizico-chimice. În: *STUDIA UNIVERSITATIS, seria „Științe reale ale naturii”, 2010, 1(31), pp. 162-172. ISSN 1857-1735.*

### **3. Articole în culegeri științifice**

*în lucrările conferințelor științifice internaționale (Republica Moldova)*

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

De asemenea, au fost publicate 38 de teze la conferințe naționale (16) și internaționale (22).

## 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, patru 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 al 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 legăturilor obținute privind efluenții sintetici asupra epurării 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 ( $6 \div 8$  mg/O/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  $10 \div 25\%$ , datorită formării compuşilor intermediari ce regenerează surse suplimentare de radicali OH. La scară de laborator s-a realizat epurarea efluentului real provenit de la baie de vopsire a țesăturilor prin aplicarea metodelor fizico-chimice combinate.

**Rezultatele obținute care contribuie la soluționarea problemei științifice importante** constau în remediarea inconvenientelor legate de protecția bazinelor acvatice și creșterea calității apelor de suprafață – principală sarcină a chimiei 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% 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:  $\text{NaLS} - \text{COL} > \text{OP} - \text{COL} > \text{DEgl} - \text{COL} > \text{DMPA} - \text{COL}$ . S-a constatat că prezența agenților auxiliari cu proprietăți puternic hidrofobe (DMPA, DEgl și Egl) și agenți de colorare cu mai multe grupe polare (RD) mărește eficiența de coagulare, datorită măririi gradului de asociere prin formarea legăturilor de hidrogen intramoleculare între grupele -OH ale agenților auxiliari și grupele funcționale -NH<sub>2</sub> ale agenților de colorare.

**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% pentru apele uzate industriale textile și până la 99% 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), средь 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 поддержания допустимого химического состава природных вод в соответствии с действующими нормами.

**Задачи исследования** включают выбор методов исследования и анализа, а также их адаптация к очистке 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 и методов концентрирования; разработка схем очистки синтетических стоков/промышленных сточных вод, содержащих текстильные загрязнители, с применением комбинированных физико-химических методов 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 веществ на эффективность очистки путем снижения значений ХПК до ПДК ( $6 \div 8$  мг/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  $10 \div 25\%$ , за счет образования промежуточных соединений, регенерирующих дополнительные источники ОН радикалов.

**Полученные результаты, способствующие решению важной научной задачи** заключаются в устранении недостатков, 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 повторно 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<sub>2</sub> 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 окрашивания. 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 обоснования 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, seven 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 ( $6 \div 8$  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  $10 \div 25\%$ , due to the formation of intermediate compounds, which regenerate additional sources of  $\cdot\text{OH}$ .

**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% 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  $\cdot\text{OH}$  groups of auxiliary agents and  $\cdot\text{NH}_2$  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% for textile wastewater and up to 99% 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).

**MOCANU LARISA**

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

**145.01 - CHIMIE ECOLOGICĂ**

Rezumatul tezei de doctor în științe chimice

|                                |                             |
|--------------------------------|-----------------------------|
| Aprobat spre tipar: 22.09.2022 | Formatul hârtiei 60x84 1/16 |
| Hârtie ofset. Tipar ofset.     | Tiraj 50 ex.                |
| Coli de tipar.: 2.2            | Comanda nr. 160             |
|                                |                             |

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