

CZU: 41.183:547.625:66.06

## ÎNLĂTURAREA COLORANȚILOR TEXTILI ȘI A SUBSTANȚELOR AUXILIARE PRIN ELECTROFLOTARE LA PRIMA ETAPĂ

Vera MATVEEVICI, Maria GONȚA, Larisa MOCANU, Veronica PORUBIN

Universitatea de Stat din Moldova

A fost studiat procesul de electroflotare a poluanților din sisteme model ce au în compoziția lor substanțe auxiliare textile și coloranți, dar care diferă prin natura lor.

În rezultatul cercetărilor științifice s-a constatat că efectul înlăturării amestecului de coloranți și substanțe auxiliare din sistemele studiate depinde de dimensiunile și sarcina particulelor de coloranți care, la rândul lor, sunt dispersate și stabilizate de substanțele auxiliare textile. Astfel, s-a stabilit că efectul de înlăturare a amestecului de colorant roșu direct RD cu substanțele auxiliare este mai mare decât efectul de înlăturare a amestecului de colorant portocaliu activ PA în prezența acelorași substanțe auxiliare (95,0-99,0% și, respectiv, de 74,0-82,0%). Ca urmare, sistemele care conțin colorant roșu direct RD și substanțe auxiliare se pot epura prin combinarea proceselor de electroflotare și adsorbție pe cărbune activ, iar soluțiile care conțin colorant portocaliu activ PA și substanțe auxiliare se pot epura prin combinarea metodelor de electroflotare, oxidare catalitică și adsorbție pe cărbune activ.

**Cuvinte-cheie:** electroflotare, colorant portocaliu activ, colorant roșu direct, oxid de propilenă, acid 2,2-dihidroximetil propionic și dietilenglicol, consum chimic de oxigen, sisteme model.

### REMOVING TEXTILE DYES AND AUXILIARIES BY ELECTROFLotation IN THE FIRST STAGE

The main purpose of the paper was to study the simulation systems which contain textile auxiliaries and dyes, which differ in their nature.

As a result of the scientific research it was found that the removal effect of the mixture of dyes and auxiliary substances depends on the dimensions and the charge of the dyestuff particles which at their disposal are dispersed and stabilized by the auxiliaries. Thus, it was established that the effect of removing the mixture which contains direct DR dye and textile auxiliaries is greater than the effect of removing the reactive mixture with RO dye in the presence of the same auxiliary substances (95,0-99,0% and 74,0 to 82,0%). Therefore, systems containing the direct dye DR and auxiliary substances can be treated by combining electroflotation and adsorption on activated carbon, and solutions containing RO dyestuff and auxiliary substances can be treated by combining electroflotation, catalytic oxidation and adsorption on activated carbon.

**Keywords:** chemical oxygen demand removal, electro flotation, simulated dyeing effluent, propylene oxide, 2,2-Bis(hydroxymethyl)propionic acid, diethylene glycol.

### Introducere

Apele uzate textile au o compoziție complexă și diversă, ca urmare a diversității de materii prime și de procedee tehnologice utilizate în procesul tehnologic [1].

În ultimul timp, pentru epurarea apelor reziduale provenite de la industria textilă tot mai mult se aplică metodele de oxidare avansată. Aceste metode au capacitatea de a mineraliza compușii organici greu degradabili/ nebiodegradabili în compuși mai simpli sau chiar dioxid de carbon și apă [2-3].

Drept oxidant se utilizează radicalii OH care se obțin la descompunerea catalitică a peroxidului de hidrogen [4] sau fotocatalitică sub acțiunea razelor UV. Concentrația radicalilor OH se mărește sau se micșorează în funcție de natura catalizatorului. Odată cu mărirea concentrației radicalilor OH, respectiv se mărește și viteza de oxidare și de mineralizare atât a coloranților, cât și a agenților auxiliari. Însă, gradul de oxidare și de mineralizare depinde în mare măsură de lungimea catenei, de structura radicalilor hidrofobi și a radicalilor hidrofilii din compoziția substanțelor auxiliare. La fel, el depinde de natura coloranților și de structura lor, astfel ajungând până la valori de 60,0-80,0% (pentru substanțele auxiliare), iar pentru coloranți valorile sunt mai scăzute și au un grad de oxidare și de mineralizare de 46,0-64,0% [5] atunci când concentrația inițială a coloranților este de 100,0 mg/L.

Ca rezultat, concentrația compușilor nedegradați este destul de mare și ei nu pot fi înlăturați prin procesele de adsorbție pe cărbune activ până la valori CCO-Cr egale cu 6,0-8,0 mgO/L, care alcătuiește limita admisibilă de reutilizare a apelor epurate în procesele tehnologice [6].

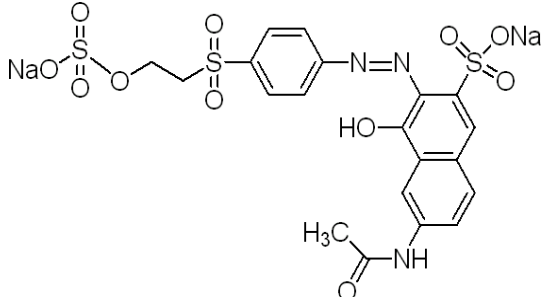
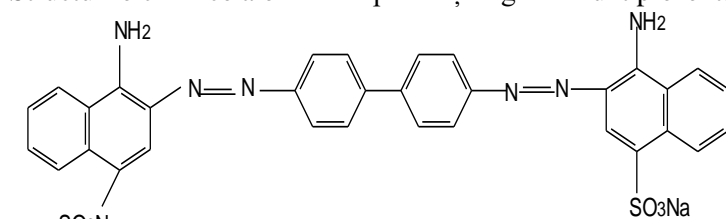
Valorile eficienței de înlăturare indicate mai sus se referă la sistemele ce conțin coloranți și substanțe auxiliare separate. Însă, cu mult mai greu se epurează poluanții din sistemele care au în compoziția lor coloranți și substanțe auxiliare textile în amestec. Pentru aceste sisteme complexe cu un CCO-Cr inițial care este mai mare de 250,0 mgO/L, aplicarea metodelor de adsorbție cu ajutorul cărbunilor activi la final de proces este limitată, deoarece se înlătură în jur de 2,0-4,0%. În sisteme complexe oxidarea catalitică sau fotocatalitică are loc mai încet față de sistemele mai simple, iar particulele asociate ale acestor poluanți organici blochează o mare parte din microporii și mezoporii cărbunilor activi [6]. De aceea, se recomandă ca la prima etapă de epurare să se aplice metode de concentrare a poluaților prezenți în sisteme, cum ar fi: metoda de coagulare, metoda de flotare/electroflotare sau filtrarea care duc la decolorarea apelor reziduale cu 60,0-70,0%, iar concentrația compușilor organici, după valoarea CCO-Cr, se micșorează cu 50,0-60,0%. Metoda de flotare/electroflotare este binevenită și prin faptul că efectul de înlăturare a compușilor organici se intensifică datorită proprietăților hidrofobe ale unor substanțe auxiliare care au rolul de colector în procesul de flotare și concentrează compușii organici în stratul de spumă de la suprafața lichidului care se înlătură ulterior [7].

Ca rezultat al celor expuse mai sus, cercetarea are ca scop studierea procesului de diminuare a concentrației compușilor organici din soluțiile model prin metode fizico-chimice combinate. La prima etapă se aplică metoda de electroflotare, care, în funcție de eficiență, va fi urmată de oxidarea catalitică cu peroxid de hidrogen. Etapă finală va fi adsorbția compușilor remanenti pe cărbune activ.

Procesul de electroflotare s-a realizat în funcție de: timpul de electroflotare, intensitatea curentului electric ce trece prin celula cu anodi insolubili, natura coloranților și a agenților auxiliari, concentrația lor inițială, precum și de compoziția sistemelor.

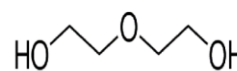
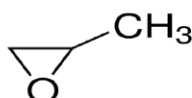
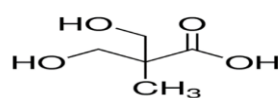
### Material și metode

Coloranții textili (roșu direct 81 (50,0%) și portocaliu activ16 (50,0%)) și substanțele auxiliare (acid dihidroximetilpropionic (98,0%), oxid de propilenă (99,5%), dietilenglicol (99,0%)) au fost procurați de la Sigma-Aldrich și au fost utilizați fără a fi purificați anterior, deoarece sunt de puritate înaltă. Structurile chimice ale acestor poluanți organici sunt prezentate mai jos [8].



(1) Portocaliu activ 16 (PA)

(2) Roșu direct 81 (RD)



(3) (4) (5)  
 (3) acid dihidroximetilpropionic (DMPA) (4) oxid de propilenă (OP) (5) dietilenglicol (Degl)

Cercetările au fost efectuate pe sisteme model cu concentrația inițială a coloranților de 100,0 mg/L și, respectiv, de 200,0 mg/L, deoarece intervalul concentrațiilor remanente în apele reziduale poate ajunge până la 200,0–250,0 mg/L. Intervalul de concentrații inițiale pentru substanțele auxiliare a fost studiat în limitele 20,0–60,0 mg/L. Soluțiile model cu concentrațiile de mai sus au fost preparate prin diluție cu apă distilată, din concentrația de 2000,0 mg/L pentru coloranți și de 5000,0 mg/L pentru agenții auxiliari.

Pentru realizarea **procesului de electroflotare** s-au modelat soluții cu volumul de 500,0 mL. Fiecare soluție conține colorant activ/ direct cu concentrația de 100,0–200,0 mg/L și substanțe auxiliare cu concentrația de la 20,0 la 60,0 mg/L. 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, ambii plasați în partea inferioară a celei. Acești doi electrozi au fost alimentați de o sursă de alimentare cu curent continuu de 0,4 A.

În timpul procesului 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 sau nu, ulterior, altor procese fizico-chimice. Se determină concentrația sumară a substanțelor organice remanente, după metoda standard cu bicromat de potasiu utilizând spectrofotometrul UV-Vis T 80+ pentru citirea absorbției. Cu ajutorul curbei de etalonare se calculează CCO [9].

**Procesul de adsorbție** pe cărbune activ finalizează ciclul de metode. Compușii organici remanenti rezultați din procesul de electroflotare sau oxidare se adsorb pe suprafața cărbunelui de tip BAU-1. Un volum de 100,0 mL de soluție se amestecă cu 5,0 g de cărbune. După o oră soluțiile se filtrează și se determină concentrația remanentă a compușilor organici prin metoda CCO-Cr.

În baza rezultatelor obținute după determinarea valorii CCO-Cr (consumul chimic de oxigen corespunzător substanțelor organice din apa reziduală) se calculează efectul de înlăturare (E., %) sau gradul de oxidare și de mineralizare (Gr.min., %) conform relației de mai jos.

$$E., (\%) = (CCO_0 - CCO_{rem.} / CCO_0) \times 100\%, (E., \%) = (Gr.min., \%)$$

unde:  $CCO_0$  – consumul chimic de oxigen inițial;

$CCO_{rem.}$  – consumul chimic de oxigen remanent.

## Rezultate și discuții

Au fost studiate mai multe sisteme model care diferă prin compoziția și concentrația inițială a compușilor organici. Pentru înlăturarea acestor poluanți s-a utilizat, ca etapă primară, metoda de electroflotare, deoarece consumul chimic de oxigen total este înalt și alcătuiește 325,0 mgO/L.

Pentru ca eficiența de înlăturare să fie maximă, s-au stabilit condițiile optime de electroflotare. Astfel, s-a determinat timpul optim de electroflotare la intensitatea curentului electric care este de 0,4 A (Fig.1).

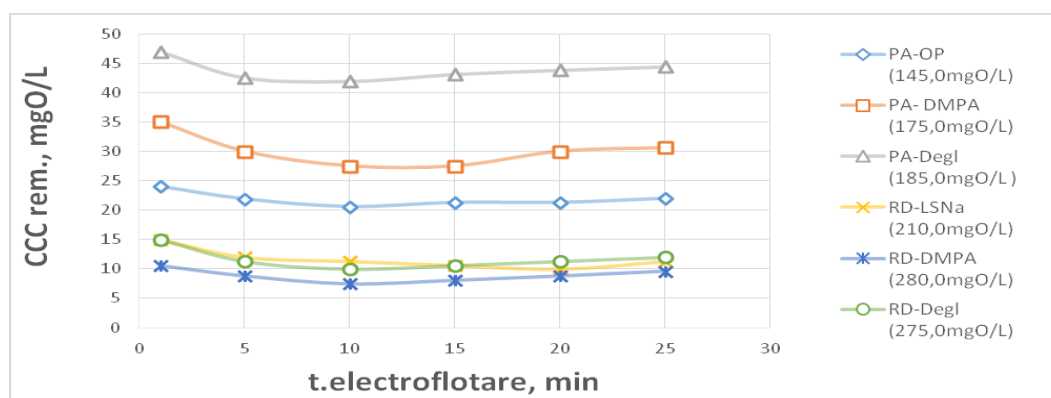


Fig.1. Timpul optim de electroflotare (min) a sistemelor model;

[Colorant]<sub>0</sub>=200,0 mg/L, [Auxiliar]<sub>0</sub>=60,0 mg/L, V.(sol.) =500,0 mL, I=0,4 A, t.cam.=25°C.

Consumul chimic de oxigen remanent (CCO-Cr) al sistemelor model supuse electroflotării în intervalul de timp de la 1 minut până la 25 de minute arată că la un minut de la trecerea curentului electric prin celula electrochimică valoarea CCO-Cr este mai mare decât după 25 de minute. Aceasta se poate explica prin faptul că cantitatea bulelor de gaze rezultate de la electroliza apei este mai mică la începutul procesului și conglomerarea particolelor este mai redusă. Odată cu mărirea timpului de electroflotare, valorile CCOrem. se micșorează și trec printr-un maxim după 10 minute de electroflotare. Acest timp (10 min) este caracteristic pentru toate sistemele model studiate.

Efectul de înlăturare la fel depinde de natura compușilor organici greu biodegradabili din sistemele model supuse epurării. După ce s-a determinat timpul optim de electroflotare (Fig.1), sistemele model au fost supuse procesului de electroflotare pentru a diminua concentrația lor inițială, iar compușii remanenți neelectroflotați au fost adsorbiți de către cărbunele activ. Rezultatele experimentale sunt prezentate în Tabelul 1.

Tabelul 1

**Înlăturarea compușilor organici din sisteme model prin electroflotare urmată de adsorbția pe cărbune activ; [Colorant]<sub>0</sub>=200,0 mg/L, [Auxiliar]<sub>0</sub>=60,0 mg/L, V.(sol.) =500,0 mL, I=0,4 A, t.electroflotare =10 min, t.cam.=25°C**

Colorant – Auxiliar	Electroflotare		Adsorbția pe cărbune activ	
	CCOrem., mgO/L	E, %	CCOrem., mgO/L	E, %
PA – Degl	42,5	77,0	10,6	94,3
PA – DMPA	27,5	84,9	31,9	81,8
PA – OP	20,6	86,3	6,9	95,2
RD – LSNa	10,0	94,7	6,9	96,7
RD – Degl	10,0	96,4	7,5	97,3
RD – DMPA	7,5	97,3	6,3	97,8

În rezultatul procesului de electroflotare (Tab.1) sistemul PA–Degl, care are în compoziția sa colorant activ și fixator, se supune cel mai greu epurării. Acest lucru se poate explica în felul următor: interacțiunea dintre bulele de gaze în curs de dezvoltare și particulele de poluanți este o etapă importantă a procesului de electroflotare. În acest caz, sarcina de suprafață a particulelor este un factor determinant.

Se cunoaște ca oxigenul și hidrogenul rezultat în urma electrolizei apei dezvoltă încărcătură electrică; astfel, oxigenul este încărcat pozitiv, iar hidrogenul are încărcătură negativă în timpul detașării sale de catod. Atunci când sarcinile electrice ale bulelelor de gaz sunt egale cu cele ale particulelor, bariera care apare datorită forțelor electrostatice de repulsie poate împiedica deplasarea particulelor una către cealaltă; ca urmare, rezultă un CCO-Cr cu valori ridicate și o eficiență de înlăturare de 77,0%. La polul opus este sistemul care are în compoziția lui colorant direct și agent de emoliere, RD–DMPA. Deoarece bulele de gaz și particulele au încărcături opuse, are loc conglomerarea poluanților și ridicarea lor la suprafață; ca urmare, procesul de electroflotare se desfășoară mai eficient (97,3%). Un rol important are și natura coloranților. Coloranții direcți au un număr mai mare de grupe polare, ceea ce duce la creșterea gradului de asociere.

La prima etapă de formare a floto-complexului procesul este heterogen, deoarece este prezentă faza dispersă cu încărcătură pozitivă și faza gazoasă formată de către bulele de hidrogen încărcate negativ, iar ca rezultat floto-complexul format are încărcătură neutră ca urmare a procesului de agregare a particulelor din soluția studiată. La fel, ionii prezenți în soluție pot provoca reîncărcarea suprafeței și, astfel, pot influența întregul proces de electroflotare: fie prin intensificarea sau împiedicarea acestuia.

Pentru a mări eficiența procesului de epurare prin electroflotare, în soluție se adaugă anioni cu capacitate scăzută de adsorbție în cazul în care suprafața particulelor inițiale este încărcată pozitiv, iar

când suprafața inițială a particulelor este încărcată negativ pot fi adăugați cationi cu capacitate scăzută de adsorbție sau o cantitate foarte mică de produși cu capacitate mare de adsorbție pentru intensificarea procesului. Dacă faza dispersată este încărcată negativ, atunci formarea floto-complexului este dificilă și eficiența procesului de electroflotare este scăzută (PA–Degl).

Eficacitatea procesului de electroflotare depinde și de concentrația poluanților prezenți în sistemele studiate, care au o influență majoră asupra epurării. Rezultatele electroflotării sistemelor PA–OP, PA–DMPA, PA–Degl în funcție de concentrația inițială a colorantului, precum și a substanțelor auxiliare, sunt expuse în Tabelele 2 și 3.

După cum rezultă din datele prezentate în aceste tabele, efectul de înlăturare a amestecului de colorant PA și substanțe auxiliare (oxid de propilenă, acid 2,2-dihidroximetil propionic, dietilenglicol) depinde de concentrația inițială a colorantului (Fig.2), de natura și concentrația inițială a substanțelor auxiliare textile.

Tabelul 2

**Înlăturarea poluanților din sisteme model ce conțin colorant activ prin electroflotare urmată de adsorbția pe cărbune activ;  $[PA]_0=100,0$  mg/L,  $V.(sol.)=500,0$  mL,  $I=0,4$  A,  $t.electroflotare=10$  min,  $t.cam.=25^\circ C$**

[Colorant] <sub>0</sub> – [Auxiliar] <sub>0</sub> , mg/L	Electroflotare		Adsorbția pe cărbune activ	
	CCOrem., mgO/L	E,%	CCOrem., mgO/L	E,%
<b>PA – OP</b>				
<b>100,0 – 20,0</b>	12,5	78,3	7,5	86,9
<b>100,0 – 40,0</b>	13,8	80,4	8,1	88,4
<b>100,0 – 60,0</b>	15,0	80,7	9,4	87,9
<b>100,0 – 80,0</b>	16,3	80,9	10,0	88,2
<b>PA – DMPA</b>				
<b>100,0 – 20,0</b>	18,8	73,2	21,9	68,8
<b>100,0 – 40,0</b>	20,6	74,2	25,0	68,8
<b>100,0 – 60,0</b>	22,5	77,5	26,3	73,8
<b>100,0 – 80,0</b>	25,0	79,2	28,8	76,0
<b>PA – Degl</b>				
<b>100,0 – 20,0</b>	16,3	76,8	3,1	97,8
<b>100,0 – 40,0</b>	22,5	78,6	5,0	97,0
<b>100,0 – 60,0</b>	26,9	80,1	6,3	96,6
<b>100,0 – 80,0</b>	36,3	77,3	7,5	96,3

*Notă: Metodele au fost aplicate consecutiv pentru fiecare sistem*

Odată cu mărirea concentrației substanțelor auxiliare de la 20,0 mg/L până la 80,0 mg/L, efectul de înlăturare a amestecului de colorant PA și substanța auxiliară, prin procesul de electroflotare, se mărește cu 2,5–2,6% în prezența oxidului de propilenă, cu 3,9–6,0% în prezența acidului 2,2-dihidroximetil propionic, iar în prezența dietilenglicolului se micșorează cu 2,7–5,6%.

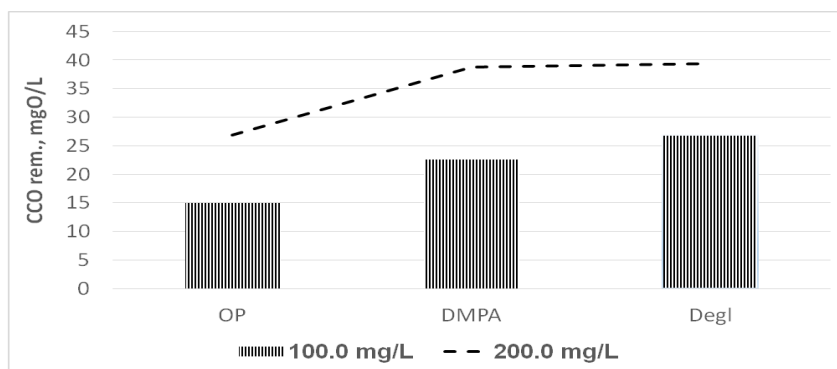
Tabelul 3

**Diminuarea concentrației poluanților prin electroflotare în funcție de concentrația inițială a substanțelor auxiliare prezente în sistemele model;  $[PA]_0=200,0$  mg/L,  $V.(sol.)=500,0$  mL,  $I=0,4$  A,  $t.electroflotare=10$  min,  $t.cam.=25^\circ C$**

[Colorant] <sub>0</sub> – [Auxiliar] <sub>0</sub> , mg/L	Electroflotare		Adsorbția pe cărbune activ	
	CCOrem., mgO/L	E,%	CCOrem., mgO/L	E,%
<b>PA – OP</b>				
<b>200,0 – 20,0</b>	24,4	79,7	16,3	86,5
<b>200,0 – 40,0</b>	25,6	81,0	18,8	86,1
<b>200,0 – 60,0</b>	26,9	82,1	20,0	86,7
<b>200,0 – 80,0</b>	28,1	82,3	21,3	87,1
<b>PA – DMPA</b>				
<b>200,0 – 20,0</b>	36,3	75,8	37,5	75,0
<b>200,0 – 40,0</b>	37,5	77,3	37,5	77,3
<b>200,0 – 60,0</b>	38,8	77,7	38,1	78,2

200,0 – 80,0	40,6	79,7	38,1	80,9
	<b>PA – Degl</b>			
200,0 – 20,0	29,4	79,7	10,0	93,1
200,0 – 40,0	33,8	79,6	11,3	93,2
200,0 – 60,0	39,4	78,7	12,5	93,2
200,0 – 80,0	53,1	74,1	14,4	93,0
<i>Notă: Metodele au fost aplicate consecutiv pentru fiecare sistem</i>				

Reeșind din rezultatele obținute la studierea sistemelor model, șirul eficienței de electroflotare este următorul: PA–OP > PA–Degl > PA–DMPA, atunci când concentrația colorantului este de 100,0 mg/L. Diferența în eficiență este determinată de faptul că substanțele auxiliare manifestă proprietăți hidrofile diferite în funcție de structura lor. De exemplu, oxidul de propilenă are proprietăți hidrofobe pronunțate și, ca rezultat, partea lui hidrofobă se unește cu particulele asociate de colorant activ; astfel, efectul de electroflotare se intensifică și este cel mai mare. Iar acidul 2,2-dihidroximetil propionic, din contra, are proprietăți hidrofile mai pronunțate și efectul de înlăturare este mai mic, deoarece partea hidrofilă a lui interacționează cu apa și nu permite ridicarea agregatelor la suprafață, ci, din contra, crește solubilitatea lor în apă.

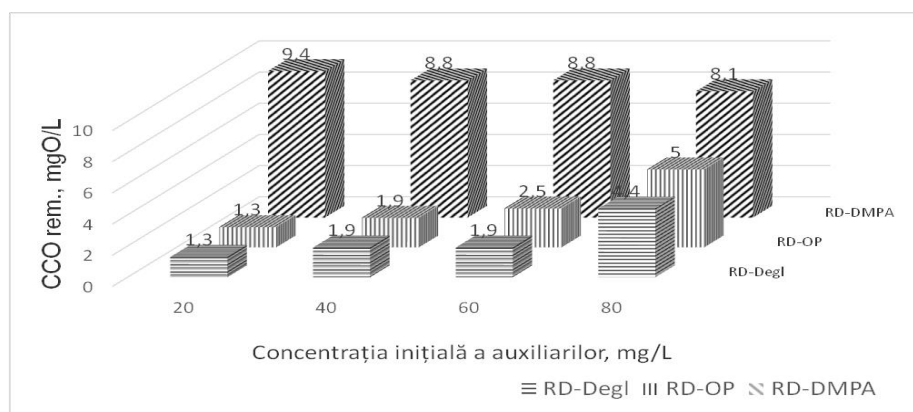


**Fig.2.** Valorile CCO-Cr în funcție de concentrația colorantului portocaliu activ în sisteme model; [Auxiliar]<sub>0</sub>=60,0 mg/L, I=0,4 A, t.electroflotare=10 min, V.(sol.) =500,0 mL, t.cam.=25°C.

Odată cu mărirea concentrației de colorant activ în sistem, de la 100,0 la 200,0 mg/L, la aceeași concentrație a substanțelor auxiliare (20,0–80,0 mg/L) efectul de electroflotare se mărește neesențial – de la 0,5 la 3,2% (Tab.3). Aceasta se explică, pe de o parte, prin formarea particulelor asociate ale colorantului PA în prezența substanțelor auxiliare, care își schimbă forma și dimensiunile, iar, pe de altă parte – de proprietățile hidrofile diferite ale acestor substanțe auxiliare, ceea ce influențează procesul de aderare a bulelor de gaze electrolitice la particulele asociate ale colorantului și determină, respectiv, scăderea sau creșterea tendinței particulelor de a se ridica la suprafața lichidului. Despre particularitățile particulelor asociate ale colorantului PA cu substanțele auxiliare de diferită natură indică și mărirea efectului de adsorbție a acestor particule de către cărbunele activ, și anume: după procesul de adsorbție a amestecului de colorant PA și oxid de propilenă, efectul de înlăturare se mărește cu 7,5-8,0% pentru sistemul PA–OP, iar pentru sistemul PA–Degl – cu 19,0-21,0% și practic nu se schimbă pentru sistemul PA–DMPA, în cazul în care colorantul are concentrația de 100,0 mg/L. De aceea, pentru sistemele model care au în compoziția lor colorant portocaliu activ PA cu concentrația inițială de 100,0 mg/L și oxidul de propilenă sau dietilenglicol, epurarea lor are loc prin combinarea metodei de electroflotare urmată de adsorbția pe cărbune activ, iar sistemele care conțin acid 2,2-dihidroximetil propionic și cele cu concentrația inițială a colorantului mai mare de 100,0 mg/L se epurează prin combinarea metodelor fizico-chimice avansate.

Rezultatele experimentale din Tabelul 1 arată că sistemele care au în compoziția lor colorant direct posedă și un grad de înlăturare destul de ridicat, față de sistemele ce conțin colorant portocaliu activ (Fig.4). Drept confirmare a acestor concluzii servesc și rezultatele prezentate în Figura 3.





**Fig.3.** Electroflotarea în sisteme model ce conțin colorant roșu direct RD și substanțe auxiliare în funcție de natura și concentrația lor inițială;  $[RD]_0=100,0$  mg/L,  $I=0,4$  A,  $t_{\text{electroflotare}}=10$  min,  $V_{\text{(sol.)}}=500,0$  mL,  $t_{\text{cam.}}=25^\circ\text{C}$ .

Valorile CCO-Cr după procesul de electroflotare se micșorează esențial: în mediul pentru sistemul RD-OP de la 88,0% până la 37,5% și pentru sistemul RD-Degl de la 92,0% până la 50,0%. Însă, efectul de electroflotare a amestecului de colorant RD și substanțele auxiliare practic nu se schimbă odată cu mărirea concentrației inițiale de la 20,0 mg/L până la 80,0 mg/L a auxiliarelor la concentrația colorantului de 100,0 mg/L. Ca urmare, sistemele de mai sus se epurează numai prin aplicarea procesului de electroflotare.

În Tabelul 4 sunt prezentate rezultatele obținute în urma procesului de electroflotare, în cazul în care concentrația inițială a colorantului direct este de două ori mai mare față de cea din sistemele rezultatele cărora sunt prezentate în Figura 3.

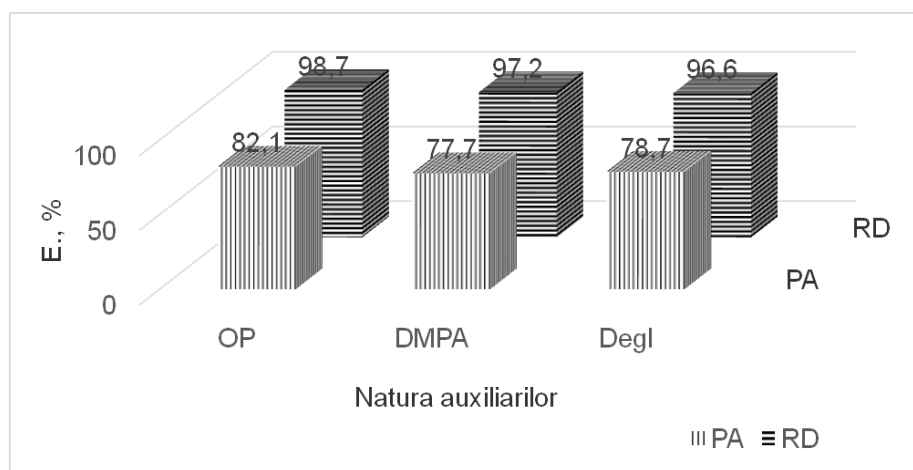
Astfel, la concentrația colorantului direct RD de 200,0 mg/L, CCO-Cr remanent are valori admisibile și se încadrează în standardele de reutilizare a apelor în procesul tehnologic, iar efectul de electroflotare se micșorează neesențial (0,5–1,5%) odată ce în sistem se mărește concentrația inițială a substanțelor auxiliare de la 20,0 mg/L până la 80,0 mg/L. De aici rezultă că oxidul de propilenă favorizează procesul de electroflotare fără a fi influențat de cantitatea lui în sistem. Agentul de emolierie DMPA și cel de fixare Degl se comportă în mod diferit în cazul în care concentrațiile lor depășesc 40,0 mg/L, astfel încât, odată cu mărirea concentrației emolientului sau a agentului de fixare de 1,5-2,0 ori, procesul de electroflotare trebuie să fie urmat de adsorbția pe cărbune activ.

**Tabelul 4**

**Diminuarea concentrației compușilor organici greu biodegradabili prin electroflotare în funcție de concentrația inițială a substanțelor auxiliare;  $[RD]_0=200,0$  mg/L,  $V_{\text{(sol.)}}=500,0$  mL,  $I=0,4$  A,  $t_{\text{electroflotare}}=10$  min,  $t_{\text{cam.}}=25^\circ\text{C}$**

[Auxiliar] <sub>0</sub> , mg/L	RD – OP		RD – DMPA		RD – Degl	
	CCOrem., mgO/L	E, %	CCOrem., mgO/L	E, %	CCOrem., mgO/L	E, %
20,0	1,9	99,1	5,6	97,2	5,6	97,3
40,0	2,5	98,9	6,9	97,2	5,6	97,8
60,0	3,1	98,7	8,1	97,1	9,4	96,6
80,0	3,8	98,6	11,9	96,1	12,5	95,8

Efectul de electroflotare și de adsorbție depinde și de natura colorantului. Astfel, în rezultatul cercetărilor experimentale, ale căror rezultate sunt prezentate în Figura 4, se poate observa că în sistemele care au în compoziția lor colorant roșu direct RD se poate atinge un efect de înlăturare de 96,0-99,0%, iar în sistemele care conțin colorant portocaliu activ PA eficiența de înlăturare este mai mică cu 16,0-18,0%.



**Fig.4.** Eficiența de electroflotare a sistemelor model ce conțin coloranți și substanțe auxiliare COL.-AUX.; [Colorant]<sub>0</sub>=200,0 mg/L, [Auxiliar]<sub>0</sub>=60,0 mg/L, V.(sol.)=500,0 mL, I=0,4 A, t.electroflotare=10 min, t.cam.=25°C.

Eficiența de înlăturare a amestecului de colorant roșu direct RD și substanțe auxiliare este mai ridicată în comparație cu efectul de electroflotare a amestecului de colorant portocaliu activ PA cu substanțe auxiliare. Aceasta poate fi explicată prin faptul că colorantul roșu direct RD formează particule asociate cu substanțele auxiliare, care își măresc dimensiunile, ceea ce facilitează procesul de flotare, pe când colorantul portocaliu activ PA cu aceleași substanțe auxiliare formează particule cu dimensiuni mult mai mici și, ca rezultat, gazele electrolitice interacționează în mod diferit cu aceste particule. Astfel, floto-complexul cu dimensiuni mai mari este ridicat la suprafață mai rapid și mai eficient.

De aceea, soluțiile care conțin amestec de colorant roșu direct RD și substanțe auxiliare (oxid de propilenă, acid 2,2-dioxidimetil propionic, dietilenglicol) se pot epura prin metoda de electroflotare sau prin combinarea metodelor de electroflotare și adsorbție.

Intensificarea procesului de electroflotare a sistemelor ce conțin colorant activ PA se poate realiza prin două modalități: 1) adăugarea unor cationi cu o capacitate scăzută de adsorbție sau a unei cantități foarte mici de produși cu capacitate mare de adsorbție, deoarece suprafața inițială a particulelor este încărcată negativ și 2) realizarea etapei intermediare – oxidare catalitică cu reagentul Fenton, în care are loc oxidarea compușilor cu formarea unor compuși cu masă moleculară mai mică care ulterior pot fi adsorbiți pe suprafața cărbunelui activ (Tab.5).

Procedeul de epurare pentru sistemele prezentate în Tabelul 5 s-a efectuat în felul următor: electroflotarea amestecului timp de 10 minute și înlăturarea concentratului sub formă de spumă la prima etapă, iar ca metodă intermediară oxidarea catalitică cu reagentul Fenton și, la final, adsorbția compușilor degradați de către cărbunele activ.

După cum rezultă din datele prezentate în Tabelul 5, efectul de înlăturare a compușilor organici este de 78,7-84,3%, iar concentrația remanentă a compușilor este de 27,5-39,4 mgO/L după valoarea CCO-Cr. După procesul de oxidare gradul de mineralizare este de 84,2-89,2%, iar concentrația remanentă devine egală cu 20,0-23,12 mgO/L și practic nu depinde de timpul de oxidare în limitele de la 20 până la 40 de minute de oxidare. Compușii degradați în timpul oxidării sunt eficient adsorbiți de către cărbunele activ, iar epurarea eficientă se realizează și la concentrații mari ale colorantului PA (200,0 mg/L) cu substanțe auxiliare (concentrația de 60,0 mg/L). Prin urmare, soluțiile care conțin amestec de colorant activ PA și substanțe auxiliare se pot epura prin combinarea metodelor de electroflotare, oxidare catalitică și adsorbție pe cărbune activ.

**Tabelul 5**

**Metode fizico-chimice aplicate consecutiv pentru mărirea eficienței de epurare a sistemelor ce conțin colorant activ; [PA]<sub>0</sub>=200,0 mg/L, I=0,4 A, t.electroflotare=10 min, [Fe<sup>2+</sup>]=3·10<sup>-4</sup> mol/L, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]=3·10<sup>-3</sup> mol/L, pH oxid.=2,0-2,5, t.cam. =25°C**

Natura sistemelor	Electroflotare	Oxidare cu reagent Fenton	Adsorbția pe cărbune activ
-------------------	----------------	---------------------------	----------------------------



r model	CCOrem. , mgO/L	E, %	t.oxid. , min	CCOrem. , mgO/L	Gr.min. , %	CCOrem. , mgO/L	E, %
PA – OP	27,5	81,7	20	23,8	84,2	5,0	96,7
	27,5	81,7	40	23,1	84,6	5,0	96,7
	27,5	81,7	60	23,8	84,2	5,0	96,7
PA – DMPA	28,8	84,2	20	21,5	87,7	4,4	97,5
	28,8	84,2	40	22,5	87,1	4,4	97,5
	28,8	84,2	60	21,9	87,5	3,8	97,9
PA – Degl	39,4	78,7	20	34,4	81,4	6,3	96,6
	39,4	78,7	40	30,6	83,5	5,6	97,0
	39,4	78,7	60	20,0	89,2	5,0	97,3

Notă: metodele fizico-chimice au fost aplicate consecutiv

Din rezultatele prezentate în Tabelul 5 se poate concluziona că după adsorbție valorile CCO-Cr sunt de

3 ori mai mici față de valorile CCO-Cr prezentate în Tabelul 3, ceea ce demonstrează că procesul de oxidare catalitică duce la formarea particulelor cu dimensiuni mai mici comparativ cu diametrul porilor cărbunelui activ, astfel încât valorile CCO rem. se încadrează în CMA.

#### Concluzii

1. Eficiența procesului de epurare depinde de compoziția sistemelor, astfel că efectul de înlăturare a sistemelor RD–OP, RD–DMPA, RD–Degl este de 95,0-97,0% și, respectiv, este mai mare cu 16,0-21,0% față de sistemele active PA–OP, PA–DMPA, PA–Degl.

2. Soluțiile care conțin amestec de colorant direct RD și substanțe auxiliare pot fi epurate prin combinarea proceselor de electroflotare și adsorbție pe cărbune activ.

3. Sistemele care conțin amestec de colorant activ PA și substanțe auxiliare pot fi epurate numai prin combinarea metodelor de electroflotare, oxidare catalitică și adsorbție pe cărbune activ.

#### Referințe:

1. КИСЕЛІЇВ, А.М. Экологические аспекты процессов отделки текстильных материалов. В: *Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева*, 2002, том XLVI, №1, с.20-30.
2. RADULESCU, C., IONITA, I., MOATER, E-I., and STIHI, C. Discoloration of textile wastewater containing green cationic dye by AOPs. In: *Annals of Chemistry Ovidius University*, 2009, vol.20, no.1, p.66-71.
3. PERKOWSKI, J., KOS, L. Discoloration of model dye house wastewater with advanced oxidation processes. In: *FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe*, 2003, vol.11, no.3(42), p.67-71.
4. SUDARJANTO, G., KELLER-LEHMANN, B., KELLER, J. Photo-oxidation of a reactive azo-dye from the textile industry using UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> technology process optimization and kinetics. In: *Journal of Wastewater Environment Technology*, 2005, vol.3, no.1, p.1-7.
5. JÓWIAK, A., WIKTOROWSKI, S., AND DEBICKA, A. Investigation on dyes oxidation by Fenton's reagent in aqueous medium. In: *Annales Universitatis Mariae Curie-Sklodowska Lublin-Polonia*, 2004, vol.59(2), p.32-37.
6. CARNEIRO, P., FUGIVARA, C., NOGUEIRA, R., ZANONI, N. A Comparative Study on Chemical and Electrochemical Degradation of Reactive Blue 4 Dye. In: *Portugaliae Electrochimica Acta*, 2003, no.21, p.49-67.
7. BEN MANSOUR, L., KOLSI, K., KSENTINI, I. Influence of current density on oxygen transfer in an electro flotation cell. In: *Journal Application Electrochemist*, 2007, p.887-892.
8. <https://www.sigmaaldrich.com>, Accesat: 22.05.2018.
9. ЛУРЬЕ, Л. *Унифицированные методы анализа вод*: Монография. Москва: Химия, 1984, 448 с.

#### Date despre autori:

**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

**Veronica PORUBIN**, master în Chimie ecologică și protecția mediului; cercetător științific stagiar 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:** varvaraporubin@mail.ru

*Prezentat la 05.05.2018*