

CZU: 628.349.08/09:677

## EPURAREA EFLUENTULUI TEXTIL PRIN APILCAREA METODELOR DE ELECTROFLOTARE, OXIDARE CATALITICĂ ȘI DE ADSORBȚIE PE CĂRBUNE ACTIV

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

*Universitatea de Stat din Moldova*

S-a studiat procesul diminuării concentrației unor poluanți organici (coloranți și substanțe auxiliare) care se conțin în apele reziduale textile, iar în acest scop au fost aplicate metodele electrochimice bazate pe electroflotare. Cercetările experimentale au fost realizate într-o celulă electrochimică fără diafragmă cu electrozi monopolari.

A fost determinată influența flocculantului de tip cationic (PDAMDAC) și a aldehidei formice asupra eficienței procesului de epurare. Au fost stabilite condițiile optime de înlăturare a poluanților în funcție de timpul de electroflotare, intensitatea curentului electric, concentrația flocculantului, concentrația aldehidei formice.

În rezultatul cercetărilor științifice s-a constatat că eficiența de îndepărtare a poluanților din sistemele RD–NaLS – DMPA– Degl– AF este influențată de concentrația PDAMDAC. În prezența flocculantului PDADMAC eficiența se mărește odată cu creșterea concentrației și sistemele model se epurează prin combinarea metodelor de electroflotare și adsorbție pe cărbune activ, iar în lipsa flocculantului – prin combinarea metodelor de electroflotare, oxidare catalitică și adsorbție.

**Cuvinte-cheie:** *electroflotare, oxidare catalitică, adsorbție pe cărbune activ, colorant roșu direct, sare de natriu a acidului lignosulfonic, acid 2,2- dihidroximetil propionic și dietilenglicol, consum chimic de oxigen, aldehydă formică, poli (dialildimetilclorură de amoniu).*

### TREATMENT TEXTILE EFFLUENT BY APILCATION OF ELECTROFLOTATION, CATALYTIC OXIDATION AND THE ADSORPTION ON ACTIVATED CARBON METHODS

The process of reducing the concentration of some organic pollutants (dyes and auxiliary substances) contained in textile wastewater was studied. For this purpose we applied electrochemical methods based on electroflotation. The research experiments were performed in an electrochemical cell without diaphragm with monopolar electrodes.

It was determined the influence of cationic flocculant (PDAMDAC) and formic aldehyde on the efficiency of the treatment process, experimentally. The optimum conditions for removing pollutants were determined according to the time of electroflotation, the intensity of the electric current, the concentration of the flocculant, and the concentration of the formic aldehyde.

As a result of the scientific research, it was found that the efficiency of removal of pollutants from the synthetic systems DR-LLS-Bis-MPA-DEG-FA is influenced by the concentration of PDAMDAC. In the presence of flocculant PDADMAC, the efficiency is higher together with increasing concentration and the synthetic systems are treated by combining methods of electroflotation and adsorption on activated carbon, and in the absence of the flocculant - by combining the methods of electroflotation, catalytic oxidation and adsorption.

**Keywords:** *chemical oxygen demand removal, electro flotation, catalytic oxidation, adsorption process, lingsulfonic acid sodium salt, 2,2-Bis (hydroxymethyl) propionic acid, diethylene glycol, formaldehyde, poly (dialyldimethylammonium chloride).*

### Introducere

Apele uzate textile au o compoziție complexă și diversă, ca urmare a diversității de materii prime și de procedee tehnologice utilizate [1]. Acești efluenți textili, pentru a fi reutilizați în procesele tehnologice sau pentru a fi deversați în bazinele acvatice, pot fi epurați prin metode biologice, chimice și fizico-chimice. Metodele biologice nu pot fi aplicate direct pentru epurarea apelor reziduale textile, dar pot fi aplicate numai după un tratament prealabil chimic sau fizico-chimic, deoarece ele conțin coloranți neutilizați (remanenți) și o serie de substanțe auxiliare textile (surfactanți, substanțe pentru dispersie, fixare, emulsionare, polialcoolii etc.), care sunt substanțe chimice sintetice nebiodegradabile, destul de toxice pentru viețuitoarele din bazinele acvatice [2-4].

Cel mai des, la prima etapă de epurare a apelor reziduale se aplică metode nedistructive, cum ar fi: coagularea, electrocoagularea, flotarea, electroflotarea, adsorbția, filtrarea, sedimentarea, care duc la o concentrare

a poluanților pe suprafața adsorbanților sau a precipitatelor [5-9] și la diminuarea turbidității apelor [7,10]. De aceea, continuă să fie cercetate procesele de diminuare a concentrației coloranților textili (directi, reactivi) prin aplicarea metodei de coagulare cu coagulantul de aluminiu și de fier, cu ajutorul cărora se înlătură eficient coloranții directi (cu o eficacitate de 81,3%) și coloranții activi (eficacitatea fiind de 76,0%).

Mărirea eficacității de înlăturare a coloranților textili din apele reziduale are loc și la aplicarea metodei de electrocoagulare care duce la micșorarea consumului de coagulant de aluminiu [6-10]. Însă, aplicarea numai a metodei de coagulare sau de electrocoagulare pentru epurarea apelor reziduale textile duce, pe de o parte, la mărirea consumului de coagulant, iar, pe de altă parte, la mărirea cantității de precipitat format, care este necesar de a fi prelucrat și supus denocivizării [11].

Însă, cu mult mai greu se înlătură coloranții textili în prezența substanțelor auxiliare textile ce se aplică în procesul tehnologic de vopsire a diferitor țesături. Pentru aceste ape reziduale aplicarea metodelor de adsorbție cu ajutorul cărbunilor activi este limitată, fiindcă se înlătură în jur de 2–4 % de surfactanți și coloranți, datorită faptului că o parte mare din micropori și mezopori ai cărbunilor activi nu sunt accesibili pentru particulele asociate ale acestor poluanți organici [9]. De aceea, la prima etapă de epurare a apelor reziduale textile de poluanții organici menționați se aplică metodele de concentrare, cum ar fi: coagularea, flotarea/electroflotarea sau filtrarea care duc la decolorarea apelor reziduale cu 60–70%, iar concentrația compușilor organici, după valoarea CCO-Cr, se micșorează cu 50–60% [7,10]. Metoda de flotare/electroflotare are avantaje față de alte metode de concentrare prin faptul că duce la minimalizarea deșeurilor formate, fiind binevenită și prin faptul că efectul de înlăturare a compușilor organici se intensifică, fiindcă unele substanțe auxiliare joacă rolul de colector în procesul de electroflotare și concentrare a compușilor organici în stratul de spumă, care se înlătură [12-13].

În acest studiu s-a propus de a mări eficiența de îndepărtare a poluanților din sistemele model cu următoarea compoziție: colorant roșu direct (RD) și agenți auxiliari textili (NaLS–DMPA–DEG–AF). Pentru a atinge un nivel ridicat de îndepărtare a poluanților au fost determinați/optimizați parametrii fizico-chimici de electroflotare. De asemenea, a fost studiată influența concentrației floclulantului (PDAMDAC) asupra îndepărtării poluanților studiați în scopul obținerii unei eficiențe înalte.

### Material și metode

Pentru realizarea cercetărilor de laborator s-au modelat sisteme cu conținut de colorant roșu direct (RD<sub>81</sub>, 50%) și agenți auxiliari textili: dispersant – sare de sodiu a acidului lignosulfonic (NaLS, 98%), emolient – acid 2,2-bis (hidroximetil) propionic (DMPA, 98,0%), dietilenglicol (DEG, 99%), formaldehida (AF, 98%). În calitate de floclulant s-a utilizat poli (dialildimetilclorura de amoniu), (PDAMDAC, 20%).

Modelarea sistemelor cu conținut de poluanți organici s-a realizat în soluții apoase. Studiile experimentale au fost efectuate în celula electrochimică, la temperatura camerei, timp de 10 minute. În toate cazurile s-a adăugat, în timpul agitării, soluție de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de 1 M pentru creșterea și menținerea conductibilității. Valoarea optimă a densității curentului electric (J) pentru procesul de electroflotare, determinată experimental, este 0,5 Am<sup>-2</sup> [15].

Valorile CCO<sub>f</sub> s-au determinat prin măsurarea absorbției la 600 nm după ce, anterior, au fost încălzite 120 min la 150°C, utilizându-se metoda spectrofotometrică UV-Vis. Performanța procesului de electroflotare a fost evaluată calculând eficiența de îndepărtare a poluanților, după ecuația:

$$E = \frac{CCO_i - CCO_f}{CCO_i} \times 100\%$$

Unde: CCO<sub>i</sub> – consumul chimic de oxigen inițial,

CCO<sub>f</sub> – consumul chimic de oxigen remanent.

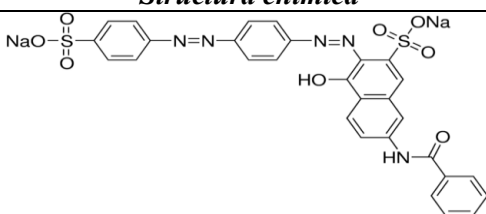
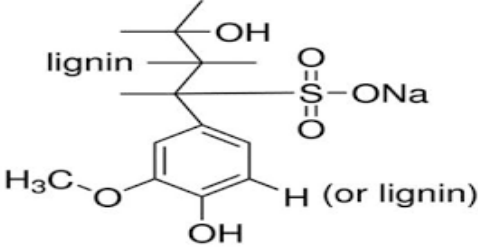
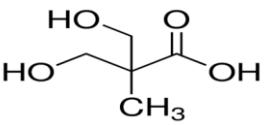
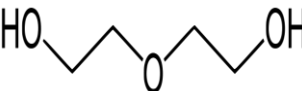
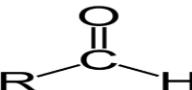
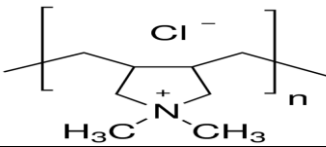
Cercetările au fost efectuate pe sisteme model cu concentrația inițială a colorantului cuprinsă în limitele 100–400 mg/L. Intervalul de concentrații inițiale pentru substanțele auxiliare a fost studiat în limitele 20–60 mg/L. Sistemele model cu concentrațiile de mai sus au fost preparate prin diluție cu apă distilată, din concentrația de 2000 mg/L pentru coloranți și de 5000 mg/L pentru agenții auxiliari.

Pentru realizarea procesului de electroflotare s-au modelat soluții cu volumul final de 500 mL. Fiecare sistem conține colorant activ/ direct cu concentrația de 100–200 mg/L și substanțe auxiliare cu concentrația de la 20 la 80 mg/L, fiecare. Procesul de electroflotare s-a realizat în celula de formă dreptunghiulară cu înălțimea de 17,5 cm, lățimea de 8,5 cm și lungimea de 8,7 cm, prevăzută cu doi electrozi insolubili: anod de

carbon, iar catodul din plasă de fier inoxidabil, care au fost plasați în partea inferioară a celulei. Acești doi electrozi au fost alimentați de o sursă de alimentare cu curent continuu de  $0,5 \text{ Am}^{-2}$ .

Tabelul 1

Caracteristicile agenților de culoare și ale substanțelor auxiliare prezente în efluentul simulat [16,17]

Denumirea	Structura chimică	Funcția în fluxul tehnologic
Roșu direct 81		Colorant direct – vopsește fibrele celulozice, proteice și poliacrilice.
Sare de sodiu a acidului lignosulfonic		Dispersator – favorizează obținerea unor dispersii stabile în timpul proceselor de finisare (pregătire, vopsire etc.). Agenții de dispersare influențează atât viteza de vopsire, cât și echilibrul tinctorial, prin acțiunea pe care o exercită asupra solubilității colorantului.
Acid dimetilpropionic		Emolient – împiedică dezvoltarea sarcinilor electrostatice, corectează influențele negative ale reticulării sau ale altor procese de finisare.
Dietilenglicol		Fixator – substanță organică aplicată unui material textil vopsit sau imprimat pentru a-i îmbunătăți rezistența colorantului.
Formaldehidă		Reducător – îmbunătățește rezistența colorantului direct la tratamente umede, duce la creșterea gradului de reticulare, dezinfectant pentru fibrele de origine animală.
Poli (dialildimetil-clorura de amoniu)		Floculant

În timpul procesului de electroflotare are loc concentrarea particulelor cu ajutorul gazelor electrolitice, sub formă de spumă, la suprafața lichidului. După înlăturarea spumei soluțiile se filtrează, iar filtratul se supune ulterior altor procese fizico-chimice. Se determină concentrația sumară a substanțelor organice remanente prin metoda standard cu bicromat de potasiu utilizând spectrofotometrul UV-Vis T80+ pentru citirea absorbantei. Cu ajutorul curbei de etalonare se calculează CCO [14].

*Oxidarea catalitică* se realizează cu reagentul Fenton la valori de pH de 2-2,5. Aplicarea acestei metode are ca scop oxidarea/mineralizarea compușilor organici remanenți după procesul de electroflotare. Este considerată o etapă intermediară, în rezultatul căreia se obțin compuși organici cu masă moleculară mai mică.

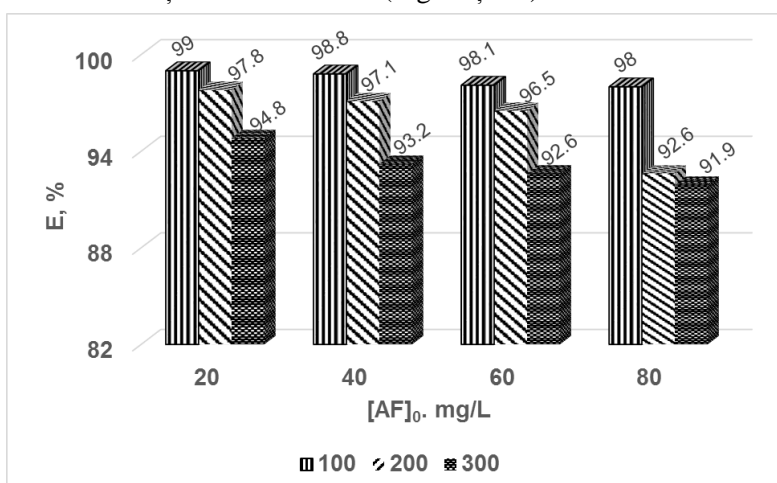
*Procesul de adsorbție* pe cărbune activ (CA) finalizează schema tehnologică de epurare. Compușii organici remanenți rezultați după procesul de electroflotare sau oxidare se adsorb pe suprafața cărbunelui de tip BAU-1 după cum urmează: un volum de 100,0 mL de soluție se amestecă cu 5 g de CA. După o oră de agitare continuă soluțiile se filtrează și se determină concentrația remanentă a compușilor organici prin metoda CCO-Cr.

### Rezultate și discuții

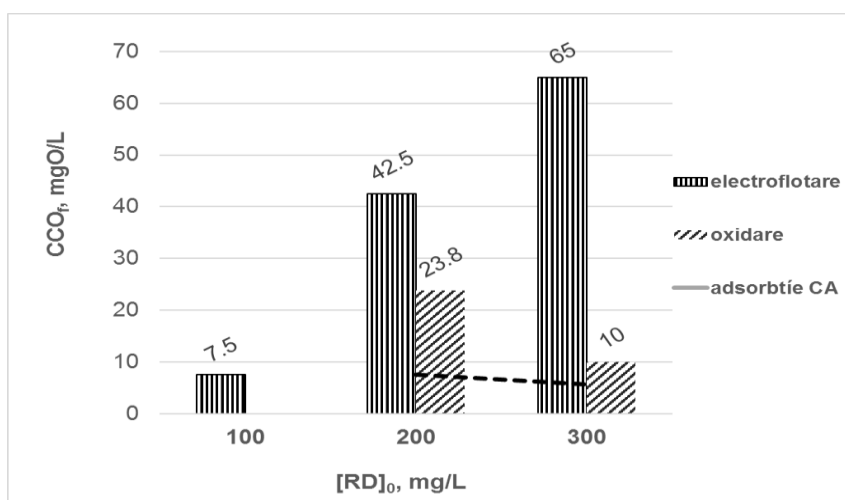
Au fost studiate mai multe sisteme model cu conținut de colorant direct (RD), care diferă prin compoziția și concentrația inițială a compușilor organici. Pentru înlăturarea acestor poluanți greu biodegradabili s-a utilizat ca etapă primară metoda de electroflotare, deoarece aceste sisteme au un  $CCO_i$  înalt, în funcție de compoziția lor, care variază de la 300 până la 700 mgO/L.

S-au stabilit condițiile optime de electroflotare cu scopul de a obține o eficiență de înlăturare maximă. Astfel, s-a determinat timpul optim de electroflotare la densitatea curentului electric de  $0,5 \text{ Am}^{-2}$ . Valorile consumului chimic de oxigen remanent ( $CCO_f$ ) al sistemelor model supuse procesului de electroflotare în intervalul de timp de la 1 min până la 25 min arată că la trecerea curentului electric prin celula electrochimică valoarea  $CCO_f$  se micșorează. Aceasta se poate explica prin faptul că cantitatea bulelor de gaze rezultate la electroliza apei este mai mică la începutul procesului și conglomerarea particulelor este mai redusă. Odată cu mărirea timpului de electroflotare, valorile  $CCO_f$  se micșorează și trec printr-un maxim după 10 minute de electroflotare. Acest timp (10 min) este caracteristic pentru toate sistemele model studiate. La fel, volumul soluției are un rol important. Pentru celula electrochimică, care are dimensiunile descrise mai sus, volumul optim este de 0,25 L. La volume mai mari, eficiența de electroflotare scade.

Pentru a determina eficiența electroflotării s-a studiat procesul de diminuare a concentrației componentilor organici din sistemele model ce conțin colorant roșu direct și aldehidă formică  $RD-AF$  în funcție de concentrația inițială a colorantului și a formaldehidei (Fig.1a și 1b).



**Fig.1a.** Eficiența electroflotării sistemului  $RD - AF$  în funcție de concentrația formaldehidei și a colorantului (100-300 mg/L);  $J=0,5 \text{ Am}^{-2}$ ,  $t=10 \text{ min}$ ,  $V_{\text{sol.}}=0,25 \text{ L}$ ,  $t_{\text{cam.}}=25^\circ\text{C}$ .



**Fig.1b.**  $CCO_f$  la combinarea metodelor fizico-chimice în funcție de concentrația colorantului;  $[AF]_0=80 \text{ mg/L}$ ,  $J=0,5 \text{ Am}^{-2}$ ,  $t=10 \text{ min}$ ,  $V_{\text{sol.}}=0,25 \text{ L}$ ,  $t_{\text{cam.}}=25^\circ\text{C}$ .

Din datele expuse în Figura 1a se observă că eficiența de îndepărtare a poluanților depinde esențial de concentrația inițială a colorantului direct. La concentrații mai mari de 100 mg/L de colorant și 80 de mg/L de aldehidă formică valorile  $CCO_f$  cresc și, respectiv, eficiența sistemelor RD–AF se micșorează de la 98% la 92%. Pentru a mări eficiența proceselor de înlăturare, compușii organici remanenti au fost oxidați cu reagentul Fenton ( $[Fe^{2+}]_0=3\cdot 10^{-4}$  M,  $[H_2O_2]_0=3\cdot 10^{-3}$  M, pH=2,0-2,5) și la ultima etapă au fost adsorbiți pe suprafața cărbunelui activ (Fig.1b).

Prezența în soluție a substanțelor auxiliare textile, cum ar fi agentul de dispersie (NaLS), agentul de emulsiune (DMPA) și agentul de fixare (DEgl), duce la mărirea valorilor  $CCO_f$  și, respectiv, se micșorează eficiența procesului de electroflotare a amestecului de poluanți. Aceasta se poate explica prin faptul că la adăugarea fiecărui agent auxiliar soluția își modifică sarcina electrică, în rezultat se formează particule asociate foarte fine, ce au o viteză mică de sedimentare și sarcină electrică diferită, iar în rezultat are loc schimbarea modului de unire a bulelor de gaze electrolitice cu particulele suspendate și, respectiv, se schimbă valorile  $CCO_f$ .

În acest caz este necesară aplicarea mai multor metode consecutive, cum ar fi electroflotarea la etapa primară, care este urmată de oxidare catalitică cu reagentul Fenton și, la final, adsorbția compușilor degradați/mineralizați pe cărbune activ (Tab.2).

Tabelul 2

**Epurarea sistemelor RD – NaLS – DMPA–DEgl în prezența aldehidei formice;**  
 $[NaLS - DMPA-DEgl]_0=60$  mg/L,  $J=0,5$  Am<sup>-2</sup>,  $t=10$  min,  
 $[Fe^{2+}]_0=3\cdot 10^{-4}$  M,  $[H_2O_2]_0=3\cdot 10^{-3}$  M,  $V_{sol.}=0,25$  L,  $t_{cam.}=25^\circ C$

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

*Notă:* Metodele s-au aplicat consecutiv.

Din literatura de specialitate [18] se cunoaște că eficiența proceselor electrochimice poate fi ridicată cu ajutorul polielectroliților, deoarece particulele de poluanți care se găsesc în soluțiile studiate, cu dimensiuni de la (10<sup>-7</sup>) mm până la 1 mm, pot fi separate prin sedimentare cu atât mai ușor cu cât dimensiunile lor sunt mai mari. În cazul particulelor foarte fine, cu viteze de sedimentare foarte mici, se recurge la agregarea acestora în particule mai mari cu ajutorul polielectroliților care ulterior sunt îndepărtate prin electroflotare. La electroflotare bulele de gaz se obțin prin electroliza apei (H<sub>2</sub> la catod și O<sub>2</sub> la anod). Rolul principal în procesul de flotare îl au bulele de gaz formate la catod, care este sub formă de cilindru sau fir subțire. În cazul catodului sub formă de fir subțire se produc bule cu diametru mai mic și eficiența procesului crește.

În prezenta lucrare, cu scopul de a intensifica procesul de electroflotare a amestecului de colorant RD cu substanțele auxiliare și aldehida formică, s-a utilizat policlorura de (dialildimetilamoniu), care este un floclulant de tip cationic cu proprietăți electrolitice. În rezultatul cercetărilor s-a constatat că floclulantul are un rol mare la formarea conglomeratelor dintre colorant și substanțele auxiliare prezente în sistemele de cercetare, deoarece PDMDAC este încărcat pozitiv, iar colorantul are sarcină negativă. În rezultat are loc interacțiunea electrostatică și mărirea dimensiunilor particulelor formate în sistemele model. Astfel, în primele minute are loc formarea floclulelor și precipitarea particulelor coloidale, iar bulele de gaz formate în

rezultatul electrolizei ridică la suprafața soluției flocculele sub forma unui strat dens de spumă colorată. Ulterior, această spumă este înlăturată, iar soluția rămasă se filtrează.

Eficiența de înlăturare a poluanților depinde de concentrația poli (dialildimetilcelorurii de amoniu) și crește până la 99,5% odată cu mărirea concentrației lui inițiale în sistemele studiate. Rezultatele cercetărilor sunt prezentate în Tabelul 3.

Tabelul 3

**Epurarea sistemelor RD– NaLS– DMPA–DEgl în prezența aldehidei formice și a flocculantului;**

**[NaLS – DMPA – DEgl]<sub>0</sub>=60 mg/L, J=0,5 Am<sup>-2</sup>, t=10 min.,**

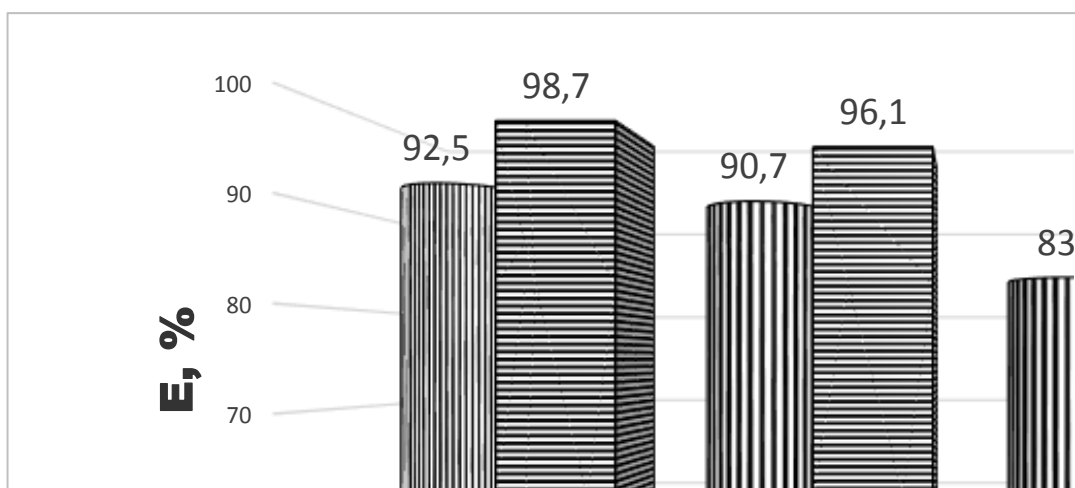
**[Fe<sup>2+</sup>]<sub>0</sub>=3•10<sup>-4</sup> M, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub>=3•10<sup>-3</sup> M, V<sub>sol.</sub>=0,25 L, t<sub>cam.</sub>=25°C**

[AF] <sub>0</sub> - [PDMDAC] <sub>0</sub> , mg/L	Electroflotare		Oxidare catalitică		Adsorbție pe CA	
	CCO <sub>f</sub> , mgO/L	E, %	CCO <sub>f</sub> , mgO/L	Gr.oxid./min, %	CCO <sub>f</sub> , mgO/L	E, %
<b>[RD]<sub>0</sub>=100 mg/L</b>						
20 – 20	4,4	98,2	-	-	-	-
20 – 60	5,6	98,1	-	-	-	-
40 – 20	6,9	97,3	-	-	-	-
40 – 40	5,6	98	-	-	-	-
40 – 60	3,8	98,8	-	-	-	-
60 – 20	8,8	96,8	-	-	-	-
60 – 40	6,3	97,9	-	-	-	-
60 – 60	4,4	98,7	-	-	-	-
<b>[RD]<sub>0</sub>=200 mg/L</b>						
20 – 20	16,9	95,5	-	-	6,9	98,2
20 – 40	10	97,4	-	-	3,8	99
20 – 60	6,3	98,4	-	-	-	-
40 – 20	16,3	95,8	-	-	6,3	98,4
40 – 40	14,4	96,5	-	-	5,6	98,6
40 – 60	6,3	98,5	-	-	-	-
60 – 60	17,5	96,1	-	-	6,3	98,6
<b>[RD]<sub>0</sub>=300 mg/L</b>						
20 – 20	36,3	92,4	24,4	94,9	12,6	97,3
20 – 40	34,4	92,8	18,8	96,1	8,8	98,2
20 – 60	25,6	94,9	-	-	6,9	98,6
40 – 20	34,4	92,9	20	95,9	10	97,9
40 – 40	29,4	94,4	-	-	7,5	98,5
40 – 60	29,4	94,4	-	-	6,9	98,7
60 – 40	17,5	97,1	-	-	6,9	98,9
60 – 60	30	95,2	-	-	6,9	98,9
<b>[RD]<sub>0</sub>=400 mg/L</b>						
20 – 20	63,1	90,1	21,9	96,6	11,3	98,2
20 – 40	36,3	94,5	7,5	98,9	12,5	98,1
20 – 60	66,3	90,1	35	94,8	8,1	98,8
40 – 20	50,6	92,2	16,3	97,5	28,8	95,5
40 – 40	29,4	95,6	15,6	97,7	17,5	97,4
40 – 60	50	92,8	18,1	97,4	11,9	98,3
60 – 40	68,8	89,9	25,6	96,2	18,1	97,3
60 – 60	47,5	93,2	19,4	97,2	6,9	99

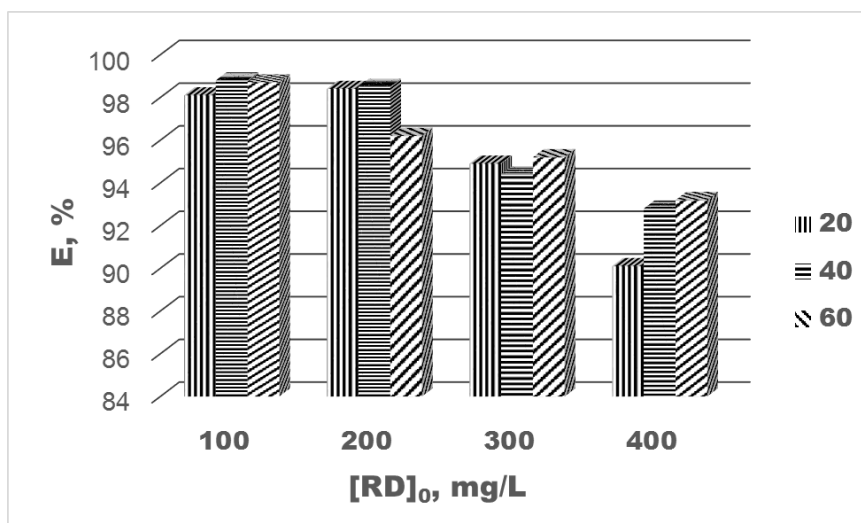
Notă: Metodele s-au aplicat consecutiv.

Rezultatele experimentale expuse în Tabelul 3, raportate atât după consumul chimic de oxigen, cât și după eficiența de îndepărtare a poluanților, denotă că prezența floculantului de tip cationic PDAMDAC în sistemele cercetate intensifică procesul de electroflotare, iar ca rezultat sistemele în compoziția cărora concentrația colorantului este de 100 mg/L se epurează doar prin metoda de electroflotare. La mărirea concentrației colorantului de 2 și, respectiv, de 3 ori epurarea se realizează prin combinarea metodelor de electroflotare și adsorbție pe cărbune activ, respectiv, se elimină etapa intermediară care presupune oxidarea catalitică cu reagentul Fenton. Acest procedeu optimizat duce la micșorarea etapelor de tratare, iar din punct de vedere economic – la minimalizarea cheltuielilor. Drept confirmare sunt datele reprezentate în Figura 2, unde se observă că prezența floculantului cu sarcină pozitivă mărește eficiența cu 7% la concentrația colorantului de 100 mg/L și cu 16% la concentrația colorantului de 4 ori mai mare.

Însă, atât din datele expuse în Tabelul 3, cât și din cele din Figura 2, se poate observa că cantitatea de colorant joacă totuși un rol important în procesul de epurare. Astfel, la mărirea concentrației colorantului RD (400 mg/L), efectul de electroflotare a amestecului de colorant cu substanțe auxiliare și aldehydă formică în prezența floculantului se micșorează, iar, drept urmare, concentrația compușilor remanenți crește. Micșorarea valorii  $CCO_{Cr}$  până la CMA poate fi atinsă doar prin combinarea procedeelor fizico-chimice.



**Fig.2.** Eficiența procesului de electroflotare a sistemelor (I) – RD – NaLS – DMPA – Degl – AF; (II) – RD – NaLS – DMPA – Degl – AF – PDAMDAC;  $[NaLS - DMPA - Degl - AF]_0 = 60$  mg/L,  $[PDADMAC]_0 = 60$  mg/L,  $J = 0,5$  Am<sup>-2</sup>,  $t = 10$  min,  $V_{sol.} = 0,25$  L,  $t_{cam.} = 25^\circ C$ .



**Fig.3.** Eficiența procesului de electroflotare a sistemelor RD – NaLS – DMPA – Degl – AF – PDAMDAC la variația concentrației inițiale de formaldehydă;  $[NaLS - DMPA - Degl]_0 = 60$  mg/L,  $[PDAMDAC]_0 = 60$  mg/L,  $J = 0,5$  Am<sup>-2</sup>,  $t = 10$  min,  $V_{sol.} = 0,25$  L,  $t_{cam.} = 25^\circ C$ .

S-a studiat influența concentrației AF (20-80 mg/L) asupra epurării poluanților din sistemele model **RD – NaLS – DMPA–Degl – AF – PDAMDAC** (Fig.3). Corelația dintre dependența efectului de electroflotare în funcție de concentrația aldehidei formice este mult mai complexă. La concentrația colorantului RD de 100 mg/L și 400 mg/L, efectul de electroflotare se mărește odată cu mărirea concentrației aldehidei formice. Atunci când concentrația colorantului este de 200 mg/L, eficiența se micșorează cu creșterea [AF], iar la concentrația colorantului de 300 mg/L și de 40 mg/L pentru formaldehidă, efectul trece printr-un minimum. Aceasta se explică prin formarea particulelor asociate de colorant de diferite dimensiuni, care se măresc odată cu mărirea concentrației colorantului. Însă, prezența substanțelor auxiliare conduce la modificarea pH-ului și la dispersarea lor, astfel încât ele își modifică atât dimensiunile, cât și sarcina electrică în prezența formaldehidei, iar floculantul are rol de neutralizator. Procesul de neutralizare are loc diferit, deoarece variază concentrația de aldehydă formică.

Ca rezultat al cercetărilor experimentale, s-a constatat că eficacitatea de înlăturare a poluanților prin electroflotare depinde atât de concentrația inițială a colorantului direct, concentrația aldehidei formice, cât și de concentrația floculantului, la fel depinde și de concentrația totală a substanțelor auxiliare. Astfel, atunci când concentrația substanțelor auxiliare este de 60 mg/L, efectul de electroflotare se micșorează odată cu mărirea concentrației colorantului de la 100 la 300 mg/L. Dublarea concentrației de substanțe auxiliare, odată cu mărirea concentrației de colorant (de la 100 la 300 mg/L), nu schimbă esențial eficiența procesului. Epurarea înaltă a sistemelor studiate se explică prin faptul că, pe de o parte, are loc formarea particulelor asociate de colorant, care odată cu mărirea concentrației colorantului își măresc dimensiunile, iar, pe de altă parte, prezența substanțelor auxiliare (agent de dispersie, emoliere și fixare) dispersează aceste particule, respectiv ele își modifică dimensiunile, mediul de reacție și sarcina electrică.

În concluzie, substanțele auxiliare au un rol important în procesul de epurare, de aceea odată cu mărirea concentrației colorantului direct RD (100-300 mg/L) în sistemele cu concentrația auxiliarilor de 60 mg/L, efectul de electroflotare se micșorează (Tab.3). Pe de altă parte, la adăugarea floculantului are loc procesul de neutralizare a sarcinii electrice, dimensiunile particulelor revin la forma inițială, iar ca rezultat se intensifică procesul de electroflotare și eficiența atinge 99%.

La o concentrație de două ori mai mare a substanțelor auxiliare (120 mg/L) efectul de electroflotare este la fel de înalt (în jur de 90%), deoarece particulele își măresc dimensiunile pe contul adsorbției acestor substanțe auxiliare, iar prezența floculantului la fel influențează pozitiv eficiența procesului de electroflotare de la prima etapă în sistemele unde concentrația colorantului variaza în limitele 100-300 mg/L. Situația se schimbă atunci când valorile CCOi depășesc 650 mgO/L (concentrația colorantului în sistem este de 400 mg/L). Rezultatele experimentale referitoare la acest sistem model complex sunt expuse în tabelul 4.

Tabelul 4

**Epurarea sistemelor RD – NaLS – DMPA–Degl – AF – PDAMDAC;**  
 $[NaLS - DMPA - DEgl]_0 = 120 \text{ mg/L}$ ,  $J = 0,5 \text{ Am}^{-2}$ ,  $t = 10 \text{ min}$ ,  
 $[Fe^{2+}]_0 = 3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ,  $[H_2O_2]_0 = 3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ,  $V_{sol.} = 0,25 \text{ L}$ ,  $t_{cam.} = 25^\circ C$

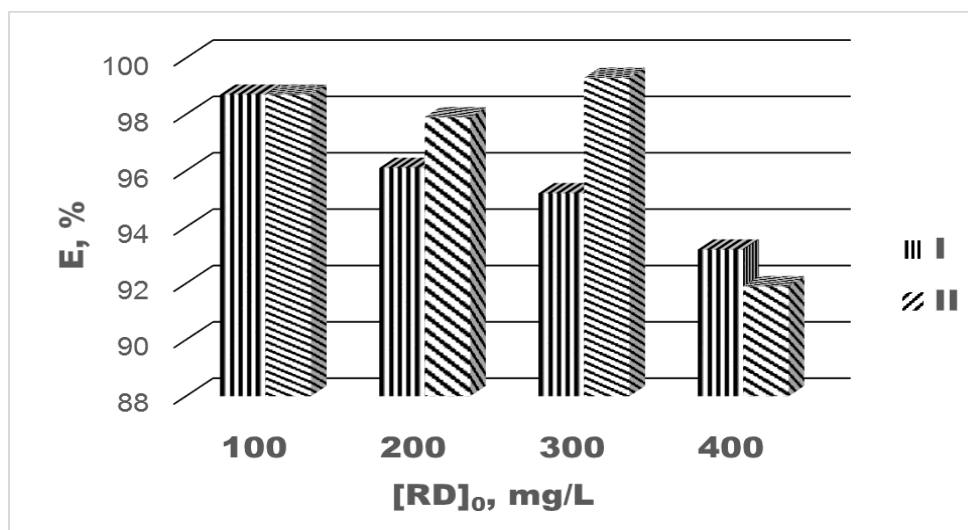
$[AF]_0 - [PDAMDAC]_0$ , mg/L	CCO <sub>i</sub> , mgO/L	Electroflotare		Oxidare catalitică		Ads.CA	
		CCO <sub>r</sub> , mgO/L	E, %	CCO <sub>r</sub> , mgO/L	Gr.oxid./m in., %	CCO <sub>r</sub> , mgO/L	E, %
<b><math>[RD]_0 = 100 \text{ mg/L}</math></b>							
<b>20-40</b>	<b>415</b>	3,1	99,3	-	-	-	-
<b>40-40</b>	<b>430</b>	3,1	99,3	-	-	-	-
<b>60-20</b>	<b>425</b>	7,5	98,2	-	-	-	-
<b>60-40</b>	<b>450</b>	3,8	99,2	-	-	-	-
<b>60-60</b>	<b>475</b>	6,3	98,7	-	-	-	-
<b><math>[RD]_0 = 200 \text{ mg/L}</math></b>							
<b>20-40</b>	<b>520</b>	23,1	95,6	15,0	97,1	5,6	98,9
<b>40-40</b>	<b>550</b>	16,3	97	12,5	97,7	4,8	99,1
<b>60-40</b>	<b>575</b>	15	97,4	-	-	6,9	98,8
<b>60-60</b>	<b>600</b>	12,5	97,9	-	-	6,3	98,9



$[RD]_0=300 \text{ mg/L}$							
20-60	650	13,1	98	-	-	5,6	99,1
40-60	680	18,8	97,2	-	-	8,1	98,8
60-60	700	5,0	99,3	-	-	-	-
60-80	730	5,6	96,6	-	-	-	-
60-100	750	6,3	99,2	-	-	-	-
60-120	785	7,5	99,0	-	-	-	-
$[RD]_0=400 \text{ mg/L}$							
20-60	735	53,1	92,8	29,4	96,0	10,0	98,6
40-60	750	62,5	91,7	35,0	95,3	12,5	98,3
60-60	775	65,0	91,9	37,5	95,3	15,0	98,1
60-80	800	56,9	92,9	32,5	96,0	17,5	97,8
60-100	825	23,8	97,1	15,0	98,8	6,3	99,2
60-120	855	37,5	95,6	17,5	97,9	5	99,4

Notă: Metodele s-au aplicat consecutiv.

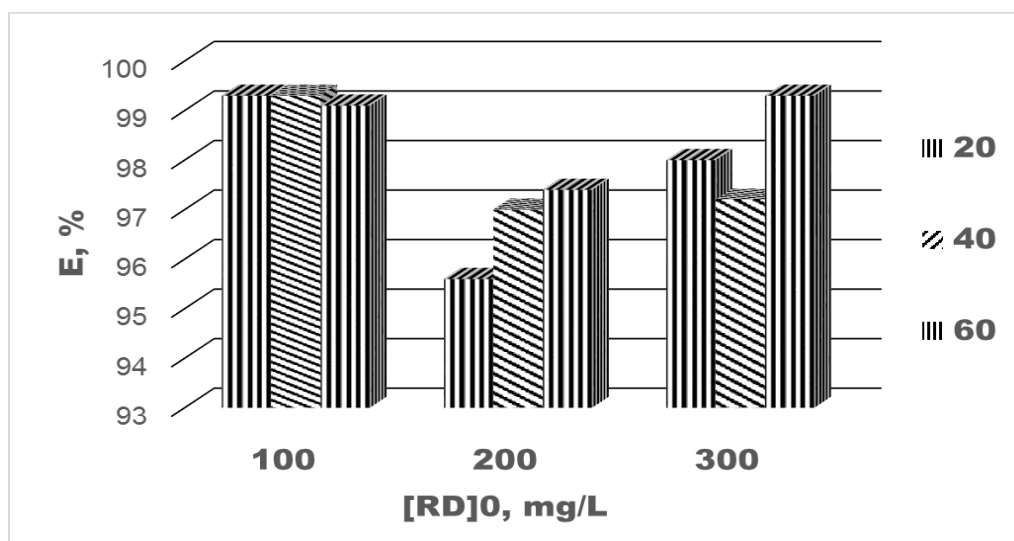
Figura 4 ilustrează rezultatele cercetărilor experimentale prin compararea celor două sisteme model complexe, care au aceeași compoziție: *colorant direct – substanțe auxiliare – formaldehidă – flocculant*, dar care diferă prin cantitatea de substanțe auxiliare adăugată inițial.



**Fig.4.** Eficiența procesului de electroflotare a sistemelor *RD – NaLS – DMPA – Degl – AF – PDAMDAC*;  
 (I) –  $[NaLS - DMPA - Degl]_0=60 \text{ mg/L}$ ; (II) –  $[NaLS - DMPA - Degl]_0=120 \text{ mg/L}$ ,  $[AF]_0=60 \text{ mg/L}$ ,  
 $[PDAMDAC]_0=60 \text{ mg/L}$ ,  $J=0,5 \text{ Am}^{-2}$ ,  $t=10 \text{ min}$ ,  $V_{sol.}=0,25 \text{ L}$ ,  $t_{cam.}=25^\circ\text{C}$ .

Comparativ cu rezultatele ilustrate în Figura 3, în Figura 5 se constată că efectul de electroflotare a amestecului de colorant RD cu substanțele auxiliare în prezența aldehidei formice, practic, nu se schimbă cu mărirea concentrației formaldehidei (pentru concentrația colorantului de 100 mg/L) sau se schimbă neesențial pentru concentrația colorantului de 200 mg/L și de 300 mg/L.

Prin urmare, efectul de electroflotare al sistemelor model, care au în compoziția lor colorant direct RD, concentrația cărui variază în limitele concentrației de lucru în procesele de vopsire (100–300 mg/L) în amestec cu aldehida formică (20–60 mg/L), substanțe auxiliare (120 mg/L) și flocculant de tip cationic (60 mg/L), este mai mare față de sistemul care are un conținut de două ori mai mare de substanțe auxiliare. Astfel, aceste soluții se pot epura prin combinarea metodelor de electroflotare, la etapa primară cu adsorbția pe CA în a doua etapă. Sistemele cu concentrația colorantului mai mare de 300 mg/L se epurează eficient prin combinarea metodelor de electroflotare, oxidare catalitică cu reagentul Fenton și adsorbție.



**Fig.5.** Eficiența procesului de electroflotare al sistemelor RD – NaLS – DMPA–Degl – AF – PDAMDAC la variația concentrației inițiale de formaldehidă; [NaLS – DMPA – Degl]<sub>0</sub>=120 mg/L, [PDAMDAC]<sub>0</sub>=60 mg/L, J=0,5 Am<sup>-2</sup>, t=10 min, V<sub>sol.</sub>=0,25 L, t<sub>cam.</sub>=25°C.

### Concluzii

Conform rezultatelor obținute, eficiența procesului de îndepărtare a poluanților textili prin electroflotare depinde în mare măsură de concentrația colorantului, concentrația substanțelor auxiliare și a formaldehidei, precum și de prezența flocculantului PDAMDAC.

S-a constatat că efectul de electroflotare al amestecului de colorant RD (100-200mg/L) cu substanțele auxiliare NaLS – DMPA–Degl – AF în prezența flocculantului PDAMDAC se mărește odată cu creșterea concentrației polielectrolitului și sistemele model se epurează prin metoda de electroflotare până la CMA datorită rolului mare în formare a conglomeratelor dintre colorant și substanțe auxiliare. La mărirea concentrației colorantului (300-400 mg/L) în aceleași sisteme epurarea se realizează prin combinarea metodelor de electroflotare și adsorbție. La concentrații duble de colorant, valorile CCO cresc de 3 ori, iar la triplarea concentrației colorantului valorile CCO<sub>f</sub> sunt de 9 ori mai mari decât în primul sistem.

Însă, în lipsa flocculantului procesul de epurare decurge cu o eficiență mai scăzută. Astfel, în acest caz este necesar de a introduce o etapă intermediară (oxidarea catalitică), iar schema tehnologică include combinarea metodelor de electroflotare, oxidare catalitică și adsorbție pentru a atinge valori care se încadrează în normele sanitare (CMA = 6–8 mgO/L).

### Referințe:

1. КИСЕЛІЇВ, А. М. Экологические аспекты процессов отделки текстильных материала. В: *Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева*, т. XLVI, 2002, №1, с.20-30.
2. CHUN, H., YIZHONG, W. Decolourization and biodegradability of photocatalytic treated azo dyes and wool textile wastewater. In: *Chemosphere*, 1999, no39(12), p.2107-2115.
3. RAZO-FLORES, E., LUIJTEN, M., DONLON B., LETTINGA G., FIEID J. Biodegradation of Selected Azo Dyes under Methanogenic Conditions. In: *Water Science Technic*, 1997, no36, p.65-67.
4. KUNAL, N., TRIVEDI, A., BORICHA, B., HARI, C.B., RAKSH, V. JASRA. Adsorption of Remazol brilliant blue r dye from water by poly aluminium chloride. *Journal Chemistry*, 2009, no2, p.379-385.
5. HORREAKIS, F., AZIZI, A., YOOCAULI, A., BENHAMMOU, A. Treatment of textile dye effluents using coagulation-flocculation coupled with membrane processes or adsorption on powdered activated carbon. In: *Desalination*, 2009, no235, p.330-339.
6. KOBYA, M., CAN, O.T., and BAYRAMOGLU, M. Treatment of textile wastewater by electrocoagulation using iron and aluminium electrodes. In: *Journal of Hazardous Materials*, 2003, no100, p.29-41.
7. MEZROUK, B., GOURICH, B., SEKKI, A., MADANI, K., CHIBANE, M. Removal turbidity and separation of heavy metals using electrocoagulation-electro flotation technique: A Case Study. In: *Journal of Hazardous Materials*, 2009, vol.164, p.215-222.

8. MERZOUK, B., MADANI, K, SEKKI, A. Using electrocoagulation–electro flotation technology to treat synthetic solution and textile wastewater, two case studies. In: *Desalination* 2010, no250, p.573-577.
9. JUSOH, A., TAM, Y.K., LIEW, A.G., MAGAT, M.J., NOOR, M., SAED, M. Adsorption of remazol dye onto granular activated carbon in fixed bed: A case study of red 3BS. In: *International Journal of Engineering and Technology*, 2004, no1(1), p.58-63.
10. PHALAKORNKULE, C., POLGUMHANG, S., and TONGDAUNG, W. Performance of an Electrocoagulation Process in Treating Direct Dye: Batch and Continuous Up Flow Processes. In: *World Academy of Science, Engineering and Technology*, 2009, no3(9), p.494-499.
11. CARNEIRO, P., FUGIVARA, C., NOGUEIRA, R., BORALLE, N., ZANONI, M. A Comparative study on chemical and electrochemical degradation of reactive blue 4. In: *Dye Portugaliae Electrochemical Acta*, 2003, no21, p.49-67.
12. MANSOUR, B., KOLSI, L., KSENTINI, I. Influence of current density on oxygen transfer in an electro flotation cell. In: *Journal Application Electrochemist*, 2007, no37, p.887-892.
13. MATVEEVICI V., GONȚIA M., MOCANU L., IAMBARȚIEV V., DUCA, GH. Înlăturarea coloranților și surfactanților din apele reziduale textile. În: *Materialele Conferinței naționale cu participare internațională*. Chișinău: CEP-USM, 2018. 162 p. ISBN 978-9975-71-980-3
14. ЛУРЬЕ, Л. *Унифицированные методы анализа вод*. Монография. Москва: Химия, 1984, 448 с.
15. PRAKASH, N.B., VIMALA SOCKAN, JAYAKARAN, P. Wastewater Treatment by Coagulation and Flocculation. In: *International Journal of Engineering Science and Innovative Technology (IJESIT)*, 2014, Volume 3, Issue 2, p.479-484.
16. <https://www.dex-tex.info/dictionartextil>, Accesat: 15.11.2019.
17. <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product>, Accesat: 15.11.2019.
18. ZAHARIA, C., SURPATEANU, M., MACOVEANU, M., CRETESCU, I., BRAUNSTEIN, H. Electrocoagulation/ electroflotation – Methods applied for wastewater treatment. In: *Environmental Engineering and Management Journal*, 2005, vol.4, no.4, p.463-472.

*Notă:* Cercetările au fost realizate în cadrul Proiectului instituțional 15.817.02.35A finanțat de către Ministerul Educației, Culturii și Cercetării.

#### **Date despre autori:**

**Gheorghe DUCA**, academician, profesor universitar, Facultatea de Chimie și Tehnologie Chimică, Universitatea de Stat din Moldova.

**Vera MATVEEVICI**, doctor în chimie, cercetător științific superior în LCȘ *Redox procese și tehnologii avansate în apă, produse cosmetice, farmaceutice și alimentare*, Institutul de Cercetare și Inovare, Universitatea de Stat din Moldova.

**E-mail:** vmatveevici@yahoo.com

**Maria GONȚA**, doctor habilitat, profesor universitar, cercetător științific principal, șef LCȘ *Redox procese și tehnologii avansate în apă, produse cosmetice, farmaceutice și alimentare*, Institutul de Cercetare și Inovare, Universitatea de Stat din Moldova.

**E-mail:** mvgonta@yahoo.com

**Larisa MOCANU**, master în Chimie ecologică și protecția mediului, cercetător științific în LCȘ *Redox procese și tehnologii avansate în apă, produse cosmetice, farmaceutice și alimentare*, Institutul de Cercetare și Inovare, Universitatea de Stat din Moldova.

**E-mail:** lmdordea@gmail.com

*Prezentat la 20.11.2019*