

STUDIAREA PROCESULUI DE DIMINUARE A CONCENTRAȚIEI COLORANȚILOR DIRECȚI DIN SOLUȚIILE-MODEL PRIN APLICAREA METODELOR FIZICO-CHIMICE

Vera MATVEEVICI, Gheorghe DUCA, Maria GONȚA, Viorica IAMBARȚEV, Larisa MOCANU

Catedra Chimie Industrială și Ecologică

The process of removal of textile coloring agents from model solutions by means of consecutive electrochemical and catalytic oxidative treatment in the presence of hydrogen peroxide, and its dependence of the amount of electrochemical coagulant, initial concentration and properties of the coloring agent as well as the iron ions (II) content was discussed in current paper.

The obtained results prove that the removal of reactive colorants through electrical generation of coagulants is more effective and economically sound when carried out from more concentrated model solutions of textile residual waters (the initial concentration should be between 150-200 mg/l).

The application of catalytic oxidation procedure can be applied in case of removal of reactive colorants of less concentrated solutions (the amount of colorants should not exceed 50 mg/l).

From the acquired results it was identified that combined methods of electrochemical removal and catalytic oxidation by hydrogen peroxide of reactive colorants assure their effective removal from model solutions of residual waters containing up to 200 mg/l of mentioned colorants. The mineralization and residues content were reduced by 97-98%, while the consumption of coagulant was lower by a factor of 2-2.5 in comparison with conventional methods of treatment.

Introducere

Problema poluării apelor naturale ca rezultat al deversării apelor reziduale de la diferiți agenți economici, care nu au fost eficient epurate, precum și al pătrunderii diferiților compuși organici și anorganici din sectorul agrar, este în atenția cercetătorilor din Republica Moldova.

Industria textilă este una dintre cele mai poluante industrii în ce privește volumele și evacuările apelor reziduale în mediul ambiant. Epurarea apelor reziduale textile este o problemă majoră ce vizează mediul ambiant, care rămâne a fi rezolvată, dat fiind că coloranții textili sunt, în majoritate, destul de toxici și nebio-degradabili. În practică sunt aplicate metodele tradiționale nedistructive, ca: ultrafiltrarea, osmosa inversă, schimbul de ioni, adsorbția pe diferiți adsorbenți, coagularea cu coagulanții de aluminiu sau fier [1-8]. Aceste metode fizico-chimice sunt nedistructive, duc la transferul coloranților organici din apă pe matricea solidă și necesită aplicarea inevitabilă a regenerării și posttratării rămășițelor solide sau lichide, care se formează în procesul de epurare [3].

Aplicarea metodelor fizico-chimice ca coagularea, flocularea, electrocoagularea, flotarea etc. [7,9,10] duce la diminuarea conținutului de coloranți textili și a turbidității din apele reziduale [11]. Acestea sunt metode bune de concentrare și înlăturare a coloranților textili din soluțiile apoase și din apele reziduale textile, deoarece cu mărirea concentrației inițiale a coloranților direcți, care formează particule asociate dintre molecule [12], diminuarea concentrației coloranților din soluțiile concentrate se realizează cu consum mai mic de coagulant de aluminiu [13-14]. Însă, aplicarea doar a metodei de coagulare sau electrocoagulare pentru epurarea apelor reziduale textile duce, pe de o parte, la mărirea consumului de coagulant, iar, pe de altă parte, și la mărirea cantității de precipitat format. De aceea, această metodă de concentrare a coloranților textili direcți rămâne a fi aplicată la prima etapă de tratare a apelor reziduale (pretratarea lor), care, în combinație cu separarea prin membrane (microfiltrarea sau ultrafiltrarea), duce la mărirea efectului de decolorare până la 65 și 74%, iar a valorii CCO-Cr, mgO/l – până la 37 și 42%, respectiv [9]. Prin combinarea metodei de coagulare cu adsorbția pe cărbunii activi, efectul de decolorare se mărește până la 90%, iar valoarea CCO- Cr până la 80% [15].

În ultimul timp, tehnologiile de epurare a apelor reziduale textile de compușii organici sunt bazate pe metodele de oxidare avansată a acestor compuși, în special a coloranților textili, care duc la mărirea gradului de degradare și de mineralizare a lor. Aceștia din urmă determină micșorarea cantității de deșeuri formate din procesul tehnologic și, ca urmare, reducerea impactului negativ asupra mediului ambiant.

Dintre metodele de oxidare avansată se aplică oxidarea electrochimică [15] și chimică cu utilizarea apei oxigenate sau a ozonului [16], care reprezintă cei mai activi și puternici oxidanți chimici. Însă, ambii oxidanți sunt activi în prezența catalizatorilor, care măresc gradul lor de descompunere și efectul lor oxidant față de diferiți compuși organici nebiodegradabili. Apa oxigenată poate fi activată cu ajutorul razelor UV [17], fie prin cataliza cu ionii de fier (II) (reagent Fenton) [18], sau poate fi aplicată în combinație cu ozonul și activată concomitent cu razele UV [19], care se descompune până la radicalii OH^{\bullet} având cel mai mare potențial de oxidare (2,8 V). Diminuarea concentrației coloranților textili prin aplicarea metodei de oxidare și de mineralizare se poate realiza până la normele sanitare (după valoarea CCO- Cr) numai din soluțiile-model și din apele reziduale cu concentrația inițială de 50-60 mg/l. Însă, apele reziduale textile conțin coloranți textili până la 200-250 mg/l. Prin urmare, doar prin aplicarea metodei de oxidare avansată apele reziduale textile nu pot fi epurate până la normele sanitare.

Scopul cercetărilor efectuate constă în studierea procesului și în elaborarea metodelor de diminuare a concentrației coloranților textili din soluțiile-model și din apele reziduale prin combinarea metodei de coagulare și oxidare catalitică cu peroxidul de hidrogen, catalizat de ionii de fier (II).

I. Partea experimentală

Cercetările au fost efectuate cu soluții-model și ape naturale, care conțineau coloranți direcți dizolvați în apă distilată și în apă naturală, a căror concentrație inițială varia în limitele de la 50 mg/l până la 200 mg/l la tratarea lor cu coagulantul de aluminiu, obținut la dizolvarea și hidroliza sulfatului de aluminiu (metoda chimică de coagulare) și la dizolvarea electrochimică a anodului de aluminiu în celula cu anodi solubili (metoda electrochimică de coagulare) în funcție de valoarea pH-ului, concentrația ionilor de aluminiu, concentrația coloranților direcți și timpul tratării electrochimice.

Tratarea chimică cu ajutorul coagulantului de aluminiu s-a efectuat în felul următor: la un volum de 500 ml soluție modelată s-a adăugat un anumit volum de soluție sulfat de aluminiu cu concentrația de 0,5 mol/l și s-a corectat valoarea pH-ului cu ajutorul soluției de NaOH cu concentrația de 0,1 mol/l sau al soluției de HCl cu concentrația de 0,1 mol/l în intervalul de pH de la 5,0 până la 7,0-7,5. Valoarea pH-ului a fost înregistrată cu ajutorul ionometrului universal ЭВ-74.

Ulterior, soluțiile amestecate se lăsau timp de 60 de minute pentru coagulare și sedimentare, iar în soluția filtrată se determina, prin metoda spectrofotometrică, folosind spectrofotometrul T60+UV/VIS, concentrația remanentă a coloranților direcți după valoarea densității optice.

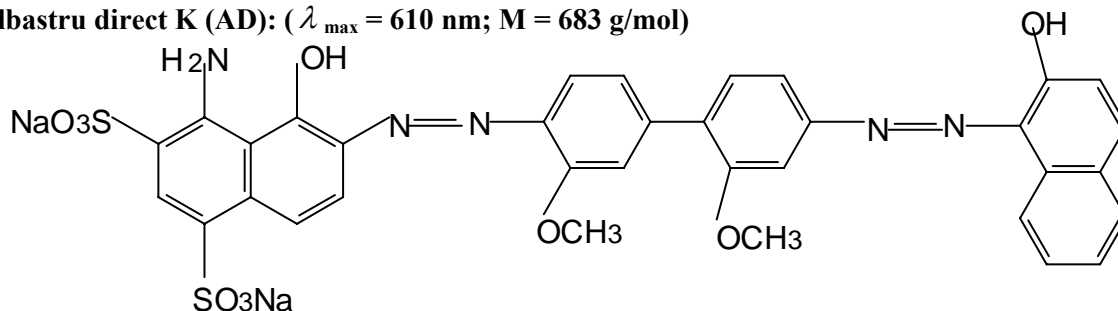
Tratarea electrochimică a soluțiilor-model de coloranți s-a efectuat în celula electrochimică cu anodi solubili de aluminiu, sub formă de plăci metalice, amplasați paralel la distanța de 4-5 mm, care se dizolvau la trecerea curentului electric continuu, obținut cu redresorul de curent electric.

Oxidarea chimică a soluțiilor-model, care conțineau coloranți textili, s-a efectuat în felul următor: la un volum de soluție-model de 500 ml s-a adăugat soluție de apă oxigenată, concentrația ei variind în limitele de la $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l până la $4 \cdot 10^{-3}$ mol/l, și soluție de ioni de fier (II), a căror concentrație a variat în limitele de la $1 \cdot 10^{-4}$ mol/l până la $7 \cdot 10^{-4}$ mol/l. Valoarea pH-ului a fost ajustată cu ajutorul soluției de acid sulfuric concentrat până la 2,5 și înregistrată cu ajutorul ionometrului universal ЭВ -74.

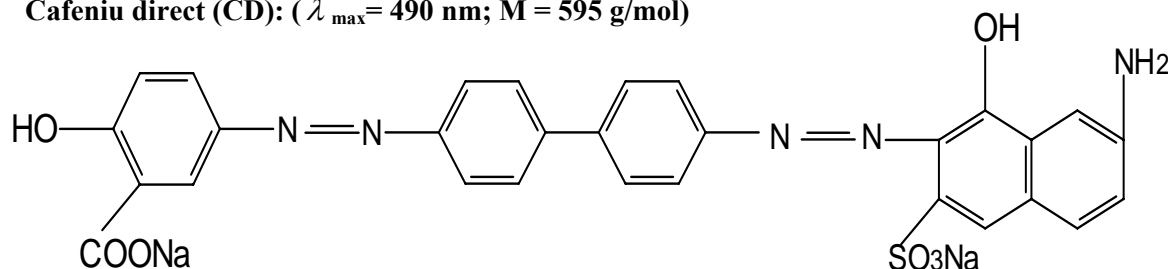
Soluțiile au fost amestecate permanent timp de 5, 10, 20, 40, 60 de minute cu agitatorul magnetic. După tratarea catalitică cu peroxidul de hidrogen în prezența ionilor de fier (II) soluțiile se decolorau și în ele s-a determinat concentrația remanentă a compușilor organici, obținuți la oxidarea moleculelor de coloranți textili, prin determinarea valorii CCO cu bicromat de potasiu [20].

Au fost studiați următorii coloranți direcți:

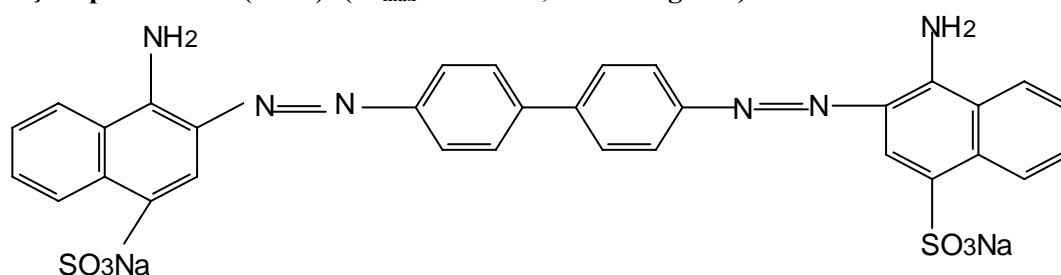
Albastru direct K (AD): ($\lambda_{\max} = 610 \text{ nm}$; $M = 683 \text{ g/mol}$)



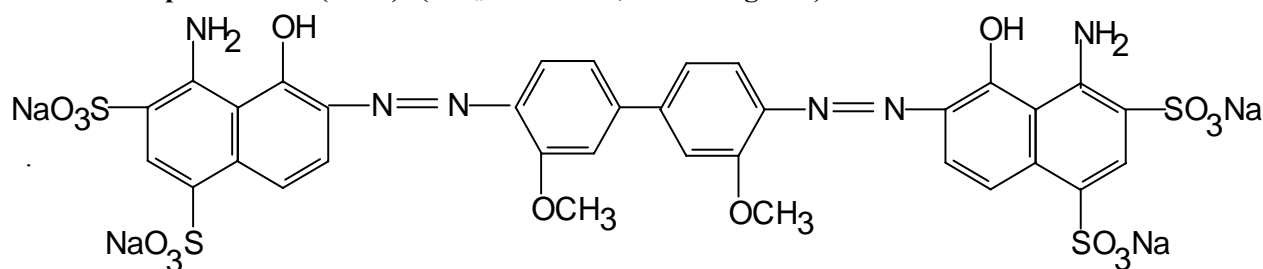
Cafeniu direct (CD): ($\lambda_{\max} = 490 \text{ nm}$; $M = 595 \text{ g/mol}$)



Roșu-aprins direct (RAD): ($\lambda_{\max} = 540 \text{ nm}$; $M = 696 \text{ g/mol}$)



Albastru-aprins direct (AAD): ($\lambda_{\max} = 626 \text{ nm}$; $M = 968 \text{ g/mol}$)



În baza rezultatelor obținute s-a calculat efectul de decolorare (E.dec.%) și gradul de oxidare și de mineralizare (G.min.%) a coloranților textili și a acizilor humici la diferite condiții de oxidare catalitică cu ajutorul apei oxigenate în prezența ionilor de fier (II):

$$E.\text{dec.}\% = \frac{C_{0(\text{col})} - C_{\text{rem.}(\text{col})}}{C_{0(\text{col})}} \cdot 100\%$$

$$\text{Grad.min.}\% = \frac{CCO_0 - CCO_{\text{rem.}}}{CCO_0} \cdot 100\%$$

II. Rezultate și discuții

A fost studiat procesul de înlăturare prin coagulare a coloranților roșu-aprins direct (RAD), albastru-aprins direct (AAD), albastru direct (AD) și cafeniu direct (CD) din soluțiile-model de către hidroxidul de aluminiu, obținut prin ambele metode în funcție de valoarea pH-ului, cantitatea coagulantului și concentrația inițială a colorantului, timpul tratării electrochimice, timpul oxidării catalitice, concentrația apei oxigenate și a ionilor de fier (II).

Înlăturarea coloranților direcți de către particulele coloidale de hidroxid de aluminiu în funcție de valoarea pH-ului sunt prezentate în [21], din care reiese că coagularea maximă a coloranților direcți are loc la diferite valori ale pH-ului, care depinde de sarcina negativă a coloranților în soluțiile apoase. Pentru colorantul AAD, care are cel mai mare număr de grupe anionice (4), maximum de neutralizare și coagulare se observă la $\text{pH} = 5,0$; pentru coloranții RAD și AD, care au numai câte 2 grupe anionice, maximum este la $\text{pH} = 5,3-5,5$, iar pentru colorantul CD – la $\text{pH} = 6,0$, deoarece din cele 2 grupe anionice una disociază slab (-COOH), iar sarcina particulelor asociate de colorant este mai mică. Astfel, pentru neutralizarea lor este nevoie de particule coloidale de hidroxid de aluminiu cu sarcină pozitivă mai mică, care se obțin la valori mai mari ale pH-ului.

În continuare a fost studiat procesul de coagulare a coloranților direcți în funcție de concentrația ionilor de aluminiu, introduși prin dizolvarea sulfatului de aluminiu și prin dizolvarea anodului de aluminiu la tratarea soluțiilor-model în celula cu anodi solubili. Din datele experimentale și cele calculate, prezentate în tabelele 1–3,

reiese că efectul de coagulare a coloranților direcți de către hidroxidul de aluminiu este diferit și depinde de concentrația ionilor de aluminiu, concentrația inițială a coloranților direcți, natura coloranților și de metoda de obținere a coagulantului de aluminiu. Cel mai eficient se înlătură colorantul cafeniu direct, apoi urmează coloranții RAD și AAD și cel mai puțin eficient se înlătură colorantul AD.

Tabelul 1

Dependența concentrației remanente a coloranților direcți, la tratarea soluțiilor-model cu coagulantul de aluminiu, de concentrația ionilor de aluminiu obținuți prin ambele metode
 $C_0(\text{col.}) = 50 \text{ mg/l}$

Nr. d/o	Coagularea chimică				Coagularea electrochimică			
	$C_{\text{Al}^{3+}}$, mg/l	$C_{\text{rem.}(\text{col.})}$, mg/l	Ef.dec.,%	m.Al ³⁺ /m.col.	$C_{\text{Al}^{3+}}$, mg/l	$C_{\text{rem.}(\text{col.})}$, mg/l	Ef.dec.,%	m.Al ³⁺ /m.col.
Colorantul CD								
1	0,22	2,50	95,0	0,005	0,22	5,6	88,8	0,005
2	0,32	2,25	95,5	0,007	0,47	2,25	95,5	0,010
3	0,47	2,25	95,5	0,009	0,93	2,00	96,0	0,019
4	0,54	2,00	96,0	0,011	1,08	1,85	96,3	0,022
5	1,08	1,75	96,5	0,022	1,39	1,75	96,5	0,029
6	1,62	1,50	97,0	0,033	2,79	1,50	97,0	0,057
7	2,16	1,05	97,9	0,044	3,24	1,45	97,1	0,067
8	2,70	0,86	98,3	0,055	4,19	1,25	97,5	0,086
9	3,24	0,64	98,7	0,065	5,59	1,25	97,5	0,115
10	4,32	0,57	98,9	0,087	6,94	1,05	98,0	0,142
11	5,40	0,43	99,1	0,109	8,39	1,02	98,0	0,171
Colorantul RAD								
1	1,08	10,97	78,1	0,028	1,08	10,00	80,0	0,027
2	2,16	8,47	83,1	0,052	1,39	4,29	91,4	0,030
3	2,70	6,68	86,6	0,062	2,79	3,68	92,6	0,060
4	3,24	5,96	88,3	0,080	3,24	3,06	93,9	0,069
5	4,32	2,85	94,3	0,092	4,19	2,25	95,5	0,090
6	5,40	2,27	95,5	0,113	5,59	1,43	97,1	0,115
7	6,48	1,44	97,1	0,133	6,94	0,80	98,4	0,141
8	7,56	1,25	97,5	0,155	8,39	0,43	99,1	0,169
9	8,64	1,01	97,9	0,176				
Colorantul AAD								
1	1,08	17,1	65,8	0,033	1,08	2,75	94,5	0,023
2	2,16	6,25	87,0	0,049	1,39	1,75	96,5	0,029
3	2,70	5,87	88,3	0,061	2,79	1,50	97,0	0,057
4	3,24	5,34	89,4	0,072	3,24	1,34	97,3	0,066
5	4,32	3,10	93,8	0,092	4,19	1,25	97,5	0,086
6	5,40	2,40	95,2	0,113	5,59	1,25	97,5	0,115
7	6,48	1,65	96,7	0,134	6,94	0,75	98,5	0,141
8	7,56	1,00	98,0	0,145	8,39	0,22	99,5	0,168
9	8,64	0,47	99,1	0,154				
Colorantul AD								
1	1,08	19,80	60,4	0,036	1,08	7,60	84,8	0,025
2	1,62	18,6	62,8	0,051	1,39	7,20	85,6	0,032
3	2,16	17,6	64,8	0,067	2,79	6,90	86,2	0,065
4	2,70	16,3	67,4	0,078	3,24	5,90	88,2	0,073
5	3,24	8,9	82,2	0,079	4,19	5,40	89,2	0,094
6	3,78	4,0	92,0	0,082	4,32	4,20	91,6	0,094
7	4,32	3,9	92,2	0,094	5,04	2,00	96,0	0,117
8	5,40	3,6	92,8	0,116	6,72	2,00	96,0	0,136
9	6,48	2,3	95,4	0,136	7,56	1,70	96,6	0,158
10	7,56	2,1	95,8	0,158	8,39	1,50	97,0	0,175

Tabelul 2

Dependența concentrației remanente a coloranților direcți, la tratarea soluțiilor-model cu coagulantul de aluminiu, de concentrația ionilor de aluminiu obținuți prin ambele metode
 $C_0(\text{col.}) = 100 \text{ mg/l}$

Nr. d/o	Coagularea chimică				Coagularea electrochimică			
	$C_{Al^{3+}}$, mg/l	$C_{rem.(\text{col.})}$, mg/l	Ef.dec.,%	$m.Al^{3+}/m.col.$	$C_{Al^{3+}}$, mg/l	$C_{rem.(\text{col.})}$, mg/l	Ef.dec.,%	$m.Al^{3+}/m.col.$
Colorantul CD								
1	0,22	2,25	97,3	0,002	0,47	2,75	97,2	0,005
2	0,32	2,0	98,0	0,003	0,93	2,25	97,7	0,009
3	0,43	2,0	98,0	0,004	1,08	2,09	98,0	0,011
4	0,54	1,25	98,7	0,005	1,39	2,00	98,0	0,014
5	1,08	1,25	98,7	0,011	2,79	1,75	98,3	0,028
6	1,62	1,0	99,0	0,016	4,19	1,50	98,5	0,042
7	2,16	0,85	99,1	0,022	5,59	1,25	98,7	0,056
8	2,70	0,50	99,5	0,033	6,94	1,02	99,0	0,700
Colorantul RAD								
1	1,08	5,28	94,7	0,011	1,08	7,22	92,8	0,012
2	2,16	4,22	95,8	0,022	1,39	6,20	93,8	0,016
3	3,24	3,06	96,9	0,033	2,79	4,30	95,7	0,030
4	4,32	2,25	97,7	0,044	4,19	3,68	96,3	0,045
5	5,40	1,43	98,6	0,055	5,59	2,25	97,7	0,058
6	6,48	1,02	99,0	0,065	6,94	1,84	98,2	0,072
7	7,56	0,87	99,1	0,076	8,39	1,00	99,0	0,086
Colorantul AAD								
1	1,08	15,8	84,2	0,013	1,08	2,75	97,2	0,011
2	2,16	4,7	95,3	0,023	1,39	1,50	98,5	0,014
3	3,24	4,35	95,6	0,034	2,79	1,25	98,8	0,028
4	4,32	3,25	96,7	0,045	4,19	0,75	99,2	0,042
5	5,40	3,2	96,8	0,056	5,59	0,45	99,5	0,056
6	6,48	1,85	98,1	0,066	6,99	0,22	99,8	0,070
7	7,56	1,50	98,5	0,077	8,39	0,22	99,8	0,084
Colorantul AD								
1	1,08	19,8	80,2	0,013	1,08	49,0	51,0	0,021
2	1,62	18,6	81,4	0,020	1,68	42,0	58,0	0,029
3	2,16	17,6	82,4	0,026	3,36	37,0	63,0	0,053
4	2,70	16,3	83,7	0,032	3,78	28,0	72,0	0,052
5	3,24	8,9	91,1	0,035	4,20	18,0	82,0	0,051
6	3,78	4,0	96,0	0,039	4,80	10,6	89,4	0,054
7	4,32	3,9	96,1	0,045	5,04	2,0	98,0	0,051
8	5,40	2,8	97,2	0,055	6,72	2,0	98,0	0,068
9	6,48	2,2	97,8	0,066	10,08	1,7	98,3	0,102
10	7,56	2,0	98,0	0,077	11,34	1,3	98,7	0,115
11	8,64	1,03	99,0	0,087	12,80	1,1	98,9	0,129

Tabelul 3

Dependența concentrației remanente a coloranților direcți, la tratarea soluțiilor-model cu coagulantul de aluminiu, de concentrația ionilor de aluminiu, obținuți prin ambele metode
 $C_0(\text{col.}) = 200 \text{ mg/l}$

Nr. d/o	Coagularea chimică				Coagularea electrochimică			
	$C_{Al^{3+}}$, mg/l	$C_{rem.(\text{col.})}$, mg/l	Ef.dec.,%	$m.Al^{3+}/m.col.$	$C_{Al^{3+}}$, mg/l	$C_{rem.(\text{col.})}$, mg/l	Ef.dec.,%	$m.Al^{3+}/m.col.$
Colorantul CD								
1	0,22	5,0	97,5	0,001	0,47	2,75	98,6	0,002
2	0,32	4,75	97,6	0,002	0,93	2,25	98,9	0,005
3	0,43	3,75	98,1	0,002	1,39	2,0	99,0	0,007
4	0,54	3,25	98,4	0,003	2,79	1,75	99,1	0,014
5	1,08	2,0	99,0	0,005	4,19	1,5	99,2	0,021
6	1,62	1,75	99,1	0,008	5,59	1,25	99,4	0,028
7	2,16	1,50	99,2	0,011	6,94	1,00	99,5	0,035
8	2,70	1,02	99,5	0,012	7,32	0,50	99,7	0,037
Colorantul RAD								
1	1,08	5,63	97,2	0,005	1,39	8,18	95,9	0,007
2	2,16	4,37	97,8	0,011	2,79	6,13	96,9	0,014
3	3,24	3,26	98,4	0,016	4,19	3,27	98,4	0,021
4	4,32	2,25	98,9	0,022	5,59	2,25	98,9	0,028
5	5,4	1,43	99,3	0,027	6,94	1,84	99,1	0,035
6	6,48	1,02	99,0	0,032	8,39	1,02	99,5	0,042
Colorantul AAD								
1	5,6	17,34	91,3	0,031	1,39	2,00	99,0	0,007
2	6,48	16,32	91,8	0,035	2,79	1,75	99,1	0,014
3	7,56	5,50	97,2	0,039	4,19	1,50	99,2	0,021
4	8,64	3,67	98,7	0,044	5,59	1,25	99,4	0,028
5	9,72	2,55	99,2	0,049	6,99	0,45	99,8	0,035
6	10,8	1,63	99,3	0,054	8,39	0,22	99,9	0,042
7	11,34	1,42	99,3	0,057	9,72	0,15	99,9	0,058
Colorantul AD								
1	1,08	137,00	31,5	0,017	1,39	162,0	19,0	0,036
2	2,16	111,00	49,5	0,024	2,79	156,0	22,0	0,063
3	3,24	96,00	59,0	0,031	3,36	149,0	25,5	0,065
4	4,32	82,00	69,0	0,037	4,19	34,00	83,0	0,025
5	5,4	62,00	95,9	0,039	5,04	6,20	96,9	0,026
6	6,48	48,00	97,7	0,042	6,72	4,00	98,0	0,034
7	8,64	26,70	99,0	0,050	10,08	3,50	08,2	0,051
8	9,72	15,60	99,2	0,052	11,44	3,10	98,5	0,057
9	10,80	8,20	99,5	0,056	11,88	2,42	98,8	0,060
10	11,34	4,20	99,7	0,058	12,42	1,37	99,3	0,062
11	11,88	2,10	99,8	0,060	13,96	0,98	99,5	0,065
12	12,88	1,30	99,9	0,064	13,24	0,85	99,7	0,067

La adăugarea sulfatului de aluminiu în soluțiile-model are loc neutralizarea și coagularea particulelor asociate ale coloranților direcți CD, RAD, AAD și AD. Toți acești coloranți se înlătură din soluțiile-model cu concentrația inițială de la 50 mg/l la 200 mg/l până la normele sanitare (1-2 mg/l) prin tratarea lor chimică și electrochimică. Însă, atât efectul diminuării concentrației coloranților, cât și consumul specific de aluminiu depinde de concentrația ionilor de aluminiu, natura chimică și de concentrația inițială a coloranților direcți. Aceștia din urmă se deosebesc între ei, pe de o parte, prin numărul de grupe polare, care duc la apariția legăturilor de hidrogen și la formarea particulelor asociate, iar, pe de altă parte, ei se deosebesc și după numărul grupelor funcționale, care duc la apariția sarcinii negative.

S-a stabilit că pentru fiecare colorant studiat, cu mărirea concentrației ionilor de aluminiu, care se adaugă în soluțiile-model, are loc micșorarea concentrației remanente a coloranților direcți (Tab.1-3) și mărirea consumului specific de aluminiu, necesar pentru înlăturarea unui mg de colorant direct de la concentrația lui inițială până la cea remanentă pentru fiecare din concentrațiile studiate și pentru condițiile date ale experimentului (Fig.1-2). Însă, cu mărirea concentrației inițiale a coloranților direcți de la 50 la 200 mg/l, consumul specific de aluminiu pentru înlăturarea coloranților direcți se micșorează. Această legitate se observă pentru toți 4 coloranți studiați și pentru ambele metode de coagulare (Fig.1,2).

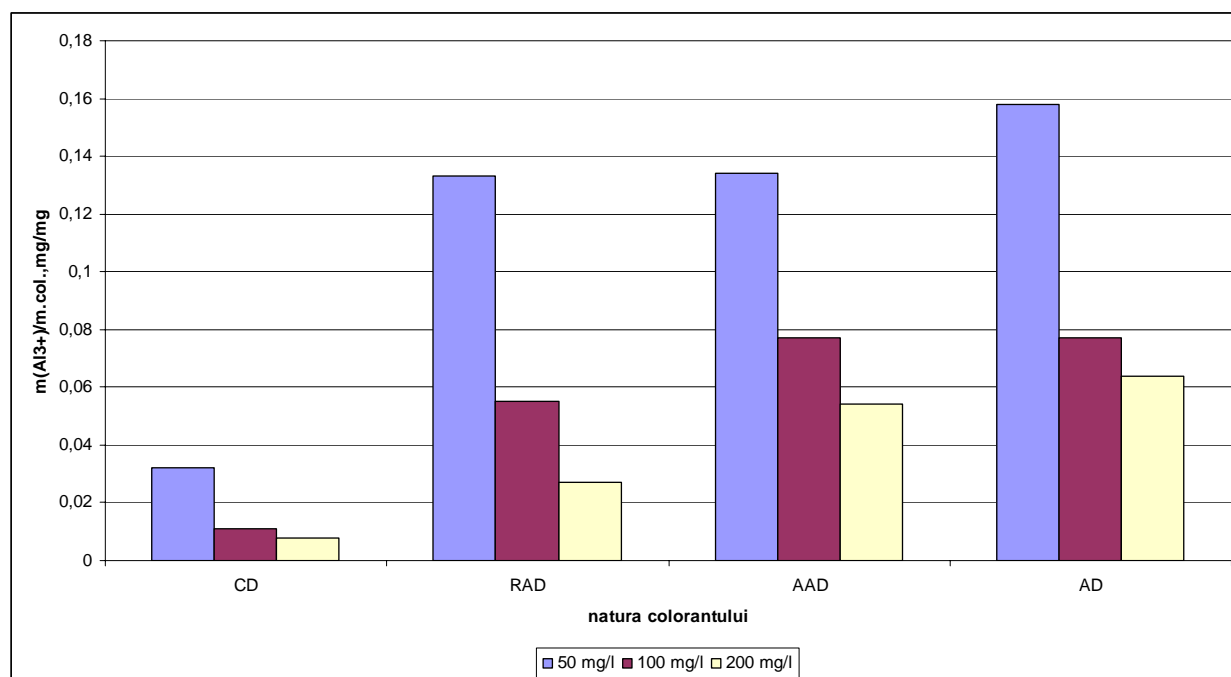


Fig.1. Dependența consumului specific de aluminiu pentru înlăturarea coloranților direcți din soluțiile-model la tratarea lor cu sulfat de aluminiu în funcție de concentrația inițială a coloranților CD, RAD, AAD și AD.

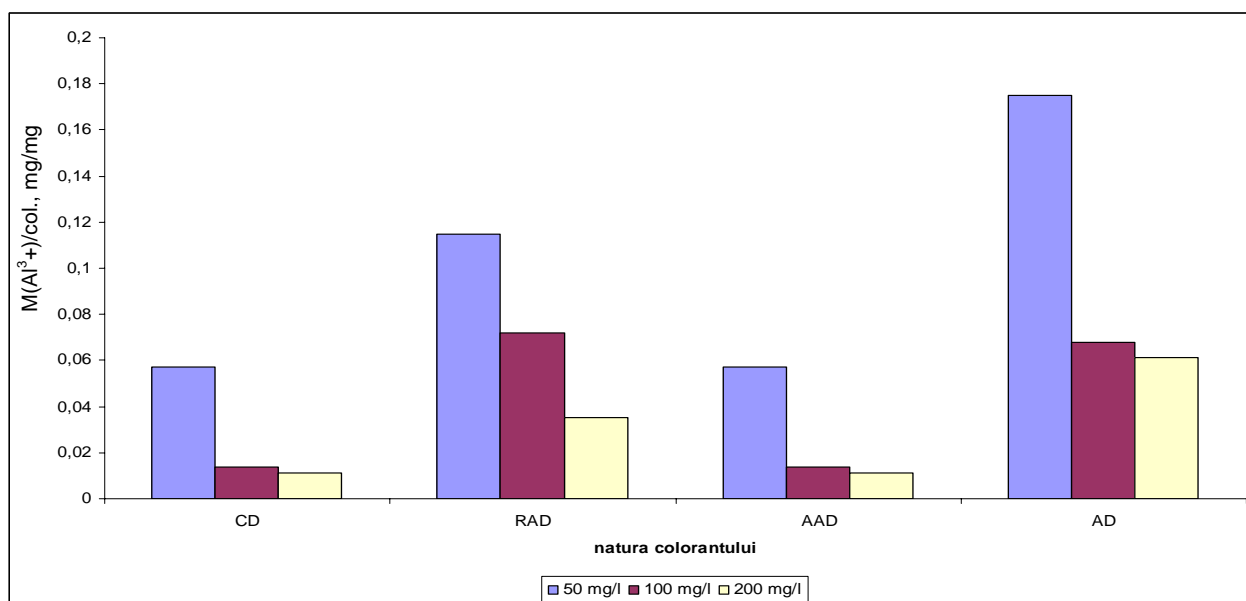


Fig.2. Dependența consumului specific de aluminiu pentru înlăturarea coloranților direcți din soluțiile-model la tratarea lor electrochimică în funcție de concentrația inițială a coloranților CD, RAD, AAD și AD.

Această legitate are loc din motivul că, odată cu mărirea concentrației inițiale a coloranților, procesul de unire și asociere a moleculelor de colorant se intensifică, iar particulele asociate se obțin de dimensiuni mai mari și, pentru neutralizarea și coagularea lor, se consumă mai puține particule coloidale de hidroxid de aluminiu. Consumul specific de aluminiu depinde și de metoda de obținere a coagulantului. Aceasta se explică, de asemenea, și prin dimensiunile particulelor asociate ale moleculelor de coloranți, care la tratarea electrochimică suferă schimbări și își micșorează dimensiunile în rezultatul ruperii legăturilor de hidrogen dintre molecule la oxidarea lor parțială în timpul tratării electrochimice. Consumul chimic de aluminiu depinde și de natura chimică a coloranților. Cel mai eficient și cu un consum mai mic de aluminiu se înlătură colorantul cafeniu direct, apoi urmează coloranții roșu-aprins direct și albastru-aprins direct; cel mai mare consum specific de aluminiu se observă la tratarea soluțiilor care conțin colorantul albastru direct (Fig.1,2). Aceasta se datorează faptului că în compoziția colorantului cafeniu direct se conțin trei grupe polare (două grupe de OH^- și o grupă de NH_2^-), care duc la formarea legăturilor de hidrogen dintre moleculele colorantului și la apariția particulelor asociate, a căror sarcină electrică este mică, deoarece ele au doar o grupă funcțională, care disociază mai bine.

Coloranții RAD și AAD conțin, respectiv, câte 2 și 4 grupe polare și câte 2 și 4 grupe funcționale. De aceea, pentru colorantul RAD se obține un consum specific de aluminiu mai mare decât pentru colorantul CD, însă mai mic decât pentru colorantul AAD. Pentru colorantul AD se obține un consum specific de aluminiu mai mare, cu toate că sarcina electrică este aceeași ca și în cazul colorantului RAD, însă particulele asociate sunt mai mărunte din cauza factorilor stereochemici, datorită prezenței grupelor metil care se conțin în inelele benzenice.

Astfel, s-a constatat, că concentrația remanentă a coloranților AAD, RAD, AD și CD după coagularea cu coagulantul de aluminiu, obținut la hidroliza sulfatului de aluminiu sau la dizolvarea electrochimică a anodului de aluminiu, se micșorează până la normele sanitare, însă consumul specific de aluminiu este diferit și depinde de natura și structura chimică a colorantului.

A fost studiat și procesul de diminuare a concentrației amestecului de coloranți direcți (AAD+RAD+AD+CD) din soluțiile-model cu concentrația inițială de 200 mg/l la adăugarea sulfatului de aluminiu și la tratarea electrochimică în celula cu anodi solubili de aluminiu. Rezultatele obținute sunt prezentate în Tabelul 4 și în Figura 3.

Tabelul 4

**Dependența concentrației remanente a amestecului de coloranți direcți
(AAD+RAD+AD+CD+VD) de concentrația ionilor de aluminiu
 $C_0(\text{amest}) = 200 \text{ mg/l}$, $\text{pH} = 6,5$**

Nr. d/o	V Al^{3+} , ml	M Al^{3+} , mg	C_{rem} , mg/l	E, %	m Al^{3+} /Mcaad
Metoda chimică de coagulare					
1	0,6	3,24	45,2	154,8	0,035
2	0,8	4,32	23,2	88,4	0,036
3	1,2	6,48	15,4	92,3	0,036
4	1,4	7,56	6,4	96,8	0,041
5	1,6	8,74	2,5	98,8	0,046
6	2,0	10,80	1,9	99,0	0,054
Metoda electrochimică de coagulare					
1	45	1,68	46,0	154,0	0,034
2	60	2,51	22,0	89,0	0,034
3	90	3,35	19,0	90,5	0,035
4	120	4,19	15,0	92,5	0,037
5	150	5,03	5,9	97,0	0,044
6	180	6,71	2,6	98,2	0,050
7	210	7,16	1,8	99,0	0,059

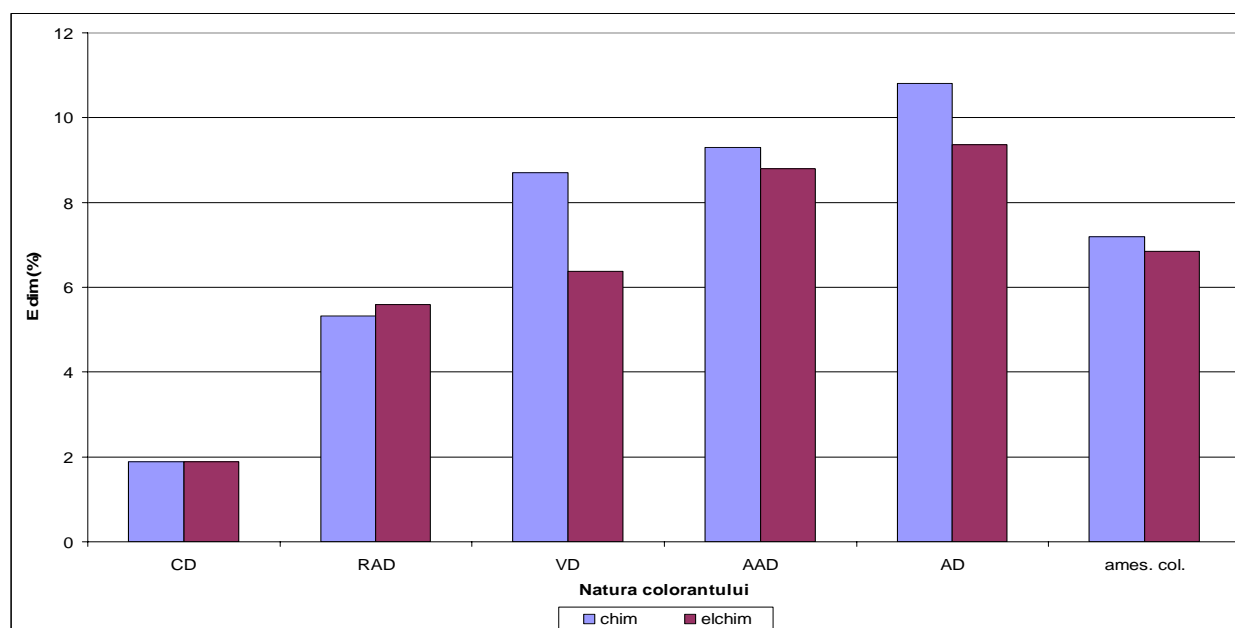


Fig.3. Dependența cantității de coagulant de aluminiu, necesare pentru înlăturarea coloranților direcți și a amestecului lor, de natura chimică a coloranților ($C_0=200$ mg/l).

Amestecul de coloranți direcți: albastru direct (AD), cafeniu direct (CD), albastru-aprins direct (AAD) și roșu-aprins direct (RAD) cu concentrația inițială a amestecului de 200 mg/l se înlătură până la normele sanitare ($C_{rem.}=2,0$ mg/l) la adăugarea a 6,7-7,2 mg/l de ioni de aluminiu, care coagulează și se sedimentează împreună cu coloranții direcți din soluțiile-model. Cantitatea coagulantului de aluminiu depinde de raportul concentrațiilor coloranților direcți din amestec și se mărește la creșterea concentrației colorantului AD din amestec, fiindcă pentru înlăturarea lui din soluțiile-model se consumă cea mai mare cantitate de ioni de aluminiu ($C_{Al^{3+}} = 10,8-11,0$ mg/l).

Eficacitatea procesului de coagulare și de înlăturare a coloranților direcți $C_{Al^{3+}}$ depinde de dimensiunile particulelor asociate.

În scopul micșorării cantității de coagulant, a fost studiat procesul de tratare combinată a soluțiilor modelate, care constă în diminuarea concentrației coloranților direcți și a amestecului lor la tratarea cu coagulantul de aluminiu până la micșorarea concentrației lor la 45-50 mg/l, apoi diminuarea concentrației lor continuă prin oxidarea lor catalitică cu peroxidul de hidrogen în prezența ionilor de fier (II).

În rezultatul oxidării catalitice a moleculelor de colorant are loc transformarea lor în CO_2 și H_2O și produse ale oxidării, cu mase moleculare mici, ca: aldehide, cetone, acizi. Gradul de oxidare și transformare indică la eficiența oxidării și mineralizării moleculelor de coloranți organici. Rezultatele oxidării și mineralizării coloranților direcți cercetați cu ajutorul H_2O_2 și în prezența ionilor de Fe^{2+} sunt prezentate în Tabelul 5.

Tabelul 5

Dependența gradului de oxidare și de mineralizare a coloranților AAD, RAD, CD și AD de timpul oxidării catalitice la diferite concentrații ale ionilor de Fe (II);
pH = 2,5, $[H_2O_2] = 3 \cdot 10^{-3}$ mol/l; $C_{0(col)} = 50$ mg/l

Nr. d/o	t, min.	Colorantul AAD		Colorantul RAD		Colorantul CD		Colorantul AD	
		CCO _{rem} , mgO/l	Gr.min., %	CCO _{rem} , mgO/l	Gr.min., %	CCO _{rem} , mgO/l	Gr.min., %	CCO _{rem} , mgO/l	Gr.min., %
$[Fe^{2+}] = 1 \cdot 10^{-4}$ mol/l									
1	5	17,42	57,51	13,00	64,86	10,35	70,43	16,25	63,89
2	10	10,12	75,32	12,10	67,3	9,50	72,86	13,75	69,44
3	20	10,05	75,49	11,45	69,05	9,00	74,28	11,25	75,99
4	40	4,37	89,34	11,00	70,27	8,50	75,71	8,75	80,50

[Fe ²⁺] = 3·10 ⁻⁴ mol/l									
1	5	13,00	68,29	12,22	66,97	7,62	78,23	12,50	72,22
2	10	9,50	76,83	11,27	69,54	7,27	79,23	10,63	76,38
3	20	8,38	79,56	10,88	70,59	6,55	81,28	8,12	81,95
4	40	5,32	87,0	10,17	72,51	6,00	82,86	6,25	86,11
[Fe ²⁺] = 5·10 ⁻⁴ mol/l									
1	5	9,00	78,05	8,47	77,11	14,10	59,71	10,00	77,78
2	10	8,25	79,88	7,62	79,41	13,25	62,14	8,13	81,95
3	20	7,7	81,22	6,45	82,57	13,32	61,94	5,63	87,49
4	40	7,00	82,93	5,88	84,11	13,10	62,57	4,38	90,27
[Fe ²⁺] = 7·10 ⁻⁴ mol/l									
1	5	10,25	75,00	13,47	63,59	15,85	54,71	11,87	79,62
2	10	9,50	76,83	12,62	65,89	14,76	57,83	10,00	77,78
3	20	8,42	79,46	12,07	67,38	13,76	60,68	8,13	81,95
4	40	8,31	79,73	11,42	69,13	13,58	61,20	6,25	86,11

Din datele prezentate în Tabelul 5 reiese că procesul de oxidare și de mineralizare a coloranților depinde de concentrația ionilor de Fe(II). Colorantul AAD se oxidează la maximum la concentrația ionilor de fier (II) de 1·10⁻⁴ mol/l. Cu mărirea în continuare a concentrației ionilor de fier (II), gradul de oxidare și de mineralizare a acestui colorant se micșorează și la concentrația ionilor de fier (II) de 7·10⁻⁴ mol/l concentrația remanentă a colorantului AAD după valoarea CCO-Cr. depășește limita admisibilă pentru apele epurate. Pentru coloranții RAD și AD maximumul de oxidare și de mineralizare se obține deja la concentrația ionilor de fier (II) de 5·10⁻⁴ mol/l. La concentrații mai mari sau mai mici la fel nu se atinge limita admisibilă pentru soluțiile epurate. Colorantul CD se oxidează maximal la concentrația ionilor de Fe(II) de 3·10⁻⁴ mol/l. La aceste concentrații ale ionilor de Fe(II) s-au obținut cele mai mari valori ale gradului de mineralizare, iar valoarea CCO corespunde normei sanitare pentru deversările apelor epurate în bazinele acvatice. A fost studiată dependența gradului de oxidare și de mineralizare a coloranților direcți AAD, RAD, AD și CD și de concentrația apei oxigenate, a cărei descompunere poate fi catalizată prin adăugarea ionilor de Fe(II) (Tab.6).

Tabelul 6

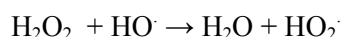
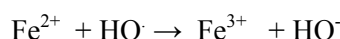
Dependența gradului de oxidare și de mineralizare a coloranților direcți AAD, RAD, CD și AD de concentrația apei oxigenate și de timpul de oxidare catalitică
pH = 2,5, [Fe²⁺] = 3 - 5·10⁻⁴ mol/l, Co = 50 mg/l

Nr. d/o	t, min.	Colorantul AAD		Colorantul RAD		Colorantul CD		Colorantul AD	
		CCO _{rem.} , mgO/l	Gr.min., %	CCO _{rem.} , mgO/l	Gr.min., %	CCO _{rem.} , mgO/l	Gr.min., %	CCO _{rem.} , mgO/l	Gr.min., %
[H ₂ O ₂] = 1·10 ⁻³ mol/l									
1	5	5,0	87,8	12,22	67,0	13,12	62,51	11,25	75,0
2	10	4,5	89,02	12,12	67,24	12,95	63,28	10,00	77,78
3	20	4,0	90,24	10,80	70,81	10,15	71,00	8,75	80,50
4	40	3,5	91,46	8,87	76,03	9,95	71,57	7,50	83,33
5	60	4,0	92,68	8,10	78,10	9,70	72,28	6,25	86,11
[H ₂ O ₂] = 2·10 ⁻³ mol/l									
1	5	5,7	86,1	8,47	77,11	7,62	78,23	15,00	66,67
2	10	5,15	87,44	7,62	79,41	7,27	79,23	13,13	70,80
3	20	5,4	86,93	6,45	82,57	6,55	81,26	11,87	73,62
4	40	5,25	87,19	5,88	84,11	6,00	82,26	9,37	79,18
5	60	5,0	87,8	5,70	89,60	5,90	83,1	8,75	80,50
[H ₂ O ₂] = 3·10 ⁻³ mol/l									
1	5	4,77	88,36	7,27	80,35	11,0	64,86	10,00	77,78
2	10	4,8	88,29	6,82	81,57	9,45	73,00	8,13	81,95
3	20	4,92	88,0	6,00	83,78	9,10	74,00	5,63	87,49
4	40	3,9	90,49	5,90	84,00	8,90	74,57	4,38	90,17
5	60	3,75	90,85	6,70	84,60	8,80	70,80	4,38	90,17

[H ₂ O ₂] = 4·10 ⁻³ mol/l									
1	5	8,87	78,36	8,13	78,03	12,25	65,00	16,87	62,50
2	10	7,7	81,22	7,8	78,92	9,85	71,86	15,00	66,67
3	20	7,02	82,88	7,65	79,32	10,2	70,86	13,12	70,84
4	40	6,4	84,39	6,85	81,50	9,95	71,57	11,25	75,00
		5,71	86,10	6,8	81,57	9,15	73,86	10,00	77,78

Din datele prezentate în Tabelul 6 reiese că colorantul AAD se oxidează maximum la concentrația peroxidului de hidrogen de 1·10⁻³ mol/l, coloranții RAD și CD – la 2·10⁻³ mol/l, iar colorantul AD – la 1·10⁻³ mol/l.

Cu mărirea în continuare a concentrației apei oxigenate gradul de mineralizare a coloranților studiați se micșorează și procesul de oxidare devine mai puțin eficient. Această micșorare poate fi cauzată de faptul că în soluția-model apare un exces de apă oxigenată și, ca rezultat, o parte din radicalii hidroxil se consumă conform următoarelor ecuații [18]:



Prin urmare, la tratarea soluțiilor-model cu apă oxigenată și la cataliza procesului de descompunere cu ioni de fier (II) în condiții optime de tratare ([Fe²⁺] = 3·10⁻⁴ – 5·10⁻⁴ mol/l și [H₂O₂] = 1·10⁻³ – 3·10⁻³ mol/l), la o agitare permanentă timp de 20 de minute (pentru colorantul AAD), de 40 de minute (pentru coloranții RAD și CD) și de 20 de minute (pentru colorantul AD) se obține un grad de mineralizare optim și o valoare a indicelui CCO, care corespunde normelor sanitare.

În continuare a fost studiat procesul de oxidare catalitică a tuturor 4 coloranți direcți AAD, RAD, AD și CD în raport de 1:1:1:1 din soluțiile-model cu concentrația inițială a amestecului de 50 mg/l în funcție de concentrația peroxidului de hidrogen și concentrația ionilor de fier (II). S-a constatat că gradul de oxidare și de mineralizare se mărește cu mărirea concentrației peroxidului de hidrogen (optimal la C(H₂O₂) = 3·10⁻³ – 4·10⁻⁴ mol/l) și timpul de oxidare ajunge până la valoarea de 96% la o oxidare a amestecului de coloranți direcți de 20 de minute. În aceleași condiții de oxidare catalitică cu peroxidul de hidrogen pentru amestecul de coloranți activi se obține un grad de oxidare și de mineralizare mai mic (de 78-80%). Aceasta se explică prin natura lor chimică diferită și prin stabilitatea diferită la acțiunea oxidanților.

Tabelul 7

**Dependența gradului de oxidare și mineralizare a amestecului de coloranți direcți (AD, CD, RAD și AAD), raportul de 1:1:1:1 în funcție de timpul oxidării catalitice și de concentrația ionilor de Fe (II) la diferite concentrații ale peroxidului de hidrogen
pH = 2,5, Co (amest.col) = 50 mg/l**

t, min.	[H ₂ O ₂] = 1·10 ⁻³ mol/l		[H ₂ O ₂] = 2·10 ⁻³ mol/l		[H ₂ O ₂] = 3·10 ⁻³ mol/l		[H ₂ O ₂] = 4·10 ⁻³ mol/l	
	CCO _{rem} , mgO/l	Gr.min., %	CCO _{rem} , mgO/l	Gr.min., %	CCO _{rem} , mgO/l	Gr.min., %	CCO _{rem} , mgO/l	Gr.min., %
[Fe²⁺] = 1·10⁻⁴ mol/l								
5	6,87	78,9	5,62	82,7	5,62	82,7	2,50	92,3
10	6,25	80,8	4,37	86,5	4,37	86,5	2,50	92,3
20	3,75	88,5	3,12	90,4	3,75	88,5	2,50	92,3
40	3,75	88,5	2,59	92,3	1,87	94,2	1,87	94,2
60	3,12	90,4	2,50	92,3	1,25	96,1	1,87	94,2
[Fe²⁺] = 3·10⁻⁴ mol/l								
5	6,00	81,5	4,37	86,5	2,50	92,3	3,75	88,5
10	5,62	82,7	3,75	88,5	1,87	94,2	1,87	94,2
20	4,37	86,5	3,12	90,4	1,25	96,1	1,25	96,1
40	3,75	88,5	2,50	92,3	0,62	98,1	0,62	98,1
60	3,12	90,4	1,87	94,2	0,62	98,1	0,62	98,1

$[\text{Fe}^{267,7+}] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$									
5	3,75	88,5	4,37	86,5	3,12	90,4	2,50	92,3	
10	3,12	90,4	3,76	88,5	2,50	92,3	1,87	94,2	
20	2,50	92,3	3,12	90,4	1,87	94,2	1,25	96,1	
40	2,50	92,3	1,87	94,2	1,87	94,2	0,62	98,1	
60	2,50	92,3	1,87	94,2	1,25	96,1	0,62	98,1	
$[\text{Fe}^{2+}] = 7 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$									
5	3,12	90,4	3,12	90,4	2,50	92,3	3,12	90,4	
10	2,50	02,3	1,87	94,2	1,25	96,1	2,50	92,3	
20	2,50	92,3	1,87	94,2	1,25	96,1	2,50	92,3	
40	2,50	92,3	1,25	06,1	0,62	98,1	1,87	94,2	
60	2,50	92,3	1,25	96,1	0,62	98,1	0,62	98,1	

S-a stabilit că are loc procesul de diminuare a concentrației coloranților direcți din soluțiile concentrate (cu concentrația inițială a coloranților de 200 mg/l, care și corespunde concentrațiilor din apele reale reziduale textile) prin combinarea metodei de coagulare la etapă I de tratare, urmată de oxidarea catalitică cu peroxidul de hidrogen, catalizat de ionii de fier (II) pentru oxidarea și mineralizarea moleculelor de coloranți direcți până la compuși organici simpli, a căror concentrație după valoarea CCO-Cr se încadrează în normele sanitare (Tab.8).

Tabelul 8

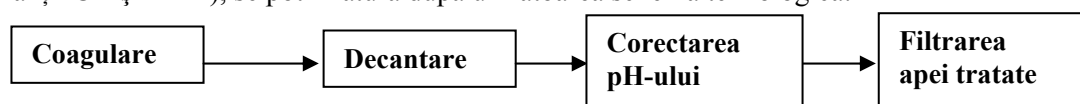
Dependența consumului specific de coagulant de aluminiu pentru diminuarea concentrației coloranților direcți în funcție de natura colorantului și metodele de tratare a soluțiilor-model
 $C_0 = 200 \text{ mg/l}$

Nr.d/o	Colorantul	Metoda electrochimică			Metoda combinată		
		$[\text{Al}^{3+}]$, mg/l	$C_{\text{rem.}}$, mg/l	$m\text{Al}^{3+}/$ m.col.	$[\text{Al}^{3+}]$, mg/l	$C_{\text{rem.}}$, mg/l	$m\text{Al}^{3+}/$ m.col.
1	RAD	5,40	1,50	0,027	0,54	50	0,004
		5,40	1,50	0,027	0,54	75	0,004
2	AAD	10,80	1,50	0,054	3,24	50	0,022
		10,80	1,50	0,054	1,62	75	0,013
3	AD	12,24	2,10	0,060	4,19	50	0,025
		12,24	2,10	0,060	3,80	75,0	0,022
4	CD	1,80	1,50	0,009	-	-	-
		1,80	1,50	0,009	-	-	-

Din datele prezentate în Tabelul 8 reiese că pentru înlăturarea colorantului cafeniu direct din soluțiile concentrate cu concentrația inițială de 200 mg/l până la normele sanitare, pentru care se consumă cea mai mică cantitate de ioni de aluminiu, se poate aplica numai metoda de coagulare chimică, care permite epurarea soluțiilor până la normele sanitare cu un consum destul de mic de coagulant. Explicația este că acest colorant formează particule asociate cu dimensiuni mai mari și consumul particulelor coloidale de hidroxid este minim. La fel, se observă un consum specific mic de coagulant de aluminiu și pentru înlăturarea colorantului roșu-aprins direct, care conține în molecula sa 2 grupe polare, ce duc la formarea particulelor asociate, și 2 grupe funcționale, ce duc la apariția sarcinii electrice în rezultatul disocierii lor. Acești coloranți pot fi înlăturați din soluțiile-model concentrate numai cu ajutorul coagulantului de aluminiu. Coloranții direcți albastru-aprins direct (AAD) și albastru direct (AD) se înlătură din soluțiile-model mai eficient și cu un consum de aluminiu mai mic la tratarea lor combinată cu coagulantul de aluminiu și la oxidarea catalitică cu peroxid de hidrogen, catalizat de ionii de fier (II). Consumul specific de aluminiu se micșorează în medie de 2,0-2,5 ori.

Prin urmare, pentru diminuarea concentrației și înlăturarea coloranților direcți din soluțiile-model concentrate cu concentrația inițială a soluțiilor de 200 mg/l pot fi recomandate următoarele etape de tratare:

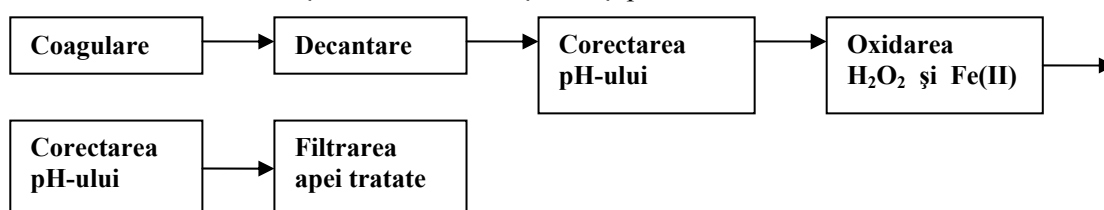
a) Coloranții direcți, care au cel mai mare număr de asociere și formează particule cu dimensiuni mari (coloranții CD și RAD), se pot înlătura după următoarea schemă tehnologică:



b) Coloranții direcți, care au un număr mai mic de asociere și formează particule cu dimensiuni mai mici decât primii (coloranții AAD și AD), se pot înlătura din soluțiile concentrate prin tratarea combinată, care constă în tratarea cu coagulant de aluminiu, urmată de oxidarea catalitică cu peroxid de hidrogen în prezența ionilor de fier (II) în felul următor:

1. Se adaugă coagulant de aluminiu până când concentrația remanentă a coloranților AAD și AD se micșorează la nivel de 45-50 mg/l, apoi precipitatul format se înlătură la valoarea optimă a pH-ului de coagulare (este indicată mai sus) și soluția rămasă, după filtrare, se acidulează până la pH = 2,5 și se supune etapei II de tratare;
2. La etapa II de tratare se adaugă apă oxigenată cu $[H_2O_2] = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l} - 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ și în prezența ionilor de fier (II) cu concentrația de la $3 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$, la valoarea pH = 2,5, se oxidează timp de 40-60 minute. După oxidare se corectează valoarea pH-ului la 6,5-8,5, apoi soluția se filtrează pentru a înlătura hidroxidul de $Fe(OH)_3$ format.

Pentru diminuarea concentrației acestor coloranți direcți poate fi recomandată următoarea schemă de tratare:



Din rezultatele experimentale s-a constatat că la tratarea combinată a soluțiilor-model, care conțin coloranți direcți cu concentrația inițială până la 200 mg/l inclusiv, cantitatea de coagulant poate fi micșorată de 2,0-2,5 ori prin aplicarea metodei combinate de coagulare/electrocoagulare, urmată de oxidarea catalitică cu ajutorul apei oxigenate, care poate fi catalizată de ionii de fier (II), iar valoarea CCO-Cr corespunde normelor sanitare, prevăzute pentru deversarea apelor uzate în bazinele acvatice.

Procesul de oxidare catalitică a coloranților organici are avantaje față de procesul de adsorbție de către cărbunii activi, fiindcă procesul de oxidare duce la mineralizarea moleculelor de coloranți cu formarea substanțelor simple, ca CO_2 și H_2O . Astfel, se micșorează cantitatea de deșeuri formate și substanțe toxice și lipsește etapa de regenerare a sorbenților.

Concluzii

1. S-a determinat că coloranții direcți, care au cel mai mare număr de asociere și formează particule cu dimensiuni mari (coloranții CD și RAD), pot fi înlăturați din soluțiile-model concentrate până la normele sanitare numai prin aplicarea metodei de coagulare cu sulfat de aluminiu la valoarea optimă a pH-ului.

2. S-a stabilit că coloranții direcți, care au un număr mai mic de asociere și formează particule cu dimensiuni mai mici decât primii (coloranții AAD și AD), pot fi înlăturați din soluțiile-model concentrate prin tratarea combinată, care constă în tratarea cu coagulant de aluminiu, urmată de oxidarea catalitică cu peroxid de hidrogen în prezența ionilor de fier (II).

3. S-a constatat că la tratarea combinată a soluțiilor-model, care conțin coloranți direcți cu concentrația inițială până la 200 mg/l inclusiv, cantitatea de coagulant poate fi micșorată de 2,0-2,5 ori prin aplicarea metodei combinate.

Referințe:

1. Moh Faiqun Ni'am, Fadil Othman, Johan Sohaili and Zulfa Fauzia. Removal of COD and turbidity to improve wastewater quality using electrocoagulation technique // The Malaysian Journal of Analytical Sciences, 2007, vol.11, no 1., p.198-205.
2. Robinson T., Chandran B. and Nigam P. Removal of dyes from a synthetic textile dye effluent by biosorption on apple pomace and wheat straw // Water Res., 2002, 36, p.2824-2830.
3. Kunal N.Trivedi, Arvind B.Boricha, Hari C.Bajaj and Raksh V.Jasra. Adsorption of Remazol Brilliant Blue R Dye from water by polyaluminum chloride // J.Chem., 2009, vol.2 no2, p.379-385.
4. Gordana Bogoeva-Gaceva, Aleksandra Buzarovska, Bojan Dimzoski. Discoloration of synthetic dyeing wastewater using polyaluminium chloride // G.U. Journal of Science, 2008, vol.21, no.4, p.123-128.

5. Meshko V., Markovska V., Mincheva M. and Rodrigues A.E. Adsorption of basic dyes on granular activated carbon and natural zeolite // *Water Research*, 2001, no.35, p.3357-3366.
6. Jusoh A., Tam Y.K., M.J.M.M. Noor and Liew A.G. Granular Activated Carbon (GAC) Adsorption of Dyes Used by Terengganu's Batik Industry: Isotherm Studies // *Malaysian Journal of Science*, 2004, no.23, p.159-166.
7. Ghosh D., Medhi C.R., Solanki H., Purkait M.K. Decolorization of cristal violet solution by electrocoagulation // *Journal Environmental Protection Science*, 2008, vol.2, p.25-35.
8. Kobyas M., Can O.T., and Bayramoglu M. Treatment of textile wastewater by electrocoagulation using iron and aluminium electrodes // *Journal of Hazardous Materials*, 2003, no 100, p.29-41.
9. Farida Horreakis, Aldelazis AZIZI, Abdelranu Yoocauli, Almed Benhammou, Marie Noelle Pons. Treatment of textile dye effluents using coagulation-flocculation coupled with membrane processes or adsorption on powdered activated carbon // *Desalination*, 2009, no 235, p.330-339.
10. Alinsafi A., Khemis M., Pons M.N., Leclerc J.P., Yaacoubi A., Benhammou A., Nejmeddine A. Electro-coagulation of reactive textile dyes and textile wastewater // *Chem. Eng. Process*, 2005, vol.44, p.461-470.
11. Lin S.H., and Peng C.F. Treatment of textile wastewater by electrochemical method // *Water Research*, 1994, vol.28, p.277-282.
12. Когановский А.М., Лупашку Ф.Т., Клименко Н.А., Ропот В.М. Исследование ассоциации прямых красителей в разбавленных растворах электролитов // *Коллоид. журн.*, 1979, 41, №1, с.134-137.
13. Duca Gh., Matveevici V., Gonța M., Coptu O. Înlăturarea coloranților direcți din apele reziduale textile prin metode electrochimice // *Studia Universitatis. „Științe ale naturii”*, 2007, nr.1, p.256-260.
14. Матвеевич В.А., Дука Г.Г., Гонца М.В., Ямбарцев В.Ф., Мокану Л.В. Удаление прямых красителей из текстильных сточных вод комбинированными методами // *Электронная обработка материалов*, 2010, №4, с.69-75.
15. Sheng H. Lin and Chi F.Peng. Continuous treatment of textile wastewater by combined coagulation, electrochemical oxidation and activated sludge // *Water Research*, 1996, vol.30, no1, p.587-592.
16. Alaton Idil Arslan, Balcioglu Isil Akmehmet, Bahnemann Detlef W. Advanced oxidation of a reactive dyebath effluent: comparison of O₃, H₂O₂/UV-C and TiO₂/UV-A processes // *Water Research*, 2002, vol.36, no.5, p.1143-1154.
17. Galindo C. and Kult A. UV -H₂O₂ oxidation of monoazo dyes in aqueous media: a kinetic study // *Dyes and Pigments*, 1998, vol.40, p.27-35.
18. Andreja Zgajnar Gotvajn and Jana Zagorc-Koncan. Combination of Fenton and biological oxidation for treatment of heavily polluted fermentation waste broth // *Acta Chim. Slov.*, 2005, vol.52, p.131-137.
19. Tanja K., Alenka M.L.M. and Darinko B.V. Comparison of H₂O₂/UV, H₂O₂/O₃ and H₂O₂/Fe²⁺ processes for the decolorisation of vinylsulphone reactive dyes // *Dyes and Pigments*, 2003, vol.58, p.245-252.
20. Лурье Л.М. Химия. Унифицированные методы анализа вод, 1968.

Prezentat la 02.03.2011